

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

1978

№ 10

УДК 541(64+24):543.544

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ
ХРОМАТОГРАФИИ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЕ
БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

*Нестеров В. В., Красиков В. Д., Чубарова Е. В.,
Туркова Л. Д., Ганкина Э. С., Беленъкий Б. Г.*

Разработан метод определения ММР блок-сополимеров на основе данных ГПХ. Метод включает непрерывное определение состава при фракционировании блок-сополимера и кроме обычной процедуры преобразования гель-хроматограммы в ММР дополнительное исправление гель-хроматограммы с учетом кривой состава, различной чувствительности детектора к компонентам блок-сополимера и, наконец, с учетом закона аддитивности степеней характеристических вязкостей для компонентов блок-сополимера. Метод апробирован на блок-сополимерах ПС – ПММА – ПС, ПС – ПАН, ПС – ПБ, ПИ – П- α -МС – ПИ в толуоле, ДМФ и ТГФ. Показано хорошее соответствие средних характеристик блок-сополимеров, рассчитанных по данным ГПХ и определенных из независимых измерений.

ММР и распределение состава сополимеров по молекулярной массе (PCM) являются важными факторами, характеризующими физические свойства сополимеров. В связи с возрастающим практическим интересом к использованию сополимеров возникает необходимость быстрого и точно-го определения их ММР и функции PCM как главных параметров, позволяющих установить связь конечных свойств полимерного материала и режимов его переработки с кинетикой и механизмом сополимеризации. Метод ГПХ, успешно применяемый вот уже более 10 лет для определения ММР гомополимеров [1–3], позволяет решить задачу определения ММР и PCM сополимеров как самостоятельно (двуходетекторная ГПХ для блок-сополимеров), так и с привлечением других методов (для статистических сополимеров) не только быстро и надежно, но и с использованием минимального количества вещества.

В ряде работ [4–9] методами жидкостной хроматографии изучали возможность определения ММР и PCM сополимеров различного типа. В частности, в работе [6] было предложено рассчитывать молекулярную массу, блок-сополимера M_b стирола и бутадиена путем линейной интерполяции молекулярной массы компонентов в логарифмической шкале, т. е. для данного удерживаемого объема и весовых долей стирола w_s и бутадиена w_b считать: $\lg M_b = w_s \lg M_s + w_b \lg M_b$. Однако, как будет показано ниже (формула (5)), эта зависимость имеет более сложный характер.

Теория аддитивной сополимеризации, развитая в работах [10–12] и усовершенствованная в [13, 14], позволяет из кинетических констант полимеризации оценить средние молекулярные массы неоднородного по составу блок-сополимера, когда при синтезе активность концевых групп сополимеризующихся компонентов не зависит от их молекулярной массы. Подобная модель синтеза соответствует, например, анионной сополимеризации по механизму живых цепей [15]. Знание ММР блок-сополимера позволяет проверить предполагаемый механизм сополимеризации.

В настоящей работе предлагается метод определения ММР и РСМ блок-сополимеров по данным ГПХ. Метод не связан с каким-либо конкретным механизмом синтеза блок-сополимера. Проведена проверка предложенного метода на нескольких типах блок-сополимеров, в том числе и имеющих существенное различие в термодинамическом средстве компонентов к растворителю (например, ПС — ПАН в ДМФ). ГПХ является методом разделения макромолекул по размерам, и получаемая на основе ее данных функция РСМ не выявляет в полной мере неоднородность состава [16]. Тем не менее, рассчитываемое на основе ГПХ истинное ММР блок-сополимеров с учетом РСМ является ценным как с точки зрения детальной информации о кинетике сополимеризации, так и свойств полимерных материалов.

Были исследованы следующие типы блок-сополимеров. Блок-сополимеры стирол — метилметакрилата, полученные радикальной полимеризацией в толуоле на катализитической системе полистирилалюминий — перекись бензоила — пиридин, структуры типа АВА (ПС — ПММА — ПС). Здесь и далее А — блок полимера предшественника, В — прививаемый блок [17]. Блок-сополимеры стирол — бутадиен синтезированы в циклогексане (60°) на бутиллитии в качестве катализатора; их структура типа АВ (ПС — полибутадиен (ПБ)). Блок-сополимеры α -метилстирол(α -МС) — изопрен, полученные синтезом в ТГФ поли- α -метилстирола (П- α -МС) на катализаторе динатрийтетрамер — α -МС с последующей прививкой полизопрена (ПИ). Структура этих сополимеров типа ВАВ (ПИ — П- α -МС — ПИ). Наконец, блок-сополимеры стирол — акрилонитрил, синтезированные по анионному механизму на η -бутиллитии в толуоле со структурой АВ (ПС — ПАН). В табл. 1 представлены исходные данные исследуемых блок-сополимеров и их компонентов. Среднечисленные молекулярные массы M , определяли в толуоле на автоматическом мембранным осмометре фирмы «Hewlett Packard». Исследуемые блок-сополимеры были тщательно очищены от примесей гомополимеров и катализатора.

С помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) было показано, что содержание примесей гомополимеров и катализатора в исследованных блок-сополимерах не превышает 3%.

Методика ТСХ описана в работах [18, 19], а основные рабочие параметры представлены в табл. 2.

ГПХ осуществляли на отечественном жидкостном хроматографе ХЖ-1302 с использованием колонок, заполненных стирагелем фирмы «Waters» 10^6 , 10^5 , 10^4 , 10^3 Å и колонок длиной 30 см и внутренним диаметром 0,8 см, заполненных макропористыми стеклами с диаметром частиц 40–50 мкм и средним размером пор 1600, 1100, 250 и 250 Å, представленных нам С. П. Ждановым (ИХС АН СССР). В качестве элюента использовали толуол, ДМФ и ТГФ.

Функцию РСМ (сначала по удерживаемому объему V , а затем и по молекулярной массе) определяли методом пиролитической газовой хроматографии (ПГХ) отобранных фракций блок-сополимера. Поскольку для получения одной пирограммы требуется 2–5 мкг образца, оказалось возможным исследовать до 30 фракций каждого сополимера. Рабочие характеристики ПГХ представлены в табл. 3.

Следует отметить, что для блок-сополимеров ПС — ПММА методика ПГХ была специально модернизирована с тем, чтобы пик стирола выходил на пирограмме первым. Последнее обеспечило обнаружение малых количеств стирола в высокомолекулярной части образца.

В работе [21] было показано, что в θ -растворителе средний статистический размер макромолекулы блок-сополимера должен складываться из размеров макромолекул соответствующих компонентов. В дальнейшем это было подтверждено экспериментально [22, 23] и для неидеальных растворителей, в которых компоненты блок-сополимера не слишком различаются по термодинамическим параметрам взаимодействия с растворителем.

Согласно закона аддитивности [21], для среднеквадратичных радиусов инерции блок-сополимера $\langle R^2 \rangle_B$ и компонентов 1 и 2 $\langle R^2 \rangle_1$, $\langle R^2 \rangle_2$ имеем

$$\langle R^2 \rangle_B = \langle R^2 \rangle_1 + \langle R^2 \rangle_2 \quad (1)$$

Используя выражение Эйнштейна — Куна — Флори для $\langle R^2 \rangle$ и предполагая равенство констант Флори для компонентов и блок-сополимера, для макромолекул одной и той же молекулярной массы можно написать

$$[\eta]_B^{2/3} = (p[\eta]_1)^{2/3} + \{(1-p)[\eta]_2\}^{2/3}, \quad (2)$$

Таблица 1
Характеристика исследуемых сополимеров

Образец, №	Блок-сополимер	Растворитель при 25° С	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$K \cdot 10^5, \text{ д.л./г}$		α		$dn/dc, \text{ д.л./г}$	
				A	B	A	B	A	B
1	ПС – ПММА – ПС	Толуол	129	17,0	7,1	0,69	0,73	0,109	0
		ДМФ	—	33,2	9,1	0,60	0,70	0,173	0,064
2	»	Толуол	220	17,0	7,1	0,69	0,73	0,109	0
		ДМФ	—	33,2	9,1	0,60	0,70	0,173	0,064
3	ПС – ПБ	Толуол	475	17,0	21,7	0,69	0,75	0,109	0,026
		ТГФ	—	12,5	16,0	0,71	0,78	0,186	0,117
4	»	Толуол	100	17,0	21,7	0,69	0,75	0,109	0,026
		ТГФ	—	12,5	16,0	0,71	0,78	0,186	0,117
5	ПИ – П- α -МС – ПИ	Толуол	189	11,1	11,6	0,74	0,71	0,130	0,028
		ДМФ	—	33,2	57,4	0,60	0,73	0,173	0,083
6	ПС – ПАН	ДМФ	—	33,2	57,4	0,60	0,73	0,173	0,083
		»	—	33,2	57,4	0,60	0,73	0,173	0,083

