

УДК 541(64+24):543.544

## ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИКАРБОНАТА

*Гурьянова В.В., Алкаева О.Ф., Чевтаева В.Т.,  
Америк В.В., Мулахметов А.М., Павлов А.В.,  
Файдель Г.И.*

Разработана предCISIONНАЯ методика ГПХ и оценены значения средних ММ и ММР поликарбонатов, полученных при различных условиях синтеза. Изменение технологических параметров стадии фосгенирования практически не влияет на полидисперсность поликарбоната. Присутствие 5–10% низкомолекулярных фракций в полимере не ухудшает его оптических и реологических свойств.

В настоящее время метод ГПХ успешно применяют для оценки средних ММ и ММР различных полимеров, в том числе и поликарбоната. К недостаткам метода следует отнести значительную относительную погрешность в определении значений ММ, составляющую иногда более 10%, обусловленную как инструментальными трудностями (например, недостаточным постоянством скорости потока растворителя), так и расчетными сложностями при обработке хроматограмм, в частности произвольным выбором констант, имеющихся в литературе для уравнения Марка – Куна – Хаувинка. В то же время при определении ММР поликарбоната необходима большая точность в оценке значений ММ. Так, увеличение ММ на 20% (с  $3,0 \cdot 10^4$  до  $3,6 \cdot 10^4$ ) приводит к росту вязкости на ~80%, а такое повышение вязкости может оказаться критическим с точки зрения выбора режима переработки поликарбоната [1]. Действительно, чтобы компенсировать такое повышение вязкости, оказывается необходимым либо на столько же увеличить усилия формования, либо примерно на 15° повысить температуру. То и другое может оказаться недопустимым. В связи с этим вытекает необходимость очень строгого и жесткого контроля ММ поликарбоната, получаемого в технологическом процессе синтеза.

Следует отметить, что литературные данные по изучению молекулярных характеристик поликарбоната методом ГПХ немногочисленны. Авторы работы [2] приводят полученные в различных лабораториях статистические данные о различии в значениях ММ, доходящем до 40% для одних и тех же образцов поликарбоната. По мнению авторов цитируемой работы, причина таких отклонений – неудовлетворительная точность калибровочных зависимостей хроматографических систем, для исключения чего была предложена проверка калибровки с помощью смеси образцов поликарбоната с известными молекулярными характеристиками. В работе [3] при исследовании поликарбоната было обнаружено отклонение от универсальной зависимости Бенуа в области низкомолекулярных фракций полимера с  $M \approx 5000$ . Было предложено корректировать калибровку хроматографа, определяя экспериментально зависимость значений элюционного объема от ММ полимера с помощью охарактеризованных индивидуальных олигомерных соединений поликарбоната. При неудовлетворительной корреляции результатов, обнаруженных в работе [4] при определении значений ММ поликарбоната по данным ГПХ и вискозиметрии, было предложено вводить в уравнение, связывающее  $[\eta]$  и ММ, дополнительные коэффициенты, учитывающие возможную разветвленность макромолекул поликарбоната.

В связи с вышеизложенным очевидна необходимость проведения дополнительных исследований по отработке метода ГПХ для применения его к оценке ММ поликарбоната. Этому посвящена настоящая работа. Кроме того, с помощью разработанной методики определены молекулярные характеристики образцов поликарбоната на различных стадиях процесса с целью выявления влияния условий синтеза и полноты высаждения на ММР получаемого поликарбоната.

Таблица 1  
Условия проведения синтеза поликарбоната

Фосгенирование			Свойства олигомеров		Поликонденсация	
NaOH : ДФП*, моль/моль	COCl <sub>2</sub> : ДФП, моль/моль	V COCl <sub>2</sub> · 10 <sup>3</sup> , моль/моль·мин	COCl : OH **, моль/моль	$\bar{M}_n^{**}$	NaOH : ДФП, моль/моль	Фенол моль % по отношению к ДФП
2,5	1,27	0,7	15,48	2372	0,59	3,4
2,1	1,15	1,1	—	—	0,82	3,4
2,0	1,21	0,9	—	—	0,47	3,4
2,1	1,12	1,1	2,22	1810	0,37	2,2
2,1	1,15	1,2	2,27	1470	—	2,2

\* ДФП — дифенилолпропан.

