

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXIX

1987

№ 1

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:543.544

КАЛИБРОВКА ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И МАЛОИССЛЕДОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Колегов В. И., Потапов В. Н., Самарин А. Ф., Лапин С. Б.,
Артемичев В. М.

Разработана процедура калибровки удерживаемых объемов по ММ в ГПХ с использованием образцов любой полидисперсности, охарактеризованных по какой-либо средней ММ или характеристической вязкости. Предлагаемый метод применен к ПММА. Вследствие ухудшения разделения хроматографических колонок в области высоких ММ оказалось невозможным получить калибровочную зависимость в виде линейного преобразования ПС калибровки, справедливую во всем интервале ММ. Получены две калибровки для диапазонов $M < 10^6$ и $(0,7-3,0) \cdot 10^6$. На их основе построили единую калибровочную зависимость для всего интервала ММ, являющуюся линейным преобразованием калибровки по ПС. Получено соотношение для растворов ПММА в ТГФ $[\eta] = 7,3 \cdot 10^{-5} M^{0,746}$.

В настоящее время выполнено большое количество работ, в которых рассматриваются вопросы калибровки колонок ГПХ по произвольным образцам [1] с учетом и без учета приборного удлинения для линейных [2, 3] и нелинейных [4] калибровочных зависимостей. Однако в одних работах внимание концентрируется на достоинствах предлагаемых математических методов расчета калибровочных зависимостей [5], в других [6, 7] для калибровки используют лишь один или два полидисперсных образца с известными средними ММ или характеристическими вязкостями и полученная калибровка оказывается справедливой в узком диапазоне ММ.

Цель данной работы – определение калибровочной зависимости, справедливой во всем диапазоне разделения используемой системы колонок, соотношения Марка – Куна – Хаувинка и оценки достоверности полученных результатов. В качестве объекта исследования был выбран ПММА. Хотя ПММА широко изучается методом ГПХ, в большинстве работ для расчета ММР из хроматограмм применяются различные калибровочные зависимости, получаемые по принципу универсальной калибровки из различных соотношений Марка – Куна – Хаувинка для ПС и ПММА.

Калибровочную зависимость для исследуемого полимера

$$\lg M = f_1(V) \quad (1)$$

можно с помощью принципа универсальной калибровки и несложных преобразований [8] выразить через калибровочную зависимость для ПС

$$\lg M = f_2(V) \quad (2)$$

в виде

$$\lg M = f_1(V) = \frac{1+a_2}{1+a_1} f_2(V) + \frac{1}{1+a_1} \lg(K_2/K_1), \quad (3)$$

где a_1 , K_1 и a_2 , K_2 – константы соотношения Марка – Куна – Хаувинка $[\eta] = KM^\alpha$ для растворов исследуемого полимера и ПС соответственно. Однако a_1 и K_1 для новых малоисследованных полимеров обычно неизвестны.

Среднечисленные M_n и средневесовые M_w значения ММ исследуемых образцов можно выразить через их хроматограммы $F(V)$ и искомую калибровку $f_1(V)$ [8].

$$M_{ni} = \int_{V_a}^{V_b} F_i(V) dV / \int_{V_a}^{V_b} F_i(V) \exp\{-2,3f_1(V)\} dV \quad (4)$$

$$M_{wh} = \int_{V_a}^{V_b} F_h(V) \exp\{2,3f_1(V)\} dV / \int_{V_a}^{V_b} F_h(V) dV, \quad (5)$$

где $i=1, 2, \dots, I$; $k=1, 2, \dots, K$; V_a и V_b – границы хроматограмм. Индексы i , I ; k , K указывают на те образцы полимера, для которых предполагается расчет значений M_n и M_w .

