

УКД 541(64+24):543.544

## АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СШИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Домничева Н. А., Коган С. И., Кузнецова В. А.,  
Сорокин А. Я., Будтов В. П.

Изучен процесс сшивания водных растворов ПВС при добавлении глутарового альдегида. Частично сшитые системы (до точки гелеобразования) исследованы методом ГПХ. Для бимодальных хроматограмм разработана методика разделения на отдельные моды. По высокомолекулярной моде, в предположении о том, что этой моде соответствуют полученные в результате межмолекулярного сшивания статистически разветвленные макромолекулы, рассчитаны средние молекулярные характеристики и параметры длиноцепной разветвленности.

Среди полимерных материалов, находящих широкое применение в промышленной и лабораторной практике, существенное место занимают сетчатые полимеры. Одним из основных способов получения сетчатых (гелеобразных) синтетических полимеров является сшивание линейных полимеров. Свойства полимерных сеток при этом определяются не только химическим строением составляющих сетку полимерных цепей, но и режимом сшивания, условиями формирования сетчатых полимеров, структурными и молекулярными особенностями полимерных сеток на всех стадиях их образования. Исследованию процессов химического сшивания и свойств сшивающихся систем посвящено большое число экспериментальных и теоретических работ [1–5].

В силу очевидных особенностей сшивающихся систем (среди основных отметим низкую растворимость) существуют определенные ограничения в выборе подходящих экспериментальных методов для исследования процесса формирования сетчатого полимера. Выбор того или иного экспериментального метода зависит от характера решаемой задачи.

Цель настоящей работы – изучение молекулярных и структурных характеристик сшивающихся систем в предгелевой области. В качестве объекта исследования были выбраны широко используемые в последнее время в медицине гели на основе ПВС [6].

В соответствии с поставленной задачей в качестве экспериментального метода был выбран метод ГПХ.

Отметим, что подобное изучение изменения молекулярных характеристик гелей ПВС методом ГПХ проведено впервые, что, возможно, вызвано существенными экспериментальными и методическими трудностями.

Процесс гелеобразования осуществляли в водных растворах ПВС путем проведения в них реакции химического сшивания до точки гелеобразования. Для сшивания брали полидисперсный низкомолекулярный ПВС с вискозиметрической молекулярной массой  $M_n \approx 10^4$  и содержанием ацетатных групп 0,74 вес.%, определенным по методике [7]. Процесс химического сшивания линейных цепей ПВС с помощью глутарового альдегида (ГА) проводили в водном растворе концентрации  $c = 1,5$  г/дл. Концентрация ГА в растворе составляла 0,080 вес.% от ПВС. Сшивание проводили при температуре  $20 \pm 0,5^\circ$  и pH 1–1,5, которое создавали введением в среду соляной кислоты. Для ГПХ-анализа отбирали пробы реакционной массы через определенные промежутки времени, останавливая реакцию сшивания путем нейтрализации раствора 1%-ным водным раствором щелочи. Минимальное время реакции сшивания  $t = 5,5$  ч и максимальное  $t = 144$  ч.

ГПХ-анализ раствора осуществляли на жидкостном хроматографе ХЖ-1304. При этом использовали хроматографическую колонку длиной 1200 мм с внутренним диаметром 8 мм, заполненную органогелем «сферон» (separon) sp-1000. Характеристики сорбента sp-1000 следующие: размеры частиц 40–63 мкм, средний

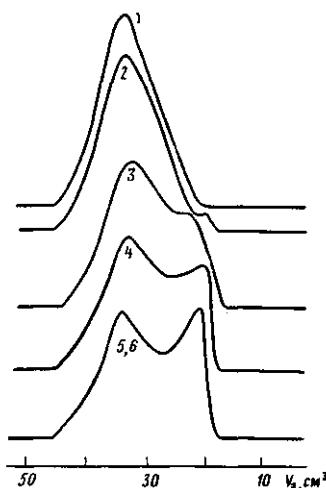


Рис. 1

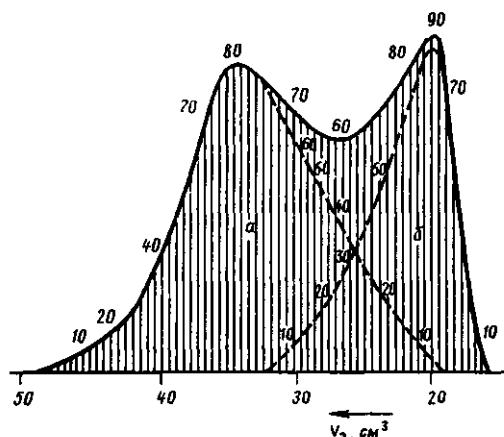


Рис. 2

Рис. 1. Хроматограммы водных растворов ПВС в процессе сшивания. Время сшивания 0 (1); 5,5 (2); 28 (3); 47 (4); 72 (5) и 145 ч (6)