\*\* Мольное соотношение концевых групп поликарбоната и значения  $M_n$  определены методом ЯМР.

Использован гель-хроматограф высокого давления фирмы «Спектра-Физикс» модель СП-8700 со спектрофотометрическим детектором (длина волны 254 нм), тремя колонками длиной 25 см и диаметром 7,8 мм, наполненными  $\mu$ -стирагелем с размерами пор  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^5$  Å. Растворитель — хлороформ (перегнанный), скорость элюирования 1 мм/мин. Концентрация полимера в растворе 0,1 г/дл, объем вводимой пробы 10 мкл, 25°.

Для калибровки использовали эталонные образцы ПС фирмы «Уотерс» с узким распределением по ММ ( $M_w/M_n \leq 1,03$ ).

При расчете калибровочных зависимостей использовали интегратор СП-4100 фирмы «Спектра-Физикс». Обработку хроматограммы и расчеты молекулярных характеристик поликарбоната проводили с использованием программы фирмы «Спектра-Физикс» на интеграторе СП-4100 и разработанной нами для отечественной ЭВМ. Для использования последней необходимо знание значений констант в калибровочном уравнении, параметра хроматографического уширения прибора, значений константы  $a$  в уравнении Марка — Куна — Хаувинка, значений элюирующих объемов и соответствующих ординат хроматограммы и ММ мономерного звена полимера. Программа позволяет получить следующие показатели: значения среднечисленной  $\bar{M}_n$ , средневязкостной  $\bar{M}_v$ , среднемассовой  $\bar{M}_w$ , z-средней ММ, коэффициента полидисперсности  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ , дифференциальные и интегральные кривые ММР полимеров, а также теоретические кривые распределения полимера, предполагая, что его ММР соответствует наиболее вероятному распределению продуктов линейной конденсации, для которой соотношение  $\bar{M}_z : \bar{M}_w : \bar{M}_n = 3 : 2 : 1$ , т. е. распределению Флори. Кривые рассчитывали из  $\bar{M}_n$ , определенного экспериментально.

Исследовали образцы опытных партий поликарбоната, синтезированные методом межфазной поликонденсации. Условия проведения синтеза приведены в табл. 1. При синтезе поликарбоната межфазной конденсацией динатриевой соли дифенилолпропана и фосгена протекает несколько конкурирующих химических реакций как на поверхности раздела фаз, так и в органической фазе [5]. Наибольшее значение могут иметь следующие реакции, определяющие полноту конверсии дифенилолпропана и свойства образующихся олигомерных продуктов и полимера: реакция фосгена с натриевой солью дифенилолпропана, протекающая на границе раздела фаз с образованиемmonoхлорформиата; взаимодействие monoхлорформиата дифенилолпропана и олигокарбоната с фосгеном в органической фазе с образованием соответствующих бис-хлорформиатов; взаимодействие monoхлорформиатов олигомера и мономера с натриевой солью дифенилолпропана на границе раздела фаз с образованием гидроксилсодержащих продуктов; щелочной гидролиз фосгена и хлорформиатных групп; поликонденсация олигомерных продуктов в органической фазе.

Все перечисленные реакции протекают практически одновременно. Однако изменение условий проведения реакции (скорости подачи фосгена, количества щелочи, температуры и т. п.) оказывает существенное влияние на вероятность и скорость той или иной реакции. Например, с повышением температуры изменяется соотношение скоростей реакций гидролиза и взаимодействия фосгена с дифенилолпропаном в сторону возрастания доли реакции гидролиза, увеличение концентрации щелочи на стадии фосгенирования и скорость подачи фосгена приводят к повышению скорости

