

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 polymethacrylate and poly-N-ethyl-4-vinylpyridinium bromide have been studied.

УДК 541.64:535.5:539.199

© 1990 г. М. Г. Krakovjak, 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 характеризуемого содержанием синдиотактических *S*, изотактических *I* и гетеротактических *H* триад мономерных звеньев в полимерных цепи, является актуальной задачей. Для ее решения разработаны и используются способы, основанные на применении методов рентгеноструктурного анализа [4], ИК-спектроскопии [5], ЯМР-¹H (ПМР) [6]. Для применения каждого из этих методов к анализу стереохимического строения ПМАК необходимо предварительно превратить ее в ПММА, прометилировав 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 диазометан [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, абсолютноного метода.

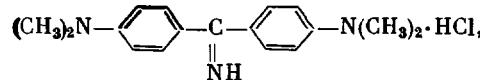
В качестве абсолютного метода определения стереохимического строения ПМАК обычно используют метод ЯМР-¹H (ПМР) [6], требующий, как уже указывалось, предварительного превращения ПМАК в ПММА. Чтобы избежать необходимости перевода ПМАК в ПММА с помощью диазометана, апробируется способ прямого анализа стереорегулярности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

и дейтерированных растворителей и требует больших затрат аппаратурного времени (≥ 3 ч на анализ одного образца), так как из-за низкого естественного содержания магнитного изотопа ^{13}C в исследуемом полимере необходимо накопление большого числа спектров. Все это приводит к высокой стоимости и низкой эффективности метода ЯМР- ^{13}C для систематических серийных анализов стереорегулярности ПМАК.

Наиболее распространен метод получения ПМАК свободнорадикальной полимеризацией МАК. С помощью метода ПМР установлено, что в ПМАК, полученных свободнорадикальной полимеризацией как в водных, так и в органических средах, для стереотактических последовательностей звеньев в полимерной цепи характерна главным образом синдиотактическая конфигурация [2, 10, 11]. Так, при полимеризации МАК в водных растворах при pH от 3,4 до 10,7, достигаемых с помощью различных нейтрализующих агентов, образующиеся ПМАК содержат от 54 до 88% *S*-триад; содержание *I*-триад колеблется от 2 до 10% [10]. Полимеризация МАК при 60° в массе или в органических растворителях различной структуры приводит к образованию полимера с содержанием *S*-триад от 48 до 68% и *I*-триад – от 2 до 8% [2]. При полимеризации МАК в различных спиртах в широком интервале температур (от -115° до +95°) образуются ПМАК с содержанием *S*-триад от 65 до 95%; содержание *I*-триад при этом изменяется всего от 0 до 2,4% [11]. Поэтому основной задачей при анализе стереорегулярности образцов ПМАК, полученных свободнорадикальной полимеризацией в различных условиях, является определение степени их синдиотактичности, т. е. содержания *S*-триад.

В работе [2] показано, что неионизованные (или слабоионизованные) ПМАК разного стереохимического строения обладают существенно различающейся способностью связывать ионы акридинового оранжевого (АО) в водных растворах. При этом доля связанных полимером люминесцирующих ионов АО (определенная методом поляризованной люминесценции) хорошо коррелирует с содержанием в ПМАК *S*-триад звеньев. Следовательно, способность макромолекул ПМАК взаимодействовать с люминесцирующими органическими ионами, зависящая от содержания *S*-триад звеньев МАК в полимере, может быть использована для анализа стереохимического строения ПМАК с помощью люминесцентного метода.

К числу характеристик люминесцентного свечения, которые могли бы быть использованы для регистрации взаимодействия люминесцирующих органических ионов с макромолекулами в растворе, относится не только поляризация люминесценции (измеряемая в методе поляризованной люминесценции), но и интенсивность люминесценции, для измерения которой требуется более простое аппаратурное оформление. Возможность применения последнего способа регистрации связана с подбором такого водорастворимого соединения, взаимодействие которого с ПМАК, во-первых, чувствительным образом зависело бы от особенностей стереохимического строения ПМАК и, во-вторых, сопровождалось существенным изменением интенсивности его свечения. Исследования показали, что указанным требованиям отвечает аурамин (АУ).



