

УДК 541.64:543.544

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИСУЛЬФОНА МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИИ

*Гурьянова В. В., Алкаева О. Ф., Меламед С. Е.,
Рейтбурд Л. И., Наркон А. Л., Аршава Б. М.,
Павлов А. В., Новиков Д. Д.*

Методом ГПХ проведено исследование молекулярно-массовых характеристик образцов ароматического полисульфона. Показана применимость универсальной зависимости значений элюционного объема растворителя от гидродинамического объема макромолекул полисульфона при разделении полимера как на жестких, так и на полужестких сорбентах. С помощью определенных в работе калибровочных зависимостей рассчитаны средние молекулярные массы и ММР образцов полисульфона. Обработку хроматограмм проводили на ЭВМ с учетом приборного уширения. В работе изучено изменение молекулярно-массовых характеристик полимера в процессе его термообработки при различных условиях, имитирующих реальные условия переработки.

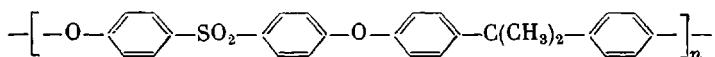
Молекулярно-массовые характеристики полимера, характер и степень их изменения в процессе переработки, а также при эксплуатации являются одними из наиболее важных параметров, определяющих свойства полимерных материалов.

В настоящей работе проведено исследование молекулярно-массовых характеристик полисульфона (полимера, весьма перспективного в практическом отношении [1, 2]) и изучено влияние на эти характеристики условий термообработки и наличия низкомолекулярных примесей в полимере.

В литературе имеется довольно скучная информация о молекулярных характеристиках полифениленсульфонов [3–5], сводящаяся в основном к сравнению значений средневесовой и среднечисленной молекулярных масс и к оценке полидисперсности, определенными различными методами. Вместе с тем интерес представляет более детальный анализ ММР полисульфона, что должно выявить как характер поликонденсационного процесса получения этого полимера, так и тенденции изменения ММР при воздействии различных факторов.

В качестве инструментального метода анализа ММР полифениленсульфона был выбран метод ГПХ [6–10], являющийся в настоящее время, по-видимому, наиболее быстрым высоконформативным (с точки зрения разрешающей способности по молекулярным массам в полном диапазоне их значений) методом аналитического фракционирования полимеров.

В работе были исследованы образцы полифениленсульфоноксида (ПФС) на основе дифенилолпропана и дихлордифенилсульфона (ДДС)



отечественных партий, а также фирмы «Union Carbide» (США) – образцы Р-3500 и Р-1700.

Влияние условий термообработки изучали на образцах Р-3500, переосажденных и очищенных от примесей, а также в присутствии искусственно введенных определенных концентраций мономера – дифенилолпропана (ДФП).

Узкие фракции ПФС получали фракционированием из 3%-ного раствора ПФС в хлорбензоле постепенным прибавлением изопропилового спирта с дальнейшим переосаждением осадка из хлороформа в пятикратном объеме изопропилового спирта, фильтрацией и сушкой при 130° в течение 5 ч.

Для сравнения разрешающей способности сорбентов, различных по химической структуре, гель-хроматографические исследования проводили параллельно на двух хроматографах высокого давления: первый – фирмы «Waters» (модель 204) со спектрофотометрическим детектором ($\lambda=254$ нм), четырьмя колонками длиной 30 см и

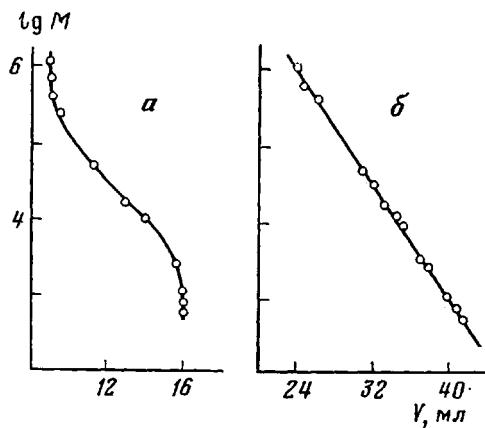


Рис. 1. Калибровочная зависимость для ПС: *a* – сорбент Лихросфер, *б* – сорбент микростирогель. Растворитель ТГФ, скорость потока 1 мл/мин

