

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ЛИНЕЙНЫХ НЕГИДРОЛИЗОВАННЫХ ПОЛИАКРИЛАМИДОВ С ПОМОЩЬЮ
ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА НЕМОДИФИЦИРОВАННЫХ
КРЕМНЕЗЕМНЫХ СОРБЕНТАХ**

**Нестеров В. В., Чубарова Е. В., Беленъкий Б. Г.,
Полоцкий А. Е.**

Разработана методика ГПХ линейных негидролизованных полиакриламидов, в которой в качестве сорбента используют набор макропористых стекол со средними диаметрами пор 10^2 – $6 \cdot 10^3$ Å, а в качестве элюента — смесь воды, этанола, глицерина и винной кислоты, взятых в соотношении 92,9 : 6,0 : 1,02 : 0,04. Методика позволяет определять ММР и средние ММ полиакриламидов вплоть до $M=5 \cdot 10^6$. Апробация методики на образцах полиакриламидов, полученных при анионной полимеризации в аргоне, показала, что молекулярная полидисперсность \bar{M}_w/\bar{M}_n этих образцов составляла 2,5–3,5. Данные по средним ММ исследованных образцов, рассчитанные из ГПХ и измеренные независимо, достаточно хорошо коррелировали.

Важнейшей характеристикой полиакриламида (ПАА), определяющей его эксплуатационные свойства, является ММР. Определение ММР классическими методами [1], весьма трудоемкое и требующее значительных затрат времени, в отношении ПАА становится вообще проблематичным, поскольку интересные в практическом отношении образцы ПАА имеют ММ $2 \cdot 10^6$ и более.

Цель настоящей работы — применение ГПХ для определения ММР полиакриламида. Особенность предлагаемой методики — проведение ГПХ на немодифицированных макропористых стеклах (МПС), которые благодаря регулируемой пористости [2] могут обеспечить анализ ПАА с ММ до 10^8 .

В работе [3] была разработана хроматографическая система для ГПХ полиакриламида, включающая в качестве сорбента МПС и в качестве элюента смесь дистиллированная вода : этанол : глицерин : винная кислота = 92,9 : 6,0 : 1,02 : 0,04. Было подтверждено осуществление на данной хроматографической системе разделения макромолекул линейных негидролизованных ПАА в соответствии с их размерами.

ГПХ проводили на жидкостном хроматографе ХЖ-1303. Использовали систему из шести хроматографических колонок длиной 30 см и внутренним диаметром 0,8 см, упакованных силикагелем КСК (диаметр пор 80 Å) и МПС со средними диаметрами пор 250, 10^3 , $2 \cdot 10^3$, $3,8 \cdot 10^3$, $6 \cdot 10^3$ Å. Размер частиц сорбентов составлял 40–50 мкм. Эффективность хроматографической системы, измеренная по пику этанола, составила $2,5 \cdot 10^3$ теоретических тарелок при скорости потока элюента 1 см³/мин и 22°. Использовали вышеупомянутый сложный элюент со следующими компонентами: дистиллированная вода, этиловый спирт (ГОСТ 5962-67), глицерин (ГОСТ 6259-75), винная кислота (МРТУ 6-09-689-63). Объем пробы составил 0,2 см³ при концентрации образцов 4 мг/см³. В качестве образцов использовали линейные негидролизованные ПАА, охарактеризованные, например, в работе [3]. Использовали также охарактеризованные по молекулярным параметрам образцы декстранов фирмы «Фармация» (Швеция). Скоростную седиментацию проводили на аналитической ультрацентрифуге «Спинко-Е», США. Скорость вращения ротора $4,8 \cdot 10^4$ об/мин, 20°.

В связи с сильной концентрационной зависимостью коэффициентов седиментации, особенно характерной для высокомолекулярных ПАА, использовали ячейки вы-

Таблица 1

Молекулярно-массовые характеристики образцов ПАА

| Образец, № | Вискозиметрия | | | ГПХ | | | | Седиментация | | |
|------------|---------------------------------------|--------------------------|-------------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|-------------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|
| | [η] (H ₂ O) · · дл/г | [η] (элюент), дл/г | $\frac{1}{M_v} \cdot 10^{-6}$ | $\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$ | $\bar{M}_n \cdot 10^{-6}$ | \bar{M}_w/\bar{M}_n | $\frac{1}{M_v} \cdot 10^{-6}$ | $\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$ | $\bar{M}_n \cdot 10^{-6}$ | \bar{M}_w/\bar{M}_n |
| 1 | 2,60 | 2,07 | 1,12 | 1,70 | 0,45 | 3,75 | 1,30 | 1,28 | 0,57 * | 2,23 |
| 2 | 3,30 | 2,73 | 1,20 | 2,40 | 0,69 | 3,56 | 1,90 | — | 0,65 ** | — |
| 3 | 5,13 | 4,50 | 2,20 | 3,38 | 0,95 | 3,56 | 2,70 | — | — | — |
| 4 | 7,15 | — | 3,30 | 4,50 | 1,20 | 3,75 | 3,50 | — | — | — |
| 5 | 8,00 | — | 3,90 | 5,20 | 1,40 | 3,63 | 4,20 | — | — | — |
| 6 | 10,00 | — | 5,20 | 6,40 | 2,30 | 2,78 | 5,30 | — | — | — |
| 7 | 15,00 | 7,20 | 8,80 | 8,60 | 3,60 | 2,38 | 7,40 | 10,4 | 5,00 | 2,06 |

