

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ МИКРОГЕЛЬ

Колегов В. И., Потапов В. Н., Кочеряев Б. Н.,
Баравина Е. И.

При полимеризации мономеров, содержащих несколько двойных связей, возможно образование микрогеля (мелкодисперсных частиц спицового полимера) уже при небольших степенях превращения мономера, что существенно изменяет физико-химические свойства полимера и изделий из него. Поэтому наряду с ММР важно зафиксировать наличие микрогеля в полимере и оценить его количество. В литературе имеются работы по изучению размеров и количества латексных частиц [1], в том числе и спицовых, методами ГПХ [2] и гидродинамической хроматографии (ГДХ) [3], однако нет работ, посвященных исследованию веществ, содержащих полимерные молекулы и микрочастицы спицового полимера. В данной работе методом ГПХ изучали полидиалилизофталат (ПДАИФ), полученный полимеризацией в массе, и эмульсионный сополимер MMA с ДАИФ. Эти полимеры получены на основе ДАИФ, имеющего две аллильные группы, и могут содержать спицкий полимер.

Использовали гель-хроматографическую установку с набором из пяти стирогелевых колонок с пористостью 10^4 , $3 \cdot 10^3$, 10^3 , 10^2 , 25 нм и с ТГФ в качестве элюента. В качестве детекторов использовали дифференциальные рефрактометры R-403 фирмы «Waters» и Р-23 от жидкостного хроматографа «Цвет-305». Для калибровки применяли узкодисперсные стандартные образцы ПС.

Для определения возможности анализа микрогеля на используемой аппаратуре была проанализирована модельная система из смеси ПС с $M_w=1,1 \cdot 10^5$ и модификатора ударопрочности ВТА-ЗН, являющегося спицовым сополимером бутадиена, стирола и MMA, имеющего размеры частиц $\sim 0,1-0,2$ мкм. На рис. 1 представлена гель-хроматограмма этой смеси. Смесь полностью разделяется. Используемая система гель-хроматографических колонок делит в диапазоне $M=200-2 \cdot 10^6$. Полимеры с большей ММ выходят с тем же удерживаемым объемом V_r и с таким же передним фронтом, что и полистирольный стандарт с $M_w=2,3 \cdot 10^6$ и с диаметром молекул $2(\bar{R}_e)^{1/2}=86$ нм, рассчитанном для θ -растворителя [4]. Ранее стандарта выходят только крупные частицы, которые делятся по механизму ГДХ, как, например, модификатор ударопрочности ВТА-ЗН.

Исследуемые полимеры могут содержать частицы микрогеля различного размера. Для предотвращения забивания фильтров колонок, попадания в колонки и удерживания там самых крупных частиц, растворы ПДАИФ и сополимера MMA — ДАИФ предварительно центрифугировали со скоростью 8000 об/мин. Центрифугирование приводило к выделению самых крупных частиц, но растворы оставались мутными и легко проходили через плотные бумажные фильтры.

Растворы сополимера MMA — ДАИФ (образец 1) мутные. Центрифугирование и фильтрование раствора этого образца не приводят к выделению полимера. Его хроматограмма (рис. 2) имеет два максимума. Методом дробного осаждения образец был разделен на две фракции. Хроматограмма фракции II совпадает с низкомолекулярным пиком и раствор этой фракции прозрачен. Именно высокомолекулярный максимум и ответствен за мутность раствора образца 1. Из сравнения с хроматограммами ПС видно, что частицы спицового сополимера мелкодисперсны, имеют размеры $\sim 0,09$ мкм (90 нм) и делятся по механизму ГПХ. Как следует из хроматограммы фракции I, выделенной дробным осаждением,

при повторном растворении ее в ТГФ и хроматографировании частицы микрогеля обнаруживаются большие размеры и делятся по механизму ГДХ. Фракция I составляет 44,7%, а фракция II – 55,3% от веса образца. Отличаются они и по содержанию ДАИФ (25% во фракции I и 13% во фракции II), определенному методом ИК-спектроскопии.

Сложнее обстоит дело с оценкой смешанной фракции в ПДАИФ, так как трудно провести границу между макромолекулами и микрогелем. Для анализа ПДАИФ в гель-хроматографической установке использовали два

