

© 1990 г. В. И. Колегов, Н. Е. Харитонова, В. Г. Маринин,
Л. М. Шевчук, Н. В. Киселева, Т. В. Николаева

**ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОДИСПЕРСНЫХ СЕТЧАТЫХ СОПОЛИМЕРОВ
МЕТОДАМИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ И ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

Обнаруженные ранее эффект разделения микрочастиц на колонках, используемых для ГПХ, и способ их регистрации были применены для исследования структуры микродисперсных сетчатых сополимеров, построенных по принципу эластомерного ядро – жесткая оболочка. Определено содержание спищего и неспищего полимеров в латексных частицах полибутилакрилата и в сополимере, полученному прививкой ММА к спищему полибутилакрилату методом эмульсионной полимеризации. Оценена степень прививки MMA к спищим микрочастицам полибутилакрилата.

При получении модификаторов ударной прочности, представляющих из себя микродисперсные сетчатые сополимеры, построенные по принципу эластомерное ядро – жесткая оболочка, проводят прививку жесткого полимера к спищему эластомеру методом эмульсионной полимеризации [1, 2]. При этом возникает задача определения количества спищего или неспищего полимеров в эластомере и в привитом сополимере, степени прививки жесткого полимера к спищему эластомеру. Для решения этой задачи необходимо отделить спищий от неспищего полимера. В тех случаях, когда спищее ядро имеет размеры $\sim 100–200$ нм, лишь немного превышающие размеры макромолекул, традиционные методы разделения (фильтрация и центрифугирование растворов этих модификаторов) оказываются неэффективными.

Ранее было показано [3, 4], что спищие микрочастицы можно разделить по размерам так же, как и макромолекулы в органических растворителях на пористых стирогелевых колонках методами ГПХ и гидродинамической хроматографии (ГДХ). Там же предложен способ регистрации этих частиц. Обнаруженные эффекты разделения микрочастиц и способ их регистрации были применены в настоящей работе для исследования спищего полибутилакрилата (ПБА) и сополимера БА – ММА (размер латексных частиц 0,1–0,6 мкм), полученного путем прививки MMA (40% по весу) к ПБА (60%) методом эмульсионной полимеризации.

Использовали ГПХ-установку с набором из пяти стирогелевых колонок с пористостью 10^4 , $3 \cdot 10^3$, 10^3 , 10^2 и 25 нм. Элюент – ТГФ. В качестве детекторов применяли дифференциальный рефрактометр RIDK-101 и фотометр LCD-2563 с $\lambda = 254$ и 546 нм (Чехо-Словакия). Для калибровки применяли узкодисперсные стандартные образцы ПС. Размеры микрочастиц определяли по калибровке, полученной с помощью частиц спищего ПС и ПБА с диаметром $D > 90$ нм [4]. Размеры молекул рассчитывали для θ -растворителя. Эта калибровка приведена на шкале диаметров на рисунках.

Содержание неспищего полимера в растворах исследуемых полимеров определяли по площади соответствующей ему хроматограммы. Для этого предварительно определяли калибровочный коэффициент $k = c/S$, связывающий концентрацию с раствора неспищего ПБА или ПММА в ТГФ с площадью S его хроматограммы. Для определения k для ПБА неспищий полимер был выделен из сконденсированного ПБА латекса экстракцией ТГФ.

Исследуемые латексы ПБА и привитого сополимера БА – ММА, являющиеся водными дисперсиями частиц полимера с концентрацией 25%, растворяли в ТГФ при концентрации полимера 1%. При растворении вначале наблюдалась коагуляция латексных частиц, затем растворение неспищего полимера и диспергирование спищих микрочастиц. Для удаления самых крупных частиц растворы перед хроматографическим анализом фильтровали через фильтры с размером пор 0,8 мкм.

На рис. 1 приведена хроматограмма латекса, полученного полимеризацией БА без спищающего агента (образец 1). Хроматограмма 1 этого полимера состоит из высокого пика с удерживаемым объемом $V_R = 53$ и пологой части в области элюционных объемов $V = 60–93$. Поскольку полимер из высокомолекулярного пика рассеивает видимый свет (кривая 2), он представляет частицы спищего ПБА диаметром 100–300 нм. Низкомолекулярный максимум на кривой 2 ($V > 80$) относится к водной фазе, которой в исследуемом растворе латекса в ТГФ содержится 4%, и он не оказывает влияния на хроматограмму 1, полученную с помощью рефрактометра. В этом же месте фотометрический детектор фиксирует хроматограммы 4%-ного раствора дистиллированной воды и раствора эмульгатора. Пологая часть ($V = 60–93$) хроматограммы 1 относится к неспищему ПБА. По величине площади S_1 , этой части кривой 1 и калибровочному коэффициенту k для ПБА можно рассчитать его концентрацию $c_1 = kS_1$ в исследуемом растворе с концентрацией c . Концентрацию спищего полимера c_2 и его долю q в эластомере можно определить по формулам