* \bar{M}_n по данным осмометрии $2,4 \cdot 10^6$.

** Приведено значение \bar{M}_n , найденное методом осмометрии.

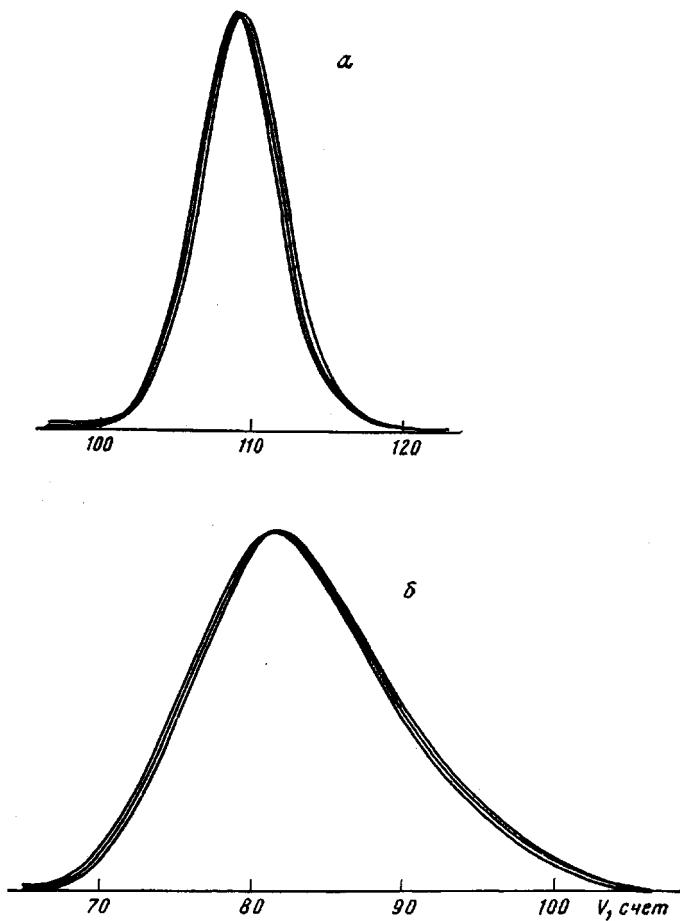


Рис. 1. Совмещенные гель-хроматограммы образцов дексстра на Т-150 (а) и образца ПАА 5 (б). Пояснения в тексте

сотой 30 мм, что позволило понизить концентрацию образцов до $0,2 \text{ мг}/\text{см}^3$. Использовали четырехместный ротор, позволяющий проводить измерения для трех концентраций одновременно. Учет влияния концентрации и диффузии на форму седиментограмм проводили путем экстраполяции экспериментальных данных на нулевую концентрацию и бесконечное время соответственно. Обработку седиментограмм проводили на ЭВМ «Ванг-2200» (США) по программе, предложенной в работе [4].

Для получения с помощью ГПХ надежных результатов по расчету молекулярных характеристик исследуемого полимера необходимо кроме реализации механизма фракционирования по размерам обеспечить ряд других требований. Сюда прежде всего входят воспроизводимость получаемых экспериментальных данных (гель-хроматограмм) и адекватная калибровка хроматографических систем. Первое требование определяется надежностью работы хроматографа, а второе – наличием охарактеризованных узкодисперсных стандартов, лучше всего фракций хроматографируемого полимера. Выполнение первого требования было достигнуто модернизацией насосов и крана-дозатора хроматографа ХЖ-1303. На рис. 1 представлены совмещенные хроматограммы дексстрана Т-150 («Фармация», Швеция) и образца ПАА 5 по десять повторностей. Вычисленный относительный среднеквадратичный разброс положений максимумов хроматографических пиков не превышал $\pm 0,2\%$. Это означает, что относительная точность расчета ММ по гель-хроматограмме была лучше, чем $\pm 2\%$ [5].