Если для этих же образцов определены независимо значения средних ММ ($M_{n,i}$, $M_{w,i}$), то калибровку $f_1(V)$ можно найти, подбирая ее или какие-либо ее параметры таким образом, чтобы средние ММ $M_{n,i}$ и $M_{w,k}$ из уравнений (4) и (5) наилучшим образом совпадали с измеренными в независимых экспериментах значениями $M_{n,i}$ и $M_{w,k}$ для всех образцов. Полученная таким способом калибровка будет зависеть лишь от точности значений $M_{n,i}$, $M_{w,k}$ образцов исследуемого полимера, достоверности и качества калибровки по ПС и хроматограммам. Сравнивая затем полученную калибровку с выражением (3), можно оценить константы a_1 и K_1 для исследуемого полимера, которые должны зависеть также и от выбора констант a_2 и K_2 для ПС.

Если предположить, что калибровка для исследуемого полимера имеет вид, подобный ПС-калибровке, т. е. является линейной функцией от $f_2(V)$: $f_1(V)=Af_2(V)+B$, тогда $f_1(V)$ можно искать в виде уравнения (3), даже если в коэффициентах $(1+a_2)/(1+a_1)$, $[\lg(K_2/K_1)]/(1+a_1)$ этого уравнения по каким-либо причинам вложен другой смысл. Выбрав в качестве a_2 и K_2 значения констант соотношения Марка – Куна – Хаувинка для ПС, задачу нахождения калибровки можно теперь свести к подбору констант a_1 и K_1 , обеспечивающих совпадение средних ММ из формул (4) и (5) с $M_{n,i}$ и $M_{w,i}$ для всех образцов.

Характеристическую вязкость полимерных образцов также можно выразить через их хроматограммы $F_l(V)$, $l=1, 2, \dots, L$ и калибровку $f_1(V)$

$$[\eta] = K_1 \int_{V_a}^{V_b} F_l(V) \exp\{2,3a_1 f_1(V)\} dV / \int_{V_a}^{V_b} F_l(V) dV \quad (6)$$

Отсюда невозможно найти $f_1(V)$, так как неизвестны a_1 и K_1 . Если воспользоваться принципом универсальной калибровки, $f_1(V)$ можно выразить через соотношение (3) и выражение (6) переписать в виде

$$[\eta] = K_1 \int_{V_a}^{V_b} F_l(V) \exp \left\{ \frac{2,3a_1}{1+a_1} [(1+a_2)f_2(V) + \lg(K_2/K_1)] \right\} dV / \int_{V_a}^{V_b} F_l(V) dV \quad (7)$$

Калибровочную зависимость также можно найти путем подбора констант a_1 и K_1 , до наилучшего совпадения $[\eta]_i$ из уравнения (7) с измеренными $[\eta]_i$ для всех образцов. Полученные таким образом константы a_1 и K_1 должны зависеть от значений a_2 и K_2 .

Подбор констант a_1 и K_1 в этой работе осуществляли методом взвешенных наименьших квадратов [3, 9], т. е. путем минимизации по параметрам a_1 и K_1 функционала наименьших квадратов

$$\sum_{i=1}^I \left(\frac{M_{n,i} - M_{n,3,i}}{M_{n,3,i}} \right)^2 + \sum_{k=1}^K \left(\frac{M_{w,k} - M_{w,3,k}}{M_{w,3,k}} \right)^2 + \sum_{l=1}^L \left(\frac{[\eta]_i - [\eta]_{3,l}}{[\eta]_i} \right)^2 \quad (8)$$

Предлагаемая процедура была применена к ПММА. Для этого воспользовались девятью фракциями ПММА, хроматограммы которых получены на ГПХ с рефрактометром R-403 и набором стирогелевых колонок с пористостью 10^4 , $3 \cdot 10^3$, 10^3 , 100 и 25 нм фирмы «Уотерс» (США). Элюентом служил ТГФ. Калибровочную зависимость, полученную с помощью узкодисперсных ПС-стандартов, аппроксимировали сплайн-функцией. Универсальную калибровочную зависимость рассчитали с помощью уравнения

$$[\eta] = 1,179 \cdot 10^{-4} M^{0,72} \quad (9)$$

для ПС в ТГФ [10], применяемого в большинстве работ [11] при определении ММР поливинилхлорида из ГПХ. Для фракции ПММА были определены $[\eta]$ в ТГФ и хлороформе при 25° и из соотношения для ПММА в хлороформе [12]

