

УДК 541(64+24):543.544

ВОЗМОЖНОСТИ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ
КАК АБСОЛЮТНОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ
МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОВ

Бузаев А. И., Каранетян З. А., Марченко А. П.

Методом ГПХ исследовано ММР олигомеров и полимеров метилметакрилата. С использованием индивидуальных олигомеров со степенями полимеризации 2–7 построена калибровочная зависимость между объемом удерживания и логарифмом молекулярной массы, которая экстраполирована на широкий интервал ММ. Наблюдается хорошее соответствие между величинами ММ, рассчитанными из этой зависимости и охарактеризованными методом измерения тепловых эффектов конденсации. Полученные значения ММ для ПММА находятся в хорошем соответствии с универсальной калибровочной зависимостью Бенуа, построенной по полистирольным стандартам.

Метод гель-проникающей (гель-фильтрационной, молекулярно-ситовой, эксклюзионной) хроматографии получил в настоящее время всеобщее признание и распространение как наиболее быстрый и надежный метод определения ММР и средних ММ полимеров [1–3]. Однако указанный метод имеет существенный недостаток, заключающийся в том, что для каждого типа полимера требуется своя калибровочная зависимость между объемом удерживания V_R и молекулярной массой M . Хотя и соблюдается универсальная зависимость $V_R = C_1 - C_2 \lg(M[\eta])$, ее установление и определение констант C_1 и C_2 зависит от значений M и $[\eta]$, точность определения которых, как правило, невысока, поэтому возможности точного определения параметров ММР на гель-хроматографе экспериментально не реализуются [4] из-за больших ошибок, допускаемых при определении величин M и $[\eta]$.

Известные в настоящее время методы калибровки гель-хроматографа с использованием узкодисперсных или широкодисперсных стандартов требуют проведения значительного объема работ, чтобы получить их и охарактеризовать. Для олигомеров калибровка часто затрудняется тем фактором, что их концевые функциональные группы могут существенно влиять на величину V_R [5].

В последнее время, однако, удалось найти относительно простой метод получения олигомеров, не содержащих концевых функциональных групп [6], в основе которого лежит высокоселективное ускорение реакции передачи цепи на мономер при радикально-цепной полимеризации. Эффективность катализа позволяет получать олигомеры метилметакрилата (ОММА) со средней степенью полимеризации $\bar{P}_n \geq 3$. На примере ОММА и ПММА нами исследована возможность метода ГПХ в качестве абсолютного метода определения их параметров ММР.

Образцы ОММА получали радикальной полимеризацией метилметакрилата в массе в присутствии $1 \cdot 10^{-6}$ – $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л тетраметилового эфира гематопорфирина кобальта в качестве катализатора передачи цепи и ДАК в качестве инициатора при 333 К [6]. ПММА синтезировали радикальной полимеризацией в массе и в растворе в CCl_4 с варьированием его концентрации от 20 до 90 вес.% при 333 К с конверсией до 10%. Инициатор – перекись бензоила – вводили в количестве 1 вес.%. Полимер растворяли в бензоле и высаживали метанолом, фильтровали и высушивали под вакуумом до постоянного веса.

ГПХ осуществляли на хроматографе фирмы «Уотерс» при 298 К. Элюент – ТГФ, скорость его подачи 1,2 мл/мин. Для разделения олигомеров использовали стирогелевые колонки с пористостью 20, 50 и 100 нм, а для разделения полимеров –

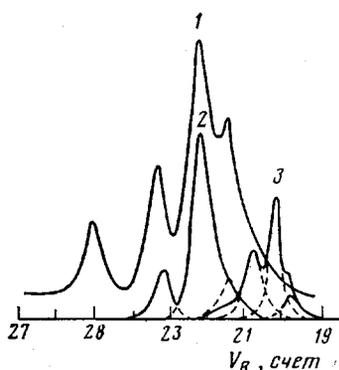


Рис. 1. Гель-хроматограммы олигометилметакрилата (1) и его фракций (2, 3)

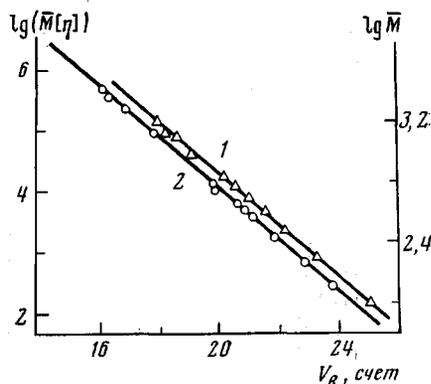


Рис. 2. Зависимость объема удерживания от $\lg \bar{M}$ (1) и от $\lg(\bar{M}[\eta])$ (2) для олигомерных (1) и полимерных (2) метилметакрилатов

с пористостью $3 \cdot 10^2$, $3 \cdot 10^3$ и $3 \cdot 10^4$ нм. Методика по обсчету хроматограмм описана ранее [4].