Рис. 2. Бимодальная хроматограмма водного раствора ПВС после сшивания в течение 145 ч и разделение ее на две моды: а — неспицкий ПВС, б — спицкий

диаметр пор 370 Å. Скорость движения элюента (дистиллированной воды) 1,1 мл/мин. Для калибровки колонки использовали линейные стандарты декстранов, охарактеризованные средними значениями молекулярных масс  $\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_n$  и имеющие  $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,6-1,7$ . Точность определения значений молекулярных масс с использованием данной калибровки составляет порядка 10%.

Динамическую вязкость реакционных смесей измеряли при  $20\pm0,5^\circ$  в вискосизиметре типа ВН-2 по методу Геплера с использованием стеклянного шарика. Вязкость рассчитывали по формуле

$$\eta = t(\rho_1 - \rho_2)k, \quad (1)$$

где  $\eta$  — динамическая вязкость, сП;  $t$  — время падения шарика, с;  $\rho_1$  — плотность шарика, г/см<sup>3</sup>;  $\rho_2$  — плотность жидкости при температуре измерения, г/см<sup>3</sup>;  $k$  — константа шарика, сП·см<sup>3</sup>/г·с.

Измерения вязкости растворов ПВС ( $c=1,5$  г/дл) в процессе сшивания не обнаружили каких-либо изменений в исследуемых растворах вплоть до точки гелобразования.

Однако применение метода ГПХ позволило выявить существенные изменения, происходящие в растворах ПВС в процессе сшивания. На рис. 1 представлены хроматограммы исходного раствора ПВС и растворов, в которых проведены реакции сшивания. Видно, что хроматограмма исходного раствора характеризует типичное унимодальное распределение. Хроматограммы частично спицкого ПВС являются бимодальными. При этом новый максимум появляется в высокомолекулярной области, и высота и площадь его растут по мере увеличения времени сшивания. Высота и площадь низкомолекулярного максимума наоборот уменьшаются в процессе сшивания. В то же время как положение, так и характер поведения нисходящей ветви (левая на рис. 1) этого максимума практически не меняются.

Интерпретация и обработка бимодальных хроматограмм имеет существенные особенности, поскольку рассчитываемые по данным хроматографического анализа средние молекулярные характеристики (средние молекулярные массы  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_z$  и т. д.) для бимодальных распределений теряют физический смысл. В случае, если заранее известно, что при формировании исследуемого полимера имеются два (или несколько) механизма образования его макромолекул<sup>1</sup>, может быть поставлена задача разделения полученного бимодального распределения на два унимодальных (отдельных моды) с последующей раздельной обработкой каждого из унимодальных распределений.

В рассматриваемом нами случае при добавлении ГА в водный раствор ПВС в последнем происходит реакция внутри- и межмолекулярного сшивания макромолекул. Поскольку межмолекулярное сшивание приводит к появлению в растворе макромолекул с большим молекулярным весом, наличие высокомолекулярной моды на хроматограммах для частично спицкого ПВС (рис. 1) может быть связано с указанным механизмом. Следовательно, разделение максимумов полученных бимодаль-

<sup>1</sup> В качестве примеров можно отметить процессы гетерофазной полимеризации, сополимеризации, наличие нескольких активных центров на катализаторе, полифункциональное инициирование, сшивание и т. д.