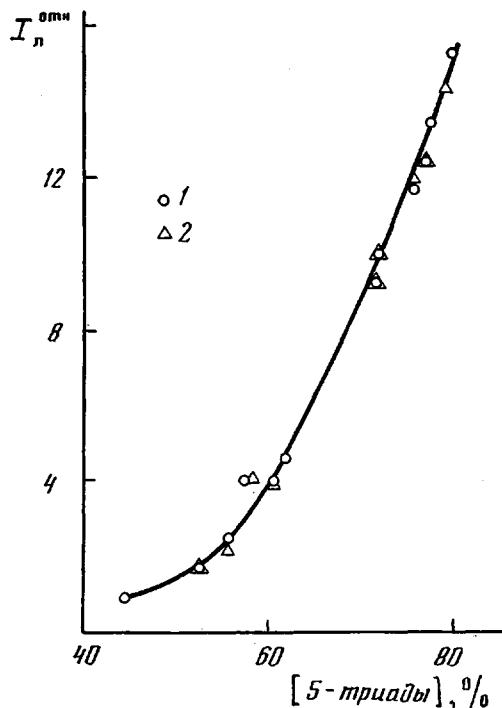
с успехом используемый при изучении конформационных превращений макромолекул в водных растворах [12, 13]. Ионы АУ, как и ионы АО, тем эффективнее связываются неионизованной (или слабоионизованной) ПМАК, чем большим содержанием *S*-триад характеризуется ее стереохимический состав. При этом связывание ионов АУ сопровождается многократным увеличением интенсивности их люминесценции.

Люминесцентный метод определения степени синдиотактичности ПМАК с применением АУ не является абсолютным и требует градуировки с помощью ПМАК различной стереорегулярности, определяемой другим методом. Использованные в настоящей работе для построения градуировочных кривых образцы ПМАК с содержанием *S*-триад от 45 до 78% получены свободнорадикальной полимеризацией МАК без растворителя или в водных растворах при изменении pH среды от 2,2 до 10,5 и температуры от 30 до 80° [2]. Стереохимическое строение этих ПМАК определяли традиционным способом, метилируя их карбоксильные группы диазометаном и исследуя микротактичность полученных ПММА методом ПМР.

Условия измерения интенсивности люминесценции I_a АУ в водных растворах ПМАК при получении градуировочных данных и при анализе исследуемых образцов должны быть стандартизованы. I_a измеряли, возбуждая люминесценцию светом с длиной волны 436 нм и выделяя люминесцентное свечение с длиной волны 546 нм. Измерение интенсивности люминесценции АУ в растворах ПМАК проводили при фиксированном pH=4,0 (бифтаратный буфер). Значительные отклонения от указанного значения pH сопровождаются существенным уменьшением I_a , как видно из следующих данных.

| pH (ионная сила 0,05 моль/л) | 1,9 | 3,0 | 4,0 | 4,7 | 5,2 |
|------------------------------|-----|-----|------|------|------|
| I_a , отн. ед. | 1,5 | 5,0 | 28,0 | 22,0 | 12,0 |

Это приводит к снижению точности измерения, обусловленному увеличением вклада рассеянного света.



Градуировочная зависимость относительной интенсивности люминесценции $I_l^{\text{отн}}$ АУ в растворах ПМАК в бифталатном буфере ($\text{pH}=4,0$) от содержания S -триад звеньев в ПМАК. Содержание ПМАК в растворе 0,1 мг/мл; мольное соотношение звено ПМАК: АУ=500:1 (1) и 1000:1 (2)

Опыты показали, что удобными для измерений являются интервал концентраций ПМАК 0,1–1 г/л и интервал значений мольного соотношения звено ПМАК: АУ=(500–5000):1. При обработке полученных указанных методом данных целесообразно использовать относительные значения интенсивности люминесценции растворов (ПМАК+АУ): $I_l^{\text{отн}} = I_l^{\text{иссл}} / I_l^{\text{ст}}$, так как абсолютные значения I_l зависят не только от свойств раствора, но и от характеристик флюориметра, используемого для измерения I_l . Использование же значений $I_l^{\text{отн}}$ делает результаты измерения не зависящими от параметров установки. В качестве эталонных растворов удобно использовать растворы ПМАК, полученной свободнорадикальной полимеризацией МАК без растворителя (в массе), в бифталатном буфере с добавкой АУ в указанных выше соотношениях [АУ]/[звено ПМАК] (стереохимическое строение ПМАК, полученных блочной полимеризацией, характеризуется наиболее низким содержанием S -триад и слабо зависит от условий полимеризации).

