

11. Цепалов В. Ф., Коцюба Е. М. // Изв. АН СССР. 1967. № 6. С. 1220.
12. Цепалов В. Ф. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1975. 378 с.

Институт химии нефти
СО АН СССР

Поступила в редакцию
17.III.1988

TESTING OF ANTIOXIDANTS OF POLYMER MATERIALS
BY MICROCALORIMETRY METHOD

Velikov A. A., Karpitskii V. I., Sizova N. V.

Summary

The method of testing of antioxidants of polymer materials from the calorimetric data is proposed. The rate constants of inhibition of some commercial stabilizers have been measured using the model reaction of initiated oxidation of cumene.

УДК 541.(64+24):543.544

ОСОБЕННОСТИ ЭКСКЛЮЗИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОВ С МОЛЕКУЛЯРНОЙ
МАССОЙ БОЛЕЕ $2 \cdot 10^6$

Нестеров В. В., Чубарова Е. В., Беленький Б. Г.

Исследованы особенности эксклюзионной хроматографии ПММА с $M > 2 \cdot 10^6$ на макропористых стеклах. Использование общепринятого в «классической» эксклюзионной хроматографии ТГФ в качестве элюента для ПММА приводит к значительной деструкции образцов. Предложен новый элюент и оптимизированы другие рабочие характеристики хроматографической системы, позволяющие использовать эксклюзионную хроматографию для точного и воспроизводимого определения ММР сверхвысокомолекулярных ПММА.

Современным экспрессным методом определения ММР полимеров является эксклюзионная хроматография (ЭХ). Однако при применении ЭХ к анализу полимеров с $M > 10^6$ возникает ряд специфических проблем, связанных с нахождением адекватной калибровки хроматографической системы и устранением побочных эффектов (адсорбция, концентрационные эффекты, деструкция и др.), нарушающих молекулярно-ситовой механизм распределения.

Особенностям элюционного поведения «больших» молекул был посвящен ряд работ [1–4]. В результате были разработаны методики анализа, позволяющие проводить ЭХ в условиях, исключающих побочные эффекты, и, следовательно, корректно и воспроизводимо определять ММР исследуемых полимеров.

Настоящая работа посвящена изучению особенностей ЭХ полиметилметакрилата с $M > 2 \cdot 10^6$ с целью применения метода ЭХ для надежного и воспроизводимого определения ММР сверхвысокомолекулярных ПММА.

ЭХ проводили на системе из четырех хроматографических колонок ($0,4 \times 30$ см), заполненных макропористыми стеклами (МПС) со средними размерами пор соответственно $4 \cdot 10^3$ (2 колонки), $1,2 \cdot 10^3$ и $2,5 \cdot 10^3$ Å. Размеры частиц МПС составляли 15 ± 3 мкм. Указанная система колонок с учетом удельной пористости каждого из МПС обеспечивала линейную калибровочную зависимость удерживаемых объемов от молекулярной массы ПС в ТГФ в диапазоне 10^4 – 10^8 . Принципы конструирования такой линейной хроматографической системы были сформулированы нами ранее [5]. Элюентом служил ТГФ, выдержаный над гранулированной щелочью и затем перегнанный над свежей порцией гранулированной щелочи, в который добавляли ацетонитрил и этанол.

Концентрация ПММА, а также высокомолекулярных ПС в пробе не превышала 0,1%, объем пробы составлял 20 мкл.

Для получения воспроизводимых и количественно обработанных хроматограмм в выбранных условиях эксперимента была собрана специальная установка, основными элементами которой были: шприцевой насос от хроматографа фирмы «Варикон» (США) и дифференциальный рефрактометр растрового типа от хроматографа ХЖ-1304. Дополнительная модернизация электрической и оптической схемы детектора позволила поднять его чувствительность по сравнению с паспортными данными в ~ 2 раза.

Таблица 1

Сравнительные значения измеренных и рассчитанных из хроматограмм характеристических вязкостей

$[\eta]$, дл/г		$\bar{M}_n \cdot 10^{-6}$	$[\eta]$, дл/г		$\bar{M}_n \cdot 10^{-6}$
измеренная в ТГФ	рассчитанная из хроматограмм		измеренная в ТГФ	рассчитанная из хроматограмм	
2,5	2,6	1,7	5,5	2,5	5,3
5,0	2,9	5,0	6,0	2,3	6,1
5,5	2,8	5,3			

Измерение характеристической вязкости $[\eta]$ проводили с помощью стандартного вискозиметра Уббелоде в используемом элюенте. Расчет ММР образцов проводили по собственной программе на ЭВМ. Для повышения точности расчетов использовали коррекцию удерживаемых объемов образцов по пику дополнительно вводимого в пробу низкомолекулярного внутреннего стандарта.

