

**ПРИМЕНЕНИЕ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ
ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ**

***И. А. Вахтина, Т. Беттгер, А. Н. Андреев,
О. С. Новожилова, О. Г. Тараканов***

Исследованы ММ и МВР термопластичных полиуретанов (ТПУ) методом ГПХ на стирогелях в этилацетате. Показано, что полидисперсность ТПУ независимо от способа синтеза (в блоке или в растворе) близка к двум, а среднечисленная ММ с изменением характеристической вязкости от 0,36 до 1,04 возрастает от 44 000 до 162 000.

Термопластичные полиуретаны (ТПУ), применяемые в производстве разнообразных изделий, синтезируются как в блоке, так и в растворе. Отметим, что во всех случаях желательно иметь быстрый и надежный метод определения ММ и ММР, от которых зависят многие эксплуатационные свойства изделий из ТПУ [1]. ТПУ, полученные в растворе, являются более удобным объектом для изучения их свойств, чем ТПУ, синтезированные в блоке, так как в последнем случае могут протекать побочные реакции, приводящие к образованию разветвлений и поперечных сшивок макромолекул, что затрудняет растворимость полимера.

Необходимо отметить, что в печати имеется мало сведений об изучении ММ и ММР термопластичных полиуретанов [2, 3]. В данной работе для изучения ММ и ММР ТПУ был применен экспресс-метод — ГПХ.

Исследовали ТПУ, полученные на основе полибутиленгликольдиципината (ПБГА) с ММ = 2000 и толуилидендиизоцианата (ТДИ) в растворе этилацетата при температуре 80° в присутствии октоата олова методом постепенного разбавления. Этилацетат применяли марки х.ч., очищенный до содержания воды не более 0,02%. В качестве образцов, полученных в блоке, исследовали зарубежные образцы, синтезированные аналогично [4].

ГПХ осуществляли на гель-хроматографе фирмы «Waters», модель 200 с использованием стирогелевых колонок с проницаемостью 10^4 , $3 \cdot 10^4$, 10^5 и 10^6 Å при температуре 20° и скорости 1 мл/мин. В качестве растворителя был выбран этилацетат, так как в обычно используемых в ГПХ толуоле и тетрагидрофуране ТПУ плохо растворимы. Исследованием ТПУ, не выделяя их из раствора, достигается однородность и усреднение пробы; низкий показатель преломления этилацетата (1,3722) значительно отличается от показателя преломления ТПУ (1,5), что обеспечивает хорошую чувствительность при детектировании. Так как использование этилацетата для ГПХ неизвестно, то на стандартных полистиролах была проверена разделяющая способность стирогелей в этом растворителе. Построенная по полученным данным калибровочная

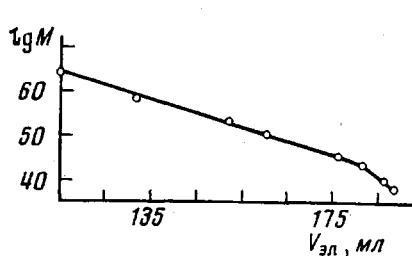


Рис. 1

Рис. 1. Калибровочная зависимость Мура для ПС в этилацетате

Рис. 2. Универсальная калибровочная зависимость

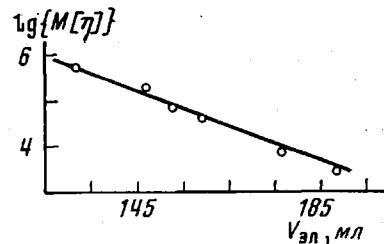


Рис. 2

зависимость в координатах $\lg M - V_{\text{эл}}$ ($V_{\text{эл}}$ — объем элюирования в пике кривой) линейна для области ММ от $5 \cdot 10^3$ до $2 \cdot 10^5$ (рис. 1).

