

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:543.544:539.55

**КАЛИБРОВКА ХРОМАТОГРАФА ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЕ  
НЕОХАРАКТЕРИЗОВАННОГО ПОЛИМЕРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
УНИВЕРСАЛЬНОЙ КАЛИБРОВОЧНОЙ ЗАВИСИМОСТИ  
И ВИСКОЗИМЕРИИ**

**Б. Г. Беленький, В. И. Колегов, П. П. Неведов,  
М. Л. Александров, В. Б. Мелас**

Предложена и разработана процедура калибровки удерживаемых объемов по молекулярным массам и нахождения соотношения Марка — Куна для новых, малоисследованных полимеров. В этом методе используется универсальная калибровочная зависимость и набор образцов исследуемого полимера, для которого определяются гель-хроматограммы и измеряются значения характеристической вязкости. Предлагаемая процедура калибровки апробирована на ПС и применена к полиамиокислотам.

Определение ММР полимеров методом ГПХ связано с необходимостью установления молекулярно-массовой зависимости удерживаемых объемов  $V_R$  для исследуемого полимера. При отсутствии охарактеризованных по ММ узкодисперсных стандартов исследуемого полимера, молекулярно-массовую калибровочную зависимость  $V_R$  — зависимость Мура — можно получить [1] из универсальной калибровочной зависимости Бенуа [2], используя соотношения Марка — Куна. В тех случаях, когда неизвестно и соотношение Марка — Куна, можно воспользоваться универсальной калибровочной зависимостью и набором  $m$  ( $m \geq 2$ ) образцов исследуемого полимера с известными хроматограммами  $F_k(V)$  ( $k=1, 2, \dots, m$ ) и экспериментально измеренными значениями характеристической вязкости  $[\eta]_{\text{эксп.}}$ . Разработка этой процедуры и посвящено настоящее исследование.

**Определение калибровочной зависимости с помощью ГПХ и вискоизметрии.** Рассмотрим получение калибровочной зависимости Мура на примере линейных зависимостей  $\ln M$  от  $V_R$ , хотя этот метод справедлив и для нелинейных. Предполагая универсальную калибровочную зависимость известной

$$\ln\{[\eta]M\} = C_0 - C_1 V, \quad (1)$$

будем искать калибровочную зависимость Мура исследуемого полимера в виде

$$\ln M = D_0 - D_1 V, \quad (2)$$

где  $C_0, C_1$  — известные, а  $D_0, D_1$  — искомые константы. Объединяя зависимости (1) и (2), получим связь между характеристическими вязкостями полимергомологов и удерживаемыми объемами

$$[\eta] = \exp\{(C_0 - D_0) - (C_1 - D_1)V\} \quad (3)$$

Поскольку характеристическая вязкость полидисперсного полимера является его средневесовой характеристикой, то она выражается через хроматограммы  $F_k(V)$  и соотношение (3) следующим образом:

$$[\eta]_k = \int_{V_a}^{V_b} [\eta] F_k(V) dV / \int_{V_a}^{V_b} F_k(V) dV = \\ = \int_{V_a}^{V_b} \exp\{(C_0 - D_0) - (C_1 - D_1)V\} F_k(V) dV / \int_{V_a}^{V_b} F_k(V) dV, \quad (4)$$

где  $V_a, V_b$  — границы хроматограмм.

Искомую калибровку (2) можно найти, подбирая константы  $D_0$  и  $D_1$  таким образом, чтобы характеристические вязкости  $[\eta]_k$  полимерных образцов, вычисленные с помощью соотношения (4), наилучшим образом совпадали с экспериментальными значениями характеристических вязкостей  $[\eta]_{\text{эксп.} k}$ . Этот подбор констант  $D_0$  и  $D_1$  для  $m$  образцов целесообразно осуществить методом взвешенных наименьших квадратов [3], т. е. путем минимизации по параметрам  $D_0$  и  $D_1$  функционала наименьших квадратов

$$\sum_{k=1}^m \left\{ \frac{[\eta]_k - [\eta]_{\text{эксп.} k}}{[\eta]_k} \right\}^2 \quad (5)$$

Выбор этого метода связан с тем обстоятельством, что погрешность при вискозиметрических измерениях пропорциональна величине характеристической вязкости.

**Средние молекулярные массы,  $[\eta]$  и  $V_R$**   
(на системе колонок в толуоле для полимерных стандартов  
«High Pressure»)

$k$	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$	$[\eta]$	$V_R$
1	—	270 000	2,10	0,944	38,5
2	170 000	180 000	1,07	0,705	40,5
3	164 000	173 000	1,05	0,678	41,5
4	96 200	98 200	1,02	0,452	44,0
5	19 650	19 800	1,01	0,143	52,0
6	9700	10 300	1,06	0,088	54,5

Такая процедура позволяет кроме калибровочной зависимости Мура (2) получить также соотношение Марка — Куна для исследуемого полимера

$$[\eta] = K \cdot M^n \quad (6)$$

Действительно, подставляя выражение (6) в (1) и сравнивая затем (1) и (2), имеем

$$a = \frac{C_1}{D_1} - 1, \quad K = \exp \left\{ C_0 - \frac{C_1}{D_1} D_0 \right\} \quad (7)$$

Подобную методику определения коэффициентов Мура и констант Марка — Куна с использованием двух образцов с известными значениями  $[\eta]$  или какими-либо средними молекулярными массами уже применяли в работах [4, 5]. Поскольку в этих работах обрабатывается минимальное количество экспериментальных данных по исследуемому полимеру, полученные результаты не могут быть точными. В работе [6] методом наименьших квадратов найдены константы Марка — Куна при обработке ГПХ — данных наборов образцов с известными величинами среднечисленных  $M_n$  и средневесовых  $M_w$  молекулярных масс и характеристической вязкости:  $M_n$ ,  $M_w$  или  $M_v$ ,  $[\eta]$ .