Калибровка гидрофильтрных хроматографических систем всегда представляла значительную трудность из-за отсутствия узкодисперсных стандартов. В нашей работе мы использовали способ интегральной калибровки [6] по полидисперсным, охарактеризованным с помощью скоростной седиментации, образцам ПАА. Использовали соотношение между константой седиментации S и ММ в воде [7] $S = 2,4 \cdot 10^{-15} M^{0,42}$ ед. Сведберга. На рис. 2 приведены интегральные нормированные седиментограммы двух образцов ПАА, использованных для калибровки. Поскольку наиболее надежной областью в распределениях рис. 2 является область точки перегиба [8], мы использовали для калибровки диапазон по $W(M) = 0,4 - 0,6$.

На рис. 3 представлен калибровочный график для использованной хроматографической системы. Следует отметить существование некоторой неопределенности калибровки в диапазоне $M > 5 \cdot 10^6$, так как получение надежных седиментограмм таких

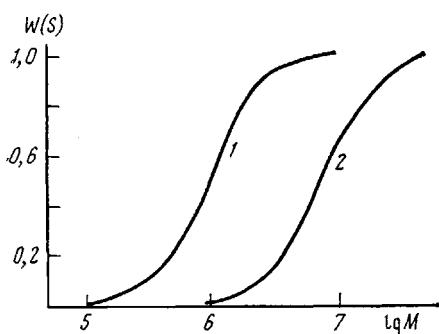


Рис. 2

Рис. 2. Интегральные нормированные седиментограммы образцов ПАА 1 (1) и 7 (2) в воде. Пояснения в тексте

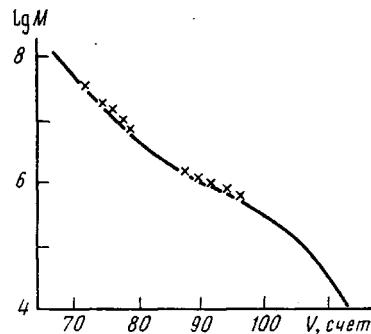


Рис. 3

Рис. 3. Молекулярно-массовая калибровочная зависимость для выбранной хроматографической системы; V – удерживаемый объем (1 счет = 0,7 см³); точки – данные, полученные при сопоставлении данных хроматографии и седиментации

образцов затруднено из-за сопутствующих седиментационным измерениям даже при сильном разбавлении пробы эффектов автосжатия. Применение специально приготовленных сорбентов, например сорбентов с линейной молекулярно-массовой калибровочной зависимостью [9], позволяет уменьшить или вообще исключить такую неопределенность.

Для более четкой интерпретации гель-хроматограммы в ММР полиакриламида использовали аппроксимацию их сплайнами третьей степени. Такую же процедуру проводили и в отношении калибровочной зависимости. Аппроксимация сплайнами, впервые примененная в работе [10], повышает точность и надежность рассчитываемых ММР и средних ММ, так как она более точно, чем, например, полиномиальная аппроксимация, обеспечивает соответствие экспериментальных и аналитических кривых.

В табл. 1 представлены характеристики некоторых из исследованных образцов ПАА, их характеристические вязкости в воде и в предлагаемом элюенте, средние ММ и полидисперсности \bar{M}_w/\bar{M}_n . В табл. 2 представлены данные по молекулярным параметрам нескольких декстранов, определенных с помощью ГПХ на данной хроматографической системе. Использовали следующие соотношения для расчета средневязкостной ММ и характеристической вязкости: для ПАА в воде $[\eta] = 7,9 \cdot 10^{-5} M^{0,76}$ дL/г [7]; для ПАА в элюенте $[\eta] = 1,58 \cdot 10^{-4} M^{0,67}$ дL/г (получено по аналогии с работой [3]); для декстранов как в воде, так и в элюенте $[\eta] = 97,8 \cdot 10^{-5} M^{0,5}$ дL/г. Интересно отметить, что хроматограммы декстранов в предлагаемом элюенте имели унимодальный вид, близкий к гауссову распределению, тогда как в воде обычно наблюдали наличие дополнительного высокомолекулярного плеча [11].

При анализе табл. 1 и 2 видно хорошее соответствие молекулярных характеристик, определенных из ГПХ, и данным независимых измерений, что позволяет считать рассчитанную калибровочную зависимость корректной. Анализ средних ММ и полидисперсности образцов ПАА показывает, что для данных линейных негидролизованных образцов ПАА, полученных с помощью анионной полимеризации, характеристика полидисперсность 2,5–3,5.

