

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541(64+24):543.544

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ
ДЛЯ ОЦЕНКИ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ**

Шелковая Е. Э., Ершов О. В., Любимцева Г. П., Тейшев А. Е.,
Гурьянова В. В., Павлов А. В.

Проведено сравнительное изучение различных методик ГПХ-анализа для ПА-66. Предложен новый элюент, представляющий собой смесь *m*-крезола с хлороформом в соотношении 3:7 (по объему), позволяющий проводить хроматографирование при комнатной температуре. Его использование позволяет оценивать ММР алифатических ПА.

Одной из важнейших характеристик алифатических ПА при разработке условий синтеза и оптимизации свойств готового полимера является ММР. Наиболее быстрым высокинформативным методом аналитического фракционирования, который позволяет за короткий промежуток времени получить ММР полимера и его моменты распределения, является ГПХ. В исследованиях алифатических ПА метод ГПХ используют сравнительно давно [1], однако трудности как методического плана, так и связанные с количественной оценкой ММР по данным ГПХ до сих пор не преодолены.

Впервые ГПХ-анализ ПА-6 и ПА-66 проводили в работе [1] с использованием в качестве элюента *m*-крезола при 100° на стирогелевых колонках. Подобный анализ был успешно проведен в работе [2] при 135°. Применение в качестве элюента *m*-крезола позволяет проводить калибровку по ПС-стандартам, но требует сложного дорогостоящего оборудования для поддержания стационарного высокотемпературного режима. Кроме того, было обнаружено [3], что некоторые ПА, например ПА-6, частично деструктируют в *m*-крезоле при 130° в течение нескольких часов.

Разработаны методики с применением в качестве элюента фторированных спиртов [2, 4, 5], обычно 2,2,2-трифторэтанола и 1,1,1,3,3-гексафторизопропанола и их смесей [6]. Это направление перспективно, так как позволяет проводить анализ при комнатной температуре на алкилированных силикагелевых сорбентах, например на μ -бондагеле фирмы «Уотерс». Сведения о возможности использования стирогелевых сорбентов с такими элюентами весьма противоречивы: по мнению ряда авторов [2, 4], при работе со фторированными спиртами такие сорбенты, особенно с малыми размерами пор (50 и 100 Å), разрушаются в течение нескольких недель. Кроме того, прямая калибровка по ПС-стандартам невозможна из-за нерастворимости ПС во фторированных спиртах.

В ряде работ [7, 8] ГПХ-анализ ММР полииамидов проводили с использованием их N-трифторацетилированных производных, которые растворимы в обычных растворителях, таких как хлороформ, хлористый метилен, ТГФ. Однако стадия получения таких производных делает анализ значительно более трудоемким и продолжительным.

Смеси на основе *m*-крезола с хлоралканами (хлороформом, метиленхлоридом), имеющие вязкость, значительно меньшую, чем чистый *m*-крезол, и являющиеся хорошими растворителями ПА, также применяются в качестве элюентов для проведения ГПХ-анализа ПА при комнатной температуре [3].

В настоящей работе проведено сравнительное изучение различных экспериментальных методик ГПХ-анализа ПА-66, разработан новый вариант методики с использованием многокомпонентного элюента, а также исследовано влияние условий синтеза на ММР образующегося полимера.

При разработке методики оценки ММР ПА-66 использовали образцы ПА-66 фирмы «Дюпон» с известными значениями M_w и M_n : образец Z-101 с $M_w = 3,9 \cdot 10^4$, $M_n = 1,8 \cdot 10^4$ и образец Z-42 с $M_w = 6,8 \cdot 10^4$, $M_n = 3,4 \cdot 10^4$ [9].

ГПХ-анализ образцов ПА проводили на жидкостном хроматографе высокого давления фирмы «Кнауэр» с двумя детекторами: УФ- и рефрактометром и хроматографическими колонками, заполненными μ -стирогелем с размерами пор 10³, 10⁴, 10⁵ Å.

В качестве элюента использовали 1,1,1,3,3-гексафторизопропанол (фирмы «Уотерс») и смешанный растворитель хлороформ: *m*-крезол в соотношении 7:3 (по объему).