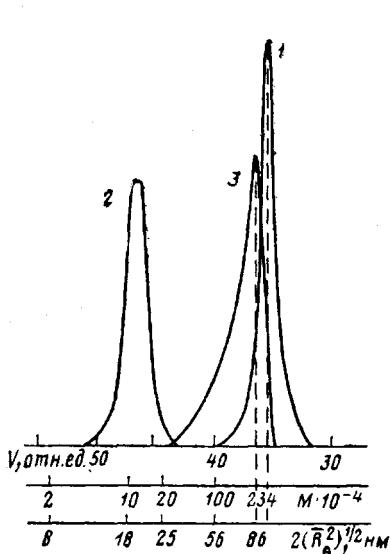


Рис. 1

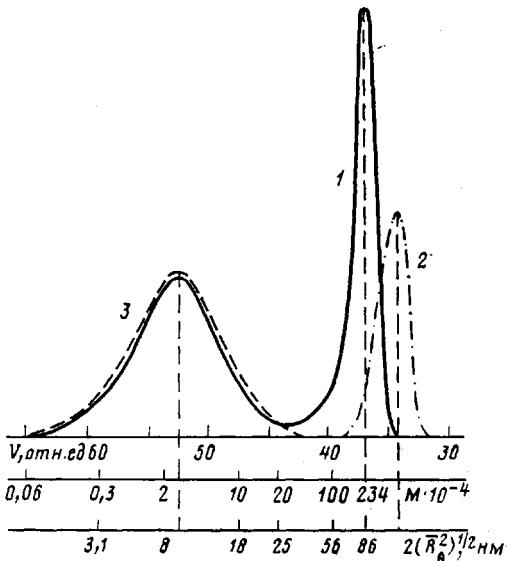


Рис. 2

Рис. 1. Хроматограмма смеси ВТА-3Н (1), ПС с $M_w = 1,1 \cdot 10^5$ (2) и $2,34 \cdot 10^6$ (3) (рефрактометр R-403)

Рис. 2. Хроматограмма образца 1 сополимера ММА – ДАИФ (1) и его фракций: 2 – I (микрогель), 3 – II (макромолекулы). Рефрактометр R-403

последовательно соединенных дифференциальных рефрактометра R-403 и Р-23, существенно различающихся по конструкции. Для демонстрации особенностей работы этих двух детекторов на рис. 3 представлены гель-хроматограммы сополимера ММА – ДАИФ (образец 2), полученные на этих детекторах. Этот образец, как и образец 1, состоит из отличающихся между собой по размеру и массе макромолекул и частиц микрогеля.

Как и в предыдущем случае, R-403 дает два положительных пика, соответствующих макромолекулам и микрогелю. Р-23 дает также два пика, хотя и с некоторым запаздыванием (поскольку проба попадает в Р-23 после R-403), но пик микрогеля отрицателен. Принцип работы этих детекторов таков, что они оба регистрируют угол преломления светового луча, меняющийся в зависимости от показателя преломления, протекающего через кювету раствора. В Р-23 луч света, проходя через призму, преломляется в кювету с раствором и далее попадает на фотодиод. При увеличении коэффициента преломления раствора возрастает интенсивность светового потока, попадающего на фотодиод, по сигналу которого можно судить об изменении концентрации раствора. Однако раствор микрогеля мутный, и луч света, проходя через него, не только усиливается пропорционально увеличению показателя преломления раствора, но и ослабляется за счет рассеяния на частицах микрогеля. При большой мутности раствора интенсивность света на фотодиоде может достигнуть величины, меньшей, чем для чистого элюента в кювете, и это приведет к отрицательному пику на хроматограмме.

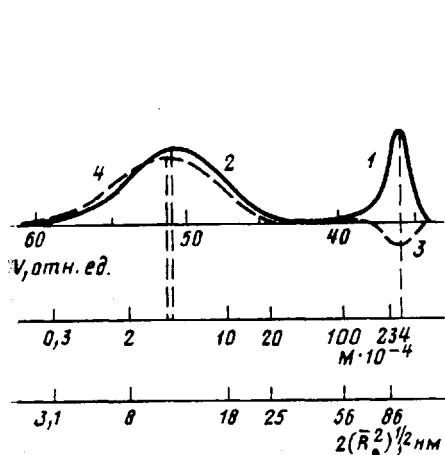


Рис. 3

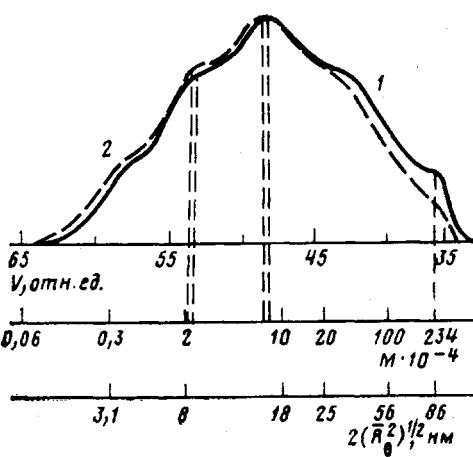


Рис. 5

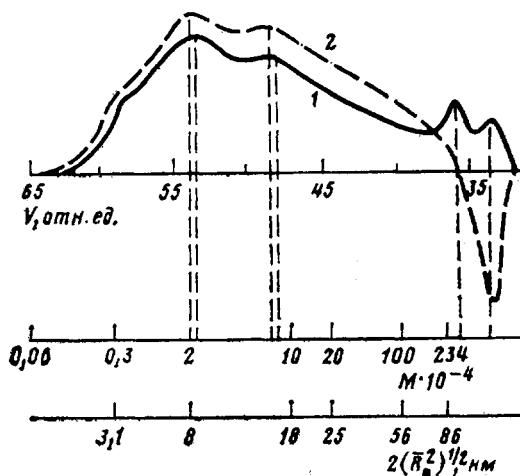


Рис. 4

Рис. 3. Хроматограммы сополимера образца 2 ММА - ДАИФ, полученные с помощью рефрактометров R-403 (1, 2) и P-23 (3, 4). Отнесение пиков хроматограмм см. в тексте

