

УДК 541.64:543.544:547(538.141+422)

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНЫХ ЗНАЧЕНИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫХ  
МАСС ОЛИГОМЕРОВ СТИРОЛА И ОКСИ ЭТИЛЕНА  
МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

*Кузнецов А. И.*

Методом ГПХ исследовано ММР ряда полиоксиэтиленгликолей и олигомеров стирола. Показано, что в области молекулярных масс от мономера до 2000 возможно построение линейных калибровочных зависимостей объемов удерживания от молекулярных масс без привлечения стандартных образцов. Полученные калибровки позволяют рассчитать абсолютные значения молекулярных масс полиоксиэтиленгликолей и олигостирола с учетом приборного уширения и зависимости показателя преломления полимера от величины его молекулярной массы. Указанная методика может быть использована и при исследовании других полимерных систем.

Метод ГПХ благодаря надежности и хорошей воспроизводимости получаемых результатов в настоящее время широко используется при исследовании полимеризационных процессов, определении молекулярных масс и ММР олигомеров и полимеров [1-3]. Однако, обладая целым рядом преимуществ перед традиционными методами исследования ММР полимеров, ГПХ является относительным методом, так как для определения величин ММ и параметров ММР требуется предварительное построение калибровочной зависимости между значениями ММ и объемами удерживания с помощью охарактеризованных по молекулярным массам стандартов или узких фракций полимеров. Существует универсальная зависимость между объемами удерживания  $V_R$  и гидродинамическими размерами макромолекул [4], но точность ее построения и определения констант  $C_1$  и  $C_2$  уравнения

$$V_R = C_1 - C_2 \lg M, \quad (1)$$

связывающего величины ММ и  $V_R$ , зависит от точности измерения ММ и  $[\eta]$ , произведение которых характеризует величину гидродинамического объема размера макромолекул.

Следовательно, высокая точность и воспроизводимость гель-хроматографических измерений параметров ММР полимеров на практике может не реализовываться из-за больших ошибок при определении значений ММ и  $[\eta]$ . Так, например, измерения параметров ММР и средних значений молекулярных масс одних и тех же полимерных образцов, осуществленные в разных лабораториях мира, дали расхождения до 50-100 отн. % [5]. При анализе олигомеров положение усложняется влиянием концевых групп на размеры молекул и величины  $V_R$ . Кроме того, при обчете гель-хроматограмм олигомеров часто необходимо учитывать изменение показателя преломления в зависимости от молекулярной массы.

Нами предпринята попытка построения калибровочных зависимостей без использования полимерных стандартов в качестве эталонов ММ. Данная работа посвящена исследованию возможностей ГПХ как абсолютного метода определения средних значений ММ и параметров ММР олигоме-

ров и полимеров. Объектами исследования служили полиоксиэтиленгликоли (ПОЭГ) и олигомерные стиролы. Указанные полимеры при анионном их методе синтеза имеют узкое ММР и являются стандартными для калибровок ГПХ-колонок.

В работе использовали хроматограф фирмы «Уотерс» со стирогелевыми колонками пористостью 200, 500 и 1000 Å (30°, элюент ТГФ, скорость его подачи 1 мл/мин). Рефрактометрический детектор позволял работать с малыми навесками полимеров, которые вводили в течение 1 мин в виде растворов в ТГФ концентрации 0,1–0,2 вес.%. В препаративном варианте пробы вводили в течение 2 мин (концентрация до 1 вес.%). Препара-

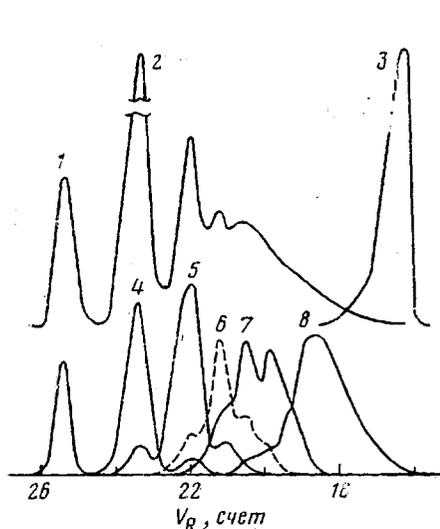


Рис. 1

Рис. 1. Гель-хроматограммы стирола (1), олигостирола (2), ПС (3) и фракций олигостирола (4–8), выделенных в интервале  $V_R$  26–22,6 (4), 22,6–21,5 (5), 21,5–21 (6), 21–20 (7) и 19–16 (8)