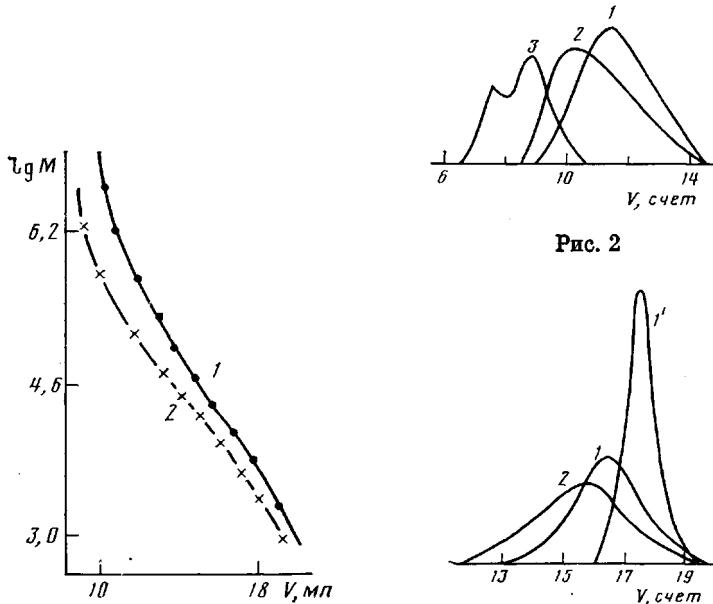


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 3

Рис. 1. Калибровочные зависимости $M=f(V)$ для ПС (1) и ПА-66 (2)

Рис. 2. Хроматограммы образцов ПА-66, полученные во фторированном спирте с добавкой трифторацетата: 1 – Z-101; 2 – Z-42; 3 – Z-42 (элюент без добавки трифторацетата). Детектор – рефрактометр, сорбент – μ -стирогель (размер пор 10^3 и 10^5 Å)

Рис. 3. Нормированные хроматограммы образцов ПА-66 Z-101 (1) и Z-42 (2) в смешанном элюенте m -крезол:хлороформ=3:7 (по объему) и Z-101 в том же элюенте при соотношении компонентов 1:9 (1'). Детектор – рефрактометр

Калибровочная зависимость хроматографической системы $M=f(V)$ для ПА-66 в смешанном элюенте, описываемая полиномом третьей степени, была получена на основе калибровки по ПС-стандартам, используемой в качестве начального приближения с последующей корреляцией ее по образцам ПА с широкими ММР и известными ММ (рис. 1).

Коррекцию калибровки по образцу с известными \bar{M}_w и \bar{M}_n проводили следующим образом. Считали, что целевая функция P_r , равная

$$\sum_{i=1}^n \left(\left(\frac{\bar{M}_w - \bar{M}_{w^p}}{\bar{M}_w} \right)^2 + \left(\frac{\bar{M}_n - \bar{M}_{n^p}}{\bar{M}_n} \right)^2 \right),$$

достигает минимума ($P_r=0$) при равенстве известных и рассчитанных значений \bar{M}_w и \bar{M}_n . Рассчитанные значения \bar{M}_{w^p} и \bar{M}_{n^p} определяли по интегральным уравнениям следующего вида:

$$\bar{M}_{w^p} = \frac{1}{S_i} \int_{V_n}^{V_k} \exp \left[(\ln 10) \sum_{k=0}^n B_k V_k \right] F_i(V) dV$$

$$\bar{M}_{n^p} = S_i \left[\int_{V_n}^{V_k} \exp \left(-(\ln 10) \sum_{k=0}^n B_k V_k \right) F_i(V) dV \right]^{-1},$$

где $F_i(V)$ – дифференциальная хроматограмма i -го образца; V_n – начальный элюирующий объем; V_k – конечный элюирующий объем; k – степень калибровочного многочлена; B_k – калибровочные коэффициенты; $S_i = \int_{V_n}^{V_k} F_i(V) dV$.