Таблица 2

Условия ТСХ блок-сополимеров

Блок-сополимер	Компонент	Хроматографическая система для отделения гомополимера	Способ детектирования
ПС – ПММА – ПС	A	Бензол	1,3%-ный KMnO_4 в конц. H_2SO_4 с последующим нагреванием 15 мин. при 160°
	B	Хлороформ + метанол (6+13)	
ПС – ПБ	A	Бензол	—
	B	—	
ПС – ПАН	A	Бензол	10%-ный раствор KOH с последующим нагреванием при 150° 15 мин.
	B	Хлороформ + ДМФ (18+2)	
ПИ – П- α -МС – ПИ	A	Хлороформ + тексан (7+10)	—
	B	То же	

Таблица 3

Условия ПГХ блок-сополимеров при определении их состава

Блок-сополимер	Прибор	Пиролитическая ячейка	Хроматографическая колонка	T, °C		Скорость газа-носителя, см ³ /мин
				колонки	пиролиза	
ПБ – ПС	Пай-104	По точке Кюри	2% трицианэтокси-пропана (ТЦЭП) на хромосорбре Р	70	610	Аргон, 30
ПС – ПАН	Цвет-4	Описана в работе [20]	10% SE-30+1,5% бензеновой кислоты на хромосорбре Р (DCMS)	110	500	Гелий, 30
ПС – ПММА – ПС	»	То же	10% ТЦЭП на хромосорбре Р	110	500	Гелий, 25
ПИ – П- α -МС – ПИ	»	»	То же	80	500	Гелий, 15

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость соответствующих макромолекул, p — весовая доля компонента 1 в сополимере. Последнюю формулу можно применить к распределению макромолекул исследуемого блок-сополимера по размерам, получаемого с помощью ГПХ. Используя далее широко известный и многократно апробированный принцип универсальной калибровки Бенуа [24, 25], можно рассчитать ММР блок-сополимера. При этом, конечно, необходимо иметь распределение состава сополимера по выход-

Таблица 4

Средние характеристики блок-сополимеров из данных ГПХ

Образец, №	Растворитель	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	U^*	Образец, №	Растворитель	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	U^*
1	Толуол	400	130	3,08	4	Толуол	110	102	1,08
	ДМФ	410	132	3,11		ТГФ	109	100	1,09
2	Толуол	460	223	2,06	5	Толуол	255	185	1,38
	ДМФ	465	230	2,02		ДМФ	352	76	5,10
3	Толуол	620	473	1,31	7	»	168	51	3,30
	ТГФ	631	482						

* U — параметр полидисперсности.

ной кривой ГПХ-хроматограмме. Процедура расчета ММР блок-сополимера из данных ГПХ состоит из двух стадий. Вначале хроматограмма исправляется с учетом различной чувствительности детектора к компонентам блок-сополимера, т. е.

$$\omega(V) = h(V)/[\alpha_1 p + \alpha_2 (1-p)], \quad (3)$$

где $h(V)$ — ордината нормированной хроматограммы, т. е. $\int h(V) dV = 1$, $\omega(V)$ — исправленная нормированная ордината, α_1 и α_2 — коэффициенты чувствительности детектора к компонентам 1 и 2 соответственно (в размежностях, например, мольных экстинкций или инкрементов показателя преломления). Вторая стадия заключается в нахождении калибровочной зависимости $\lg M_B = f(V)$ для блок-сополимера по известным константам Марка — Куна — Хаувинка его компонентов, распределения состава блок-сополимера по удерживаемым объемам и калибровочной зависимости для данной хроматографической системы по стандартным образцам.

Действительно, из принципа универсальной калибровки следует, что для данного удерживаемого объема V_i справедливо равенство

$$M_B[\eta]_B = M_{ct}[\eta]_{ct}, \quad (4)$$

Правая часть этого равенства относится к полимеру-стандарту и является известной из предварительных калибровочных опытов $M_{ct}[\eta]_{ct} = I$. Объединяя уравнения (2) и (4), получим

$$M_B \left\{ K_1^{2/3} p^{(2/3)(a_1+1)} M_B^{2a_1/3} + K_2^{2/3} (1-p)^{(2/3)(a_2+1)} M_B^{2a_2/3} \right\}^{1/2} = I, \quad (5)$$

где a_1 , a_2 , K_1 , K_2 — константы Марка — Куна — Хаувинка для компонентов блок-сополимера. Решение уравнения (5) методом итеративного поиска на ЭВМ для всей совокупности V_i и даст искомую зависимость $\lg M_B = f(V)$.