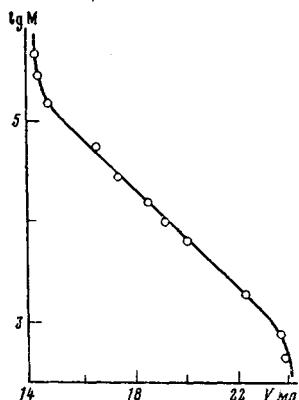


Рис. 1

Рис. 1. Калибровочная зависимость элюирирующего объема  $V$  от ММ для ПС-стандартов. Скорость подачи растворителя 1 мл/мин

Рис. 2. Хроматограммы образцов поликарбоната, высажденного из реакционного раствора полностью (1) и с отделением низкомолекулярных фракций (2). Пик при 24,5 мин относится к толуолу

Рис. 2

образования бис-хлорформиатов [6]. Известно, что любая неоднородность поликонденсационных систем, в том числе и изменение скоростей реакций в различных фазах (в нашем случае в органической и неорганической), может оказать значительное влияние на величину ММР полимера [7]. Кроме того, при изменении условий фосгенирования, наблюдается образование олигокарбонатов с соотношением функциональных групп от  $\text{COCl} : \text{OH} = 1$  до  $\text{COCl} : \text{OH} > 1$  (табл. 1). Обогащение олигомеров хлорформиатными группами обуславливает необходимость использования больших избытков  $\text{NaOH}$  для их превращения в  $\text{O}^-\text{Na}$ -группы и получения поликарбоната заданной ММ. В конечном итоге, не обсуждая механизма реакции поликонденсации, следует подчеркнуть, что гидролиз избытка хлорформиатных групп – необходимое условие реализации поликонденсации олигомерных продуктов. Кроме того, известно, что при высаждении полимера из раствора в различные органические высадители происходит фракционирование полимера, что должно приводить к изменению его ММР. Количество низкомолекулярных фракций и средняя ММ определяются природой высадителя. На основе вышеизложенного в настоящей работе была поставлена задача с помощью разработанной гель-хроматографической методики изучить влияние количества  $\text{NaOH}$ , скорости подачи фосгена, концентрации регулятора и полноты высаждения на ММР образующегося поликарбоната.

Установление калибровочной зависимости между элюционным объемом растворителя  $V$  и размерами макромолекул поликарбоната или их ММ проводили с помощью узкодисперсных ПС-стандартов с определением времени выхода их хроматографических пиков, соответствующих определенным ММ [8] (рис. 1). Зная зависимости  $[\eta] = KM^a$  и для ПС принимая  $[\eta] = 7,16 \cdot 10^{-5} \cdot M_{\text{ПС}}^{0.76}$  [9], а для исследуемых образцов поликарбоната  $[\eta] = 1,2 \cdot 10^{-4} \cdot M_{\text{ПК}}^{0.82}$  [10], при условии правомочности универсальной зависимости между гидродинамическими объемами, характеризующими размеры клубка макромолекулы, и элюционными объемами растворителя, т. е.  $\lg \{M_{\text{ПС}} [\eta]_{\text{ПС}}\} = \lg \{M_{\text{ПК}} [\eta]_{\text{ПК}}\}$ , можно рассчитать искомую калибровочную зависимость  $\lg M = f(V)$  для поликарбоната, которая может быть описана выражением  $\lg M = A - BV + CV^2 - DV^3 = 21,506 - 2,362V + 0,114V^2 - 0,002V^3$ . Суммарная среднеквадратичная ошибка при этом составляет 0,180, что соответствует относительной ошибке в определении ММ, равной 5%.

Казалось бы, следующим этапом работы может быть расчет молекулярных характеристик анализируемых образцов поликарбоната. Однако практический опыт работы показывает, что при данном способе калибровки нет гарантий получения значений ММ, соответствующих истинным, по следующим причинам. Во-первых, воспроизводимость скорости подачи растворителя насосов жидкостных систем по данным фирм составляет 0,2–0,5% за 1 ч и 2% за 10 ч работы. Для поликарбоната при изменении скорости подачи растворителя от 1,0 до 1,015 мл/мин (т. е. 1,5%) вместо  $M_w = 3 \cdot 10^4$  получаем  $\bar{M}_w = 3,5 \cdot 10^4$ ;  $\bar{M}_n$  меняется еще в большей степени.