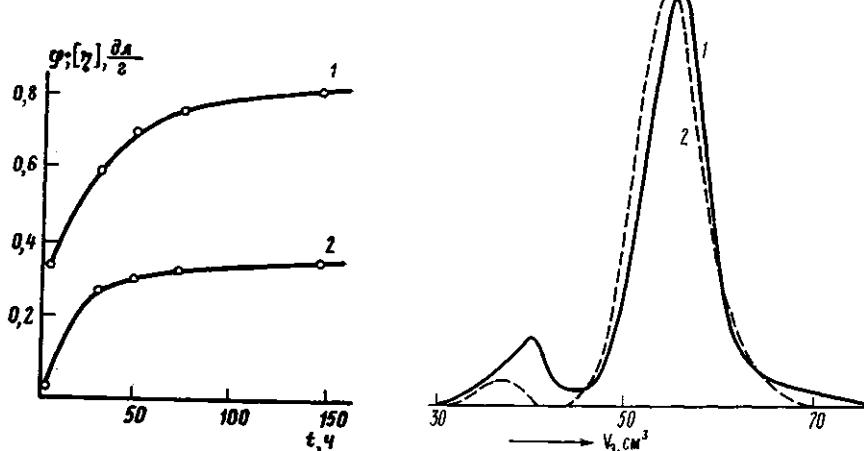


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Зависимость вязкости водных растворов ПВС после сшивания (1) и величины весовой доли ф спицтого ПВС (2) от времени сшивания  $t$

Рис. 4. Хроматограммы водных растворов образцов ГА-1 (1) и ГА-2 (2)

ных хроматограмм обосновано и полученные в результате обработки унимодальных распределений средние молекулярные характеристики будут иметь физический смысл.

Обычно в экспериментальной практике бимодальное распределение разделяют на моды, исходя из предположения о симметрии одного из пиков. Данное предположение позволяет выделить симметричный пик, а затем графически вычитанием получить и другой пик. Если моды выражены четко и предположение о симметричности одного из пиков правомерно, описанный прием позволяет проводить количественную интерпретацию бимодальных хроматограмм.

В случае слабой выраженности пиков в бимодальном распределении возникает существенная неопределенность в разделении мод. Такие бимодальные распределения получены для растворов ПВС после проведения в них реакции сшивания (рис. 1). Для расчета молекулярных характеристик спицтого ПВС нами был разработан оригинальный методический подход, заключающийся в следующем.

Исходное унимодальное распределение ПВС корректируется с целью учета «фонового» пика, появление которого обусловлено наличием в растворе остаточных количеств химических реагентов, используемых как для проведения реакции сшивания, так и для ее обрява.

Устанавливаем соотношение максимальных координат откорректированного исходного распределения и распределения низкомолекулярного компонента в бимодальном распределении и берем в этом соотношении все другие ординаты исходного откорректированного распределения, т. е. строим кривую распределения неспицтого ПВС в данный момент сшивания. Совместная нисходящие ветви указанного распределения и распределения низкомолекулярной моды, можем теперь определить и другую ветвь этой моды, т. е. получаем распределение неспицтого линейного полимера для каждого момента времени. Затем графически вычитая построенное распределение низкомолекулярной моды из экспериментального суммарного бимодального распределения, получаем интересующую нас кривую распределения высокомолекулярной моды, т. е. распределение спицтого ПВС (рис. 2).

**Результаты расчетов.** Применяя разработанную методику разделения на моды бимодального распределения к каждой экспериментальной хроматограмме, получаем возможность рассчитать весовую долю спицтого ПВС в изучаемых растворах ПВС. Зависимость величины весовой доли ф спицтого ПВС от времени сшивания приведена на рис. 3. Изучаемые растворы ПВС не являются системой, сшивющейся до необратимого геля, поэтому максимальное значение  $\phi=0,4$  и не достигает единицы.

Проводя расчет хроматограмм для низкомолекулярной моды, т. е. для неспицтой части ПВС, по методике [9], получаем значения вязкости в интервале  $[\eta]=(0,26-0,33)$  дл/г, что хорошо совпадает с данными, полученными для исходного образца ПВС,  $[\eta]=0,3$  дл/г.