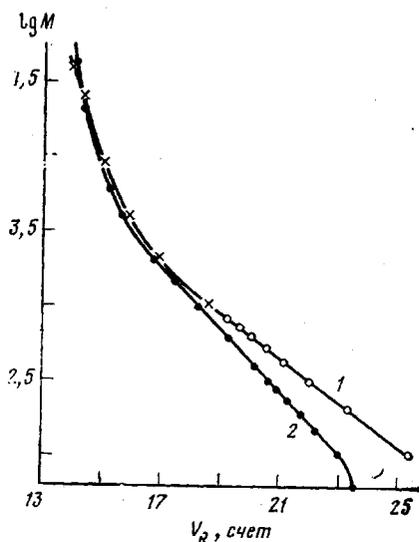


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость между  $\lg M$  и  $V_R$  для олигостиролов (1) и ПОЭГ (2)

тивное фракционирование осуществляли на приборе и на стеклянной колонке диаметром 25 и высотой 500 мм, заполненной бутилметакрилатным гелем с диапазоном разделения по ММ от мономера до 1500 [6]. Фракции после отгонки из них ТГФ анализировали повторно на приборе.

На рис. 1 представлены хроматограммы стирола, олигомерного стирола и его фракций, выделенных препаративной хроматографией. Видны характерные пики с объемами удерживания 25,4; 23,35; 22,0 и 21,2 счета (1 счет равен 5 мл). Кроме того, на хроматограммах фракций можно выделить пики на 20,6 и 20,05 счетах. Пик на 25,4 счете относится к мономеру, на 23,35 — к димеру, на 22,0 — к тримеру и т. д.

Полученные значения  $V_R$  для индивидуальных макромолекул олигомерного стирола, как видно из рис. 2, хорошо согласуются со значениями их ММ, т. е. строго соблюдается зависимость, описываемая уравнением (1) с константами  $C_1=39,6$  и  $C_2=7,0$ . Искомая зависимость линейна на участке от 26 до 16 счетов, что соответствует молекулярным массам от 100 до 3000. Необходимо отметить, что полистирольные стандарты позволяют проводить калибровку с  $M=1500$  и выше. Предлагаемый способ снимает эти ограничения и позволяет получить искомую зависимость для полистиролов во всем диапазоне его ММ. Так как при калибровке не вносится ошибка, связанная с точностью измерений ММ стандартов или узких фракций, то существенно повышается ее точность и появляется

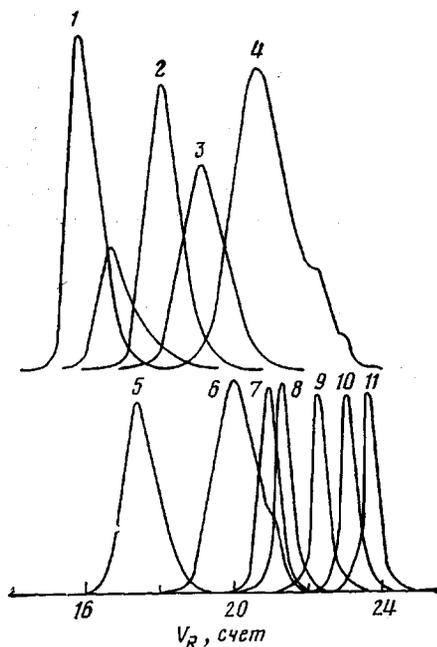


Рис. 3

Рис. 3. Гель-хроматограммы ПОЭГ с  $M=3000$  (1), 1500 (2), 600 (3), 300 (4), 1000 (5), 400 (6) и гекса- (7), пента- (8), три- (9), ди- (10) и этиленгликоля (11)

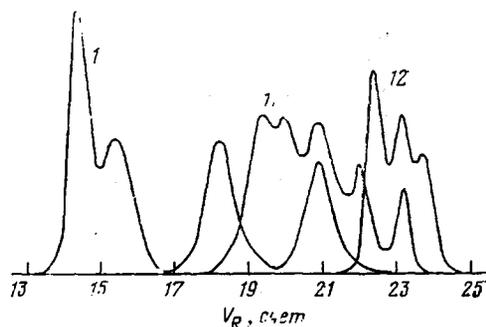


Рис. 4

Рис. 4. Типичные хроматограммы смесей, составленных из ПОЭГ и индивидуальных гликолей. Номера соответствуют приведенным в табл. 2

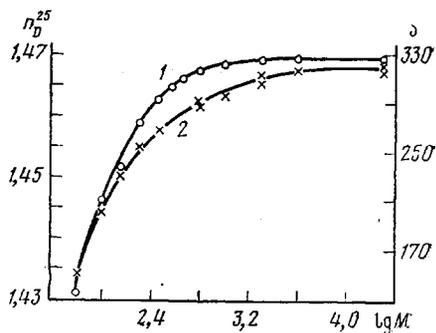


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость показателя преломления (1) и площади хроматограммы на 1 мг (2) от молекулярной массы ПОЭГ

возможность определения абсолютных значений ММ олигомеров и полимеров, элюируемых в пределах линейного участка калибровки.

