

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541(64+49):543.544

© 1990 г. В. А. Ефремов, Н. В. Павлова, Е. М. Ивлева, В. А. Касакин

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ  
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ  
КОМПЛЕКСОВ

Предложена методология исследования композиционной неоднородности водорастворимых интерполимерных комплексов, образованных разнонаменно заряженными полиэлектrolитами. Функции композиционного распределения таких комплексов рассчитываются из сопоставления данных ГПХ, полученных при помощи двух детекторов: рефрактометрического и фотометрического. В качестве тестовых объектов использованы полиэлектrolитные комплексы, образованные полиметакрилатом натрия и поли-N-этил-4-винилпиридинийбромидом.

Нестехиометричные полиэлектrolитные комплексы (НПЭК), т. е. комплексы, включающие избыток одного из полимерных компонентов, представляют собой интересный класс высокомолекулярных соединений, общим свойством которого является способность растворяться в водных и водно-солевых средах. НПЭК следует рассматривать как молекулы блок-сополимера, состоящие из гидрофильных и гидрофобных блоков. Важнейшей и в настоящее время мало изученной характеристикой НПЭК является их композиционная неоднородность. Изучение этой характеристики позволит существенно дополнить представления о строении НПЭК и о механизмах реакций, приводящих к их образованию. Применение ГПХ для анализа функции композиционного распределения (ФКР) сополимеров основано на следующем. Известно, что метод ГПХ позволяет экспериментально получать функции распределения макромолекул по размерам [1]. Размеры молекул сополимеров определяются как степенью полимеризации, так и их химическим составом, и функция распределения по размерам содержит информацию о ММР и о композиционной неоднородности. В случае, когда разные мономерные звенья различаются по оптическим характеристикам, например только один из сомономеров имеет характеристическую полосу поглощения в УФ- или видимой части спектра, используя комбинацию УФ-фотометра, селективно чувствительного лишь к концентрации первого сомономера, и рефрактометрического детектора, измеряющего общую концентрацию сополимера, в некоторых случаях удается определить ФКР исследуемого образца [2-5].

В настоящей работе объектами исследования служили НПЭК, получающиеся в результате реакции ионного обмена между полиметакрилатом натрия (ПМАК-Na) и поли-N-этил-4-винилпиридинийбромидом (ПЭВПБ) с примерно равными степенями полимеризации, хорошо изученные ранее другими методами [6].

Анализ композиционной неоднородности проводили на жидкостном хроматографе высокого давления GPC-1 фирмы «Waters» с использованием колонок TSK G5000PW фирмы «Toyo Soda» (Япония). В качестве элюента был выбран 0,04 н. фосфатный буфер, содержащий также 0,1 н. NaCl. Хроматограммы посредством аналого-цифрового преобразователя вводились в мини-ЭВМ PDP 11/23.

Для определения ФКР сополимеров по данным ГПХ обычно оказывается необходимым прибегать сначала к компенсации уширения профилей элюирования, обусловленного различными процессами, происходящими в колонке. Для этого необходимо решать уравнение Танга [1, 2], связывающее наблюдаемый профиль элюирования  $F_e(v)$  ( $v$  — объем удерживания) с «идеальным» профилем  $F_i(v)$ , который наблюдался бы в отсутствие уширения

$$F_e(v) = \int_{v_{\min}}^{v_{\max}} G_0(v-v') F_i(v') dv', \quad (1)$$

где  $G_0(v) = C^{-1} \exp(-v^2/2\sigma^2)$ ,  $C$  — нормировочная константа,  $\sigma$  — экспериментально определяемый параметр колонки. Задача определения из уравнения (1)  $F_i(v)$  по

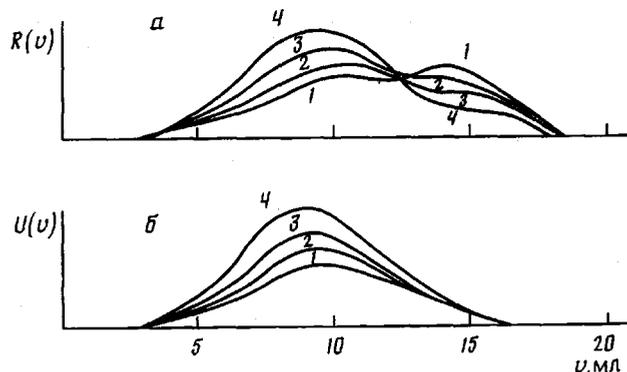


Рис. 1. Хроматограммы смесей ПМАК-На ПЭВП состава  $z=0,2$ , полученные при помощи рефрактометрического (а) и фотометрического (б) детекторов. Здесь и на рис. 2  $z=0,1$  (1); 0,2 (2); 0,3 (3) и 0,5 (4)