Рис. 4. Хроматограммы образца 1 ПДАИФ, полученные с помощью рефрактометров R-403 (1) и P-23 (2)

Рис. 5. Хроматограммы образца 2 ПДАИФ, полученные с помощью рефрактометров R-403 (1) и P-23 (2)

Система регистрации угла преломления в R-403 другая, и уменьшение интенсивности луча света при прохождении через мутный раствор приведет лишь к понижению чувствительности детектора и к некоторому уменьшению пика по сравнению с прозрачным раствором с таким же показателем преломления. Таким образом, различная чувствительность этих двух детекторов к мутным растворам может быть использована для обнаружения микрогеля в полимерах и исследования ММР таких полимеров.

На рис. 4 изображены хроматограммы ПДАИФ (образец 1). Раствор этого полимера в ТГФ очень мутный, что свидетельствует о наличии частиц сшитого полимера. R-403 дает непрерывный пик с несколькими максимумами. С микрогелем можно отождествить, судя лишь по хроматограмме 1, только высокомолекулярную часть, выходящую с элюционными объемами $V \leq 35$, деляющуюся по механизму ГДХ и имеющую размеры частиц более 0,1 мкм (100 нм). Сравнивая эту кривую с хроматограммой 2, полученной на Р-23, можно видеть огромное различие в хроматограммах при $V \leq 39$. Это свидетельствует о наличии в полимере микрочастиц размером более 60 нм, разделяющихся в колонках по механизму ГПХ и ГДХ.

Раствор образца 2 ПДАИФ в ТГФ при концентрации 0,3%, применяемой в данной работе для гель-хроматографического анализа, не обна-

руживал явно мутности и невозможно было заранее предполагать наличие в нем микрогеля. Хроматограммы, полученные с помощью дифференциальных рефрактометров R-403 и P-23, проявляют не очень большое, но явное отличие в области $V \leq 39$, что подтверждает присутствие в образце 2 ПДАИФ микрогеля с размером частиц более 60 нм, но в меньшем количестве и с меньшими максимальными размерами частиц, чем для ПДАИФ образца 1.

Таким образом, использование в ГПХ комбинации этих двух дифференциальных рефрактометров — хороший метод анализа ММР полимеров, содержащих микрогель, с оценкой количества и размеров микрочастиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gorton A. D., Pendle T. D. Rubber Chem. and Technol., 1983, v. 56, p. 676.
2. Price C., Forget J. L., Boot C. Polymer, 1977, v. 18, № 5, p. 526.
3. Зельвенский В. Д., Каминский В. А. В кн.: Итоги науки и техники. Хроматография. М.: ВИНИТИ, 1984, т. 5, с. 3.
4. Van-Krevelen D. B. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Мир, 1976, с. 248.

Поступила в редакцию
15.VII.1985

УДК 541.64:539.2

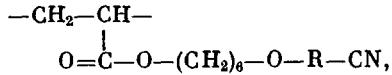
ВОЗВРАТНАЯ НЕМАТИЧЕСКАЯ ФАЗА В ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

Губина Т. И., Костромин С. Г., Тальрозе Р. В.,
Шибаев В. П., Платэ Н. А.

Как показали исследования последних лет [1–3], для гребнеобразных ЖК-полимеров характерно большинство из известных типов мезофаз. При этом во всех случаях реализуется классическая последовательность ЖК-фаз, т. е. при понижении температуры менее упорядоченные мезофазы (нематическая, холестерическая) сменяются более упорядоченными смектическими фазами.

В настоящей работе представлен пример неизвестного ранее для ЖК-полимеров возвратного полиморфизма, для которого характерно нарушение этой последовательности и появление нематической фазы¹ ниже смектической по шкале температур.

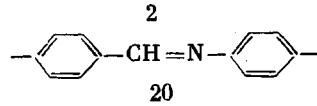
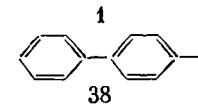
Были изучены гребнеобразные поликарилаты с CN-замещенными мезогенными группами общей формулы



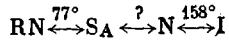
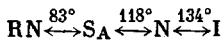
свойства которых представлены ниже.

Полимер, №

R
 T_c



Тип мезофазы и фазовые переходы



¹ В дальнейшем эту фазу, как и в случае низкомолекулярных ЖК-кристаллов, будем называть возвратной нематической фазой RN в отличие от высокотемпературной нематической фазы N.