

УДК 541(64+24):543.544

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ПОЛИАРИЛАТОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ МЕТОДОМ
ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Кузаев А. И., Сафонов Г. П. Кудим Т. В.

Методом ГПХ на хроматографе «Уотерс» исследовано ММР полиарилатов, синтезированных реакцией фенолфталеина, бисфенола А и дихлорангидридов терефталевых и изофталевых кислот в эмульсионной среде. Показана пригодность универсальной калибровочной зависимости для полиарилатов рассматриваемого типа. Определены параметры K и α в уравнении, связывающем молекулярную массу с характеристической вязкостью в тетрагидрофуране при 25°. Показано, что независимо от строения и исходной молекулярной массы, полиарилаты обладают относительно широким ММР.

Полиарилаты в последнее время приобретают повышенный интерес в различных областях народного хозяйства в связи с высокими физико-химическими свойствами и повышенной термостойкостью [1]. Исследованию их ММР посвящен ряд работ [2, 3]. Однако, несмотря на широкое распространение методов ГПХ для исследования ММР полимеров, полиарилаты таким методом не исследовались. В связи с этим представлялось целесообразным провести с помощью ГПХ исследование ММР полиарилатов в зависимости от их химического строения с целью установления для них применимости универсальной калибровки.

Данная работа посвящена исследованию ГПХ полиарилатов, полученных при эмульсионной поликонденсации фенолфталеина с дихлорангидридом терефталевой кислоты (марка ФВ-2) и бисфенола А с эквимольной смесью дихлорангидридов изофталевой и терефталевой кислот (марка ДВ) по описанным в работе [4] методикам.

Все исследованные образцы являлись продуктами опытного или опытно-промышленного производства.

Гель-хроматографические исследования проводили на приборе «Уотерс», снабженном тремя последовательно включенными стирогелевыми колонками с пористостью $3 \cdot 10^3$, $3 \cdot 10^4$ и $3 \cdot 10^5$ Å. В качестве элюента использовали ТГФ, скорость его подачи 1 мл/мин, температура 25°.

Для исходных полиарилатов при этой же температуре в ТГФ определяли значения $[\eta]$. Характеристики исследованных полимеров приведены в таблице.

Для построения универсальной калибровочной зависимости в координатах $\lg M[\eta] - V_R$, где M – молекулярная масса в максимуме пика хроматограммы, $[\eta]$ – характеристическая вязкость и V_R – объем удерживания, использовали полистирольные стандарты с $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1,1$ и полибутиадиены с узким ММР [5].

Калибровочная зависимость представлена на рис. 1.

Типичные гель-хроматограммы исследованных полиарилатов представлены на рис. 2. Как видно, исследованные образцы обладают широким ММР, поэтому представлялось целесообразным проведение предварительного фракционирования. По известному методу [3], полиарилат марки ФВ-2 был разделен на несколько фракций. На рис. 3 приведены гель-хроматограммы трех фракций этого полиарилата, для которых определены величины \bar{M}_n и $[\eta]$ (таблица). Определив величины их полидисперсно-

сти из соотношения [6]

$$(\bar{M}_w / \bar{M}_n) / (\bar{M}_w^c / \bar{M}_n^c) = W / W^c,$$

где W и W^c – полуширина хроматограммы исследованных полимеров и полистирольного стандарта с известным ММР соответственно, можно по-

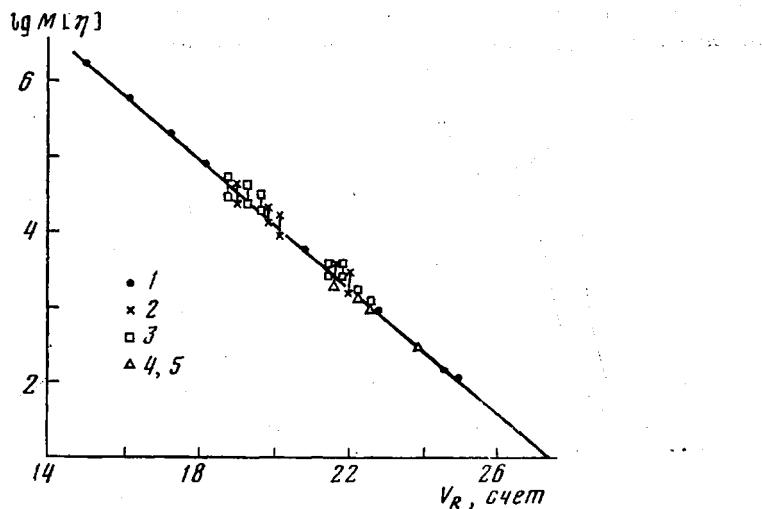


Рис. 1. Универсальная калибровочная зависимость для полистирола (1), полибутидиена (2), полиарилата ДВ (3), полиарилата ФВ-2 (4) и его фракций (5)

лучить значение \bar{M}_w по экспериментальному определенному значению \bar{M}_n .