Проведенные исследования показывают, что предлагаемая хроматографическая система, включающая сложный элюент, состоящий из воды, этанола, глицерина и винной кислоты, а также сорбент – набор макропористых стекол со средним диаметром пор до $6 \cdot 10^3$ Å, обеспечивает воспроизводимый анализ с помощью ГПХ линейных негидролизованных ПАА с определением их ММР и средних молекулярных масс вплоть до $M = 5 \cdot 10^6$. Время одного анализа составляет 1,5 ч. Дальнейшее развитие методики заключается в сокращении времени анализа, повышении его эффективности и в решении вопроса о корректной калибровке в диапазоне $M > 5 \cdot 10^6$.

Таблица 2

Молекулярно-массовые характеристики образцов декстрина

| Образец декстрина | $\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$ | $\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$ | \bar{M}_w / \bar{M}_n | $[\eta]$ H_2O , дЛ/г | $\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$ | $\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$ | \bar{M}_w / \bar{M}_n | $[\eta]$ (элюент), дЛ/г |
|-------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|------------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| | заданные характеристики | | | | данные ГПХ | | | |
| T-40 | 9,3 | 5,7 | 1,63 | 0,095 | 9,0 | 5,8 | 1,54 | 0,088 |
| T-40 | 44,4 | 28,9 | 1,54 | 0,210 | 46,7 | 25,5 | 1,82 | 0,190 |
| T-70 | 72,5 | 48,5 | 1,49 | 0,270 | 100,3 | 39,9 | 2,51 | 0,270 |
| T-110 | 106,0 | 76,0 | 1,39 | 0,320 | 138,0 | 68,6 | 2,01 | 0,330 |
| T-250 | 253,0 | 112,5 | 2,25 | 0,440 | 256,0 | 97,9 | 2,61 | 0,440 |

ЛИТЕРАТУРА

1. Janča J. Advances Chromatogr., 1981, v. 19, № 1, p. 37.
2. Жданов С. П. Докл. АН СССР, 1952, т. 82, № 2, с. 281.
3. Нестеров В. В., Чубарова Е. В., Беленький Б. Г. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 4, с. 864.
4. Горбунов А. А., Погоцкий А. Е., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 23, № 11, с. 2602.
5. Janča J., Klepářník K. J. Liquid Chromatogr., 1982, v. 5, № 2, p. 193.
6. Беленький Б. Г., Виленчик Л. З. В кн.: Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978, с. 198.
7. Быкова Е. Н., Кленин С. И., Курлянкина В. И., Молотков В. А., Новичкова Л. М. В кн.: Тез. II конф. «Водорастворимые полимеры». Иркутск: ИОХ СО АН СССР, 1982.
8. Klein J., Westerkamp A. J. Polymer Sci., 1981, v. 19, № 3, p. 707.
9. Нестеров В. В., Красиков В. Д., Жданов С. П., Вензель Б. И., Виленчик Л. З., Курепин О. И., Жмакина Т. П., Беленький Б. Г. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 3, с. 163.
10. Andersson L. J. Chromatogr., 1981, v. 216, № 1, p. 23.
11. Kim C. J., Hamielec A. E., Baredék A. J. Liquid Chromatogr., 1982, v. 5, № 3, p. 425.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
7.V.1984

DETERMINATION OF MOLECULAR MASS DISTRIBUTION OF LINEAR NONHYDROLYZED POLYACRYLAMIDES WITH THE AID OF GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY ON NONMODIFIED SILICA SORBENTS

NESTEROV V. V., CHUBAROVA Ye. V., BELEN'KII B. G.,
POLOTSKII A. Ye.

Summary

The technique of GPC of linear nonhydrolyzed polyacrylamides has been worked out using as a sorbent the set of macroporous glasses with average diameters of pores being equal to $10^2\text{--}6 \cdot 10^3$ Å and as a eluent the mixture of water, ethanol, glycerol and tartaric acid in the 92.9 : 6.0 : 1.02 : 0.04 ratio. The technique permits to determine MMD and average MM of polyacrylamides up to $M=5 \cdot 10^6$. For polyacrylamide samples synthesized by anionic polymerization in argon this technique gives the value of polymolecularity $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2.5\text{--}3.5$. The average MM calculated from GPC and measured independently coincide rather well.

УДК 541.64:543.544

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Братчиков А. В., Берендеев Б. А., Родионов А. Г.

Разработана методика определения состава этилен-пропиленовых сополимеров из данных пиролитической капиллярной реакционной газовой хроматографии с относительным стандартным отклонением $s_r=0.002\text{--}0.02$ и пределом обнаружения содержания сомономера 0,3–1,0%.

Метод пиролитической газовой хроматографии применяли ранее при исследовании механизма пиролиза и микроструктуры сополимеров этилена с пропиленом [1–6]. Отмечена его высокая чувствительность и экспрессность. В экспериментах были использованы жидкие и твердые образцы этилен-пропиленовых сополимеров