Таблица 2

Значения ММ до и после коррекции калибровочной зависимости и времени выхода пика по внутреннему стандарту

$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	$t_b$
0,79/1,05	2,32/2,58	24,35
1,31/1,08	2,97/2,62	24,7
1,2/1,08	2,8/2,6	24,5

Примечание. Охарактеризованный образец поликарбоната:  
 $\bar{M}_w = 2,6 \cdot 10^4$ ;  $\bar{M}_n = 1,07 \cdot 10^4$ . В числителе — некорректированные, а в знаменателе — корректированные значения ММ.

Таблица 3

Оценка молекулярных характеристик ПК по данным ГПХ

Образец, №	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_z \cdot 10^{-3}$	$\Phi, \%$	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$
1а	13,1	28,3	2,17	27,3	39,8	7,9	28,4
1б	21,2	31,0	1,47	30,2	41,9	1,1	30,8
2а	14,6	32,4	2,20	30,9	41,5	6,4	29,4
2б	22,4	37,6	1,68	36,4	52,7	2,1	39,2
3а	12,5	26,0	2,08	25,1	36,8	7,9	30,1
3б	19,7	33,8	1,70	32,5	51,6	1,8	33,9
4а	17,6	40,8	2,29	38,6	64,6	5,1	40,2
4б	25,3	41,3	1,63	39,9	61,9	1,1	39,5
5а	18,0	43,0	2,38	41,2	62,3	5,2	40,1
5б	29,3	44,3	1,50	42,8	63,5	0,4	43,8
Макролон-2800	15,0	30,0	2,0	28,9	50,0	5,9	29,0

Примечание. а — образцы поликарбоната с полным высаждением; б — образцы поликарбоната, высажденные с частичным отделением низкомолекулярных фракций;  $\Phi$  — содержание низкомолекулярных фракций с  $M < 4000$ ;  $\bar{M}_v$  — средневязкостная ММ, рассчитанная по вискозиметрическим данным.

Избежать погрешностей, вызванных этим обстоятельством, по нашему опыту можно введением в анализируемый образец внутреннего стандарта (например, толуола) (рис. 2) и использования в расчетных программах хроматограмм относительных времен удерживания. К аналогичным выводам пришли авторы работы [11]. Во-вторых, пересчет значений ММ с ПС на любой другой полимер, даже в случае правомочности универсальной зависимости Бенуа, довольно произведен в смысле выбора констант уравнения, связывающего  $[\eta]$  и ММ, так как в литературе приведен довольно широкий набор их значений для одного и того же полимера. Уточнение калибровки машинным способом для поликарбоната возможно с помощью корректировки констант калибровочного уравнения с использованием гель-хроматограмм одного или нескольких охарактеризованных образцов поликарбоната с известными  $\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_n$ , например Макролона-2800 с  $\bar{M}_w = 3 \cdot 10^4$  и  $\bar{M}_n = 1,5 \cdot 10^4$  и Макролона-2405 с  $\bar{M}_w = 2,6 \cdot 10^4$  и  $\bar{M}_n = 1,07 \cdot 10^4$ . Программа автоматически корректирует первые два коэффициента калибровочного уравнения так, чтобы вычисленные значения ММ охарактеризованного образца совпадали с заданными. Для описываемой в данной работе хроматографической системы полученная таким образом калибровочная зависимость имеет вид:  $\lg M = 21,7 - 2,360V + 0,114V^2 - 0,002V^3$ . Результаты коррекции приведены в табл. 2, где также указано время выхода  $t_b$  толуольного стандарта.