На основании полученных значений \bar{M}_w , $[\eta]$ и V_r , можно проверить справедливость универсальной зависимости Бенуа для исследованных полиарилатов (рис. 1) и в первом приближении, построить зависимость между V_r и M (зависимость Мура), которую можно уже использовать для расчета параметров ММР.

Характеристики ММР для полиарилата марки ФВ-2 и ДВ

Полиарилат	[η], дл/г при 25° в			$\bar{M}_n^{[8]}$	По данным ГПХ		
	ТГФ	расчет	Фенол (60%) + + ТХЭ (40%)		\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w / \bar{M}_n
ФВ-2	0,13	—	—	4500	4430	6820	1,54
	0,15	—	—	6200	5800	11 700	2,02
	0,18	—	—	8000	7600	18 000	2,37
	0,20	—	—	8500	8300	20 400	2,44
	0,35	0,25	0,21	—	4450	17 700	3,98
	0,55	0,48	0,44	—	24 000	69 900	2,91
	0,57	0,57	0,52	—	14 200	70 400	4,97
	0,90	1,03	—	—	73 300	234 000	3,19
	1,00	—	—	—	34 000	163 300	4,80
	—	—	0,30	—	6200	27 700	4,49
	—	—	0,33	—	8800	32 300	3,67
	—	—	1,37	—	29 700	126 700	4,27
ДВ	0,22	0,31	0,20	—	4700	18 400	3,90
	0,55	0,55	0,25	—	10 200	45 200	4,41
	—	0,32	0,30	—	3360	19 600	5,83
	0,53	0,49	0,36	—	8900	49 400	5,56
	0,44	0,52	0,45	—	8800	43 500	4,93
	0,70	0,68	0,49	—	15 100	67 500	4,46
	0,70	0,66	0,50	—	11 100	59 200	4,72
	0,81	0,80	0,70	—	16 500	87 500	5,19

С другой стороны, известно [7], что на основании универсальной калибровочной зависимости можно перейти к калибровочной зависимости Мура для любого исследуемого полимера, если имеются образцы с известными значениями средних молекулярных масс или $[\eta]$. Для этого с использованием ЭВМ можно применить метод итерации, т. е. вести постепенное приближение задаваемой зависимости $V_R = f(M)$ таким образом, чтобы параметры $M[\eta]$ для всех использованных образцов с измеренными величинами $[\eta]$ совпадали или имели минимальное отклонение от уни-

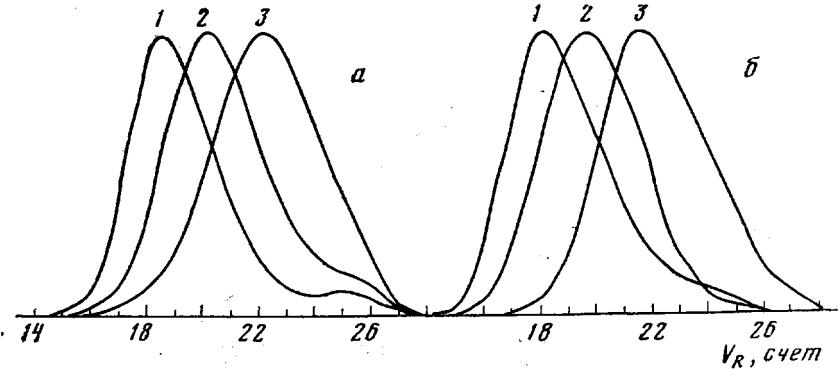


Рис. 2. Гель-хроматограммы полиарилата ДВ (а) и ФВ-2 (б) с характеристикой вязкостью в смеси тетрахлорэтана с фенолом а – 0,7 (1), 0,45 (2) и 0,2 дЛ/г (3); б – 1,37 (1), 0,44 (2) и 0,21 дЛ/г (3)

версальной зависимости. В этом случае можно вычислить параметры уравнения Мура и уравнения Марка – Куна – Хаувинка.

Для уравнения Мура, представленного в форме $M = D_1 \cdot \exp D_2 V_R$, величины D_1 и D_2 для полиарилатов марок ФВ-2 и ДВ равны $1,023 \cdot 10^{10}$ и $6,3 \cdot 10^9$; 0,6202 и 0,6150 соответственно. С использованием указанных величин были рассчитаны параметры ММР исследованных полиарилатов (таблица).

Можно отметить, что в случае эмульсионной поликонденсации полученные полимеры обладают весьма широким ММР.

На рис. 4 представлена зависимость между $[\eta]$ и M для полиарилата ФВ-2, полученная на основе универсальной калибровки. Для приведенной зависимости константы уравнения Марка – Куна – Хаувинка равны: $K = 7,25 \cdot 10^{-4}$ и $\alpha = 0,575$. В случае полиарилата марки ДВ значения констант K и α равны $6,17 \cdot 10^{-4}$ и 0,61 соответственно. Для проверки корректности полученных колибровок и параметров K и α были использованы два подхода.