На практике можно пользоваться методом последовательных приближений. Преобразуя выражение (5) к виду

$$I = M_B^{1+(a_1+a_2)/2} (K_1/K_2)^{1/2} \left\{ (K_1/K_2)^{1/2} p^{(2/3)(a_1+1)} M_B^{(a_1-a_2)/3} + (K_2/K_1)^{1/2} (1-p)^{(2/3)(a_2+1)} M_B^{(a_2-a_1)/3} \right\}^{1/2} \quad (6)$$

и приравнивая выражение в фигурных скобках к единице, найдем нулевое приближение для $M_B - M_{B0}$. Затем по известным a_1 , a_2 , K_1 , K_2 , p и рассчитанному M_{B0} найдем первое значение выражения в фигурных скобках. Повторяя эту операцию еще раз, найдем M_{B1} и M_{B2} . Значение M_{B2} в пределах точности эксперимента совпадает со значением M_B , вычисленным по формуле (5).

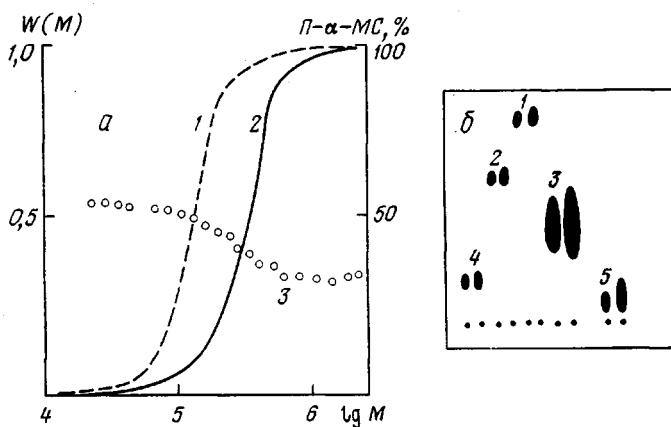


Рис. 1. Анализ блок-сополимера ПИ – $P\text{-}\alpha\text{-MC}$ – ПИ (образец 5):

a — интегральные ММР гомополимера $P\text{-}\alpha\text{-MC}$ (1), блок-сополимера (2); функция РСМ (3); *б* — контактная фотография тонкослойной хроматограммы (хроматографическая система из табл. 2): 1 — ПИ, 2 — неозон Δ , 3 — блок-сополимер, 4 — дифенилпарафенилендиамин, 5 — $P\text{-}\alpha\text{-MC}$

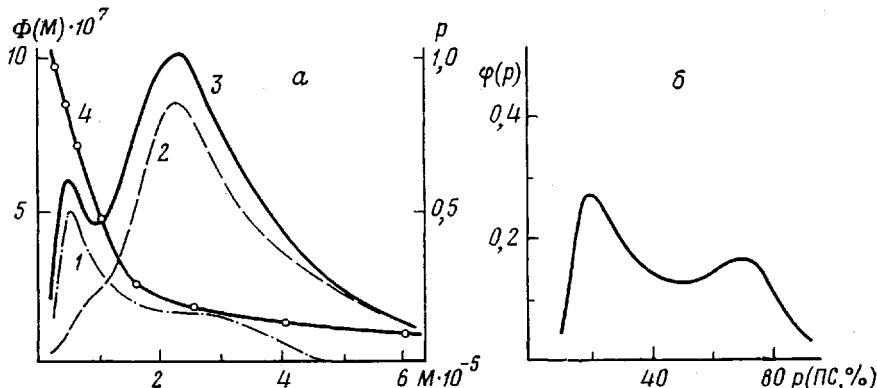


Рис. 2. *a* — Дифференциальные ММР ПС (1), ПММА (2), блок-сополимера (3) и кривая РСМ (4); *б* — кривая композиционной неоднородности блок-сополимера ПС – ПММА – ПС (образец 1)

На рис. 1, *a* в качестве примера приведены ММР и РСМ для блок-сополимера ПИ – $P\text{-}\alpha\text{-MC}$ – ПИ. Пунктиром дано ММР гомополимера $P\text{-}\alpha\text{-MC}$, из которого был получен блок-сополимер. Из представленных данных легко построить кривые распределения по каждому из блоков, а в случае предполагаемой нами гомогенности ГПХ фракций по составу — кривые композиционной неоднородности. На рис. 2 приведены указанные выше зависимости для блок-сополимера ПС – ПММА – ПС (образец 1), для которого с помощью ТСХ была подтверждена гомогенность отобранных фракций при ГПХ.

В табл. 4 представлены рассчитанные по данным ГПХ средние молекулярно-массовые характеристики некоторых исследованных блок-сополимеров. Видно хорошее соответствие рассчитанных \bar{M}_n с данными независимых измерений (табл. 1). Последнее обстоятельство усиливается еще тем фактом, что сравниваемые величины совпадают для всех исследованных систем полимер — адсорбент — растворитель.