Использование в качестве элюента 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропанола на стирогелевых колонках показало возможность его применения для анализа ММР полами-

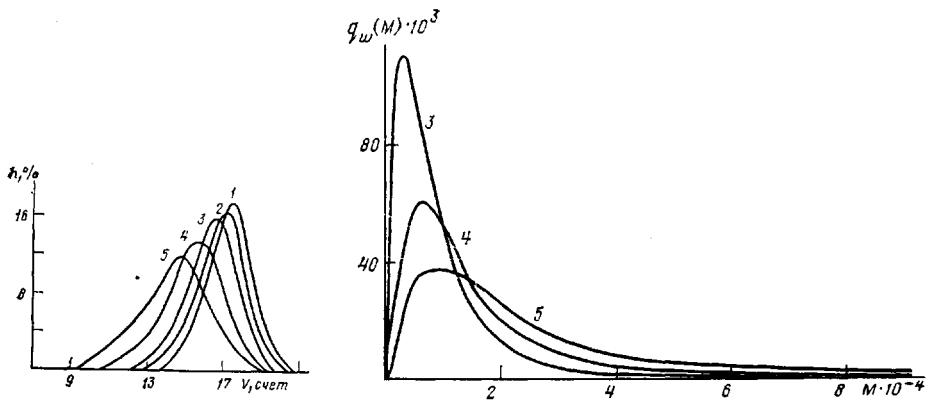


Рис. 4

Рис. 5

Рис. 4. Нормированные хроматограммы образцов ПА-66. Здесь и на рис. 5 цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице

Рис. 5. Дифференциальные кривые ММР образцов ПА-66

дов при комнатной температуре с детектированием исследуемых растворов полимеров УФ-детектором и рефрактометром. Однако при хроматографировании образцов ПА во фторированном спирте был обнаружен, как и следовало ожидать, полизелектролитный эффект, подавление которого осуществили добавлением в элюент соли — трифторацетата натрия (рис. 2). Кроме того, эксплуатация стирогелевых колонок в течение месяца привела к возрастанию «мертвого» объема и уменьшению порового объема колонок, по-видимому, за счет разрушения микрогеля сорбента.

Проведение ГПХ-анализа ПА при довольно низкой (40°) температуре возможно также при использовании в качестве элюента смешанного растворителя — смеси *m*-крезола с хлористым метиленом в соотношении 1:9 (по объему) [12], вязкость которого значительно ниже, чем *m*-крезола. Детектирование осуществляли рефрактометрически, анализ проводили на стирогелевых колонках. Воспроизведение описанных в работе условий показало, что хроматографирование образцов ПА протекает не всегда удовлетворительно. Так, например, некоторые образцы ПА-66, например Z-101, хроматографируются согласно калибровочной зависимости в низкомолекулярной области с $M = 5 \cdot 10^3$ (рис. 3). Это аномальное явление можно объяснить состоянием макромолекулы в растворе элюента (по-видимому, плохого растворителя) не в конформации свободно протекаемого клубка, а в виде глобулы с меньшим гидродинамическим объемом. Кроме того, наличие в смеси большого количества хлористого метиленса (весьма летучего компонента) приводит к небольшим изменениям в составе элюента, что сильно влияет на стабильность базовой линии и соответственно ведет к ухудшению воспроизводимости хроматограмм.

С целью улучшения качества растворителя и избежания методических трудностей повысили содержание *m*-крезола в смеси и заменили хлористый метилен на менее летучий хлороформ. Хроматографирование ПА-66 в элюенте с различным содержанием *m*-крезола показало, что оптимальным является его 30%-ное содержание в смеси. Следует отметить хорошую воспроизводимость хроматограмм, элюирующие объемы и времена выхода образцов, согласно калибровочной зависимости, соответствуют истинным ММ (рис. 4). Предлагаемый смешанный элюент дает возможность успешно анализировать образцы ПА-66 методом ГПХ и по сравнению с применяемыми ранее системами имеет некоторые преимущества: проведение анализа возможно при комнатной температуре, растворители, необходимые для анализа, недороги и доступны, не появляются возможные побочные явления ни для анализируемых образцов (например, полизелектролитный эффект, деструкция, ассоциация и т. д.), ни для сорбента.