При построении калибровочной зависимости для ПОЭГ использовали индивидуальные вещества: тетра-, три-, ди- и этиленгликоль, а также фракции, выделенные из образцов с  $M=300$  и 400. Гель-хроматограммы представлены на рис. 3, а калибровочная зависимость на рис. 2. В отличие от олигостиролов линейный участок калибровки для ПОЭГ с константами  $C_1=33,0$  и  $C_2=5,0$  охватывает несколько меньший диапазон  $V_R$ . Следует заметить, что при компоновке колонок фирмы «Уотерс» с низкой (500 Å и ниже) и высокой проницаемостью ( $10^3$  Å и выше) всегда наблюдаются изломы в калибровочных графиках, связанные с отсутствием в комплекте колонок с промежуточной проницаемостью, равной 700–800 Å. Поэтому полученные нами калибровки не могут быть пока экстраполированы в область высоких ММ, и диапазон их использования ограничивается олигомерами.

Значения средневесовых и среднечисленных молекулярных масс рассчитывали соответственно по формулам

$$\bar{M}_w = \sum \bar{M}_i w_i \quad (2)$$

$$\bar{M}_n = 1 / \sum (w_i / \bar{M}_i), \quad (3)$$

где  $\bar{M}_i$  — величина ММ, соответствующей середине площади хроматограммы, заключенной между двумя четвертями счета (счет разбивался

Таблица 1

## Параметры ММР полистиролов и полиоксэтиленгликолей

Смесь, №	Полимер	$\bar{M}^{**}_n$	Без коррекции			С коррекцией на $n_D$			С коррекцией на $n_D$ и приборное уширение		
			$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$
			1	ПС	1950	2122	1950	1,088	2120	1940	1,093
2	»	240	265	245	1,081	263	232	1,134	260	235	1,106
3	ПОЭГ	3000	3225	2960	1,089	3220	2980	1,047	3150	3040	1,036
4	»	1500	1495	1420	1,055	1490	1395	1,075	1470	1410	1,042
5	»	1000	990	920	1,060	980	913	1,073	960	930	1,032
6	ПОЭГ *	1000	1041	982	1,060	1040	980	1,052	1020	1000	1,020
7	ПОЭГ	600	605	560	1,080	602	555	1,085	590	565	1,044
8	ПОЭГ	400	420	385	1,091	410	372	1,102	402	380	1,058
9	ПОЭГ *	400	431	389	1,107	428	386	1,108	420	392	1,072
10	ПОЭГ	300	320	280	1,143	296	248	1,098	307	2280	1,136
11	ПОЭГ *	300	328	289	1,135	326	286	1,141	320	291	1,113

\* Для смесей 1—3, 7, 8, 10 ММ определена методом измерения тепловых эффектов конденсации, для остальных приведены паспортные данные.

\*\* ПОЭГ фирмы «Лоба — Хэм», остальные — «Шухарт».

Таблица 2

## Параметры ММР смесей полиоксэтиленгликолей

Полимер, №	Расчетные *			Без коррекции			С коррекцией		
	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$
1	9440	798	11,83	9630	820	11,74	9450	800	11,81
2	1075	251	4,28	1090	270	4,02	1060	250	4,04
3	750	375	2,00	773	415	1,86	774	365	2,04
4	690	212	3,25	740	240	3,08	703	215	3,26
5	660	284	2,32	707	321	2,20	664	286	2,32
6	500	462	1,08	503	465	1,08	490	470	1,05
7	469	383	1,22	477	392	1,22	465	382	1,22
8	438	326	1,34	510	320	1,59	440	330	1,33
9	402	210	1,92	445	237	1,88	406	210	1,92
10	380	255	1,49	444	281	1,58	380	256	1,48
11	320	225	1,42	335	243	1,33	325	225	1,44
12	112	103	1,12	110	98	1,18	110	102	1,08
13	112	93	1,13	112	100	1,12	100	93	1,11
14	123	137	1,13	133	103	1,23	130	103	1,20
15	123	101	1,27	158	104	1,52	120	100	1,29
16	157	137	1,15	165	138	1,19	153	138	1,15

\* Для смесей 12—16 значения являются абсолютными, так как они готовились из индивидуальных соединений.