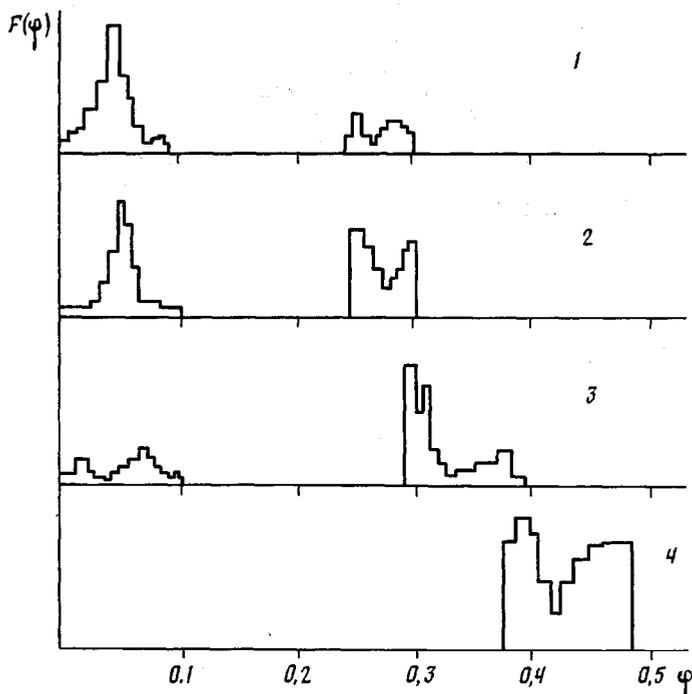


Рис. 2. Функции композиционного распределения продуктов реакции ПМАК-На и ПЭВП при различных составах реакционной смеси

измеренным значениям  $F_e(v)$  относится к классу так называемых некорректно поставленных задач и решается методом регуляризации Тихонова [7, 8]. Для этого сначала из  $F_e$  при помощи цифрового фильтра получается сглаженный профиль  $F_e$  и вычисляется дисперсия  $F_e$  относительно  $F_e$ :  $\delta^2 = (v_{\max} - v_{\min})^{-1} \int (F_e(v) - F_e^\alpha(v))^2 dv$ . Далее методом быстрого преобразования Фурье находится решение задачи (1) с регуляризованным ядром

$$G_\alpha(v) = \int e^{2\pi i v V} \frac{g_0(V) dV}{1 + \alpha M(V)/g_0(V)^2}, \quad (2)$$

где  $g_0(V)$  — фурье-образ  $G_0(v)$ ,  $M(V) = \exp(24V^4/\beta^4)$ ,  $\beta \approx \delta$ ,  $\alpha$  — параметр регуляризации. Задача (1) с ядром (2) решается при различных  $\alpha$ , приемлемым же считается максимальное значение параметра регуляризации, при котором  $(v_{\max} - v_{\min}) \int (F_e(v) - F_e^\alpha(v))^2 dv \approx \delta^2$  (здесь  $F_e^\alpha(v) = \int G_\alpha(v-v') F_e^\alpha(v') dv'$ ,  $F_e^\alpha(v)$  — решение задачи (1) с ядром (2) при фиксированном  $\alpha$ ), т. е. искажение, вносимое процессом регуляризации сравнимо с экспериментальной ошибкой.

Описанная процедура применяется поочередно к хроматограммам, полученным при помощи рефрактометрического и фотометрического датчиков. Полученные та-

ким образом профили  $R(v)$  (для рефрактометрического датчика) и  $U(v)$  (для УФ-фотометра) связаны с мольными концентрациями различных звеньев сополимера  $c_1$  и  $c_2$  посредством линейных соотношений  $R(v) = \alpha_1 c_1(v) + \alpha_2 c_2(v)$ ,  $U(v) = k_1 c_1(v) + k_2 c_2(v)$ , где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — мольные инкременты показателя преломления компонентов, а  $k_1$  и  $k_2$  — их мольные коэффициенты экстинкции.