Как уже указано выше, при добавлении ГА в раствор ПВС происходят реакции внутри и межмолекулярного сшивания. Причем в случае, когда концентрация раствора мала ( $c \cdot [\eta] < 1$  и нет перекрывания макромолекулярных клубков) в начале процесса преобладает внутримолекулярное сшивание, что должно приводить к падению характеристической вязкости [10, 11]. Далее по мере развития межмолекулярного сшивания уменьше-

**Молекулярные характеристики и параметры разветвленности сшитого ПВС в водном растворе ( $c = 1,5$  г/дл) в процессе сшивания (высокомолекулярная составляющая)**

Время сшивания, ч	$\bar{M}_n \cdot 10^3$	$\bar{M}_w \cdot 10^3$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$m_3 *$	$\alpha_3 \cdot 10^3$	$g$	$m_4 *$	$\alpha_4 \cdot 10^3$	$\alpha \cdot 10^3$
28,25	120	400	3,4	4	1,5	0,73	1,5	0,55	1,26
47,75	160	500	3,2	8	2,2	0,61	3,0	0,83	1,17
72,00	230	740	3,1	19	3,5	0,46	7,0	1,35	1,04
145,00	230	850	3,7	19	3,6	0,46	7,0	1,35	0,98

\* Как показано в работах [12, 13], значения  $m$ , рассчитанные по соотношениям Зимма и Штокмайера, являются несколько завышенными.

ние  $[\eta]$  должно замедлиться, затем следует ожидать роста  $[\eta]$  вплоть до резкого увеличения в точке гелеобразования. Как видно из рис. 3, в нашем случае (система ПВС – вода – ГА,  $c=1,5$  г/дл) мы не наблюдаем уменьшения  $[\eta]$ , что, с одной стороны, свидетельствует о малой доле актов внутримолекулярного сшивания при данной концентрации, а с другой – связано с недостаточной чувствительностью детектора прибора ХЖ-1304 для фиксации тонких и количественно незначительных изменений в структуре раствора.

Поскольку в изучаемой системе ПВС – вода – ГА в результате реакции сшивания линейных полимерных цепей в конечном итоге образуется сетчатый нерастворимый полимер (гель), исследуемый нами продукт сшивки, видимо, может быть интерпретирован по своей структуре как статистически разветвленный полимер. В этом предположении по методике [9] были рассчитаны средние молекулярные характеристики сшитого полимера  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_z$ , среднее число узлов ветвления <sup>2</sup>  $m_3$  и параметр  $\alpha_3 = m_3 / \bar{P}_n$ , где  $\bar{P}_n$  – среднечисленная степень полимеризации.

Результаты расчетов представлены в таблице. Здесь же приведены значения определенных по методике [8]  $g$ -факторов разветвленности. Знание  $g$ -факторов разветвленности позволило рассчитать [11] число узлов ветвления  $m_4$  и параметр  $\alpha_4$ . Из таблицы видно, что в процессе сшивания наблюдается рост разветвленности ПВС и увеличение в ~2 раза средневесовой и среднечисленной молекулярных масс.

Поскольку в процессе сшивания возможно образование как трифункциональных ( $f=3$ ), так и тетрафункциональных узлов ветвления ( $f=4$ ), представляет существенный теоретический и практический интерес оценить, какие узлы ветвления образуются на самом деле. Подобная оценка может быть проведена следующим образом. По физическому смыслу параметр  $\alpha$  – это вероятность появления сшивки на данном мономерном звене. Эту же величину можно оценить и из соотношения мольных концентраций глутарового альдегида и мономерных звеньев винилового спирта (ВС) <sup>3</sup>. Ясно, что вероятность сшивания  $\alpha$  пропорциональна отношению числа молекул ГА к числу мономерных звеньев ВС или, что эквивалентно, отношению мольных концентраций данных величин

$$\alpha = a \frac{c_{GA} \mu_0}{c_0 \cdot \mu_{GA}} \quad (2)$$

Здесь  $c_{GA}$ ,  $c_0$  – весовые концентрации соответственно ГА и ВС,  $\mu_{GA}=100$  –

<sup>2</sup> Индекс 3 указывает на то, что расчет проведен для функциональности узлов ветвления  $f=3$ .

<sup>3</sup> Поскольку ГА может представлять собой совокупность различных продуктов конденсации мономерного ГА, был проведен анализ структуры водных растворов двух образцов ГА (ГА-1 отечественного производства и ГА-2 производства ВНР) методом ГПХ. Полученные на жидкостном хроматографе ХЖ-1304 хроматограммы ГА-1 и ГА-2 представлены на рис. 4. Из данных ГПХ-анализа видно, что изученные образцы в водных растворах в области концентраций  $c=1-2$  г/дл находятся в мономерно-олигомерной форме. При этом олигомерная доля ГА-1 составляет ~10 вес.%, ГА-2 – порядка 3 вес.%.