$$c_2 = c - c_1, \quad q = \frac{c - c_1}{c} = 1 - \frac{kS_1}{c} \quad (1)$$

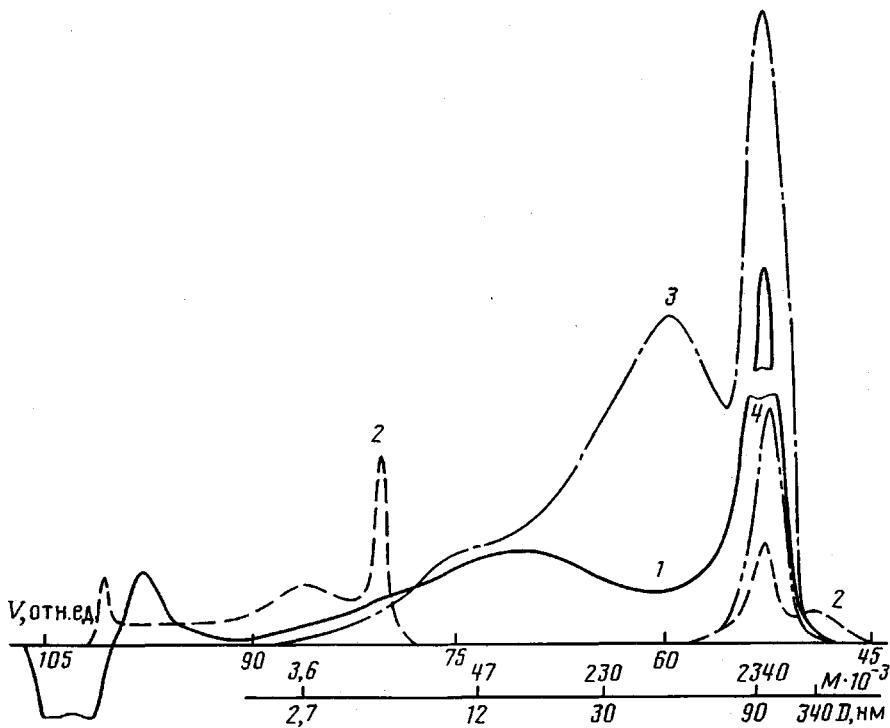


Рис. 1

Рис. 1. Хроматограммы образца 1 (1, 2) и привитого сополимера 2 (3, 4), полученные с помощью рефрактометрического (1, 3) и фотометрического ($\lambda=546$ нм) детекторов (2, 4)

Рис. 2. Хроматограммы привитого сополимера 4 до (1, 2) и после (3, 4) центрифугирования его раствора в ТГФ, полученные с помощью рефрактометра (1, 3) и фотометра с $\lambda=546$ нм (2, 4)

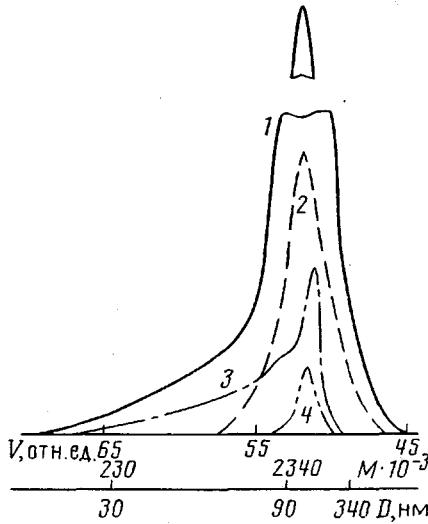


Рис. 2

Оказалось, что в латексном образце 1 содержится 47% неспицтого ПБА и 53% спицтого.

Кривые 3, 4 на рис. 1 являются хроматограммами сополимера БА – ММА (образец 2), полученного прививкой ММА на образец 1. Наиболее крупные частицы из раствора в ТГФ привитого сополимера 2 были удалены центрифугированием при 8000 об/мин и центробежном ускорении 7500г. Хроматограмма 3 привитого сополимера также состоит из пика ($V_R=52,7$), соответствующего микрочастицам, рассеивающим видимый свет (кривая 4), и неспицтого полимера ($V\sim 56-93$). Неспицтый полимер состоит из неспицтого ПБА ($V\sim 73-93$), непривитого ПММА и неспицтого ПБА с привитым к нему ММА (максимум с $V_R\sim 60$). Калибровочный коэффициент для ПММА близок к величине k для ПБА, и, хотя истинного калибровочного коэффициента для неспицтого полимера нет, с достаточной точностью по формуле (1) с помощью k для ПБА можно рассчитать содержание спицтого полимера в привитом сополимере. В образце 2 оно составляет 58%. Долю спицтого полимера в привитом сополимере обозначим через γ в отличие от q .