Для каждой фракции, выделяющейся в процессе элюирования из колонки, определяется суммарная концентрация компонент в ней  $c_1 + c_2$  и состав  $\varphi = c_1 / (c_1 + c_2)$ , т. е. доля звеньев первого компонента. Суммируя вклады в концентрацию фракций с одинаковым составом, получим ФКР фракций  $f(\varphi)$  ( $\varphi$  — состав), совпадающую с ФКР сополимера в случае, когда определяющее влияние на размеры макромолекул оказывает состав, как в случае частиц НПЭК, образованных моодисперсными компонентами.

Предлагаемый метод обработки данных ГПХ применялся нами для исследования продуктов реакции ионного обмена между фракциями ПЭВПБ с  $M_w = 2,8 \cdot 10^5$  ( $M_w/M_n = 1,7$ ) и ПМАК-На с  $M_w = 1,6 \cdot 10^5$  ( $M_w/M_n = 1,15$ ) при pH=7. Ранее методами светорассеяния и скоростью седиментации было показано, что в результате подобной реакции образуется НПЭК, частицы которого составлены из двух молекул полиэлектролита, введенного в реакцию в избытке (ПМАК-На), и одной молекулы компонента, введенного в недостатке (ПЭВПБ). Состав реакционной смеси примем равным отношению концентраций ПМАК-На и ПЭВПБ:  $z = \{\text{ПЭВПБ}\} / \{\text{ПМАК-На}\}$ ; частицы НПЭК в свою очередь характеризуются составом  $\varphi$ , равным доле ПЭВПБ среди звеньев макромолекул, образующих НПЭК. Размер частиц НПЭК прежде всего определяется их составом и превышает размеры индивидуальных макромолекул полиэлектролитов, что и дает возможность применить ГПХ к анализу композиционной неоднородности продуктов интерполимерной реакции.

На рис. 1 приведены хроматограммы смесей полиэлектролитов различного состава  $z$ , полученные при помощи рефрактометрического (кривые *a*) и фотометрического (кривые *b*) детекторов. Видно, что практически весь введенный в реакцию ПЭВПБ входит в состав частиц НПЭК, и увеличение его доли в реакционной смеси способствует линейному росту концентрации НПЭК и уменьшению концентрации свободного ПМАК-На (концентрации НПЭК и свободного ПМАК-На рассчитываются из площадей соответствующих хроматографических пиков). При  $z \approx 0,5$  на хроматограммах, полученных при помощи различных датчиков, виден один пик, отвечающий частицам НПЭК.

Из экспериментальных хроматограмм были рассчитаны ФКР продуктов реакции при различных составах реакционной смеси. Данные представлены на рис. 2, из которого видно, что реакция приводит к образованию продуктов двух типов, различающихся по составу: НПЭК с низким содержанием ПЭВПБ ( $\varphi < 0,1$ ) и НПЭК с  $\varphi \approx 0,4$ . По мере увеличения содержания ПЭВПБ в смеси происходит лишь изменение соотношения между концентрациями НПЭК обоих типов, а образования НПЭК промежуточного состава не наблюдается. Ранее аналогичный вывод о протекании интерполимерной реакции был сделан на основании данных скоростной седиментации [9].

Композиционная неоднородность частиц НПЭК обусловлена, по всей видимости, конечной шириной ММР компонентов. Действительно, измерение ММР ПМАК-На и ПЭВПБ показывает, что функция распределения первого компонента узка и симметрична, а функция распределения второго обладает заметной асимметрией и вытянута в сторону низких степеней полимеризации. Именно наличие относительно коротких цепочек ПЭВПБ и обуславливает появление комплексов с  $\varphi < 0,1$  при составах смеси, меньших 0,5. Композиционная неоднородность комплексов состава  $\varphi \approx 0,4$  также вызвана полидисперсностью компонентов, поскольку образование таких НПЭК сопровождается ассоциацией цепочек различной длины.

Таким образом, анализ композиционной неоднородности НПЭК методом ГПХ позволяет просто получить новую и более детальную информацию о строении продуктов интерполимерных реакций по сравнению с другими традиционными методами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белецкий В. Г., Виленчик Л. З. // Хроматография полимеров. М., 1978. 342 с.
2. Yau W. W., Kurhland I. I., Blay D. D. // Modern Size-exclusion Liquid Chromatography. N. Y., 1979. P. 568.
3. Harmon D. J., Jacobs H. L. // J. Appl. Polymer Sci. 1976. V. 10. № 2. P. 253.
4. Adams H. E. // Gel Permeation Chromatography/Ed. by Altgelt K. N., Segal L. N. Y., 1971. P. 391.
5. Dondos A., Remp P., Benoit H. // Macromolec. Chem. 1974. B. 175. № 10. S. 1659.
6. Изумрудов В. А., Ермакова Л. Н., Касаикин В. А., Зезин А. Б. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 2. С. 1320.
7. Тихонов А. Н. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 153. № 1. С. 112.
8. Тихонов А. Н., Арсенин А. А. // Методы решения некорректно поставленных задач. М., 1979. 279 с.
9. Зезин А. Б., Кабанов В. А., Касаикин В. А., Кабанов Н. М., Харенко О. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1519.

