

А. В. ПОДАЛИНСКИЙ, И. Я. ПОДДУБНЫЙ

# ФРАКЦИОНИРУЮЩИЙ ЭФФЕКТ ГЕЛЯ, СОДЕРЖАЩЕГОСЯ В ЧАСТИЧНО РАСТВОРИМОМ ПОЛИМЕРЕ

(Представлено академиком Б. А. Долгопловым 8 VI 1973)

При изучении термодинамического равновесия в модельных системах, содержащих гель+раствор линейного монодисперсного полимера одинаковой химической природы, было установлено, что способность геля сорбировать внутри себя макромолекулы зависит от их молекулярного веса <sup>(1-3)</sup>. Это дает основание предположить, что в случае частичной растворимости полимера в термодинамически хороших растворителях гель будет обладать способностью фракционировать по молекулярному весу переходящие в раствор линейные и разветвленные макромолекулы. В настоящей работе показано, что это явление действительно имеет место. Рассмотрим для такого случая условия термодинамического равновесия в двухфазной системе раствор — гель, имея в виду, что растворимая фракция образца распределена в общем случае между фазами раствора и геля. Если эта фракция состоит из набора  $i$  полимер-гомологов с молярным объемом  $V_i$ , то химический потенциал  $\mu_i$  каждого полимер-гомолога в золь-фазе можно записать в виде <sup>(4, 5)</sup>:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \left[ \ln \varphi_i - (x_i - 1) + x_i \left( 1 - \frac{1}{\bar{x}_n} \right) \varphi + \chi x_i (1 - \varphi)^2 \right], \quad (1)$$

где  $\varphi_i$  — объемная доля  $i$  компонента в золь-фазе;  $\varphi$  — общая объемная доля полимера в золь-фазе;  $x_i$  — степень полимеризации, точнее отношение молярных объемов  $i$ -го полимер-гомолога и растворителя  $V$ ;  $\bar{x}_n$  — среднечисленная степень полимеризации полимера в золь-фазе;  $\chi$  — параметр взаимодействия растворителя с полимером;  $\mu_i^0$  — значение химического потенциала  $i$ -го компонента в фазе чистого компонента.

Для вычисления химического потенциала  $x$ -мера в фазе геля ( $\mu_i'$ ) уравнение 1 необходимо модифицировать с учетом того, что в этой фазе содержатся полимерные сетки. Строго говоря, последние следует рассматривать как отдельный компонент системы, вводя для него отдельные параметры взаимодействия с растворителем и с золь-фракцией полимера. С достаточным приближением, однако, можно принять, что взаимодействие растворителя с цепями геля также описывается параметром  $\chi$ , а параметр взаимодействия макромолекул с цепями геля равен нулю. Тогда модификация уравнения 1 сведется лишь к введению в него слагаемого, учитывающего эластический эффект набухшей сетки <sup>(5, 6)</sup>:  $x_i V \nu (q_0^{-2/3} \varphi_g^{1/3} - \varphi_g / f) RT$ . Здесь  $\nu$  — число молей эластически активных цепей в единице объема набухшего геля,  $\varphi_g$  — объемная доля цепей геля в гель-фазе,  $f$  — функциональность узлов сетки геля,  $q_0$  — так называемый «фактор памяти» сетки, значение которого в дальнейшем мы будем считать равным 1. Таким образом, уравнение для химического потенциала  $i$ -го компонента растворимой фракции в гель-фазе будет иметь вид:

$$\mu_i' = \mu_i^0 + RT \left[ \ln \varphi_i' - (x_i - 1) + x_i \left( 1 - \frac{1}{\bar{x}_n'} \right) \varphi' + \right. \\ \left. + \chi x_i (1 - \varphi')^2 + x_i V \nu (q_0^{-2/3} \varphi_g^{1/3} - \varphi_g / f) \right], \quad (2)$$

где штрихом обозначены величины, относящиеся к фазе геля (при этом  $\phi'$  равно объемной доле всего полимера в этой фазе, включая цепи, входящие в состав сетки геля). При равновесии  $\mu_i = \mu_i'$  и из уравнений 1 и 2 получаем:

$$\phi_i' / \phi_i = e^{\alpha x_i}, \quad (3)$$

где

$$\alpha = (\phi - \phi') \{ (1-K) - (2-l)\chi \} - Vv(q_0^{-2/3}\phi_s^{1/3} - \phi_s/f); \quad (4)$$

здесь  $K = \frac{\phi \bar{x}_n' - \phi' \bar{x}_n}{(\phi - \phi') \bar{x}_n \bar{x}_n'}$  и  $l = \phi + \phi'$ .