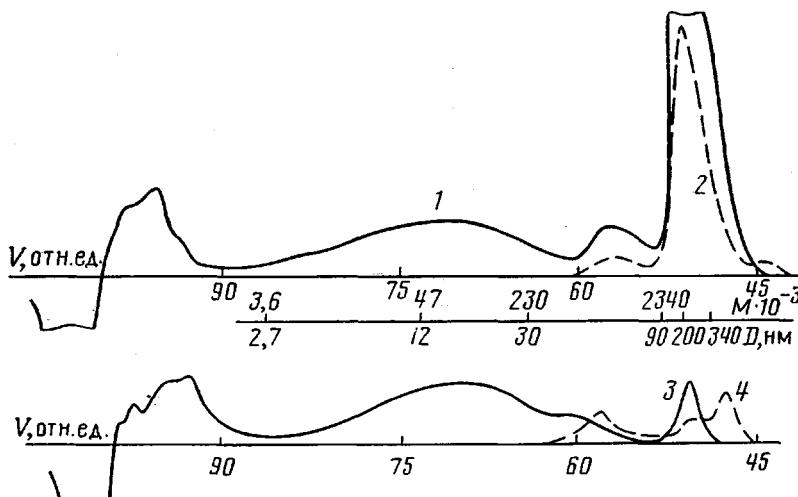


Рис. 3. Хроматограммы образца 5, полученные с помощью рефрактометра (1, 3) и фотометра с $\lambda=546$ нм (2, 4) до (1, 2) и после центрифугирования (3, 4)

Обозначим через σ долю ММА, используемого для прививки к эластомеру, тогда $(1-\sigma)$ представляет долю ПВА, взятого для получения привитого сополимера. Доля спищего полимера q в исходном, непривитом ПВА известна из предшествующих определений. По этим данным можно рассчитать степень прививки ρ , т. е. долю ММА, привитого к спищим микрочастицам ПВА.

$$\rho = \frac{\gamma - (1-\sigma)q}{\sigma} \quad (2)$$

Так как σ для привитого сополимера 2 равна 40%, степень прививки ММА к спищим частицам ПВА $\rho=67\%$.

Хроматограмма ПВА-латекса, полученного с помощью 1% аллилового эфира метакриловой кислоты (образец 3), имеет один высокомолекулярный максимум, и этот полимер рассеивает видимый свет (в статье не приведен рисунок с хроматограммами образца 3). Следовательно, образец 3 полностью состоит из спищих микрочастиц. На рис. 2 (кривые 1, 2) изображены хроматограммы сополимера 4, полученного прививкой ММА на образец 3. Его хроматограмма также состоит из одного максимума, и полимер рассеивает видимый свет (кривая 2). Лишь небольшая часть хроматограммы 1 ($V>57$) прозрачна для видимого света и, возможно, является неспищкой. Степень прививки, рассчитанная из этих результатов, оказалась равной 88%.

Чтобы лучше разобраться с привитым сополимером 4, предварительно отцентрифугировали раствор сополимера при 30 000 об/мин и тем самым осадили большую часть спищих частиц. Верхний слой, лишь слегка мутноватый, проанализировали на хроматографе. Из хроматограмм 3, 4 (рис. 2) видно, что в очищении от частиц растворе образца 4 действительно имеется неспищий полимер, прозрачный для видимого света, и небольшое количество спищего полимера, рассеивающего свет ($V_R=51,5$).

ПВА-латекс 5, полученный с 1% диакрилата этиленгликоля, заметно отличается от образцов 1 и 3. На рис. 3 (кривые 1 и 2) изображены хроматограммы образца 5. Хроматограмма 1 имеет максимум ($V_R=51,7$), рассеивающий видимый свет (хроматограмма 2). В области $V=54-62$ также имеется небольшой максимум, рассеивающий свет. По-видимому, здесь ($V<62$) выходят микрочастицы спищего ПВА. Неспищий ПВА выходит при $V=62-93$. Доля неспищего полимера, рассчитанная по площади соответствующей ему хроматограммы, равна 12%, спищего 88%.

Методы ГПХ и ГДХ, используемые здесь, не позволяют полностью разделить спищий и неспищий полимеры. Для улучшения качества разделения раствор образца 5 в ТГФ предварительно центрифугировали на препаративной ультрацентрифуге UP-65 (ГДР) при 65 000 об/мин и центробежном ускорении 370 000g. Центрифугирование привело к выделению рыхлого осадка. Прозрачная часть раствора была проанализирована на хроматографе (рис. 3, кривые 3, 4). Из хроматограммы 3 видно, что микрочастицы с $V_R=51,7$ исчезли, на их месте остался небольшой максимум ($V_R=50,7$), соответствующий частицам большего размера. Микрочастицы меньшего размера ($D<90$ нм), дающие на кривых 1, 2 небольшой максимум при $V=54-62$, после центрифугирования остались на кривых 3, 4, изменилась лишь форма хроматограмм. Часть хроматограммы (кривые 1, 3, $V=62-93$), соответствующая неспищему полимеру, и его содержание в образце практически не изменились. Удаление наиболее крупных частиц дает возможность достовернее интерпретировать результаты хроматографического анализа, а также уменьшает вероятность забивания фильтров хроматографических колонок.