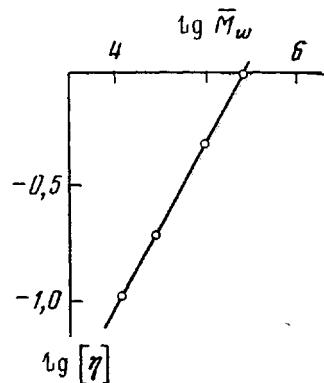


Рис. 2. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M_w$ для ПС-стандартов

диаметром 7,8 мм, заполненными микростирогелем (органическим полужестким гелем – ПС, спицтым дивинилбензолом) с размерами пор 500, 10^3 , 10^4 и 10^5 Å; второй – фирмы «Spectra-Physics» (модель SP-8700) с аналогичным детектором, пятью колонками размером 250×4,6 мм, наполненными жестким сорбентом Лихросфер Si 100, 100, 300, 500 и 1000 (микросферическим силикагелем).

В обоих случаях в качестве растворителя использовали ТГФ (скорость элюирования 1 мл/мин, концентрация полимера в растворе 0,1 г/дл, объем вводимой пробы 10–20 мкл, температура 298 К).

Значения среднечисленной молекулярной массы фракций ПФС определяли методом парофазной и мембранный осмометрии на осмометрах фирмы «Кнауэр».

Для установления калибровочной зависимости были использованы ПС-стандарты с $M_w/M_n \leq 1,04$ фирмы «Waters». Характеристическую вязкость $[\eta]$ ПС-стандартов, а также фракции и образцов ПФС измеряли с помощью вискозиметра Уббелоде.

Зависимость между элюционными объемами растворителя V и молекулярными массами макромолекул $V=f(M)$ для конкретного полимера может быть определена с помощью универсальной зависимости Бенуа (если она правомочна для данного полимера), основанной на концентрации равенства гидродинамических объемов макромолекул различной химической структуры, согласно которой $M_{\text{ПС}}[\eta]_{\text{ПС}}=M_{\text{ПФС}}[\eta]_{\text{ПФС}}$, где $[\eta]_{\text{ПС}}$ и $M_{\text{ПС}}$ – характеристическая вязкость и молекулярная масса ПС-образцов, соответственно $[\eta]_{\text{ПФС}}$ и $M_{\text{ПФС}}$ – то же для ПФС. Для установления универсальной зависимости, а также для выяснения рабочего диапазона используемых в работе хроматографических систем были изучены зависимости $V=f(M)$ для ПС с использованием узкодисперсных стандартов (рис. 1). Данные, представленные на рис. 1, показывают, что для системы колонок с сорбентом микростирогелем наблюдается линейная зависимость M от элюционного объема во всем исследованном интервале ММ, описываемая выражением $\lg M=C_1-C_2V=10,28-0,18V$. Система колонок с сорбентом Лихросфер, имеющим приблизительно те же размеры пор, эффективно разделяет ММ лишь в интервале значений 3000–250 000; зависимость $\lg M$ от V имеет вид $\lg M=A+BV+CV^2+DV^3=37,42-7,46V+0,57V^2-0,05V^3$.

Для перехода к универсальной зависимости необходимы значения констант K и a в уравнении Марка – Куна – Хаувинка для системы ПС – ТГФ. Так как в литературных данных наблюдаются значительные расхождения в этих значениях [8, 11] (для K от $8,6 \cdot 10^{-5}$ до $1,6 \cdot 10^{-4}$, для a от 0,67 до 0,74), мы определили их экспериментальным образом. Были определены значения $[\eta]$ для пяти охарактеризованных ПС-стандартов. На рис. 2 изображена полученная зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ для ПС в ТГФ при 298 К. Вычисленные значения составили: $K=1,17 \cdot 10^{-4}$, $a=-0,725$. Используя эти значения, мы рассчитали константы для универсальной калибровочной зависимости для двух систем: $\lg M[\eta]=B_1-B_2V=-13,823-0,314V$ (для сорбента микростирогель), где $B_1=\lg K_{\text{ПС}}+(1+a)C_1$, $B_2=C_2(1+a)$, и $\lg M[\eta]=A'+BV+CV^2+DV^3=61,07-12,9V+0,98V^2-$