молекулярный вес ГА,  $\mu_0=44$  — молекулярный вес ВС. Коеффициент пропорциональности  $a$  определяет долю ГА, вступившего в реакцию. Как отмечено выше, при расчете молекулярных характеристик сшитого ПВС исследованию подвергали только высокомолекулярную моду молекулярно-массового распределения, составляющую весовую долю  $\varphi$  от всего ПВС. Весовая концентрация ПВС в высокомолекулярной моде

$$c_0 = \varphi c_0 \quad (3)$$

Подставляя в уравнение (2) соотношение (3), имеем следующее выражение для расчета вероятности сшивания  $\alpha$ :

$$\alpha = a \frac{c_{GA}\mu_0}{c_0 \cdot \mu_{GA}} = a \frac{c_{GA}\mu_0}{\varphi c_0 \mu_{GA}} \quad (4)$$

Поскольку отношение  $c_{GA}/c_0$  было равно  $8 \cdot 10^{-4}$ ,  $\alpha \sim \varphi^{-1}$ . Значения  $\alpha$  для разных моментов времени приведены в таблице\*. Видно, что значения  $\alpha$  по порядку величины хорошо согласуются со значениями  $\alpha_3$  и  $\alpha_4$ .

Это, с одной стороны, свидетельствует о достоверности результатов наших расчетов, а с другой,— о том, что имеющейся информации недостаточно для решения вопроса о функциональности узлов ветвления, образующихся в процессе сшивания.

Таким образом, метод ГПХ-анализа позволяет получить ценную информацию о структуре растворов полимеров, в которых протекает реакция сшивания. Благодаря разработанному методическому подходу к интерпретации бимодальных распределений можно получить количественные данные по молекулярно-массовому распределению, молекулярным характеристикам и параметрам длиноцепной разветвленности для разветвленных макромолекул.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М., 1979.
2. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М., 1962. 513 с.
3. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. С. 279.
4. Matchi K., Asano M., Abe T. // Nippon Kagaki Kaishi. 1976. № 4. Р. 686.
5. Краковяк М. Г., Ананьев Т. Д., Ануфриева Е. В., Некрасова Т. Н., Кленин С. И., Кривобоков В. В., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10.
6. Сорокин А. Я., Кузнецова В. А., Шемякина Н. О., Сидоренко М. В., Розенберг М. Э., Адамян А. А., Андреев С. Д., Кочергина Л. Д., Варнавская О. В. // Тез. докл. VII Всесоюз. симпоз. «Синтетические полимеры медицинского назначения». Минск, 1985. С. 92.
7. Баландина В. А., Гуревич Д. В., Клеццева М. С., Никитина В. А., Николаева А. Н., Новикова Е. М. Анализ полимеризационных пластмасс. Л., 1967. С. 414.
8. Будтов В. П., Подосенова Н. Т., Зотиков Э. Г., Беляев В. М., Кислов Е. Н., Джалиашвили Ю. М. // Пласт. массы. 1975. № 2. С. 33.
9. Amaroni S. M. // Angew. Makromolek. Chemie. 1977. В. 62. № 3. С. 115.
10. Будтов В. П., Коган С. И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1858.
11. Zimm B., Stockmayer W. H. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 12. Р. 1301.
12. Коган С. И., Гандельсман М. И., Будтов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 418.
13. Коган С. И., Гандельсман М. И., Будтов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 166.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
3.IX.1987

#### ANALYSIS OF MOLECULAR CHARACTERISTICS OF CROSSLINKED SYSTEMS BY GEL-PERMEATION CHROMATOGRAPHY METHOD

Domnicheva N. A., Kogan S. I., Kuznetsova V. A., Sorokin A. Ya.,  
Budtov V. P.

#### Summary

Crosslinking of aqueous solutions of PVAL by glutaric aldehyde has been studied. The partially crosslinked systems (up to gel-point) were studied by GPC method. For bimodal chromatograms the technique of separation into particular modes was worked out. The assumption about the correspondence of the high-molecular mode to the randomly branched macromolecules obtained as a result of intermolecular crosslinking permitted to calculate average molecular characteristics and parameters of long-chain branching.

\* Величину  $a$  предполагаем равной единице.