

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1975

УДК 541.64:543.544:547.313.2

ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ОЛИГОМЕРОВ ЭТИЛЕНА

А. И. Кузав, С. Д. Колесникова, А. А. Брикенштейн

Методом гель-проникающей хроматографии исследовано МВР олигомеров этилена, полученных на катализитической системе $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$. В качестве насадок колонок использованы полиуретановые гели. Элюент — тетрагидрофуран, скорость элюирования 1 мл/мин. Полидисперсность изученных олигомеров изменяется в пределах 1–2. Среднеизменные молекулярные веса, полученные методом ИТЭК, хорошо совпадают с \bar{M}_n , рассчитанным на основе гель-хроматограмм с учетом приборного уширения.

В литературе имеется значительное количество работ, посвященных исследованию МВР полиэтиленов (ПЭ) методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) [1–5]. Представляет интерес рассмотреть молекулярно-весовые характеристики олигомерных ПЭ, учитывая, что в последние годы наметился определенный интерес к процессам олигомеризации оле-

Полидисперсность K олигомеров этилена по данным ГПХ при различных методах интерпретации гель-хроматограмм

Образец, №	\bar{M}_n измененный	Метод [8]			Метод [7]			Из хроматограммы			С учетом приборного уширения		
		\bar{M}_w	\bar{M}_n	K	\bar{M}_w	\bar{M}_n	K	\bar{M}_w	\bar{M}_n	K	\bar{M}_w	\bar{M}_n	K
		380	590	300	1,97	625	350	1,79	620	320	1,94	565	350
2	—	430	330	1,30	420	320	1,31	415	310	1,34	380	340	1,12
3	475	870	435	2,00	960	430	2,23	915	440	2,08	835	480	1,74
3'	* 750	1180	700	1,69	1205	675	1,78	1200	710	1,69	1095	780	1,40
4	—	765	505	1,51	780	495	1,57	765	490	1,56	700	540	1,30
5	—	1440	855	1,68	1435	810	1,77	1445	870	1,66	1320	950	1,39
6	930	1425	940	1,51	1390	835	1,66	1545	870	1,78	1410	955	1,48
7	—	1595	1010	1,58	1605	1065	1,51	1645	910	1,80	1490	1000	1,49
8	—	—	—	—	2155	1935	1,12	2240	1800	1,24	2040	1970	1,04
9	—	—	—	—	2480	1995	1,24	2390	1760	1,36	2180	1930	1,13
10	2080	—	—	—	2445	1840	1,33	2530	1850	1,37	2310	2030	1,14

* Образец получен после отгонки летучих из образца 3.

финов. Данная статья посвящена использованию метода ГПХ для определения МВР олигомеров этилена, полученных под действием катализитической системы $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$ и $AlCl_3$.

В работе использовали стеклянную колонку с высотой насадки 500 мм и диаметром 20 мм. Полный объем колонки составлял 159,5 мл. Заданную скорость элюирования (1 мл/мин) поддерживали постоянной за счет постоянного уровня истечения элюента (тетрагидрофурана (ТГФ)) из напорной емкости. Концентрацию анализируемого вещества в элюате определяли интерферометрическим методом при 20°. В качестве насадок использовали полиуретановые гели. Навеску исследуемого вещества 50–100 мг вносили на насадку в виде 5%-ного раствора. Применение колонок повышенного диаметра при хорошей их набивке гелем не снижало эффективности хроматографического процесса, и вместе с тем появлялась возможность проведения препаративного фракционирования. В этом случае количество загружаемого полимера могло достигать 150–200 мг. Анализ хроматограмм индивидуальных веществ показал, что их симметричность не нарушалась даже при максимальных загрузках, а параметры h

и V_{\max} уравнения Гаусса

$$F(V_R) = A \cdot e^{-h(V_R - V_{\max})} \quad (1)$$

оставались неизменными (V_R – удерживаемый объем, V_{\max} – элюентный объем в максимуме пика, h – разрешающий фактор).

Для калибровки колонки использовали полиоксиэтиленгликоли (ПОЭГ) различного молекулярного веса, предельные углеводороды с молекулярными весами 140, 240,5 и 325, а также узкие фракции ПЭ.

