

Можно предположить, что существует определенная связь между диаграммой КЛ — ДЛ и свойствами сополимера в районе эвтектического состава, т. е. в области малых концентраций ДЛ. Известно, что для жидкой эвтектики характерно особое, мелкодисперсное состояние, которое постепенно организуется при понижении температуры расплава до точек плавления компонентов [2, 9]. Такое весьма тонкое перемешивание молекул двух сортов в эвтектическом расплаве должно оптимизировать ход реакции сополимеризации. Действительно, в работе [7] отмечается, что только при содержании ДЛ до 15 мол. % составы получаемых сополимеров близки к составам исходной реакционной смеси; сополимеры, содержащие ~15 мол. % звеньев ДЛ, отличаются высокой степенью кристалличности [8].

В пользу нашего предположения свидетельствуют и следующие факты. При более высокой температуре реакции ($>180^\circ$), когда организация эвтектического состояния из-за сильного теплового движения молекул еще не начинается, сополимеры получаются аморфными. Но при полимеризации чистого КЛ образуется кристаллический полимер (степень кристалличности $\sim 60\%$), несмотря на высокую температуру реакции ($140-260^\circ$) [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Мясникова Р. М. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 564.
2. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. М., 1978. С. 504.
3. Kofler L., Kofler A. // Thermo-Mukro-Methoden. Innsbruck. 1954. 608 S.
4. Китайгородский А. И. Смешанные кристаллы. М., 1983. 280 с.
5. Коршак В. В., Коврига В. В., Фрунзе Т. М., Иванова С. Л., Кузнецова И. Г., Курашев В. В., Шлейфман Р. Б., Котельников В. А., Дубовик И. И. // Пласт. массы. 1976. № 1. С. 14.
6. Годовский Ю. К., Дубовик И. И., Иванова С. Л., Курашев В. В., Фрунзе Т. М., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 2. С. 392.
7. Фрунзе Т. М., Котельников В. А., Курашев В. В., Иванова С. Л., Комарова Л. И., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 2. С. 303.
8. Фрунзе Т. М., Чердабаев А. Ш., Шлейфман Р. В., Курашев В. В., Цванкин Д. Я. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 3. С. 696.
9. Бочвар А. А. Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплава эвтектического типа. М., 1935.
10. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М., 1972. С. 939.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
13.XI.1986

Коломенский педагогический институт

УДК 541.64 : 543.544

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКСКЛЮЗИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С КОМБИНИРОВАННЫМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ ДЛЯ АНАЛИЗА НЕОДНОРОДНОСТИ ОЛИГОЭПОКСИПРОПИОЛАТОВ

Веренич С. С., Гурьева Н. М., Горшков А. В.,
Чарелишвили Б. И., Западинский Б. И., Евреинов В. В.,
Энтелис С. Г.

При синтезе реакционноспособных олигомеров в результате целевых и побочных реакций практически всегда формируются различные типы неоднородности: макромолекулы могут иметь разную длину, различное число функциональных групп, быть линейными, разветвленными, циклическими и т. д.

скими и т. п. Традиционным методом исследования параметров молекулярной и структурной неоднородности полимеров является жидкостная хроматография [1].

В настоящей работе исследовалась возможность использования двухдетекторной эксклюзионной хроматографии для анализа молекулярной (распределение по размерам) и структурной (распределения по типам функциональности) неоднородности продуктов взаимодействия эпоксидной смолы с пропиоловой кислотой.

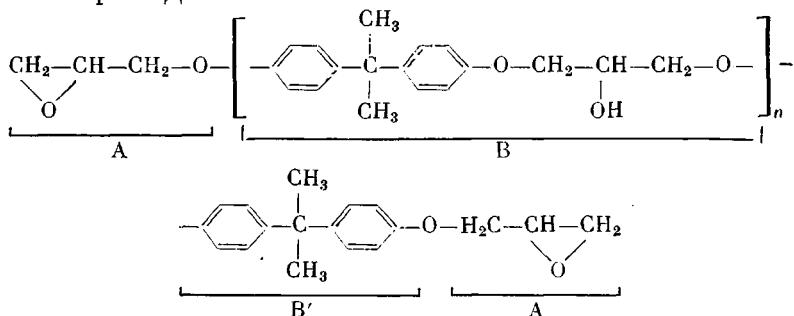
Попытка одновременного исследования ММР и РТФ макромолекул в двухдетекторном варианте приводит к практически непреодолимым трудностям при количественной интерпретации получаемых результатов.