В первом случае для полиарилатов были рассчитаны величины $[\eta]$ по уравнению

$$[\eta] = K \sum w_i M_i \alpha,$$

где w_i – весовая доля i -й фракции с молекулярной массой M_i . Рассчитанные и измеренные экспериментально значения $[\eta]$ приведены для сопоставления в таблице. Можно отметить удовлетворительное соответствие между рассчитанными и экспериментально определенными параметрами.

Для прямого доказательства справедливости полученной калибровки методом дробного осаждения из образца ФВ-2 с $[\eta] = 0,25$ по описанной методике [3] выделено 15 фракций, некоторые из них (с близкими V_R) после объединения были охарактеризованы по величинам $[\eta]$, \bar{M}_n и V_R . Результаты, приведенные в таблице, показывают, что фракции являются

томогенными, значения \bar{M}_n для объединенных фракций, определенные из ГПХ и экспериментально методом измерения тепловых эффектов конденсации [8], хорошо совпадают, что свидетельствует о корректности найденных в расчетах калибровок.

Экспериментальная проверка зависимости $[\eta]$ и M , полученной при интерпретации гель-хроматограмм полиарилатов ФВ-2 и представленной на рис. 4 в виде прямой, проведена на отдельных фракциях. Видно, что экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на исходную зависимость.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что метод ГПХ может быть успешно использован для определения параметров ММР

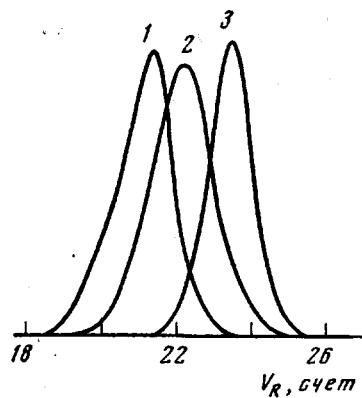


Рис. 3

Рис. 3. Гель-хроматограммы типичных фракций полиарилата ФВ-2 с \bar{M}_n : 8500 (1), 6200 (2), 4500 (3)

Рис. 4. Зависимость между молекулярной массой и характеристической вязкостью полиарилатов ФВ-2 в тетрагидрофуране при 25°

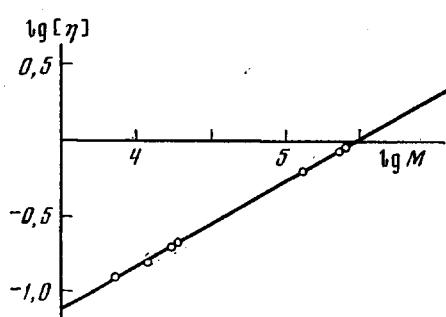


Рис. 4

полиарилатов, для которых справедлива универсальная зависимость объемов удерживания от гидродинамического объема макромолекул. Исследованные полиарилаты имеют весьма широкое ММР в отличие от полиарилатов, полученных методом равновесной поликонденсации.

Уширение ММР исследованных полиарилатов связано, по всей вероятности, с протеканием побочных реакций в ходе процесса, о чем свидетельствует присутствие низкомолекулярных фракций вплоть до мономера во всех образцах полимеров.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
9 VIII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Полиарилаты, «Наука», 1964.
2. В. В. Коршак, С. А. Павлова, С. В. Виноградова, А. А. Лебедева, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, «Наука», 1964, стр. 29.
3. Л. В. Дубровина, С. А. Павлова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., 7, 1436, 1965.
4. Т. В. Кудим, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., А20, 1802, 1978.
5. А. И. Кузнецов, В. А. Линде, Я. И. Эстрин, Н. А. Афанасьев, С. М. Батурина, С. Г. Эйтелис, Высокомолек. соед., А18, 585, 1976.
6. D. D. Bly, J. Polymer Sci., C21, 13, 1568.
7. Z. Grubisic, P. Retter, H. Benoit, J. Polymer Sci., B5, 753, 1967.
8. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Эйтелис, Высокомолек. соед., А9, 2754, 1967.
9. А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, «Химия», 1968.

THE STUDY OF MOLECULAR-MASS DISTRIBUTION
OF POLYARYLATES OF VARIOUS STRUCTURE USING
GEL-PERMEATING CHROMATOGRAPHY

Kuzayev A. I., Safonov G. P., Kudin T. V.

S u m m a r y

Using GPCh method on the «Waters» chromatograph the MMD of polyarylates synthesized by the reaction with phenolphthalein, bisphenol A, dichloranhydrides of terephthalic and isophthalic acids in emulsion medium, has been studied. It was shown that the universal calibrating dependence is suitable for the polyarylates under consideration. The parameters K and α were determined for the equation that relates molecular mass with intrinsic viscosity in tetrahydrofuran at 25°. It was shown that the polyarylates possess relatively wide MMD independently on structure and initial molecular mass.