На рис. 1 представлены типичные хроматограммы углеводорода $C_{23}H_{48}$, диэтиленгликоля и калибровочная зависимость между логарифмом молекулярного веса и объемом удерживания V_R . Указанная зависимость описывается уравнением

$$V_R = C_1 - C_2 \lg M \quad (2)$$

с параметрами $C_1 = 203$ и $C_2 = 38$. Воспроизводимость величин V_R составляла $\pm 0,2$ мл. Интересно отметить совпадение калибровочных зависимостей по ПОЭГ и ПЭ, что в общем случае не характерно для ГПХ. Наблюдаемое явление связано с тем, что макромолекулы ПЭ и ПОЭГ при выбранных условиях имеют одинаковые размеры при одинаковых молекулярных массах.

Олигомеры этилена получены П. Е. Матковским при полимеризации этилена под действием $AlCl_3$ в n -гептане (таблица, образцы 1–3) и $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$ в хлористом этилене (образцы 4–10). Молекулярные веса образцов определяли методом ИТЭК в растворе 1,2-дихлорэтана [6], точность определения $\pm 5\%$.

Фракционирование образца с $M_n = 475$ проводили несколько раз с таким расчетом, чтобы вес конечных фракций составлял не менее 150 мг. Фракции отбирали в строго заданных пределах с шагом 10 мл. Элюент из фракций удаляли при 20° и остаточном давлении 1 тор до достижения постоянного веса. Таким же способом проводили удаление летучих компонентов из исходных образцов.

Интерпретация гель-хроматограмм. Для количественной характеристики полимера необходимо определение величины отношения \bar{M}_w и \bar{M}_n или построение функции распределения. Сущность метода представлена на рис. 2. С использованием калибровочной зависимости находили значения M_1 , M_0 и M_2 в точках 1, 0 и 2. Затем на основании величин $a = M_0/M_2$, $b = M_1/M_0$ и M_0 проводится расчет средних молекулярных весов по уравнениям

$$\frac{\bar{M}_n}{M_0} = \frac{\ln a + \ln b}{(2a-2)/\ln a - (2b-2)/b \ln b} \quad (3)$$

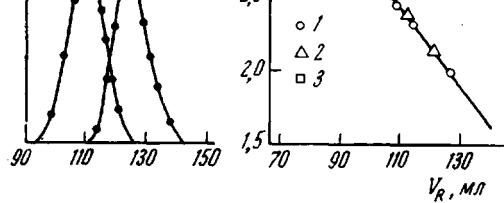


Рис. 1. Хроматограммы углеводорода (1) и диэтиленгликоля (2) (а) (сплошные линии – функции Гаусса, эксперимент – точки) и калибровочная зависимость для ПОЭГ (1), углеводородов (2) и олигомеров этилена (3) (б)

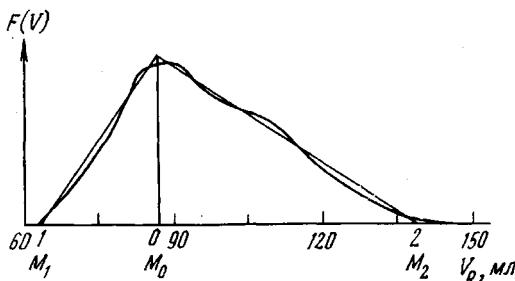


Рис. 2. Хроматограмма образца 3 и схема построения треугольника

деления. Средние молекулярные веса и их отношения можно определить по методу «треугольника» [7]. Сущность метода представлена на рис. 2. С использованием калибровочной зависимости находили значения M_1 , M_0 и M_2 в точках 1, 0 и 2. Затем на основании величин $a = M_0/M_2$, $b = M_1/M_0$ и M_0 проводится расчет средних молекулярных весов по уравнениям

$$\frac{M_0}{\bar{M}_w} = \frac{\ln a + \ln b}{(2b-2)/\ln b - (2a-2)/a \ln a} \quad (4)$$

$$\frac{\bar{M}_z}{M_0} = \frac{(b^2-1)/\ln b - (a^2-1)/a^2 \ln a}{(4b-4)/\ln b - (4a-4)/a \ln a} \quad (5)$$

Для представленного на рис. 2 примера $M_1=4688$, $M_0=1121$ и $M_2=55$, $a=20,3818$ и $b=4,1819$, откуда $\bar{M}_w=960$ и $\bar{M}_n=430$. Экспериментальные результаты по полидисперсности олигомеров, рассчитанные описанным методом, приведены в таблице.