APPLICATION OF THE GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY METHOD  
TO STUDY NONSTOICHIOMETRIC POLYELECTROLYTE COMPLEXES

Summary

The method of the study of compositional heterogeneity of water-soluble interpolymer complexes formed by opposite charged polyelectrolytes is proposed. The compositional distribution functions of such complexes are calculated from comparison of GPC data obtained with the aid of two detectors: refractometric and photometric ones. As test objects the polyelectrolyte complexes formed by sodium poly-methacrylate and poly-N-ethyl-4-vinylpyridinium bromide have been studied.

УДК 541.64:535.5:539.199

© 1990 г. М. Г. Краковяк, Е. А. Сычева, Т. В. Шевелева, В. М. Денисов,  
Е. В. Ануфриева

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕРЕОХИМИЧЕСКОГО  
СТРОЕНИЯ (СОДЕРЖАНИЯ СИНДИОТАКТИЧЕСКИХ ТРИАД)  
ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Разработан люминесцентный метод определения стереохимического строения (содержания синдиотактических триад) полиметакриловых кислот, основанный на измерении интенсивности люминесцентного свечения аурамина в водных растворах анализируемых полимеров. Возможности метода продемонстрированы при исследовании синдиотактичности образцов, полученных радикальной полимеризацией в различных условиях.

Использование линейных и сетчатых полимеров и сополимеров метакриловой кислоты во многих случаях основано на их способности взаимодействовать с различными соединениями низкомолекулярной и полимерной природы. Обнаружено, что эффективность взаимодействия полиметакриловой кислоты (ПМАК) с ионами металлов [1], с органическими ионами [2], с другими полимерами соответствующей структуры (приводящего к образованию интерполимерных комплексов) [3] зависит от особенностей стереохимического строения ПМАК. Поэтому определение стереохимического строения ПМАК, обычно характеризующего содержанием синдиотактических *S*, изотактических *I* и гетеротактических *H* триад мономерных звеньев в полимерной цепи, является актуальной задачей. Для ее решения разработаны и используются способы, основанные на применении методов рентгеноструктурного анализа [4], ИК-спектроскопии [5], ЯМР-<sup>1</sup>H (ПМР) [6]. Для применения каждого из этих методов к анализу стереохимического строения ПМАК необходимо предварительно превратить ее в ПММА, прометилив карбоксильные группы полимерной цепи без обращения конфигурации мономерных звеньев. Таким образом, непосредственным объектом анализа является ПММА, стереохимическое строение которого соответствует стереорегулярности исследуемой ПМАК. В качестве метилирующего реагента для проведения полимераналогичной этерификации ПМАК в мягких условиях обычно используется diazometan [7] — токсичное взрывоопасное соединение, легко разлагающееся уже при комнатной температуре. Это существенно усложняет применение указанных методов.

Рентгеноструктурный метод, кроме того, применим лишь для определения стереорегулярности полимеров, содержащих в твердой фазе области достаточно совершенного трехмерного порядка, которые возникают при высокой степени стереорегулярности полимерных цепей, т. е. этот метод применим лишь для полимеров с высоким содержанием либо *S*-, либо *I*-триад мономерных звеньев.

Метод ИК-спектроскопии может быть использован для определения стереохимического строения ПММА, полученного из ПМАК различной стереорегулярности [5, 8]. Однако количественная интерпретация данных, получаемых этим методом, затруднена и требует предварительной градуировки с помощью другого, абсолютно метода.

В качестве абсолютного метода определения стереохимического строения ПМАК обычно используют метод ЯМР-<sup>1</sup>H (ПМР) [6], требующий, как уже указывалось, предварительного превращения ПМАК в ПММА. Чтобы избежать необходимости перевода ПМАК в ПММА с помощью diazometan, апробируется способ прямого анализа стереорегулярности ПМАК, основанный на методе ЯМР-<sup>13</sup>C [9]. Однако применение метода ЯМР-<sup>13</sup>C связано с использованием дорогостоящего оборудования