$$[\eta] = 4,8 \cdot 10^{-5} M^{0,8} \quad (10)$$

рассчитаны средневязкостные ММ, принятые в качестве M_w , так как исследуемые фракции обладают довольно узкими ММР. Хотя в литературе имеется значительное число подобных уравнений для различных растворителей, в настоящей работе для характеристики образцов ПММА выбрано соотношение (10), поскольку оно получено на узких фракциях, охарактеризованных методами осмосметрии и светорассеяния [12]. При этом M_n и M_w отличались не более чем на 20%, а ММ лежат в диапазоне $8 \cdot 10^4$ – $1,4 \cdot 10^6$. M_n первых шести исследуемых фракций определяли в ММА на модифицированном осмометре Брасса – Стресса с использованием мембранных марки «Сарториус» (ФРГ). Полученные таким образом характеристики фракций: $[\eta]$ в ТГФ, M_n и M_w , рассчитанная из $[\eta]$ в хлороформе, приведены в табл. 1 (колонки 1, 2) и 2

Таблица 1

Константы соотношения Марка – Куна – Хаувинка, рассчитанные с помощью хроматограмм образцов ПММА, $[\eta]$, M_n и M_w , и значения средневязкостных ММ, полученные из этих соотношений

Номера формул (колонок)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
a_1	—	—	0,763	0,735	0,759	0,779	0,863	0,750	0,827	0,752	0,462	0,746	0,761
$K_1 \cdot 10^5$	—	—	8,3	8,4	6,4	5,1	1,9	7,7	2,4	6,8	300	7,3	6,1
$\sigma, \%$	—	—	8,60	6,10	5,17	5,27	14,9	16,6	5,38	13,5	12,6	4,91	7,46
Образец, №	[η]	$M_n \cdot 10^{-3}$					$M \cdot 10^{-3}$						
1	0,123	26	*	20 *	21 *	22 *	26 *	19 *	31 *	22 *	21 *	22 *	
2	0,284	74	*	13 *	64 *	65 *	69 *	57 *	84 *	65 *	—	65 *	66 *
3	0,564	172	*	161 *	158 *	156 *	152 *	142 *	193 *	163 *	—	163 *	163 *
4	0,770	266	—	246	238 *	232 *	217 *	215 *	281 *	246 *	—	247 *	245 *
5	1,18	470	—	440 *	418 *	402 *	357 *	381 *	471 *	434 *	413 *	438 *	429 *
6	1,68	678	—	711	673 *	633 *	537 *	610 *	722 *	694 *	888 *	703 *	683 *
7	2,30	1030	—	1090	1010	948 *	772 *	927	1060	1050	1750 *	1070	1080 *
8	2,93	1460	—	1550	1420	1325	1010 *	1310	1440	1490	3070 *	1520	1450 *
9	4,97	2950	—	3070	2780	2550	1890 *	2590	2680	2940	9290 *	3010	2840 *

Таблица 2

Средние ММ образцов ПММА, полученные из ГПХ по различным калибровкам

Образец, №	Молекулярные массы					
	осмометрия	вискозиметрия	ГПХ калибровка по уравнениям			
			(5), табл. 1	(10), (11), табл. 1	(11), (12)	
1	11,5	26	13,0/21	13,1/21	15,1/25	
2	43,5	74	46,0/73	46,4/74	55,6/90	
3	107	172	135,151	136/154	169/191	
4	234	266	215/249	217/255	273/319	
5	335	470	346/441	356/468	445/574	
6	455	678	400/649	484/736	594/856	
7	—	1030	76/934	849/1120	1005/1242	
8	—	1460	1015/1254	1196/1570	1345/1681	
9	—	2950	1453/1800	1880/2240	1945/2438	

Примечание. В числителе — значения $M_n \cdot 10^{-3}$, в знаменателе — $M_w \cdot 10^{-3}$.