В работе [8] предложен метод расчета весовых и числовых функций МВР из данных ГПХ для олигомерных систем. Метод основан на сопоставлении в опорных точках, соответствующих целым числам степеней полимеризации, высоты гель-хроматограммы $F(V)$ с высотой в максимуме кривой Гаусса $A(V)$. Зная плотность перекрывания кривых Гаусса на полуширине a и константу C_2 калибровочной зависимости, можно в каждой опорной точке определить весовую концентрацию молекул со степенью полимеризации γ

$$A(V) \dot{\gamma} = \frac{C_2}{2a} F(V) \dot{\gamma} \lg \frac{\dot{M}_{\gamma+1}}{\dot{M}_{\gamma-1}} \quad (6)$$

и далее весовые и числовые доли (рис. 3, таблица).

На основании градуировочной кривой экспериментальную хроматограмму можно последовательно, как это показано на рис. 4, превратить в дифференциальную и интегральную кривые МВР. На рис. 5 приведены интегральные кривые МВР для некоторых олигомерных образцов, а в таблице – величины средних молекулярных весов и их отношений.

Как видно из таблицы, величины средних молекулярных весов и их отношений, определенные тремя методами, практически совпадают. Однако значения \bar{M}_n , вычисленные по данным ГПХ, несколько занижены по сравнению с \bar{M}_n , определенными экспериментально методом ИТЭК. Это понятно, если учесть, что ни один из примененных методов интерпретации гель-хроматограмм не учитывает приборного уширения. Для его учета можно воспользоваться предложенными в работе [9] формулами

$$\bar{M}_w = \bar{M}_{w\infty} e^{-D_2^2/4h} \quad (7)$$

$$\bar{M}_n = \bar{M}_{n\infty} e^{D_2^2/4h}, \quad (8)$$

где \bar{M}_w , \bar{M}_n – истинные значения молекулярных весов; $\bar{M}_{w\infty}$, $\bar{M}_{n\infty}$ – молекулярные веса, полученные при обсчете всей площади гель-хроматограммы; D_2 – коэффициент калибровочной зависимости, представленной в форме $M=D_1 e^{-D_2 V_R}$, и h – параметр, входящий в форму линии индивидуального вещества. Коэффициенты D_2 и C_2 связаны соотношением

$$D_2 = 2,303/C_2 \quad (9)$$

В нашем случае $D_2^2/4h=0,0918$ и выражения для коррекции средних молекулярных весов имеют вид

$$\bar{M}_w = 0,912 \cdot \bar{M}_{w\infty} \quad (10)$$

$$\bar{M}_n = 1,096 \cdot \bar{M}_{n\infty} \quad (11)$$

Значения \bar{M}_w , \bar{M}_n и \bar{M}_w/\bar{M}_n , полученные из хроматограммы, пересчитаны с учетом коррекции на приборное уширение (10) и (11) (таблица). Можно отметить, что эти величины \bar{M}_n хорошо согласуются с измеренными значениями \bar{M}_n , что свидетельствует о корректности поправки на приборное уширение. Из анализа уравнений (10) и (11) можно отметить следующее. Во-первых, гель-хроматографический процесс на колонках с полиуретановым гелем сопровождается значительным размыванием хроматографической зоны, что приводит к сильному приборному уширению. Так, например, даже для монодисперсных образцов ($\bar{M}_w \approx \bar{M}_n$) отношение $\bar{M}_{w\infty}/\bar{M}_{n\infty}=1,21$. Во-вторых, численные коэффициенты в указанных формулах можно получить непосредственно из хроматограмм монодиспер-

ных образцов или образцов с известными \bar{M}_w и \bar{M}_n . Эта часть заслуживает дальнейшего специального рассмотрения.

