

УДК 541.(64+24):543.544:547.1'128

**ПРИМЕНИМОСТЬ МЕТОДА ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ
ХРОМАТОГРАФИИ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ МОЛЕКУЛЯРНО-
МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ**

***К. А. Андрианов, С.-С. А. Павлова, И. П. Твердохлебова,
Н. В. Перцова, В. А. Темниковский, Л. Н. Пронина***

При помощи комбинации методов ГПХ и вискозиметрии получена универсальная калибровочная зависимость для полистирола, полидиметилсилоксана и полиметилфенилсилоксана. С применением универсальной калибровки определено ММР полидиметилсилоксана и проведено сравнение с ММР по скоростной седиментации в ультрацентрифуге.

При определении молекулярных масс и молекулярно-массового распределения полимеров методом ГПХ весьма важным вопросом является калибровка гелевого хроматографа. Известно, что результаты анализа методом ГПХ получаются в виде непрерывной зависимости концентрации полимера от удерживаемого объема элюента. Чтобы определить при помощи гелевой хроматограммы молекулярную массу и ММР полимера, требуется установить калибровочное соотношение между молекулярной массой стандартных образцов узкого ММР ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 1,1$) и удерживаемым объемом элюента V_{el} .

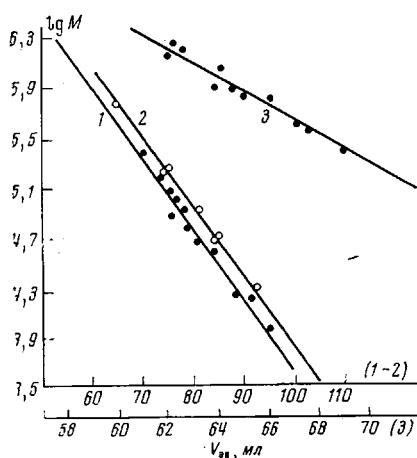


Рис. 1. Зависимость $lg M$ от удерживаемого объема для полидиметилсилоксана (1), полистирола (2) и полиметилфенилсилоксана (3)

мости V_{el} от $lg M$ для полидиметилсилоксана, полиметилфенилсилоксана и ПС (рис. 1), недостатком калибровки по ММ является ее неуниверсальность, т. е. зависимость от химического строения макромолекул. Поэтому естественный интерес вызывает возможность калибровки хроматографа по гидродинамическим параметрам макромолекулы, таким, как объем или размеры. Бенуа [2, 3], а также Давкинс [4] теоретически, а затем экспе-

Приято считать, что положение пика узкого стандарта соответствует величине молекулярной массы, равной $M_{\max} = \sqrt{\bar{M}_w \cdot \bar{M}_n}$. Хазелом [1] было установлено, что для стандартов узкого ММР в пределах погрешности опыта можно пользоваться значением \bar{M}_w .

Для калибровки гель-хроматографа были использованы стандартные образцы ПС с узким ММР, а также узкие фракции полидиметил- и полиметилфенилсилоксана. В таблице представлены результаты измерения удерживаемых объемов элюента для фракций ПС, полидиметил- и полиметилфенилсилоксана. По данным таблицы построены графики зависимости удерживаемого объема полимера V_{el} от логарифма ММ. Как видно из сопоставления графиков зависи-

риментально показали, что для ПС, ПММА и полидиметилсилоксана в хлороформе калибровочные зависимости совпадают, если их искать как функции логарифма невозмущенных размеров $\lg (\bar{h}_0^2)^{1/2}$ от удерживаемых объемов $V_{\text{эл}}$. Эксперименты, поставленные рядом авторов [3, 5], показывают, что для макромолекул, характеризующихся не очень малым коэффициентом диффузии D , справедлива универсальная, общая для всех полимеров зависимость между удерживаемыми объемами $V_{\text{эл}}$ и гидродинамическим объемом макромолекул V_m , пропорциональным произведению характеристической вязкости и молекулярной массы: $V_m \sim [\eta]M$.