Сущность метода заключается в использовании колонок с разрешающей способностью, достаточной для определения параметров V_R для макромолекул с определенной степенью полимеризации P . На рис. 1 приведена типичная гель-хроматограмма ОММА с $\bar{P}_n=3$. Видны характерные пики с объемами удерживания 25,15; 23,25; 22,20 и 21,50 счета, которые соответствуют метилметакрилату, его димеру, тримеру и тетрамеру. Повторная хроматография фракций, отобранных между 22 и 23 (рис. 1, кривая 2) и 20, 21 счетами (рис. 1, кривая 3), позволяет идентифицировать величины V_R для пента-, гекса- и гептамеров, равные 20,90; 20,35 и 20,00 счетам соответственно. Гель-хроматографическое поведение фракционированных олигомеров оказалось таковым, что все точки калибровочной зависимости $\lg \bar{M}-V_R$ (рис. 2) от мономера до олигомера с $\bar{P}=7$ ложатся на одну прямую, описываемую уравнением

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

где константы $C_1=37,05$ и $C_2=6,00$. Так как калибровочная зависимость (1) построена без привлечения стандартов, то она является абсолютной, и экспериментально определенные параметры ММР ОММА, приведенные в табл. 1, абсолютны по величине. Специальными опытами установлено, что показатель преломления для ОММА практически не изменяется с ростом ММ, и в этом случае не требуется вводить поправки при обсчете хроматограмм.

Анализ данных табл. 1 показывает, что образцы изученных олигомеров с $M \leq 1000$ имеют узкое ММР, и их можно использовать в качестве стандартов для калибровки хроматографических колонок при анализе высокомолекулярных ПММА. Сопоставление величин \bar{M}_n , полученных методом измерения тепловых эффектов конденсации (ИТЭК) [7], с данными ГПХ (табл. 1) для исследованных образцов ОММА свидетельствует о достаточ-

Таблица 1

Параметры ММР олигомеров метилметакрилата, синтезированных в присутствии катализатора передачи в массе

Образец, №	\bar{M}_n (ИТЭК)	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Образец, №	\bar{M}_n (ИТЭК)	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
1	410	485	400	1,21	5	910	1280	980	1,31
2	560	775	570	1,36	6	1940	3380	2110	1,60
3	600	900	635	1,42	7	3300	4070	2460	1,65
4	700	1040	780	1,33	8	2500	6700	3800	1,76

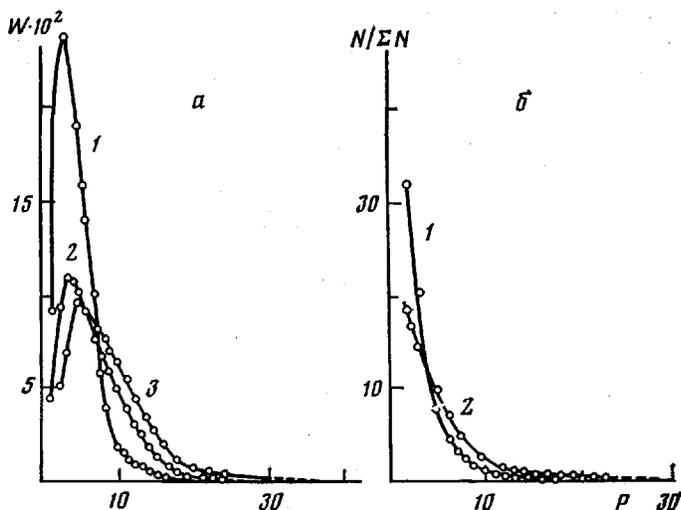


Рис. 3. Весовые (а) и численные (б) функции ММР ОММА (номера соответствуют номерам табл. 1)

ной сходимости двух экспериментальных методов. Однако использование ряда образцов олигомеров метилметакрилата, охарактеризованных по ММ методом ИТЭК для проверки калибровки, приведенной на рис. 2, дает некоторый разброс в области 18 счета; этот разброс отсутствует, как указано выше и как видно из рис. 2, при использовании олигомеров с известной степенью полимеризации и ММР. Хотя разброс точек невелик и находится в допустимых пределах колебаний величин ММ, измеренных методом ИТЭК, можно подчеркнуть, что применяемый в настоящей работе предложенный ранее способ калибровки [4] является наиболее точным. С использованием полученной калибровки легко получить функции ММР [8]. В качестве типичных примеров на рис. 3 представлены весовые и численные функции ММР для трех первых образцов ОММА, приведенных в табл. 1.

К сожалению, приведенная на рис. 2 калибровочная зависимость по уравнению (1) позволяет анализировать лишь олигомерные образцы, так как использованы колонки с небольшими порами геля. Нами получена калибровочная зависимость для ПММА на ряде колонок с гелем больших размеров и с пределами разделения от 200 до $2 \cdot 10^6$ (по ПС) с использованием охарактеризованных образцов ОММА. Для этого ряда колонок калибровочная зависимость описывается уравнением

$$M = 5,7 \cdot 10^9 \exp(-0,59V_R) \quad (2)$$

С использованием параметров калибровочной зависимости из уравнения (2) и с учетом фактора приборного уширения по методике, описанной ранее [9], были вычислены параметры ММР ряда полученных полимеров ММА. Результаты расчетов, экспериментально определенные величины характеристической вязкости $[\eta]$ в ТГФ при 298 К, а также значения \bar{M}_n для некоторых наиболее низкомолекулярных ПММА, измеренных методом ИТЭК, приведены в табл. 2. Видно, что в относительно низкомолекулярной области наблюдается хорошее соответствие между данными ГПХ и величинами \bar{M}_n .