Расчет констант a_1 , K_1 был проведен для различных комбинаций образцов и с использованием различных характеристик M_n , M_w , $[\eta]$ и их комбинаций. Рассчитывали также среднеквадратичную ошибку эксперимента с для каждой пары констант a_1 и K_1 .

В табл. 1 (колонки 3–7) приведены константы a_1 и K_1 , рассчитанные для различного количества образцов, помеченных звездочками, с известными значениями $[\eta]$ в ТГФ, и величины средневязкостной ММ, найденные из этих величин $[\eta]$ по рассчитанным a_1 и K_1 . Видно, что a_1 и K_1 , вычисленные с помощью трех и четырех образцов (табл. 1, колонки 1, 2) практически совпадают друг с другом. Увеличение количества образцов до шести в диапазоне $[\eta] \sim 0,123$ –1,68 приводит к некоторому изменению констант a_1 и K_1 и к снижению σ до 5,17%. Дополнительное привлечение при расчетах более высокомолекулярных образцов с $M_w > 6,78 \cdot 10^5$ приводит к увеличению a_1 и уменьшению K_1 , а также к увеличению σ , т. е. ухудшению соответствия рассчитываемых из хроматограмм и измеренных значений $[\eta]$. По-видимому, это связано с тем, что высокомолекулярные хвосты образцов с большими $[\eta]$, в особенности образцов 8 и 9, хуже разделяются на используемой системе ГПХ колонок, чем остальные части этих хроматограмм, и истинная калибровка значительно более нелинейна в области высоких ММ, чем $f_1(V)$, представленная в виде линейного преобразования ПС-калибровки (3).

Вероятно, и истинная ПС-калибровка более нелинейна в области высоких ММ, чем калибровка $f_2(V)$, полученная на ПС-стандартах, представленная в виде сплайн-

Функции и отличающиеся от линейной незначительно. Поэтому получение высоких значений $[\eta]$ по формуле (7) с калибровочной зависимостью $f_1(V)$ в виде формулы (3) для высокомолекулярных образцов возможно лишь с повышенной величиной a_1 . При расчете $[\eta]$ для низкомолекулярных образцов повышенная величина a_1 , полученная для высокомолекулярных образцов, даст завышенное значение интеграла в числителе, которое должно быть компенсировано пониженной величиной K_1 для получения подходящей величины характеристической вязкости. Судя по величине σ и по совпадению средневязкостных ММ с величинами M_w , наилучшим из рассмотренных является соотношение (5) (табл. 1).

Привлечение высокомолекулярных образцов при расчете констант a_1 и K_1 путем минимизации функционала (8) с использованием образцов с известными M_w приводит к занижению a_1 и к завышению K_1 , вследствие худшего разделения высокомолекулярных образцов. Поэтому для получения величин a_1 и K_1 по полимерным образцам с независимо определенными M_n и M_w использовали только первые шесть образцов ПММА. В табл. 1 приведены константы, определенные по полимерным образцам с известными M_n (колонка 8), M_w (колонка 9), M_n и M_w (колонка 10) и средневязкостные ММ, рассчитанные с помощью этих констант. Величина σ наиболее велика при использовании среднечисленных ММ ($\sigma=16,6\%$), вероятно, из-за довольно большой погрешности значений $M_{n,w}$ (табл. 2), определенных методом мембранный осмометрии.

Любая из трех пар констант a_1 и K_1 в колонках 5, 8, 9 (табл. 1) позволяет рассчитать калибровочную зависимость, с помощью которой можно получить из гельхроматограмм $[\eta]$, M_n или M_w с точностью до соответствующей σ . Однако ГПХ нужна для определения ММР и всех средних ММ, поэтому наибольшую ценность представляют константы колонки 10 (почти не отличающиеся от констант колонки 5) и соответствующая калибровочная зависимость. При получении этой калибровочной зависимости использовали первые шесть образцов ПММА, и если судить по результатам определения ММР исследуемых в этой работе девяти образцов ПММА методом ГПХ по этой калибровке (табл. 2), она справедлива лишь для определения ММР ПММА в диапазоне ММ до $1 \cdot 10^6$. Для образцов 8 и 9 (табл. 2) были получены заниженные значения средних ММ вследствие ухудшения разделения хроматографических колонок в области высоких ММ.