Анализ полученных значений полидисперсности для исследованных образцов показывает, что они изменяются от 1 до 2. Однако значение 2 не

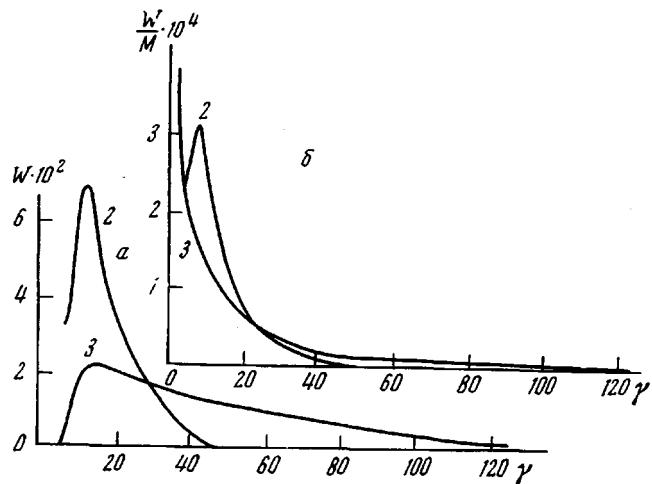


Рис. 3. Весовые (а) и числовые (б) функции МВР олигомеров этилена. Здесь и на рис. 5 цифры у кривых – номера образцов в таблице

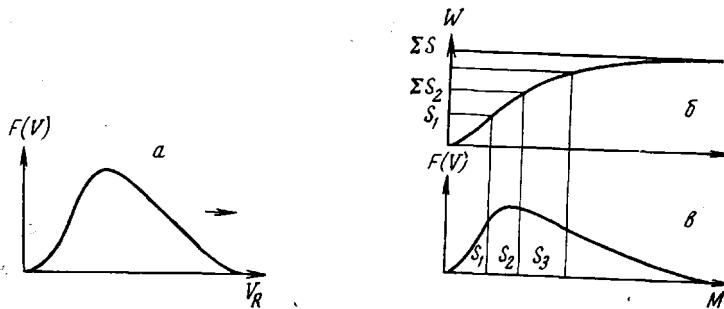


Рис. 4. Схема интерпретации гель-хроматограммы (а) в интегральную (б) и дифференциальную кривые МВР (в)

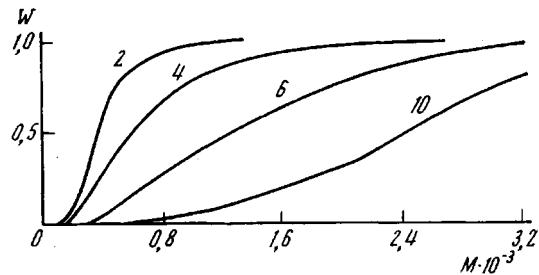


Рис. 5. Интегральные кривые МВР олигомеров этилена

достигается по следующей причине. При отгонке летучих из образца 3 при умеренных условиях его МВР значительно сужается. Это свидетельствует о том, что при выделении олигомеров некоторая часть летучих компонентов может выводиться из системы, в результате чего полидисперсность

будет понижаться. Для сравнения укажем, что в работе [10] также описаны олигомеры с относительно узким МВР, полученные при полимеризации этилена на растворимых катализитических системах типа Циглера — Натта. Рассмотрение полученных данных совместно с условиями синтеза является темой самостоятельного сообщения.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
21 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Wild, R. Giuliana, J. Polymer Sci., 5, A-2, 1087, 1967.
2. B. J. Lions, A. S. Fox, J. Polymer Sci., C21, 159, 1968.
3. N. Nakajima, Separat. Sci., 6, 275, 1971.
4. T. Hama, T. Suzuki, Chem. High Polymer Japan, 29, 377, 451, 1972.
5. P. Prechner, R. Panarus, H. Benoit, Makromolek. Chem., 156, 39, 1972.
6. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., А9, 2754, 1967.
7. F. Rodriguez, O. K. Clark, Industr. and Engng Chem., 5, 118, 1966.
8. В. В. Евреинов, Диссертация, 1970.
9. S. T. Balke, A. E. Hamielec, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1381, 1969.
10. H. Höcker, K. Saeki, Makromolek. Chem., 148, 107, 1971.