Таблица 1

Молекулярно-массовые характеристики и значения фракций ПФС

Фракция, №	V , мл	$[\eta]$, дл/г	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$M_p \cdot 10^{-3}$	$\lg(M_p[\eta])$
I	10,70	0,60	92,6	56 *	1,70	95,8	73,2	4,62
IV	11,20	0,48	63,0	44 *	1,48	65,0	53,5	4,42
VI	11,55	0,42	50,0	38,0 *	1,36	51,6	44,2	4,27
VIII	11,96	0,35	39,0	32,0 *	1,26	40,3	36,0	4,10
X	12,32	0,30	28,0	26,3 *	1,10	28,9	27,6	3,92
VII	12,86	0,25	20,5	19,2 **	1,10	21,2	20,2	3,70
XIV	13,63	0,18	11,8	10,9 **	1,10	12,2	11,8	3,33

* Метод мембранный осмосметрии.

** Метод парофазной осмосметрии.

$-0,0863V^3$ (для сорбента Лихросфер), где $A' = \lg K_{\text{ПФС}} + (1+a)A$, $B' = B(1+a)$, $C' = C(1+a)$, $D' = D(1+a)$.

Возможность использования универсальной калибровки необходимо обосновывать для каждой системы, так как в литературе известны случаи отклонения от универсальной зависимости [7, 9]. С этой целью была изучена зависимость элюционного объема V от $\lg M[\eta]$ для узких фракций ПФС. Были определены значения $[\eta]_{\text{ПФС}}$ в ТГФ при 25° и определены значения \bar{M}_v [3] по уравнению

$$[\eta] = 7,9 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,58} \quad (1)$$

Затем с использованием соотношения $\bar{M}_w/\bar{M}_v = 1,032$ [12] были рассчитаны значения \bar{M}_w . Независимым образом методами парофазной и мембранный осмосметрии были определены значения \bar{M}_n фракций ПФС. В случае узких фракций для M_p справедливо выражение $M_p = \sqrt{\bar{M}_w \cdot \bar{M}_n}$. Результаты расчета M_p , показателей полидисперсности и других характеристик фракций, а также значений $\lg M_p[\eta]$ представлены в табл. 1.

На рис. 3 показана зависимость $\lg M[\eta]$ от V для фракций ПФС, а также для ПС-стандартов. Данные, приведенные на рис. 3, свидетельствуют о выполнении принципа универсальной зависимости Бенуа для системы ПФС – ТГФ.

Применяя уравнение универсальной калибровки, можно перейти к исходным калибровкам по ПФС, используя константы уравнения (1) и определенные соотношения $\lg M = D_1 - D_2 Y = 10,7127 - 0,1992Y$ (сорбент микростирогель), где $D_1 = (B_1 - \lg K_{\text{ПФС}})/(1+a)$; $D_2 = B_2/(1+a)$, и $\lg M = 40,05 - 8,15V + 0,620V^2 - 0,055V^3$ (сорбент Лихросфер), которые можно уже применять для расчетов молекулярно-массового распределения ПФС.

Величину приборного уширения рассчитывали, используя «метод стандартов», по формуле $\sigma = 1/C_2 \ln 10 (\ln \bar{M}_w/\bar{M}_n - \ln (\bar{M}_w/\bar{M}_n)_{\text{ист}})^{1/2}$, где отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n – показатель полидисперсности стандартов, определенный экспериментально из хроматограммы, $(\bar{M}_w/\bar{M}_n)_{\text{ист}}$ – его истинное значение. В табл. 2 приведены значения для трех стандартов полистирола.

Для колонок со стирогелем приборное уширение также незначительно.