Нахождение калибровочных зависимостей Мура для ПС и полиамидокислот с помощью ГПХ и вискозиметрии. Предлагаемая процедура была апробирована на примере ПС. Для проверки использовали шесть образцов ПС, характеристики которых указаны в таблице. В качестве  $[\eta]_{\text{эксп.}}$  мы воспользовались величинами  $[\eta]$  из таблицы, полученными с помощью усредненного по различным литературным данным [7] соотношения Марка — Куна в толуоле

$$[\eta] = 1,16 \cdot 10^{-4} M_w^{0.72} \text{ дл/г} \quad (8)$$

Хроматограммы шести образцов ПС получены на хроматографе ХЖ-1302 с системой из четырех стандартных колонок, заполненных макропористым стеклом [8] со средними диаметрами пор 1300, 500, 250 и 250 Å. Калибровочная зависимость Мура

$$\ln M = 20,34 - 0,205 V, \quad (9)$$

найденная с помощью узкодисперсных образцов ПС, была преобразована с помощью зависимости (8) в универсальную зависимость Бенуа

$$\ln \{[\eta]M\} = 25,9 - 0,344 V \quad (10)$$

В результате расчетов по методу, изложенному в первой части, была получена калибровочная зависимость для ПС

$$\ln M = 20,2 - 0,196 V \quad (11)$$

и соотношение Марка — Куна  $[\eta] = 0,832 \cdot 10^{-4} M^{0.75} \quad (12)$

достаточно хорошо совпадающие с выражениями (9) и (8). При этом  $[\eta]$ , полученные из хроматограмм, с точностью 6% ( $\sigma=0,06$ ) совпадают с  $[\eta]$  для шести образцов ПС из таблицы. Среднеквадратичная погрешность опыта

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{m-2} \sum_{k=1}^m \{([\eta]_k - [\eta]_{\text{эксп. } k}) / [\eta]_k\}^2} \quad (13)$$

С помощью описываемой процедуры была получена калибровочная зависимость Мура для анализа полиамидокислот (ПАК), синтезированных из пиromеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира (ПАК ПМ), для которых константы Марка — Куна неизвестны. При гель-проникающей хроматографии ПАК ПМ возникают дополнительные трудности, связанные с полиэлектролитным поведением полиамидокислот [9]. ГПХ ПАК ПМ проводились в ДМФ на установке с двумя хроматографическими колонками, заполненными макропористым стеклом с размером пор 1600 и 250 Å. Для подавления полиэлектролитного набухания ПАК в элюент добавляли низкомолекулярный электролит. В связи с нестабильностью ПАК ПМ, связанный с протеканием побочных реакций [10], ГПХ-анализ проводился одновременно с вискозиметрическими измерениями. Однако и в этих условиях возможны погрешности в результате как ГПХ-анализа, так и вискозиметрии. Универсальная калибровочная зависимость была получена с помощью узкодисперсных ПС-стандартов. По данным ГПХ-анализа и вискозиметрии 35 различных образцов ПАК ПМ с  $[\eta]$  в диапазоне 0,8—3,3 дL/g были получены калибровочная зависимость Мура

$$\ln M = 22,67 - 0,268 V \quad (14)$$

и соотношение Марка — Куна  $[\eta] = 5,13 \cdot 10^{-4} M^{0.75} \quad (15)$

для ДМФ — раствора ПАК ПМ. При этом экспериментальные характеристические вязкости 35 образцов ПАК ПМ совпадают в пределах 20% ( $\sigma=0,2$ ) с  $[\eta]$ , полученными из хроматограмм с помощью калибровок (14) и (15).

Использование найденной калибровочной зависимости Мура для ПАК ПМ позволило получить ММР ряда образцов этого полимера, синтезированных при различных технологических условиях.

Авторы благодарят В. В. Кудрявцева, В. П. Склизову за синтез образцов ПАК ПМ и В. Е. Смирнову за вискозиметрические измерения.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
21 VII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Coll, L. P. Prusinowski, J. Polymer Sci., B5, 1158, 1967.
2. H. Benoit, Z. Grubisic, P. Rempp, J. Polymer Sci., B5, 753, 1967.
3. Ю. В. Линник, Метод наименьших квадратов и основы математико-статистической теории обработки наблюдений, Физматгиз, 1962.
4. A. R. Wiess, E. Cohn-Ginsberg, J. Polymer Sci., B7, 379, 1969.
5. Б. Г. Беленький, П. П. Недюдов, Высокомолек. соед., B14, 1689, 1972.
6. T. Proverb, J. C. Woodbrey, J. H. Clark, Separ. Sci., 6, 101, 1971.
7. Ю. С. Липатов, А. Е. Нестров, Т. М. Грищенко, Р. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971.
8. S. P. Zhdanov, B. G. Belen'kiy, P. P. Nefedov, E. V. Koromaldi, M. A. Kuznetsova, J. Chromatogr., 77, 149, 1973.
9. M. L. Wallach, J. Polymer Sci., 5, A-2, 653, 1967.
10. L. W. Frost, I. Kesse, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1039, 1964.