Во-первых, размер макромолекулы неоднозначно связан с ее структурой и, во-вторых, детектор, регистрирующий, например, концевые группы, не дает информации о распределении по числу этих групп в макромолекулах данного размера.

Однако при анализе олигомеров, имеющих на хроматограммах полученных в эксклюзионном режиме, частично или полностью разрешенные пики низкомолекулярных олигомеромологов, использование двухдетекторного варианта позволяет осуществлять качественную оценку как ММР, так и РТФ и по определенным параметрам неоднородности судить об особенностях исследуемого полимеризационного процесса.

Эксперименты проводили на хроматографе «Дюпон-8810», имеющем УФ- ($\lambda=254$ нм) и ИК- ($\lambda=4,75$ мкм) детекторы и две соединенные последовательно колонки 250×4 мм с силикагелем марки «Зорбакс PSM-60S» с размером пор 60 \AA и размером частиц $5-7 \text{ мкм}$. В качестве элюента использовали ТГФ. Скорость подачи элюента $0,5 \text{ мл/мин}$, объем петли 100 мкл , концентрация вещества в пробе $0,2-2\%$, $T=35^\circ$.

Объектами исследования являлись продукты взаимодействия эпоксидной смолы марки ЭД-24



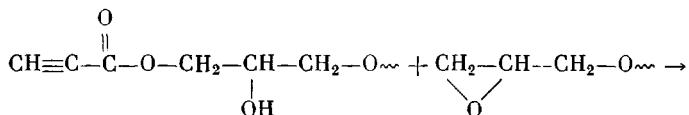
с $n=0, 1, 2$ (рис. 1) с пропиоловой кислотой $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{COOH}$ (К), получаемые при различных соотношениях смолы, кислоты и катализатора.

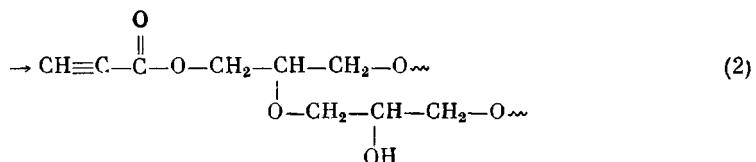
Хроматографическим исследованиям предшествовала градуировка детекторов по исходным реагентам ЭД-24 и пропиоловой кислоте, позволившая связать площадь пика на хроматограмме с абсолютным количеством введенного образца (рис. 2).

Предполагалось, что при синтезе результирующего полимера наряду с целевой реакцией

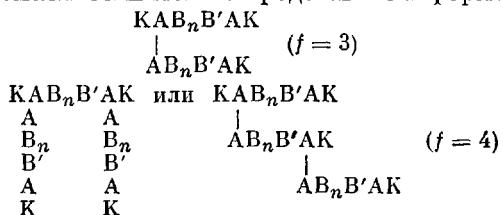


приводящей к получению бифункциональных $f_n=2$ (по тройным связям) макромолекул, возможно протекание сопутствующей реакции, приводящей к образованию макромолекул с $f_n > 2$ [2]





Образующиеся в результате этой реакции продукты низшей степени полимеризации схематически можно представить в форме



Из сопоставления хроматограмм исходной смолы ЭД-24 (рис. 1) и результирующего полимера на его основе (рис. 3), полученных в двухдетек-