Таблица 3

## Поправочные коэффициенты для полиоксэтиленгликолей различной молекулярной массы, вычисленные по уравнениям (4) и (6)

ММ	К по уравнению		ММ	К по уравнению	
	(4)	(6)		(4)	(6)
62	2,26	2,15	600	1,04	1,07
106	1,50	1,55	1000	1,03	1,06
150	1,34	1,34	1500	1,02	1,04
194	1,17	1,21	2000	1,02	1,03
282	1,10	1,11	3000	1,01	1,02
370	1,08	1,09	6000	1,00	1,01
458	1,05	1,08	20 000	1,00	1,00

на 4 части) и  $w_i$  — доля рассматриваемой площади. Параметры ММР образцов ПОЭГ и олигомерного стирола приведены в табл. 1.

Для выяснения влияния зависимости показателя преломления от ММ на точность определения величин  $w$  и параметров ММР, а также для учета приборного уширения на определяемые параметры проанализированы смеси, составленные из индивидуальных гликолей и из олигомерных ПОЭГ. Значения ММ для смесей рассчитаны по формулам (2) и (3) и представлены в табл. 2. Там же приведены параметры ММР, полученные при обсчете хроматограмм смесей (рис. 4).

Можно отметить, что параметры ММР для смесей, состоящих только из гликолей или из ПОЭГ с близкими значениями молекулярных масс (смеси 6—8 и 12—13 в табл. 2), удовлетворительно совпадают с расчетными. В то же время величины ММ для смесей гликолей с ПОЭГ (смеси 1—5 и 9—11 в табл. 2), по данным ГПХ, оказались завышенными. Это не удивительно, если учесть зависимость между  $n_D$  и молекулярной массой ПОЭГ, приведенную на рис. 5. Так как величина  $n_D$  резко падает у первых членов полиоксизетиленового ряда, то их доля при обсчете хроматограмм занижается и тем самым завышаются величины средних ММ.

Учет изменения показателя преломления с ростом ММ при обсчете хроматограмм можно проводить путем умножения весовой доли каждой фракции на поправочный коэффициент, определяемый по формуле

$$K = (n_D^{\max} - n_D^i) / (n_D^i - n_D^0), \quad (4)$$

где  $n_D^i$ ,  $n_D^{\max}$  и  $n_D^0$  — показатели преломления  $i$ -й фракции, фракции с максимальной ММ и элюента соответственно. Значения  $K$  для полимергомологического ряда можно представить в виде табл. 3. Однако не для всех полимеров имеются табличные значения  $n_D$  и можно привести много примеров, когда эти величины вообще трудно измерить. Для таких систем можно предложить другой способ коррекции.

Известно, что площадь, а в случае индивидуальных соединений и высота хроматограммы пропорциональна навеске введенного образца и его показателю преломления. Количественно введенного вещества  $g$  (мг) определяется по формуле

$$g = cv\tau, \quad (5)$$

где  $c$  — концентрация раствора, мг/мл;  $v$  — скорость подачи элюента, мл/с и  $\tau$  — время ввода, с. На примере ПОЭГ получены линейные зависимости между площадью хроматограммы и вводимой навеской. Как видно из рис. 5, площадь, отнесенная к 1 мг вещества и по величине равная тангенсу угла наклона прямых в координатах площадь — навеска, растет по мере увеличения ММ. Запретивание указанных зависимостей в случае ПОЭГ наступает при молекулярных массах 1500—2500. Начиная с этого интервала ММ практически не изменяется и величина  $n_D$  у более высокомолекулярных ПОЭГ. Поправочный коэффициент для каждой  $i$ -й фракции можно определить из соотношения площадей

$$K = S_{\max} / S, \quad (6)$$

где  $S_{\max}$  — площадь, отнесенная к 1 мг фракции с максимальной ММ. Как видно из табл. 3, величины этих коэффициентов хорошо согласуются со значениями, вычисленными по формуле (4).

Поправочные коэффициенты для олигостирола определены по формуле (6). Параметры ММР для ПОЭГ и олигомерного стирола с коррекцией на зависимость показателя преломления от ММ представлены в табл. 1. Там же приведены и параметры ММР с учетом приборного уширения.