На рисунке приведена градуировочная кривая, представляющая собой зависимость значений $I_l^{\text{отн}}$ АУ в растворах ПМАК (бифталатный буфер, $\text{pH}=4,0$) при $[\text{ПМАК}]=0,1$ г/л и соотношениях ПМАК: АУ=1000:1 и 500:1 от содержания S -триад в ПМАК (точки, полученные для различных соотношений ПМАК и АУ, легли на одну и ту же кривую).

Возможности предлагаемого метода определения стереохимического строения (степени сицидотактичности) ПМАК [14] были проанализированы при исследовании ПМАК, полученных свободнорадикальной полимеризацией МАК в органических растворителях различного химического строения. Полимеризацию МАК проводили в заполненных аргоном запаянных ампулах при объемном соотношении МАК: растворитель=1:4, в качестве инициатора использовали ДАК; реакцию вели 6 ч при 60°; полимеры выделяли, очищали двух-трехкратным переосаждением из метанольного раствора эфиром, растворяли в воде, растворы замораживали и удаляли воду вакуумной сублимацией. Стереохимический состав каждой из полученных ПМАК определяли как традиционным способом (метилированием карбоксильных групп ПМАК диазометаном с последующим исследованием микротактичности полученных ПММА методом ПМР; спектрометр ЯМР «Jeol C-60HL», 60 мГц), так и люминесцентным методом (измерение $I_l^{\text{отн}}$ раствора АУ в присутствии исследуемой ПМАК в тех же условиях, что и при получении градуировочных данных, и определение доли S -триад по соответствующей градуировочной кривой $I_l^{\text{отн}} = f(S)$).

Определение содержания *S*-триад в ПМАК, полученных свободнорадикальной полимеризацией МАК в различных растворителях, с помощью люминесцентного метода

| Растворитель | $M \cdot 10^{-5}$ | Содержание <i>S</i> -триад, % (метод ПМР) | $I_{\text{отн}}$ | Содержание <i>S</i> -триад, % (люминесцентный метод) |
|--------------|-------------------|---|------------------|--|
| ДХ | 3,0 | 50 | 1,7 | 52 |
| Октан | 1,6 | 52 | 2,1 | 54 |
| Хлороформ | 2,1 | 52 | 2,0 | 53 |
| Толуол | 2,1 | 54 | 1,6 | 53 |
| Этилацетат | 6,2 | 55 | 3,6 | 58 |
| ТГФ | 1,4 | 62 | 5,0 | 61,5 |
| ДМАА | 2,7 | 70 | 9,4 | 70 |

Примечание. Использованы растворы с концентрацией ПМАК 0,1 мг/мл и мольным соотношением звено ПМАК : АУ = 500 : 1.

Сопоставление полученных данных (таблица) показывает, что среднее расхождение результатов определения процентного содержания синдиотактических триад в исследованных ПМАК, полученных люминесцентным методом и обычно используемым методом ПМР, составляет всего ~1%. Абсолютная погрешность при определении стереохимического состава ПММА методом ПМР определяется в 2%. Величина $I_{\text{отн}}$ определяется с точностью $\pm 0,1$. Поэтому можно полагать, что точность предлагаемого метода зависит главным образом от точности данных, использованных при построении градиуровочных кривых. Люминесцентный метод обладает высокой чувствительностью, которая определяется тем, что при увеличении содержания *S*-триад звеньев в ПМАК от 45 до 78% измеряемая величина $I_{\text{отн}}$ возрастает в 15 раз.