Если общая объемная доля полимера в системе мала ( $\phi < \phi'$ ), а растворитель достаточно хороший ( $\chi < \frac{1-K}{2-l} \approx \frac{1}{2}$ ), то оба слагаемых в уравне-

нии 4 отрицательны, и  $\alpha < 0$ . Тогда, согласно уравнению 3,  $\phi_i' < \phi_i$  для всех

Таблица 1

Значения  $[\eta]$  раствора полимера при последовательных экстрагированиях

| № экстрагирования | $m/V_0$ , г на 100 мл |      |      |
|-------------------|-----------------------|------|------|
|                   | 1,0                   | 2,0  | 3,0  |
| I                 | 0,57                  | 0,61 | 0,67 |
| II                |                       |      | 0,63 |
| III               | 0,46                  | 0,55 | 0,55 |

значений  $x_i$ . Более того, так как  $\alpha$  практически не зависит от  $x_i$ , то различие между  $\phi_i'$  и  $\phi_i$  быстро возрастает с ростом  $x_i$ , т. е. с увеличением молекулярного веса компонентов.

Таким образом, более высокомолекулярные фракции растворимой части полимера вытесняются в фазу раствора в большей степени, чем низкомолекулярные, вследствие чего средний молекулярный вес макромолекул в этой фазе должен быть выше, чем

в гель-фазе. Легко видеть, что рассмотренная выше ситуация противоположна той, которая наблюдается при исследовании растворения линейных полимеров в критической области (ниже  $\theta$ -температуры для системы с верхней критической температурой растворения). В последнем случае, как известно, в фазу осадка (геля) переходит фракция более высокого молекулярного веса.

Для экспериментального доказательства существования фракционирующего эффекта геля заправленный антиоксидантом образец бутадиев-нитрильного каучука, содержащий 42% полимера сетчатого строения, заливали метилэтилкетон и выдерживали в течение 5–10 суток в темноте. При этом в системе устанавливалось фазовое равновесие. Золь-фазу отделяли от гель-фазы и измеряли характеристическую вязкость  $[\eta]$  составляющих ее макромолекул. Набухший гель заливали растворителем и после установления равновесия вновь отделяли образовавшийся раствор полимера. Такую процедуру проделывали 2 или 3 раза, каждый раз измеряя  $[\eta]$ . Измерения были проделаны для трех значений общей концентрации полимера в растворе (точнее отношений веса исходного образца  $m$  к объему взятого растворителя  $V_0$ ) (см. табл. 1). Как следует из данных табл. 1, в гель-фазе во всех случаях остаются более низкомолекулярные цепи, чем те, которые переходят в раствор. Эти экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами проведенного выше анализа термодинамического равновесия в системе, предсказывающего фракционирующий эффект геля. Полученные результаты, по-видимому, дают основание отметить определенный вклад чисто термодинамического эффекта в механизм фракционирования полимеров методом гель-хроматографии.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила  
25 V 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. F. Boyer, J. Chem. Phys., 13, 363 (1945).
- <sup>2</sup> I. Sakurada, A. Nakajima, H. Aoki, J. Polym. Sci., 35, 507 (1959).
- <sup>3</sup> G. Hild, D. Froelich et al., Makromolek. Chem., 151, 59 (1972).
- <sup>4</sup> P. J. Flory, J. Chem. Phys., 12, 425 (1944).
- <sup>5</sup> P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, Ithaca, № 4, 1953.
- <sup>6</sup> K. Dusek, W. Prins, Adv. Polym. Sci., 6, 1 (1969).