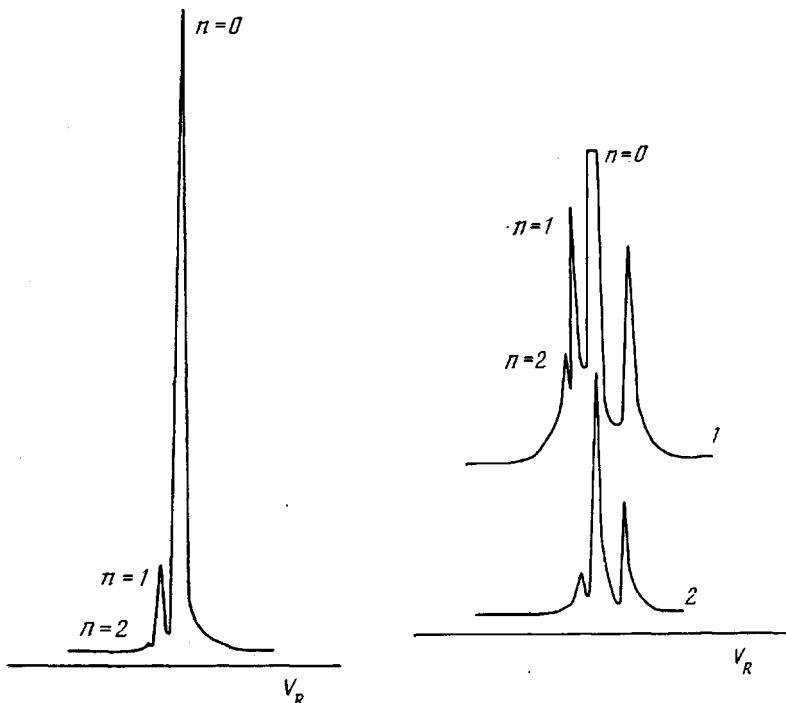


Рис. 1

Рис. 1. Хроматограмма эпоксидной смолы ЭД-24. УФ-детектор, $c=0,5\%$

Рис. 2. Калибровочная зависимость сигнала детектора от количества введенной пробы: 1 — УФ-детектор, ЭД-24; 2 — ИК-детектор, пропиоловая кислота

Рис. 3. Хроматограммы продуктов взаимодействия эпоксидной смолы ЭД-24 с пропиоловой кислотой, полученные методом двухдетекторной эксклюзионной хроматографии. 1 — УФ-детектор, 2 — ИК-детектор; $c=0,5\%$

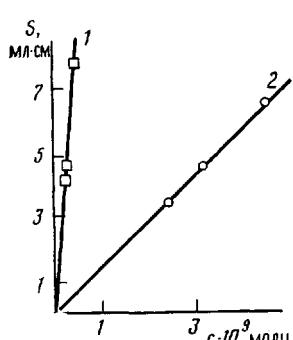


Рис. 2

Характеристики молекулярной и структурной неоднородности продуктов взаимодействия эпоксидиановой смолы с пропиловой кислотой

Образец, №	Детектор	<i>n</i>	<i>V_R</i> , мл	<i>S</i> , мл·см	<i>c·10⁶</i> , моли	<i>M_n</i>	<i>M_ω</i>	<i>f̄_n</i>
I	УФ	0	9,0	6,12	0,34	240	480	2,0
		1	8,5	2,25	0,13	321	764	2,4
		2	8,2	1,60	0,07	—	1048	—
I	ИК	0	9,25	1,08	0,68	—	—	—
		1	8,8	0,23	0,14	—	—	—
		2	—	—	—	—	—	—
II	УФ	0	9,1	8,10	0,40	250	480	1,9
		1	8,4	4,50	0,22	380	764	2,2
		2	8,1	2,6	0,08	—	1048	—
II	ИК	0	9,3	1,17	0,80	—	—	—
		1	8,6	0,40	0,25	—	—	—
		2	—	—	—	—	—	—

торном эксклюзионном режиме, отчетливо видно изменение относительного содержания олигомергомологов со степенью полимеризации $n=0, 1, 2$ в конечном продукте (УФ-детектор). Если для исходной смолы ЭД-24 для $n=0, 1, 2$ оно было равно 198 : 10 : 1 соответственно, в результирующем полимере это отношение уже 132 : 52 : 28, т. е. часть молекул олигомергомолога с $n=0$, полимеризуясь, дает олигомергомологи с большей степенью полимеризации $n=1, 2\dots$, причем доля этих молекул достаточно велика (198–132=66). При протекании сопутствующих реакций типа (2) средняя функциональность образующихся олигомергомологов должна быть больше двух.

Данные ИК-детектора, регистрирующие концентрацию тройных связей, в сочетании с УФ-детектором, регистрирующим весовую долю олигомергомологов, позволяют оценить их эквивалентную массу (массу макромолекулы, приходящуюся на одну функциональную группу) M_{ω} ,

$$M_{\omega} = \frac{K_{\text{ИК}} \cdot S_{\text{УФ}}}{K_{\text{УФ}} \cdot S_{\text{ИК}}} \cdot \bar{M}_n,$$