Таким образом, оказывается невозможным получить калибровочную зависимость для ПММА в результате линейного преобразования ПС-калибровки и пригодную для определения ММР во всем диапазоне ММ. Поэтому с помощью образцов 5–9 и их характеристик $M_{n,w}$, $M_{n,w}$ были получены константы a_1 , K_1 (табл. 1, колонка 11) и калибровочная зависимость. Хотя последнее соотношение дает крайне завышенные значения средневязкостных ММ (табл. 1, колонка 11) для образцов 6–9, калибровочная зависимость обеспечивает совпадение M_n и M_w , полученных из ГПХ, с независимо определенными в пределах $\sigma=12,6\%$. На основании последних двух калибровок, полученных по константам a_1 и K_1 из колонок 10, 11 (табл. 1) и пересекающихся в точке $M=4,56 \cdot 10^5$, была построена калибровочная зависимость, дающая хорошее соответствие средних ММ из ГПХ с $M_{n,w}$ и $M_{n,w}$ (табл. 2) во всем диапазоне ММ.

В ряде работ, в том числе и в нашей работе [13], для получения калибровочной зависимости для ПММА используют соотношения [14] в ТГФ для ПС

$$[\eta] = 1,60 \cdot 10^{-4} M^{0,706} \quad (11)$$

для ПММА

$$[\eta] = 1,04 \cdot 10^{-4} M^{0,697} \quad (12)$$

Несмотря на то что уравнение (12) дает весьма завышенные значения средневязкостных ММ (например, для образцов 5–9 они завышены на 40–75%), средние ММ из ГПХ по калибровке с помощью формул (11), (12) уже в меньшей степени превышают истинные, хотя и уступают результатам из нашей калибровки (табл. 2). По-видимому, это объясняется тем, что уравнение (11) также сильно отличается от уравнения (9), используемого в этой работе для ПС в ТГФ, и применение этих двух уравнений (11), (12) при расчете калибровочной зависимости (3) приводит к калибровке для ПММА, отличающейся от нашей уже не столь значительно.

Как уже упоминалось, константы a_1 и K_1 , полученные выше для ПММА, должны зависеть от соотношения, выбранного для ПС, хотя калибровочная зависимость не должна от него зависеть. Полагая полученную в этой работе калибровочную зависимость правильной, можно рассчитать соотношение Марка – Куна – Хаувинка для ПММА независимо от значений a_2 и K_2 . Воспользовавшись выражением для $[\eta]$ в виде формулы (6) и калибровочной зависимостью $f_1(V)$, полученной по соотношениям из колонок 10 и 11 (табл. 1), можно получить путем минимизации третьего слагаемого функционала (8) искомые константы a_1 и K_1 . Они рассчитаны по первым шести и девяти образцам (табл. 1, колонки 12, 13) и, как видно, мало отличаются между собой, что также свидетельствует о достоверности калибровки для ПММА. Кроме того, полученные независимо от соотношения Марка – Куна – Хаувинка для ПС константы a_1 и K_1 близки к константам в колонках 5 и 10 (табл. 1), на которые должны влиять в различной степени величины выбранных постоянных a_2 и K_2 . Это свидетельствует о справедливости используемого в настоящей работе соотношения для ПС (9) и принципа универсальной калибровки. Если бы вместо уравнения (9) выбрали (11), то в колонке 5 (табл. 1) получили бы $a_1=0,770$, $K_1=5,04 \cdot 10^{-5}$ из той же $a_1 f_1(V) + \lg K_1$, а в колонке 10 $a_1=0,738$, $K_1=9,26 \cdot 10^{-5}$ из соответствующей $f_1(V)$,