Поскольку ММ и ММР исследуемых ТПУ ранее не были изучены и не было образцов с известной ММ и узким ММР для построения калибровочной зависимости Мура, использовали универсальную калибровочную зависимость Бенуа [5], связывающую объем элюирования с гидродинамическим объемом макромолекулы в растворе и пропорциональной произведению ММ на характеристическую вязкость $[\eta]$. В работах [6–11] дано теоретическое обоснование построения универсальной зависимости, общей для всех полимеров, и экспериментально показана справедливость ее для большого числа полимеров и олигомеров. Универсальная калибровочная зависимость, приведенная на рис. 2, была построена по стандартным полистиролам фирмы «Waters» с ММ от 10 000 до 670 000 с соотношением $M_w/M_n \leq 1,15$. Характеристическую

вязкость образцов $[\eta]$ измеряли в этилацетате (той же партии и степени чистоты, что использовали для фракционирования на гель-хроматографе) на вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем при 20°. Диаметр капилляра 0,34 мм, время истечения растворителя 160 сек. Использовали графический экстраполяционный метод определения $[\eta]$ по нескольким концентрациям (4–6 измерений для каждого образца).

Поскольку ТПУ не являются узкодисперсными образцами, не представляется возможным находить их ММ непосредственно из универсальной калибровочной зависимости.

Таблица 1

Результаты расчета молекулярных характеристик ТПУ

Образец, №	$[\eta]$ в этилацетате	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n
1	0,36	46 237	72 198	1,56
2	1,04	170 064	339 135	1,99
3	0,88	127 990	252 870	1,98
4	0,90	233 709	329 540	1,40
5	0,77	179 377	270 229	1,50
6	0,56	90 419	146 430	1,62

ности и измеренной $[\eta]$. Для шести образцов ТПУ (три исходных образца и три фракции с более узким ММР) были проведены расчеты ММ и ММР на ЭВМ. Расчеты основаны на использовании универсальной калибровочной зависимости и $[\eta]$ полидисперсных образцов исследуемых полимеров согласно [12]. Вязкость ТПУ в этилацетате измеряли так же, как полистиролов с соблюдением всех условий постоянными. Результаты расчетов приведены в табл. 1. Образцы 4–6 – фракции образца 3 получены препартивной ГПХ специально для расчета калибровочной зависимости. Используя полученную в результате проведенных расчетов калибровочную зависимость Мура (рис. 3), определили ММ и ММР ряда промышленных и лабораторных партий ТПУ. Средневесовые \bar{M}_w и среднечисленные \bar{M}_n молекулярные массы определяли по методу «треугольника» [13].

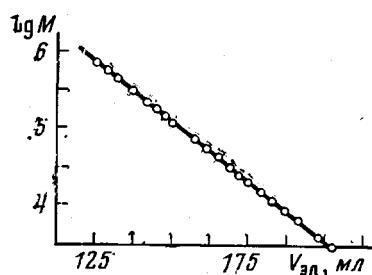


Рис. 3

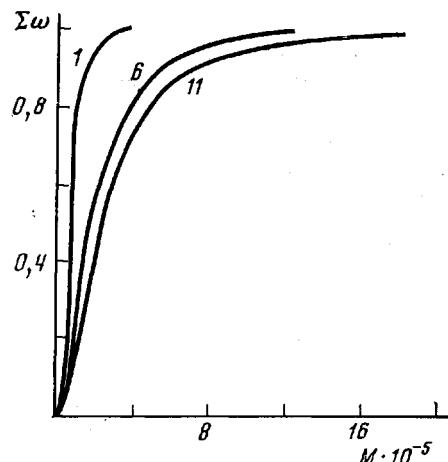


Рис. 4

Рис. 3. Калибровочная зависимость Мура для ТПУ
Рис. 4. Интегральные кривые ММР трех ТПУ. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2

Использовав образцы 1–6 (табл. 1) с рассчитанными на ЭВМ молекулярными характеристиками в качестве контрольных и рассчитав их ММ и полидисперсность по методу «треугольника», получили хорошее согласование по ММ и понижение полидисперсности на 15–20%. Видимо, понижение полидисперсности при этом способе расчета объясняется наличием на хроматограммах небольших «хвостов», которые выпадают при построении треугольников. Лучшие результаты получили при расчете полидисперсности по способу Блая [14], допускающему действие принципа постоянства ширины кривой элюирования от полидисперсности образца при постоянных условиях эксперимента. Применимость этого способа расчета полидисперсности по хроматограммам для ТПУ проверили также на образцах 1–6 (табл. 1) с известной полидисперсностью, принимая по очереди каждый образец за эталон. Ошибка не превышала 8%. В табл. 2 и на рис. 4 приведены результаты изучения молекулярных