где $K_{\text{ИК}}$ и $K_{\text{УФ}}$ – коэффициенты преобразования для ИК- и УФ-детекторов, $S_{\text{ИК}}$ и $S_{\text{УФ}}$ – площади пиков соответствующих олигомергомологов, полученных на ИК- и УФ-детекторах соответственно. Из отношения средненесущенных ($\bar{M}_n=340+284 \cdot n$, где $n=0, 1, 2\dots$) и эквивалентных масс олигомергомологов (предполагалось, что макромолекулы, образующиеся по реакции (1) с $n=1$ и $n=2$, имеют тот же уделяемый объем, что и молекулы, образующиеся по реакции (2) с $f=3$ и 4) были определены средние функциональности $f_n=\bar{M}_n/M_{\omega}$, низших олигомергомологов, которые оказались соответственно равны 2 и 2, 4. Полученные значения $f_n > 2$ подтверждает протекание сопутствующей реакции (2). Характеристики молекулярной и структурной неоднородности исследуемых олигомеров приведены в таблице. Совокупность полученных данных позволяет сделать вывод, что при синтезе результирующего полимера наряду с целевым продуктом за счет его полимеризации образуются продукты с $f_n \geq 2$, о чем свидетельствует рост f_n с увеличением размера олигомергомологов. Очевидно, что наличие подобных реакций приводит к отклонению параметров молекулярной и структурной неоднородности (ММР и РТФ) в результирующем полимере от ожидаемых.

ЛИТЕРАТУРА

1. Энтелис С. Г., Еверинов В. В., Кузнецов А. И. Реакционноспособные олигомеры. М., 1985. 304 с.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
17.XI.1986

УДК 541.64 : 539.55 : 532.77

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ СПИРАЛЬНОГО ПОЛИПЕПТИДА

Баранов В. Г., Френкель С. Я., Агранова С. А.,
Бресткин Ю. В., Пинкевич В. Н., Шабесель Б. М.

Макромолекулы поли- γ -бензил-L-глутамата (ПБГ) в ДМФА имеют α -спиральную конформацию и поэтому палочкоподобны. В соответствии с этим соотношение Марка – Куна – Хаувинка для характеристической вязкости $[\eta]$ имеет вид [1]

$$[\eta] = 2,9 \cdot 10^{-9} M^{1.7}, \quad (1)$$

где показатель степени при M равен 1,7, что соответствует теоретическому значению для палочкообразных частиц [2]. При умеренных концентрациях $c > 3\%$ для ПБГ с $M > 2 \cdot 10^5$ раствор переходит в ЖК-состояние, в котором макромолекулы не только по-прежнему сохраняют, но и дополнитель-

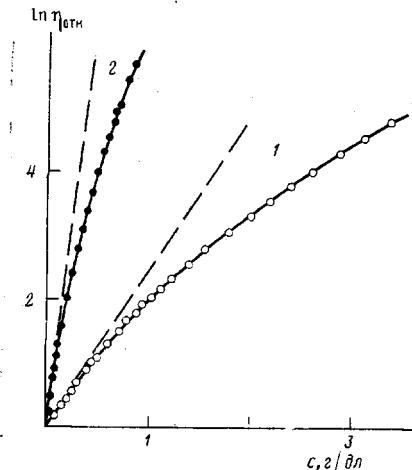


Рис. 1

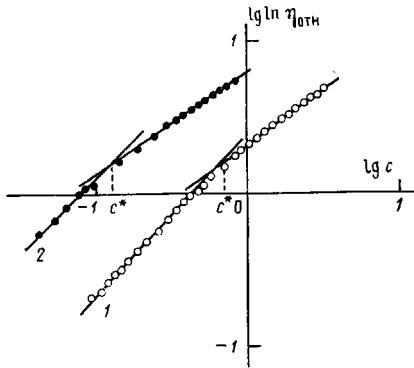


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости $\ln \eta_{\text{отн}}$ от c ПБГ в ДМФА для M_1 (1) и M_2 (2)

Рис. 2. Зависимости $\ln \eta_{\text{отн}}$ от c в логарифмическом масштабе для M_1 (1) и M_2 (2)

но автостабилизируют как спиральную конформацию, так и форму палочек.

Была исследована концентрационная зависимость относительной вязкости $\eta_{\text{отн}}$ для образцов ПБГ двух молекулярных масс: $M_1 = 2,4 \cdot 10^5$ и $M_2 = 6,46 \cdot 10^5$ (по данным ГПХ). Соответствующие графики в полулогарифмических координатах приведены на рис. 1, из которого следует, что их ход типичен для линейных макромолекул [3], причем начальный угол наклона (штриховая линия) соответствует $[\eta]$, определяемой обычным образом.