отличающиеся между собой в значительно большей степени, чем соотношения 5, 10, 12 и 13 (табл. 1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Janca J. In: *Advances in Chromatography*. N. Y.-Basel, 1981, v. 19, p. 38.
2. Taganov H. G., Коровина Г. В., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2385.
3. Беленский Б. Г., Колегов В. И., Нефедов П. П., Александров М. Л., Мелас В. Б. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 907.
4. McCrackin F. L. J. Appl. Polymer Sci., 1977, v. 21, № 1, p. 191.
5. Szewczyk P. J. Appl. Polymer Sci., 1981, v. 26, № 8, p. 2727.
6. Mory S. Anal. Chem., 1981, v. 53, № 12, p. 1813.
7. Dobbin C. J. B., Rudin A., Tchir M. F. J. Appl. Polymer Sci., 1982, v. 27, № 3, p. 1081.
8. Беленский Б. Г., Виленчик Л. З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978, с. 189.
9. Нефедов П. П., Лазарева М. А., Куренбин О. И., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П., Егорон М. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 943.
10. Lyngaae-Jorgensen J. J. Polymer Sci. C, 1971, № 33, p. 39.
11. Sör ik E. M. J. Appl. Polymer Sci., 1977, v. 21, № 10, p. 2769.
12. Borch J., Desreux V. J. Polymer Sci., 1953, v. 10, № 4, p. 437.
13. Колегов В. И., Потапов В. Н., Ступень Л. В., Самарин А. Ф., Камышенкова Л. И., Семчиков Ю. Д. Пласт. массы, 1984, № 1, с. 29.
14. Prander T., Woodbrey J. C., Clark J. H. Separat. Sci., 1971, v. 6, № 1, p. 101.

Поступила в редакцию
5.XII.1985

CALIBRATION OF THE GEL CHROMATOGRAPH FOR DETERMINATION OF MOLECULAR MASSES OF POLYMETHYL METHACRYLATE AND POORLY STUDIED POLYMERS

Kolegov V. I., Potapov V. N., Samarin A. F., Lapin S. B.,
Artemichev V. M.

Summary

The method of calibration of retention volumes according MM in GPC is proposed using the samples of any polymolecularity characterized by some average MM or intrinsic viscosity. This method has been applied to PMMA. Because of getting worse of separation of chromatographic columns in the region of high MM the calibration dependence cannot be obtained as the linear transformation of PS calibration being valid for all the MM range. Two calibrations for $M < 10^6$ and $(0.3-0.7) \cdot 10^6$ were obtained. On their basis the single calibration curve for the all range of MM being the nonlinear transformation of PS calibration was derived. For PMMA solutions in THF the $[\eta] = 7.3 \cdot 10^{-5} M^{0.746}$ expression was obtained.

УДК 541.64:539.2:532.72

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ АННИГИЛЯЦИИ ПОЗИТРОНОВ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ И ЕЕ СВЯЗЬ С ИХ ДИФФУЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Волков В. В., Гольданский А. В., Дургарьян С. Г., Онищук В. А.,
Шанторович В. П., Ямпольский Ю. П.

Методом аннигиляции позитронов изучен широкий набор аморфных полимеров, находящихся в высокоэластическом и стеклообразном состоянии. Параметры спектра времен жизни позитрона и позитрония сопоставлены с коэффициентами диффузии газов (H_2 , CH_4) в полимерах, а также температурами стеклования полимеров. Установлена корреляция температур стеклования с рассчитанными на основе позитронных глиных свободным объемом в разупорядоченных областях полимера. Коэффициенты диффузии газов в каучуках определяются свободным объемом в разупорядоченных областях.

Время жизни позитрона и позитрония в веществе зависит от свойств вещества, в котором происходит аннигиляция позитронов. Позитронный метод позволяет исследовать в полимерах микроструктуру областей, отличающихся большей или меньшей упорядоченностью, т. е. различной плотностью упаковки цепей [1, 2]. Результаты работ [3-7] по исследованию аннигиляции позитронов в полимерах свидетельствуют