Однако следует отметить, что при работе со смесью растворителей в качестве элюента, на значения элюирующих объемов оказывает сильное влияние даже незна-

Характеристики ММР образцов ПА-66

Образец, №	Стадия синтеза	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_\eta \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_z \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	$\bar{M}_n^* \cdot 10^{-3}$
1	I	2,3	4,9	4,7	8,2	2,1	2,6
2	I	3,1	6,6	6,2	11,8	2,1	4,4
3	II	4,8	9,2	8,7	16,3	1,9	5,8
4	II	8,4	18,3	17,0	41,6	2,2	10,1
5	III	12,9	33,3	30,3	90,0	2,6	16,3

* Анализ концевых групп проведен химическим методом [10, 11].

чительное изменение в составе элюента. Поэтому необходима особая тщательность при приготовлении смеси растворителей или использование надежного автоматического смесителя в хроматографе.

С использованием разработанной методики оценивали ММР ПА-66, полученного на различных стадиях синтеза: форполиконденсация в течение 2 ч при давлении водяных паров 18 атм и температуре, возрастающей от 210 до 250° (стадия I); собственно поликонденсации в течение 2 ч, сбросе давления от 18 атм до 0 и возрастающей температуре от 250 до 270° (стадия II); конечного продукта, полученного при вакуумировании в течение 15 мин при 270° (стадия III).

В качестве исходного сырья использовали 75%-ный раствор соли АГ в воде с добавками бензойной кислоты, капролактама, иодистого калия и ацетата меди. Результаты анализа приведены в таблице и на рис. 5.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработан новый элюент, представляющий собой смесь *m*-крезола с хлороформом в соотношении 3 : 7 об.%, позволяющий проводить хроматографирование алифатических ПА при комнатной температуре и оценивать их молекулярно-массовые характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Goebel C. V. Seminar GPG. Miami Beach, 1967.
2. Dubly M. A. // J. Appl. Polymer Sci. 1972. V. 16. № 2. P. 493.
3. Ede P. S. // J. Chromatogr. Sci. 1971. V. 9. № 5. P. 275.
4. Proverb T. L., Woodbrey F. C., Clark F. H. // Separ. Sci. 1971. V. 6. № 1. P. 101.
5. Matzner M. F., Robenson L. M., Greff R. F., McGrath F. E. // Angew. Makromolek. Chemie. 1972. B. 26. S. 137.
6. Anaroni Sh. M., Culurso F. G., Hanrahan F. M. // J. Appl. Polymer Sci. 1985. V. 30. № 6. P. 2505.
7. Jacobi E., Shuttenberg H., Schulz R. C. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1980. B. 51. № 1. S. 397.
8. Weisskopf K. // Polymer. 1985. V. 26. № 8. P. 1187.
9. Бернард Э. М. Переработка термопластичных материалов. М., 1965. С. 646.
10. Шуршалина Е. Н., Любарова Л. Г., Доброхотова М. К., Арцис Е. С. // Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. М., 1983. № 3. С. 42.
11. Шуршалина Е. Н., Любарова И. Г., Силантьева В. Г., Арцис Е. С. // Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. М., 1983. № 6. С. 49.
12. Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials II/Ed. by Cazes J., Delamere X. N. Y., 1980. P. 203.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
18.VI.1986

APPLICATION OF THE GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY METHOD TO EVALUATION OF THE MOLECULAR MASS DISTRIBUTION OF ALIPHATIC POLYAMIDES

Shelkovaya Ye. E., Yershov O. V., Lyubimtseva G. P.,
Teishev A. Ye., Gur'yanova V. V., Pavlov A. V.

Summary

Various techniques of GPC analysis for PA-66 have been comparatively studied. The new eluent is proposed being a mixture of *m*-cresol with chloroform (3:7 volume fractions) and permitting to perform the chromatographic analysis at room temperature. With the aid of this eluent MMD of aliphatic PA can be evaluated.