Таблица 2

Результаты исследования молекулярных характеристик ТПУ

Образец, №	Способ получения	$[\eta]$, дЛ/г (в этил- ацетате)	Молекулярные характеристики, рассчитанные методом «треугольника»			Полидисперсность, рассчитанная методом Блая		
			\bar{M}_n	\bar{M}_w	полидисперсность	по образцу № 4 (табл. 1)	по образцу № 5 (табл. 1)	среднее значение
1*	В растворе	0,36	44 600	65 400	1,46	1,50	1,58	1,54
2	"	0,57	83 700	150 300	1,66	1,70	1,80	1,75
3	"	0,69	94 500	175 700	1,86	1,78	1,88	1,83
4	"	0,74	113 500	204 300	1,80	1,90	2,00	1,95
5	"	0,83	122 000	226 500	1,85	2,02	2,10	2,06
6*	"	0,88	130 000	230 000	1,78	1,98	2,08	2,03
7	"	0,90	157 800	256 000	1,62	1,85	1,95	1,90
8	В блоке	0,58	84 000	142 000	1,69	1,82	1,94	1,88
9	"	0,68	91 700	171 000	1,87	1,78	1,90	1,84
10	"	0,69	93 700	162 100	1,73	1,96	2,08	2,02
11*	"	1,04	162 400	304 700	1,87	2,06	2,16	2,11

* Образцы 1, 6 и 11 приведены в табл. 1 под номерами 1, 3 и 2 соответственно.

характеристик ряда ТПУ с разной вязкостью. Как видно из рис. 4 (где в качестве примера приведены интегральные кривые ММР некоторых образцов ТПУ), независимо от вязкости образца, т. е. независимо от ММ, ТПУ имеют унимодальное ММР. ММ ТПУ увеличиваются с возрастанием вязкости (табл. 1 и 2), полидисперсность их практически не изменяется (за исключением образца с $[\eta]=0,36$) и равняется приблизительно 2. Анализ зарубежных аналогов, полученных в блоке (рис. 4, кривая 11 и табл. 2, образцы 8–11), показал, что ММ их того же порядка, что и у образцов, синтезированных в растворе, ММР также близко к 2. Исследование достаточно большого количества образцов ТПУ дает основание заключить, что полидисперсность для данного типа ТПУ, синтезированных, как описано выше, в интервале ММ от 44 000 до 160 000, не зависит от способа получения (в растворе или блоке) и средней ММ образца и колеблется в интервале 1,7–2,2.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
31 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Schollenberger, in: Polyurethane Technology, ed. P. F. Bruins, N. Y., 1969, p. 167.
2. K. Onder, R. H. Peters, L. C. Sparic, Polymer, 13, 133, 1972.
3. C. S. Schollenberger, K. Dinbergs, J. Elastoplast., 5, 222, 1972.
4. Пат. ФРГ 1254356.
5. Z. Grubisic, P. Rempp, H. Benoit, Polymer Letters, 5, 753, 1967.
6. Л. З. Виленчик, Б. Г. Беленький, Высокомолек. соед., А14, 1874, 1972.
7. K. A. Boni, F. A. Sliemers, P. B. Stickney, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1567, 1968.
8. Z. Grubisic, P. Rempp, H. Benoit, Rubber Chem. and Technol., 42, 636, 1969.
9. H. Coll, D. K. Gilding, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1970.
10. Z. Grubisic, L. Beibel, G. Spach, Compt. rend., C264, 1960, 1967.
11. Б. Г. Беленький, И. А. Вахтина, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., Б16, 507, 1974.
12. Б. Г. Беленький, П. П. Неведов, Высокомолек. соед., А14, 1658, 1972.
13. F. Rodriguez, O. K. Clark, Industr. and Engng Chem., 5, 118, 1966.
14. D. D. Bly, J. Polymer Sci. C21, 13, 1968.