С применением полученных калибровочных зависимостей были исследованы молекулярно-массовые характеристики и ММР образцов полисульфонов. Типичная хроматограмма образца ПФС приведена на рис. 4. Следует отметить несимметричный характер пика, низкомолекулярный «хвост» и наличие примесей в низкомолекулярной области (при $M < 2000$), проявляющихся в виде двух пиков. Специальные опыты показали, что пики при временах выхода 41 и 43 мин обусловлены присутствием в полимере соответственно циклического димера $\text{ДДС}-\text{O}-\text{ДФП}-\text{O}-\text{ДДС}-\text{O}-\text{ДФП}-\text{O}$ и ДФП , суммарная концентрация которых не превышает 1,5–2,5%. Аналогичные примеси в ПФС наблюдали авторы работы [13].

Обсчет хроматограмм проводили с помощью ЭВМ по специальным программам с учетом приборного уширения, позволяющим рассчитывать значения \bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_v , \bar{M}_z , дифференциальные и интегральные кривые

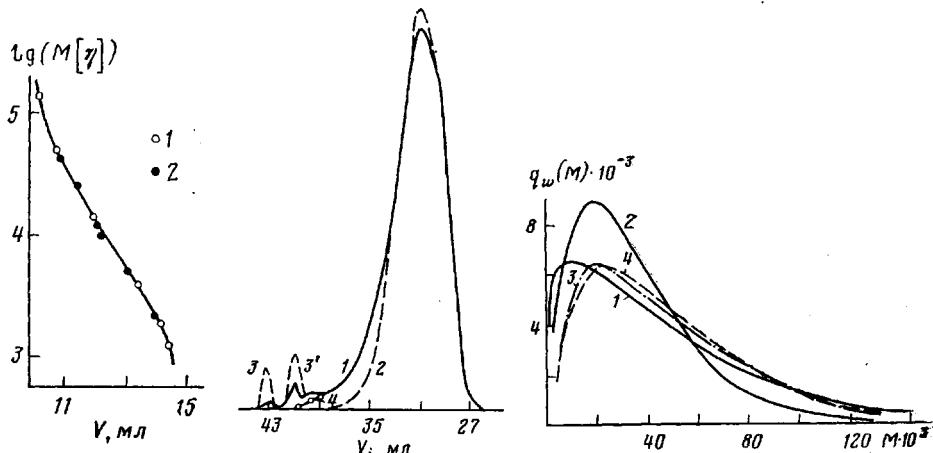


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 5

Рис. 3. Универсальная калибровочная зависимость для ПС (1) и ПФС (2)

Рис. 4. Хроматограммы образца ПФС: 1 – исходный Р-3500, 2 – переосажденный, 3, 3' – искусственно введенные ДФП и димер соответственно, 4 – без учета примесей ДФП и димера. Сорбент микростригель

Рис. 5. Дифференциальные кривые ММР исходного (1, 2) и переосажденного (3, 4) образцов ПФС Р-3500: 1, 3 – экспериментальные, 2, 4 – теоретические кривые

ММР, а также теоретические кривые распределения полимера, предполагая, что молекулярно-массовое распределение ПФС соответствует наиболее вероятному распределению продуктов линейной поликонденсации, для которой $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2$, т. е. распределению Флори. В табл. 3 представлены молекулярные характеристики образцов Р-3500, Р-1700 и отечественных партий I, II, III, отличающихся значениями характеристической вязкости.

Следует отметить хорошее совпадение значений \bar{M}_v , определенных гель-хроматографическим и вискозиметрическим методами. Из табл. 3 видно, что для образцов 1–5 значения $\bar{M}_w/\bar{M}_n>2$, причем эти данные близки к приведенным в литературе (2,4 [3] и 2,9 [4]). На рис. 5 показаны экспериментальные и теоретические дифференциальные кривые ММР образца Р-3500, которые значительно отличаются друг от друга. Такое расхождение кривых вызвано, по-видимому, избыточным по сравнению с теоретическим содержанием в полимере низкомолекулярных ($M<5000$) олигомеров. Последние, возможно, могут образовываться в результате инактивации концевых функциональных групп при взаимодействии их с примесью воды в реакционной системе на ранних стадиях процессов. Переосаждение полимера приводит к исчезновению примесей и к уменьшению содержания олигомеров в ПФС, значение \bar{M}_v при этом повышается от 18 000 до 26 000, а значение \bar{M}_w/\bar{M}_n приближается к двум. Эти данные показывают, что основная масса ПФС имеет ММР, близкое к наиболее вероятному, однако побочные реакции приводят к увеличению показателя полидисперсности полимера.