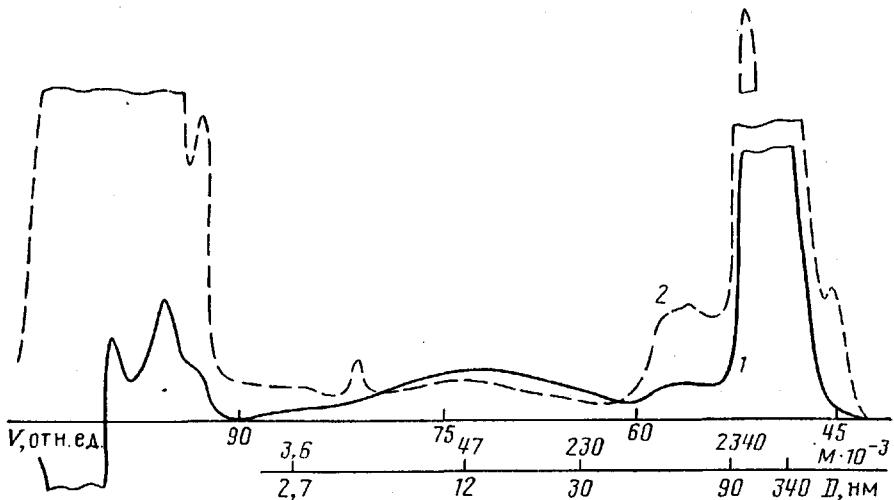


Рис. 4. Хроматограммы образца 6, полученные с помощью рефрактометра (1) и фотометра с $\lambda=254$ нм (2)

Для регистрации микрочастиц на выходе хроматографической установки можно использовать фотометр, работающий не только в видимой ($\lambda=546$ нм), но и в УФ-области при $\lambda=254$ нм. С уменьшением длины волны увеличивается рассеяние света на микрочастицах. На рис. 4 (кривые 1, 2) изображены хроматограммы ПБА-латекса 6, полученного в присутствии 1% диакрилата бутиленгликоля. Видно, что микрочастицы диаметром <90 нм (кривая 1, $V=54-62$) дают больший максимум при регистрации их фотометром в ультрафиолете (кривая 2), нежели в видимой области (рис. 3, кривая 2). Помимо рассеяния фотометрический детектор фиксирует также поглощение света в области ультрафиолета, как это видно для неспищего полимера, выходящего в области $V=62-92$ (кривые 1, 2), доля которого составляет 10%. Использование фотометрического детектора в видимой и УФ-областях спектра при анализе микродисперсных сетчатых сополимеров позволяет отчетливее понять структуру полимера и интерпретировать результаты хроматографического анализа.

Таким образом, разработан метод, позволяющий идентифицировать и разделять спищие и неспищие полимеры в микродисперсных спищих эластомерах и привитых сополимерах, количественно определять их содержание и степень прививки MMA к спищим микрочастицам эластомера.

Список литературы

- Шевчук Л. М., Кулакова А. Е. Получение и свойства привитых сополимеров и их применение в ударопрочных материалах: Обзор. Информ. М., 1984.
- Шевчук Л. М., Киселева Н. В., Ильинцева С. Е., Мильченко Е. Н., Батуева Л. И., Заварова Т. В. // Пласт. массы. 1989. № 12. С. 31.
- Колегов В. И., Потапов В. Н., Кочеряев Б. Н., Варавина Е. И. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 5. С. 391.
- Колегов В. И., Харитонова Н. Е., Вишневская И. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 842.

Научно-исследовательский институт
химии и технологии полимеров
им. В. А. Каргина

Поступила в редакцию
06.03.90

V. I. Kolegov, N. Ye. Kharitonova, V. G. Marinin, L. M. Shevchuk,
N. V. Kiseleva, T. V. Nikolaeva

STUDY OF MICRODISPERSED NETWORK COPOLYMERS BY HYDRODYNAMIC AND GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY METHODS

Summary

Observed earlier effects of separation of microparticles in GPC columns and the method of their registration have been used to study the structure of microdispersed network copolymers built following the principle: elastomer nucleus – rigid cell. The content of crosslinked and noncrosslinked polymer in latex particles of polybutyl acrylate and in copolymer obtained by grafting of MMA to crosslinked polybutyl acrylate by emulsion polymerization method was found. The degree of grafting was evaluated.