С помощью разработанной методики были оценены молекулярные характеристики образцов опытных партий поликарбоната, полученных при различных условиях синтеза (табл. 3). Следует отметить хорошее совпадение величин средневязкостных молекулярных масс  $\bar{M}_v$ , рассчитанных по гель-хроматографическим данным, с  $\bar{M}_v$ , определенными вискозиметрически. На рис. 3 представлены дифференциальные кривые ММР образцов поликарбоната и соответствующие им  $\bar{M}_n$  теоретические (по Флори) кри-

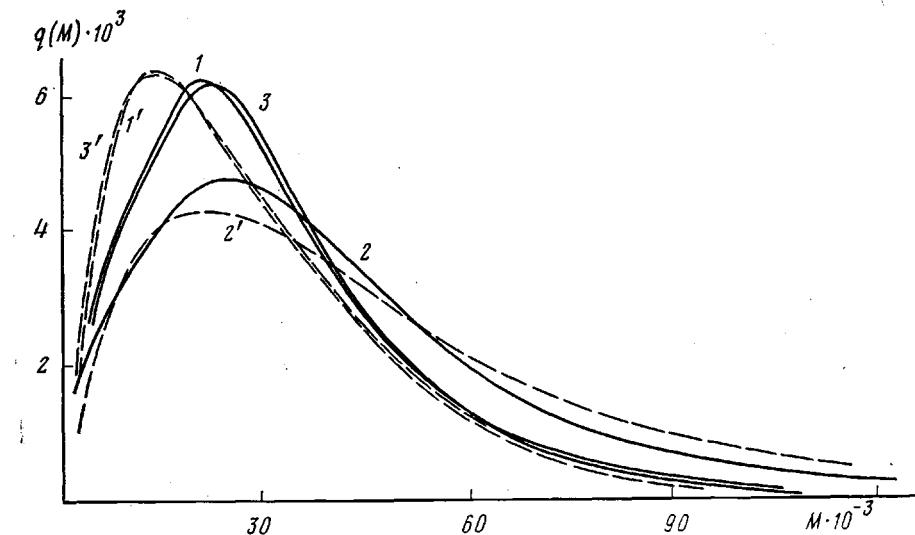


Рис. 3. Дифференциальные кривые ММР образцов поликарбоната 1а (1), 1б (2), Макролона-2800 (3) и соответствующие им ММР, рассчитанные по Флори (1'-3')

вые ММР. Сравнительно небольшое отличие экспериментальных кривых ММР от наиболее вероятного ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 2,2$  по сравнению с теоретическим значением  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$ ) указывает, по-видимому, на преобладающее протекание процесса поликонденсации в равновесных условиях в органической фазе и в значительно меньшей степени на границе раздела фаз. Аналогичное значение показателя полидисперсности было получено ранее [12].

Из данных, представленных в табл. 1, следует, что изменение технологических параметров процесса на стадии фосгенирования в указанных пределах при условии полной конверсии дифенилолпропана приводит к образованию олигомерных продуктов с различным содержанием концевых реакционноспособных групп и практически не влияет на величину полидисперсности конечного продукта поликарбоната (табл. 3). При этом следует отметить, что для превращения избытка хлорформиатных групп (при соотношении  $\text{COCl} : \text{OH} = 15,5$  (табл. 1)) в реакционноспособные группы  $\text{ONa}$ , необходимые для поликонденсации, требуется введение дополнительного количества щелочи (0,59 моль  $\text{NaOH}$ /моль дифенилолпропана по сравнению с 0,37 при соотношении  $\text{COCl} : \text{OH} = 2,2$ ).

Изменение количества регулятора ММ полимера — фенола, вводимого на стадии поликонденсации, как и следовало ожидать, влияет на значение средних ММ и практически не меняет полидисперсность поликарбоната (табл. 3, образцы 2 и 4).

Представляет интерес проследить влияние полноты высаждения поликарбоната из раствора на ММР полимера. В зависимости от применяемых высадителей полимеры, полученные в одних и тех же условиях, могут содержать различное количество низкомолекулярных фракций и соответственно отличаться по молекулярным характеристикам. Действительно, ММР образцов поликарбоната, полученных при высаждении в ацетон (табл. 3, образцы с индексом б), несколько сужается, а содержание низкомолекулярных фракций поликарбоната с  $M < 4000$  уменьшается с 6–8,0 до 0,4–1,8 вес. % по сравнению с образцами, полученными при полном выделении полимера.