Одна из задач настоящей работы – изучение изменения молекулярно-массовых характеристик ПФС в процессе его термообработки при различных условиях (времени и температуре), имитирующих реальные промыш-

Таблица 2

Значения σ приборного уширения для колонок с сорбентом Лихросфер

M_p стандарта	$(\bar{M}_w/\bar{M}_n)_{\text{ист}}$	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n	σ
51 200	1,03	49 400	52 400	1,06	0,23
32 500	1,03	30 075	32 000	1,065	0,25
12 100	1,02	11 300	12 000	1,06	0,27

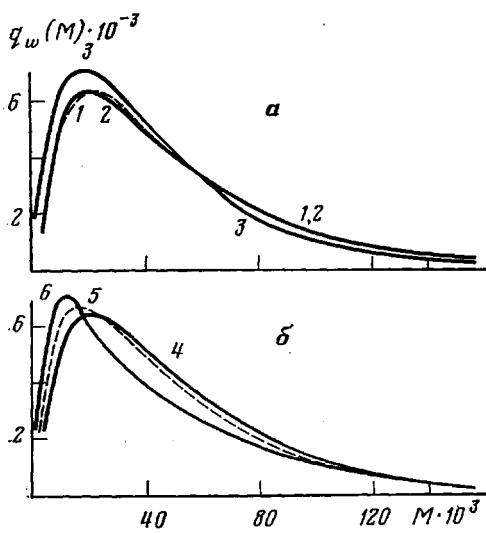


Рис. 6

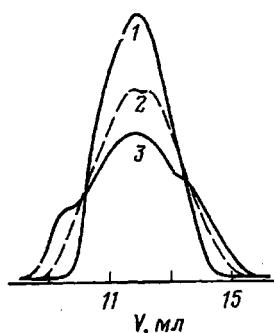


Рис. 7

Рис. 6. Дифференциальные кривые ММР термообработанных образцов ПФС: а - $[ДФП] = 0$ (1), 0,5 (2) и 2% (3); 573 К - 10 мин; б - 573 К - 10 мин (4), 633 К - 10 мин (5), 633 К - 60 мин (6); $[ДФП] = 0,5\%$

Рис. 7. Хроматограммы образцов ПФС, термообработанных при следующих условиях: 1 - 0% ДФП, 573 К - 10 мин; 2 - 2,0%, 573 К - 60 мин; 3 - 2%, 633 К - 10 мин

ленные условия переработки. Варьировались также концентрации ДФП, искусственно вводимого в образцы с целью изучения влияния остатков мономера на термостабильность и изменение молекулярно-массовых характеристик ПФС при переработке. Результаты обсчета хроматограмм приведены в табл. 4.

Влияние концентрации ДФП на изменение ММР образцов ПФС показано на рис. 6, а. Изменение молекулярно-массового распределения ПФС в зависимости от температуры и продолжительности термообработки приведено на рис. 6, б. Анализ полученных данных показывает, что в полимере без примесей при 573 К деструкционных процессов не наблюдается: при 673 К имеет место некоторый сдвиг максимума на кривой ММР в область меньших значений молекулярных масс, что приводит к незначительному уменьшению \bar{M}_n . Введение ДФП в полимер снижает термостабильность полимера. При концентрации ДФП, равной 0,5%, деструкция заметным образом протекает при 633 К, при содержании ДФП 2% деструкционные процессы существенны уже при 573 К.

Анализ формы хроматограмм для образцов ПФС (2% ДФП, 573 К - 60 мин и 2% ДФП, 633 К - 10 мин), показанных на рис. 7, свидетельствует о появлении би- и тримодальности пика и об уширении ММР, что по-видимому, обусловлено протеканием в полимере процессов как деструк-

Таблица 3

Значения молекулярных масс и коэффициентов полидисперсности образцов ПФС (сорбент Лихросфер)

Образец, №	Образец	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	$\bar{M}_z \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$, дЛ/г	$M_v \cdot 10^{-3}$
1	P-3500	18,4	50,2	2,72	85,2	43,4	0,380	42,1
2	P-1700	17,2	43,0	2,49	72,2	37,4	0,348	36,2
3	I	18,6	47,7	2,56	79,0	41,6	0,380	42,5
4	II	21,6	54,3	2,51	86,7	47,7	0,415	47,7
5	III	12,0	29,1	2,42	49,5	25,3	0,270	24,6
6	P-3500 (переосажденный)	26,5	53,0	2,00	79,8	46,8	0,408	46,0

* По вискозиметрическим данным.