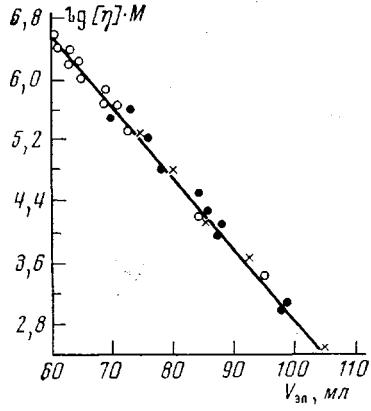


Рис. 2

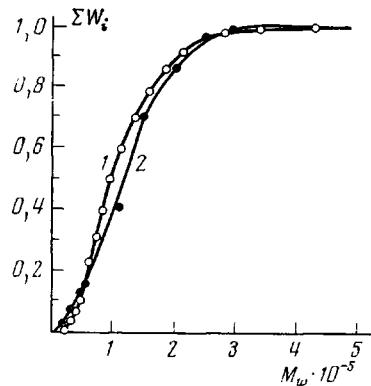


Рис. 3

Рис. 2. График универсальной калибровочной зависимости

Рис. 3. Кривые молекулярно-массового распределения для полидиметилсилоксана, полученные методом ГПХ (1) и ультрацентрифугирования (2)

мическим объемом макромолекул V_m , пропорциональным произведению характеристической вязкости и молекулярной массы: $V_m \sim [\eta]M$.

$$V_{\text{эл}} = a - b \ln \{[\eta]M\} = a - b' \ln V_m$$

На рис. 2 представлена зависимость $\lg [\eta]M$ от удерживаемого объема $V_{\text{эл}}$, построенная по данным таблицы. Как видно из графика, экспериментальные точки для исследованных полимеров удовлетворительно ложатся на прямую.

Молекулярные массы, характеристическая вязкость и удерживаемые объемы фракций линейного полидиметилсилоксана, полиметилфенилсилоксана и полистирола

$\bar{M}_\eta \cdot 10^{-3}$	$[\eta], \text{дл/с}$ (толуол, 25°)	$\lg [\eta] \cdot M$	$V_{\text{эл}}$	$\bar{M}_\eta \cdot 10^{-3}$	$[\eta], \text{дл/с}$ (толуол, 25°)	$\lg [\eta] \cdot M$	$V_{\text{эл}}$
Полидиметилсилоксан							
13,5	0,07	2,9666	99,7	267	1,14	5,4849	71,2
14	0,07	2,9924	100,0	345	1,40	5,6852	67,8
17	0,08	3,1498	100,0	434	1,67	5,8607	67,5
18	0,09	3,2073	93,3	477	1,80	5,9341	70,2
22	0,11	3,5373	106,3	578	2,09	6,0820	65,7
50	0,23	4,0573	85,9	587	2,11	6,0941	67,0
60	0,28	4,2273	83,4	718	2,48	6,2499	64,8
76	0,34	4,4119	83,7	934	3,04	6,4532	65,5
84,5	0,36	4,4708	83,2	1025	3,27	6,5253	60,0
85	0,38	4,5103	82,7				
88	0,39	4,5339	82,2				
112	0,42	4,6702	80,8				
157	0,55	4,9358	71,0	5,0	0,06	2,4624	103,4
175	0,69	5,0616	77,3	10,3	0,09	2,9905	96,9
242	0,77	5,2714	69,1	20,4	0,16	3,5110	92,8
				54,0	0,30	4,1917	85,0
				97,2	0,48	4,6717	80,6
				173,0	0,72	5,0973	75,2

Полученная калибровочная зависимость была использована нами для расчета ММР нефракционированного полидиметилсилоксана. Интегральная кривая распределения полидиметилсилоксана представлена на рис. 3 (кривая 1). Коэффициент полидисперсности, рассчитанный из кривой, составил 1,44. Для сравнения результатов, полученных методом ГПХ, было проведено определение ММР того же полидиметилсилоксана в ультрацентрифуге. На рис. 3 (кривая 2) представлена интегральная кривая распределения по молекулярным массам для исследованного нами полидиметилсилоксана. Коэффициент полидисперсности, рассчитанный из кривой, составил также 1,44.