Целесообразно было исследовать влияние содержания низкомолекулярных фракций в поликарбонате на его стабильность при воздействии температур, близких к температурам переработки ( $\sim 280^\circ$ ). Стабильность поликарбоната оценивали по изменению показателя текучести расплава  $J$  при  $280^\circ$  и длительности выдержки 5 и 30 мин, а также по изменению

Таблица 4

## Термостабильность и оптические свойства образцов поликарбоната

Образец, №	$J_5$	$J_{30}$	$J_5/J_{30}$	$K_5$	$K_{30}$	$K_{30}/K_5$
1а	10,45	12,30	0,93	93	90	0,97
1б	5,67	6,52	0,85	—	—	—
2а	6,96	7,80	0,88	93	85	0,91
2б	4,19	5,05	0,83	94	85	0,90
3а	7,12	8,67	0,82	93	91	0,98
3б	4,43	5,10	0,87	—	—	—
4а	3,88	4,10	0,94	—	—	—
4б	3,32	3,56	0,93	92	89	0,97
5а	3,79	4,22	0,90	90	88	0,96
5б	3,37	3,51	0,96	88	84	0,98
Макролон-2800	10,3	11,2	0,93	91	89	0,98

Примечание. Номера образцов соответствуют обозначениям табл. 3.  $J$  и  $K$  — показатель текучести расплава (в г/10 мин) и светопропускание (в процентах) соответственно, определенные через 5 ( $J_5$  и  $K_5$ ) и через 30 мин ( $J_{30}$  и  $K_{30}$ ) выдержки образцов при 230°.

светопропускания растворов поликарбонатов. Экспериментальные данные, приведенные в табл. 4, показывают, что наличие низкомолекулярных фракций практически не ухудшает стабильность расплава поликарбоната и его оптические характеристики. Следует, однако, отметить, что это характерно лишь для поликарбоната с закрытыми фенолом концевыми группами. В случае поликарбоната с концевыми ОН-группами присутствие низкомолекулярных фракций значительно ухудшает оптические свойства полимера [13]. Во всех случаях удаление низкомолекулярных фракций значительно снижает текучесть расплава поликарбоната, что обуславливает более жесткие температурные режимы переработки поликарбоната в изделия.

## ЛИТЕРАТУРА

- Шнелл Г. Химия и физика поликарбонатов. М.: Химия, 1967, с. 143.
- Czarnecka B., Dobkowska Z. Polymery, 1979, t. 24, № 5, s. 151.
- Brzezinski J., Dobkowski Z. Europ. Polymer J., 1980, v. 16, № 1, p. 85.
- Dobkowski Z. In: Prepr. Short Commun. IUPAC Makro. Internat. Symp. Makromolek. Mainz, 1979, p. 1440.
- Смирнова О. В., Ерофеева С. Б. Поликарбонаты. М.: Химия, 1975, с. 23.
- Noguchi A. J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1963, v. 21, № 12, p. 928.
- Meier K. Angew. Makromolek. Chemie, 1973, B. 34, S. 165.
- Нефедов П. П., Лавренко П. Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л.: Химия, 1979.
- Oth J., Dezreux V. Bull. Soc. Chim. belges, 1954, v. 63, p. 285.
- Sitarzmaik J. J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, p. 2743.
- Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials III / Ed. Cases J. N. Y.: Dekker M. 1981.
- Lunak S., Bondanecky M. Collect. Czechosl. Chem. Commun, 1965, v. 30, № 8, p. 2756.
- Горелов Е. П., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1905.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
18.V.1982

GEL CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF MOLECULAR  
CHARACTERISTICS OF POLYCARBONATE

Gur'yanova V. V., Alkaeva O. F., Chevtseva V. T., Amerik V. V.,  
Mulakhmetov A. M., Pavlov A. V., Faidel' G. I.

## Summary

The precise technique of GPC has been worked out and the values of average MM and MMD of polycarbonates obtained provided various conditions of synthesis have been evaluated. The change of technological parameters of the phosgenation stage practically does not affect the polymolecularity of polycarbonate. Presence of 5-10% of low-molecular fractions does not aggravate optical and rheological properties of the polymer.