Таблица 4

Молекулярно-массовые характеристики образцов ПФС после термообработки

Условия термообработки	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$
0% ДФП, 573 К – 10 мин	26,4	53,2	2,02	47,3
0% ДФП, 633 К – 10 мин	26,0	52,2	2,00	46,5
0,5% ДФП, 573 К – 10 мин	25,6	53,3	2,08	47,2
0,5% ДФП, 633 К – 10 мин	23,0	53,6	2,35	46,7
0,5% ДФП, 633 К – 60 мин	21,0	50,7	2,40	46,0
2% ДФП, 573 К – 10 мин	24,0	49,1	2,05	43,6

ции, так и структурирования, приводящих в дальнейшем к сплаванию макроцепей. Действительно, повышение температуры и дальнейшее увеличение времени термообработки приводит к появлению в полимере нерастворимой части – геля.

Таким образом, проведенные исследования показали применимость универсальной зависимости элюционных объемов от гидродинамического объема макромолекул ПФС как на жестких, так и на полужестких сорбентах и возможность использования при соответствующей калибровке обоих типов сорбентов для определения молекулярных характеристик ПФС.

Найденное в работе отношение $\bar{M}_w/\bar{M}_n > 2$ для исходных образцов ПФС связано, по-видимому, с протеканием необратимых побочных реакций при поликонденсации, о чем свидетельствует наличие в полимере избыточного содержания олигомерных фракций.

В работе показано также, что присутствие примесей ДФП в полимере усиливает деструкционные процессы при его переработке.

ЛИТЕРАТУРА

- Новые поликонденсационные полимеры / Под ред. Роговина З. А. М.: Мир, 1969, с. 171.
- Сторожук И. П., Валецкий П. М. В кн.: Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНИТИ, 1978, т. 12, с. 127.
- Allen G. Mc Ainish J. Европ. Polymer J., 1969, v. 5, № 2, p. 319.
- Screaton R. M., Seeman R. W. Appl. Polymer Symp., 1969, v. 8, № 1, p. 81.
- Вырский Ю. П., Кузяева В. Ф., Ахметьева Е. И., Акутина М. С. Пласт. массы, 1968, № 9, с. 28.
- Беленький Б. Г., Виленчик Л. З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.
- Нефедов П. П., Лавренко П. Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л.: Химия, 1979.
- Yau W. W., Kirkland J. J., Bly D. D. Modern size-exclusion liquid chromatography. N. Y.: M. Dekker, 1979.
- Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials II / Ed. Cazes J., Delamere X. N. Y.: M. Dekker, 1980.
- Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монахов Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
- Kolinsky M., Janca J. J. Polymer Sci., 1974, v. 12, № 8, p. 1181.
- Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.–Л.: Наука, 1965.
- Bridia L. E., Garty O. M. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 5, p. 1577.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
11.IX.1981

STUDY OF MOLECULAR MASS CHARACTERISTICS OF POLYSULFONE
BY GEL CHROMATOGRAPHY METHOD

Gur'yanova V. V., Alkaeva O. F., Melamed S. Ye., Reitburd L. I.,
Narkon A. L., Arshava B. M., Pavlov A. V., Norikov D. D.

Summary

The molecular mass characteristics of aromatic polysulfone samples have been studied by GPC method. The possibility to apply the universal dependence of values of elution volume of the solvent on the hydrodynamic volume of polysulfone macromolecules was shown for the separation of the polymer both on rigid and semirigid sorbents. The average M and MMD of polysulfone samples were calculated with the aid of found calibration curves. The treatment of chromatograms was performed with the aid of computer taking into account the instrument widening. The change of molecular mass characteristics of the polymer in the process of its thermal treatment at various conditions simulating the real conditions of processing was studied.