Линейный полидиметилсилоксан, взятый для исследования, был получен полимеризацией октаметилциклотрасилоксана при 80°; в качестве катализатора был взят триметилсианолят тетраметиламмония. Активные концевые группы блокированы триметилхлорсиланом в присутствии акцептора (пиридина) с последующим его удалением отмыкой водой. Полиметилфенилсилоксан получен полимеризацией чистого триметилтрифенилциклотрисилоксана с катализатором α , ω -тетраметиламмонийоксиметилфенилполисилоксаном. Синтез осуществляли в две стадии [6]: сначала в гексане при 47° в течение 3 мин., а после удаления гексана вакуумированием при комнатной температуре.

Полидиметил- и полиметилфенилсилоксаны были расфракционированы на 11 и 9 фракций соответственно методом дробной экстракции метанолом из раствора полимера в смеси циклогексан – CCl_4 в соотношении 3 : 1. Для фракций были измерены средневесовые молекулярные массы M_w методом светорассеяния. Вязкость определяли в толуоле при 25° в вискозиметре Убеллоде. По данным характеристической вязкости были рассчитаны молекулярные массы M_n фракций по уравнению Марка – Хаувинка [7]: $[\eta] = 0,67 \cdot 10^{-4} M^{0,78}$.

Исследования по ГПХ проводили на гель-хроматографе ХЖ-1302. В качестве рабочей системы была использована система двух колонок ($l=90$ см, $d=8$ мм), заполненные натриевоборосиликатным макропористым стеклом с размером пор 250 и 1600 Å с интервалом деления молекулярных масс $5 \cdot 10^3$ – $2 \cdot 10^6$. Размер гранул – 40–80 мкм. В качестве элюента использовали толуол. Скорость подачи элюента 45 мл/час. На основе полученных хроматограмм были рассчитаны элюирующие объемы всех фракций исследуемых полимеров. Элюирующий объем рассчитывали как произведение расстояния от момента впуска пробы до максимума пика на хроматограмме.

Результаты фракционирования, измерения вязкости, молекулярных масс и удерживаемых объемов фракций представлены в таблице.

Градиентные седиментационные кривые были сняты на ультрацентрифуге МОМ-120 при скорости вращения ротора 50 000 об/мин в бензole при концентрациях 0,5; 0,75 и 1 г/дл. Распределение по константам седиментации было переведено в распределение по молекулярным массам, используя формулу Флори – Манделькерна [8]:

$$M_{sn}^{2/3} = \frac{[\eta]^{1/3} \eta_0 N_A S_0}{\Phi^{1/6} P^{-1} (1 - \bar{v} \rho_0)}$$

Величина $(1 - \bar{v} \rho_0)$ для полидиметилсилоксана равна 0,1718 (в бензole при 20°); значения $[\eta]$ для этого полимера находили из кривой распределения по вязкости.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. J. E. Hazzel, L. A. Prince, H. E. Stapelfeldt, J. Polymer Sci., C21, 43, 1968.
2. Z. Grubisic, P. Rempp, H. Benoit, J. Polymer Sci., B5, 753, 1967.
3. H. Benoit, Z. Grubisic, P. Rempp, D. Decker, J. G. Zilliox, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 63, 1507, 1966.
4. J. V. Dawkins, R. Danyel, J. W. Maddock, Polymer, 10, 154, 1969.
5. J. V. Dawkins, J. Macromol. Sci., B2, 623, 1968.
6. К. А. Андрианов, В. А. Темниковский, Л. М. Хананашвили, Н. А. Ляпина, Докл. АН СССР, 189, 311, 1969.
7. К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Н. В. Перцова, В. А. Темниковский, Высокомолек. соед., A14, 1817, 1972.
8. L. M. Mandelkern, P. J. Flory, J. Chem. Phys., 20, 212, 1952.