Для учета величины приборного уширения использованы формулы, предложенные ранее в работе [7]

$$\bar{M}_w = \bar{M}_w^0 \cdot \exp(-D_2^2/4h) = \bar{M}_w^0 A_1 \quad (7)$$

$$\bar{M}_n = \bar{M}_n^0 \cdot \exp(D_2^2/4h) = \bar{M}_n^0 A_2, \quad (8)$$

где  $\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_n$  — истинные значения молекулярных масс;  $\bar{M}_w^0$  и  $\bar{M}_n^0$  — молекулярные массы, полученные при обсчете хроматограмм с учетом изменения показателя преломления;  $D_2$  — коэффициент калибровочной зависимости, представленной в экспоненциальной форме и связанный с  $C_2$  соотношением  $D_2 = 2,303/C_2$  и  $h$  — параметр, входящий в формулу линии индивидуального вещества. Для нашего ряда колонок  $h=3$ . Значения  $A_1 = 0,982$  и  $0,991$  и  $A_2 = 1,018$  и  $1,009$  для ПОЭГ и олигомерного стирола соответственно.

Можно отметить, что для использованного ряда колонок наблюдается незначительное приборное уширение, искажающее величины средних ММ на 2% и значения  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  на 4%. Анализ экспериментальных данных по параметрам молекулярно-массового распределения ПОЭГ фирм «Шихарт» и «Люба — Хэм» показывает, что выбранные марки гликолей имеют довольно узкое ММР, близкое к пуассоновскому, как и отмечалось ранее [8].

Из табл. 2 можно оценить точность определения параметров ММР без проведения коррекций на приборное уширение и на зависимость показателя преломления от ММ. В случае образцов с унимодальным ММР погрешность при измерении рассматриваемых параметров не превышает 5%. Для образцов с би- или полимодальными кривыми ММР ошибка может достигать 15–20% при определении  $\bar{M}_w$  и 10–15% при определении  $\bar{M}_n$ , т. е. в этих случаях требуется коррекция на зависимость показателя преломления от молекулярной массы.

Результаты по гель-хроматографии смесей ПОЭГ показывают также, что примененный подход к построению калибровочных зависимостей позволяет не только достигнуть высокой точности при определении параметров ММР, но и получить абсолютные значения молекулярных масс олигомеров. Как видно из последних строк табл. 2, разница в величинах истинных и экспериментально определенных параметров ММР и  $\bar{M}$  смесей гликолей не превышает 2–3% и 1,5–2,5% соответственно.

Предлагаемый способ калибровки и расчета абсолютных значений ММ успешно использован нами при исследовании ряда полимерных систем, в том числе и промышленных олигомеров — фенолформальдегидных и эпоксидных смол. Результаты по названным системам заслуживают самостоятельного рассмотрения.

Отделение Института химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
27 III 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Детерман, Гель-хроматография, «Мир», 1970.
2. Сб. Гель-проникающая хроматография, ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1974.
3. Б. Г. Белецкий, Л. Э. Виленчик, Хроматография полимеров, «Химия», 1978.
4. Z. Crubisic, P. Rempp, H. Benoit, J. Polymer Sci., B5, 753, 1967.
5. C. Strzeietle, H. Benoit, Pure Appl. Chem., 26, 451, 1971.
6. С. Б. Макарова, Е. А. Гукасова, А. И. Кузаев, С. П. Давтян, Высокомолек. соед., A18, 2747, 1976.
7. А. И. Кузаев, С. Д. Колесникова, А. А. Брикентштейн, Высокомолек. соед., A17, 1327, 1975.
8. А. И. Кузаев, Г. А. Миронцева, Е. Н. Суслова, Сб. Синтез и физикохимия полимеров, «Наукова думка», 1975, вып. 17, стр. 35.

**DETERMINATION OF ABSOLUTE VALUES OF MOLECULAR MASSES  
OF STYRENE AND ETHYLENE OXIDE OLIGOMERS  
BY GEL-PERMEATION CHROMATOGRAPHY**

*Kuznetsov A. I.*

**S u m m a r y**

The MMD of some polyoxyethyleneglycols and styrene oligomers has been studied by GPC method. It was shown that for molecular masses ranging from monomer up to  $2 \cdot 10^5$  one could build the linear calibration dependences of retention volumes on molecular masses without application of standard samples. The calibration curves obtained permit to calculate the absolute values of molecular masses of polyoxyethyleneglycols and oligostyrenes taking into account the instrument widening and dependence of polymer reactivity on its molecular mass. The approach described can be applied to the study of other polymer systems.