Различие в средних молекулярных массах в полидисперсностях исследованных пар сополимеров можно объяснить условиями сополимеризации. Так, для сополимеров ПС – ПБ вследствие того, что при синтезе образца 4 был израсходован весь инициатор (вторичный бутиллитий) ожидали (и получили в отличие от образца 3) меньшие значения средних молекулярных

масс и более узкое ММР. В сравниваемых образцах ПС — ПАН (образцы 6, 7) и ПС — ПММА — ПС (образцы 1, 2) различие в средних молекулярных массах и полидисперсностях связано с разными средними молекулярными массами и полидисперсностями гомополимеров-предшественников. Более детально связь механизма сополимеризации и ММР будет изложена нами в последующих публикациях.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
22 XII 1977

Литература

1. Б. Г. Беленький, Л. З. Виленчик, Д. А. Новиков, Сб. Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968, стр. 81.
2. L. H. Tung, J. Macromolec. Sci., C6, 51, 1971.
3. D. D. Bly, K. A. Bony, M. Cantov, I. Cazes, D. Marmon, I. N. Little, J. Polymer Sci., B9, 401, 1971.
4. B. G. Belen'kii, E. S. Gankina, J. Chromatogr., 108, 61, 1975.
5. J. H. White, D. S. Salladay, D. O. Quinsberry, D. L. Maclean, J. Appl. Polymer Sci., 16, 2811, 1972.
6. J. R. Runyon, D. E. Barnes, J.-F. Rudd, L. A. Tung, J. Appl. Polymer Sci., 13, 2359, 1969.
7. T. Kotaka, N. Donkai, T.-I. Min, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 52, 332, 1974.
8. H. Inagaki, T. Kotaka, T.-I. Min, Pure Appl. Chem., 46, 61, 1976.
9. Z. Grubisic-Gallot, M. Picot, Ph. Gramain, H. Benoit, J. Appl. Polymer Sci., 16, 2931, 1972.
10. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
11. R. Simha, H. Branson, J. Amer. Chem. Soc., 12, 253, 1944.
12. I. Skeist, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1781, 1946.
13. S. Teramachi, Y. Kato, Macromolecules, 4, 54, 1971.
14. H. Inagaki, H. Matsuda, F. Kamijama, Macromolecules, 1, 520, 1968.
15. R. J. Ceresa, Block and Graft Copolymers, Butterworth, London, 1962.
16. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Успехи химии, 37, 2247, 1968.
17. Е. Б. Миловская, Л. В. Замойская, Высокомолек. соед., Б18, 300, 1976.
18. Л. В. Замойская, Э. С. Ганкина, Е. Б. Миловская, Высокомолек. соед., А18, 1635, 1976.
19. И. Г. Красносельская, Э. С. Ганкина, Б. Г. Беленький, Б. Л. Ерусалимский, Высокомолек. соед., А19, 999, 1977.
20. Б. Г. Беленький, Л. Д. Туркова, Сб. Синтез, структура и свойства полимеров, «Наука», 1970, стр. 80.
21. D. Froelich, H. Benoit, Makromolek. Chem., 92, 224, 1966.
22. J. Prud'homme, J. E. L. Roovers, S. Bywater, Europ. Polymer J., 8, 901, 1972.
23. J. P. Plante, N. Ho-Due, J. Prud'homme, Europ. Polymer J., 9, 77, 1973.
24. H. Benoit, Z. Grubisic, P. Rempp, D. Decker, I. Zilliox, J. Chem. Phys., 63, 1507, 1966.
25. N. Donkai, A. Nakazava, H. Inagaki, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 48, 79, 1970.

DETERMINATION OF MOLECULAR-MASS DISTRIBUTION AND THAT OF THE COMPOSITION BY MOLECULAR MASS OF BLOCK-COPOLYMERS USING THE METHOD OF GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY

Nesterov V. V., Krastikov V. D., Chubarova E. V., Turkova L. D.,
Gankina E. S., Belen'ky B. G.

Summary

A method of the block-copolymers MMD determination has been elaborated using the data of GPC. The method involves continuous composition determination during the block-copolymer fractionation and in addition to the conventional procedure of the gel-chromatogram transformation into MMD the extra gel-chromatogram correction with allowance for the composition curve, different detector sensibility to the block-copolymer components and, finally, taking into consideration the additivity law of characteristic viscosity rates for the block-copolymer components. The method has been approved using the block-copolymers of PS—PMMA—PS, PS—PAN, PS—PB, PI—P— α -MS—PI in toluene, DMF and THF. A good agreement is shown between the average characteristics of the block-copolymers calculated using the GPC data and those determined from independent measurements.