Время, необходимое для проведения одного анализа с помощью люминесцентного метода, составляет 15–20 мин, тогда как традиционный метод, основанный на применении ПМР (с учетом подготовительных химических операций – синтеза дигазометана и метилирования ПМАК), требует 2–3 сут. Для определения степени синдиотактическости образцов ПМАК предлагаемым люминесцентным методом могут быть использованы любые достаточно простые установки, позволяющие измерять интенсивность люминесценции в видимой области спектра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morcellet M. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1985. V. 23. № 2. P. 99.
2. Краковляк М. Г., Сычева Е. А., Шевелева Т. В., Денисов В. М., Ануфриева Е. В. // Высокомолекул. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 117.
3. Литманович А. А., Ануфриева Е. В., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 216. № 4. С. 923.
4. Natta G. // Makromolek. Chem. 1960. B. 35. S. 94.
5. Baumann U., Schreiber H., Tessmark K. // Makromolek. Chem. 1959. B. 36. S. 81.
6. Bovey F. A. // J. Polymer Sci. A. 1963. № 1. P. 843.
7. Katchalsky A., Eisenberg H. // J. Polymer Sci. 1951. № 6. P. 145.
8. Schröder G. // Makromolek. Chem. 1966. B. 97. S. 232.
9. Chapman A. I., Billingham N. C. // Europ. Polymer J. 1980. V. 16. № 1. P. 21.
10. Кабанов В. А., Топчиец Д. А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М., 1975.
11. Lando I. B., Semen I., Farmer B. // Macromolecules. 1970. V. 3. № 5. P. 524.
12. Anufrieva E. V., Birshtein T. M., Nekrasova T. N., Ptitsyn O. B., Sheveleva T. V. // J. Polymer Sci. C. 1968. № 16. P. 3519.
13. Brand C. // Europ. Polymer J. 1977. V. 13. № 11. P. 897.
14. Краковляк М. Г., Сычева Е. А., Шевелева Т. В., Денисов В. М., Ануфриева Е. В. Заявка № 4646609 на АС с приоритетом от 03.02.89.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13.11.89

M. G. Krakovyak, Ye. A. Sycheva, T. V. Sheveleva, V. M. Denisov,
Ye. V. Anufrieva

LUMINESCENCE METHOD OF DETERMINATION
OF THE STEREOCHEMICAL STRUCTURE
(CONTENT OF SYNDIOTACTIC TRIADS)
OF POLYMETHACRYLIC ACID

Summary

The luminescence method of determination of the stereochemical structure (content of syndiotactic triads) of polymethacrylic acid based on the measurement of the intensity of auramine luminescent glow in aqueous solutions of analised polymers is proposed. The possibilities of the method are demonstrated for the study of syndiotacticity of samples obtained by radical polymerization in various conditions.

УДК 541.64:547.1'128:536.4

© 1990 г. О. В. Лычковская, В. Н. Рыжков, В. П. Рыбалко,
Б. И. Дьяченко, В. В. Киреев

УСТАНОВЛЕНИЕ СОСТАВА ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКИХ
ПРЕВРАЩЕНИЙ ВЫСОКОСЕТЧАТЫХ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Предложен новый метод определения состава многокомпонентной полимерной системы, основанный на решении системы нормальных уравнений, в которой неизвестными величинами являются доли компонентов этой системы, а известными параметрами – необходимые суммы ее расчетных характеристик и их экспериментальных значений. Эффективность метода продемонстрирована на примере установления состава твердых продуктов термической и термоокислительной деструкции полиметилсилекскиоксана.

Во многих случаях свойства полимеров (смеси полимеров, полимерной композиции и др.) аддитивны и линейно зависят от их состава, т. е. для некоторой группы свойств многокомпонентной полимерной системы справедливо выражение

$$\left\{ \begin{array}{l} Y_i = \sum_{i=1}^N X_i \cdot q_i, \\ \sum_{i=1}^n q_i = 1 \end{array} \right. \quad (1)$$

где q_i – доля отдельных компонентов в системе ($q_i \geq 0$); X_i – свойства или характеристики этих компонентов, рассчитанные при условии $q=1$; Y_i – исследуемая характеристика системы.

Часто актуальна не только прямая задача – установление свойств системы в зависимости от ее состава, но и обратная. Например, в химии ВМС изменение состава полимера при каком-либо химическом воздействии влечет за собой и изменение его свойств; при этом по характеру изменения свойств представляется возможным определить, как и на сколько изменился его состав.

Традиционно оценку q_i проводят методом последовательного исключения переменных. Однако этот метод не всегда дает надежные результаты из-за экспериментальной ошибки. Кроме того, если исследуемых характеристик больше, чем компонентов системы, решение становится неоднозначным: число возможных решений равно C_n^N

$$C_n^N = \frac{N!}{(N-n)! \cdot n!}, \quad (2)$$

где N и n – число уравнений и компонентов в выражении (1) соответственно.

В настоящей работе предложен способ определения состава продуктов разложения полимеров, основанный на решении системы нормальных уравнений (СНУ), в которой неизвестными величинами являются доли компонентов системы q_i .