Для проверки точности полученных значений ММ во всем диапазоне разделения была использована универсальная калибровочная зависимость Бенуа, построенная по полистирольным стандартам с узким ММР и представленная на рис. 2 (прямая 2). Как видно из рисунка, для всех исследованных образцов ПММА наблюдается хорошее соответствие с универсальной зависимостью между гидродинамическим объемом и объемом удерживания. Величины V_R приведены в табл. 2, а за меру гидродина-

Параметры ММР, величины объемов удерживания V_R и $[\eta]$ ПММА, полученных при различных условиях

Образец, № *	$[\eta]$, дл/г	\overline{M}_n (ИТЭЖ)	V_R , счет	$\overline{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\overline{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
1	0,98	—	16,30	521,0	271,0	1,92
2	0,97	—	16,35	496,2	253,6	1,96
3	0,82	—	16,82	384,0	176,0	2,16
4	0,55	—	17,75	216,0	100,0	2,16
5	0,23	—	19,75	73,7	45,6	1,62
6	0,24	—	19,75	68,2	37,2	1,83
7	0,18	—	20,50	44,0	28,8	1,53
8	0,15	—	20,80	39,8	24,7	1,61
9	0,15	—	20,95	37,5	22,4	1,67
10	0,111	12 400	21,75	21,9	13,6	1,61
11	0,098	6900	23,00	12,0	7,7	1,56
12	0,095	7800	23,00	13,9	7,6	1,82
13	0,045	4700	23,70	6,9	4,6	1,50

* Образцы 1 и 2 получены полимеризацией в блоке без добавок, 3, 4, 6 и 8 — в растворе в СС1₄ (от 20 до 90 вес. %), 5, 7, 9—13 — синтезированы в блоке в присутствии катализатора передачи цепи (10^{-6} — 10^{-4} моль/л).

мического объема принято произведение $[\eta] \cdot M$. (M вычисляется по формуле $M = \sqrt{\overline{M}_w \overline{M}_n}$.) Следовательно, калибровочная зависимость, описываемая уравнением (2), является вполне корректной, и предлагаемый подход заслуживает внимания при калибровке гель-хроматографических колонок.

Что касается данных по параметрам ММР исследованных ПММА, то можно отметить следующее. Образцы, полученные при полимеризации ММА в массе или в присутствии небольших количеств растворителя, обладают полидисперсностью $\overline{M}_w/\overline{M}_n$, близкой к двум. С увеличением концентрации растворителя в процессе синтеза полидисперсность ПММА понижается, приближаясь к величине, равной 1,5, что характерно для рекомбинационного обрыва при радикальной полимеризации виниловых соединений.

Таким образом, на примере индивидуальных ОММА показана возможность построения калибровочных зависимостей в ГПХ без использования полимерных стандартов, что открывает возможности использования ГПХ как абсолютного метода определения параметров ММР олигомеров и полимеров. Следует отметить, что аналогичный подход разрабатывается Нефедовым (см., например, работу [10]).

Литература

1. Дегерман Г. Гель-хроматография. М.: Мир, 1970, 186 с.
2. Гель-проникающая хроматография/Под ред. Кузаева А. И. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1974, 159 с.
3. Бельский В. Г., Виленчик Л. З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978, 343 с.
4. Кузаев А. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1146.
5. Кузаев А. И. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 3, с. 202.
6. Смирнов В. Р., Бельговский И. М., Пономарев Г. В., Марченко А. П., Ениколюпан Н. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 254, № 1, с. 127.
7. Везли Е. Ю., Новиков Д. Д., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 12, с. 2754.
8. Кузаев А. И., Колесникова С. Д., Брикентштейн А. А. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 6, с. 1327.
9. Кузаев А. И., Сафонов Г. П., Кудим Т. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2088.
10. Нефедов П. П., Лауренко П. Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. М.—Л.: Химия, 1979, с. 144, 232.

POSSIBILITIES OF GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY AS
OF AN ABSOLUTE METHOD OF THE DETERMINATION
OF PARAMETERS OF MOLECULAR MASS DISTRIBUTION
OF POLYMETHYL METHACRYLATES

Kuzaev A. I., Karapetyan Z. A., Marchenko A. P.

S u m m a r y

The MMD of oligomers and polymers of methyl methacrylate has been studied by GPC method. Using the individual oligomers the calibration dependence between retention volume and logarithm of molecular mass was drawn being extrapolated onto the wide MM range. The good coincidence between MM values calculated from this dependence and obtained by measuring of heat effects of condensation was observed. The obtained MM values for PMMA are in good agreement with universal Benoit dependence drawn according polystyrene standards.