В качестве реперных образцов использовали узкодисперсные ПС фирмы «Уотерс» (США) с $M=10^4-2.6 \cdot 10^7$. Использовали как лабораторные, так и промышленные образцы ПММА, полученные анионной и (или) радикальной полимеризацией с применением известных инициирующих систем. Диапазон молекулярных масс ПММА составил от 10^4 до 10^7 .

При попытке проводить ЭХ в ТГФ обратили внимание на плохую воспроизводимость формы хроматограмм и удерживаемых объемов их максимумов. Выдвинутое предположение о возможной адсорбции полимера или его деструкции в процессе ЭХ было проверено в прямом эксперименте. В табл. 1 приведены данные о характеристических вязкостях нескольких образцов ПММА, измеренных в ТГФ при 25° и рассчитанных из хроматограмм. ЭХ проводили на системе колонок с линейной калибровкой при скорости потока $20 \text{ см}^3/\text{ч}$. Видно, что для образцов с $\bar{M}_n > 2 \cdot 10^6$ рассчитанная из хроматограмм $[\eta]$ всегда значительно ниже измеренной непосредственно.

Цель прямого эксперимента — выяснение причины несовпадения в измеренных и рассчитанных $[\eta]$, которое может наблюдаться как вследствие адсорбции высокомолекулярной части образца, так и вследствие деструкции полимера.

Образец с $[\eta]=5.0 \text{ дл/г}$, измеренной в ТГФ (табл. 1), последовательно вводили в систему колонок и на выходе собирали разбавленный элюат. Общее количество введенного полимера составляло 28,1 мг. Количество же выделенного полимера после вакуумной отгонки растворителя из разбавленного элюата и высушивания образца до постоянного веса составило 27,5 мг. Хорошее совпадение исходного количества с количеством образца, прошедшего хроматографические колонки, свидетельствует об отсутствии адсорбции в процессе ЭХ. Однако измеренная величина $[\eta]$ образца из элюата составила 2,80 дл/г, что почти совпадает с рассчитанной из хроматограммы величиной $[\eta]$ (табл. 1). Последний факт наглядно свидетельствует, во-первых, об адекватности калибровки системы колонок и, во-вторых, что самое важное, о деструкции образца в процессе его ЭХ.

Анализ литературных данных [1] и наши исследования [3] показали, что ухудшение качества растворителя является средством борьбы с деструкцией при анализе очень больших макромолекул. Однако происходящая при этом выгодная компактизация макромолекул почти всегда сопровождается уменьшением селективности их разделения, появлением слабой адсорбции полимера на силикатном сорбенте и усложнением эксперимента из-за необходимости тщательного термостатирования всей хроматографической системы.

На рис. 1 представлена зависимость коэффициента распределения K_d (образца ПММА, полученного полимеризацией в массе при 20° до предельной конверсии при инициировании циклогексильтероксидикарбонатом с $\bar{M}_n=6 \cdot 10^6$), на рис. 2 — зависимость расстояния между максимумами хроматограмм ΔV_m упомянутого ПММА и анионного ПММА с $\bar{M}_n=1.7 \cdot 10^6$ от количества добавляемого в элюент этанола. Если величина K_d вначале увеличивается из-за сжатия макромолекул, то, начиная с содержания этанола 10% она уже растет из-за появления адсорбции полимера. При этом повышается давление в системе, и часть полимера не элюируется из системы колонок. Интересно, что удельная вязкость исследуемого образца ПММА при добавлении этанола все время монотонно падает. Зависимость ΔV_m как параметра, характеризующего селективность разделения, от доли добавляемого этанола в элюенте имеет более сложный характер. Можно выделить область при $\sim 10\%$ этанола, где ΔV_m сравнительно слабо зависит от состава элюента.

Подавление адсорбции при ЭХ принято проводить добавлением в элюент адсорбционно-активных конкурирующих агентов. Мы выбрали ацетонитрил. Добавление ацетонитрила в элюент приводит к снижению его вязкости, которая повышается при добавлении этанола. Как видно из рис. 3, при одновременном добавлении этанола и ацетонитрила в элюент его вязкость не изменяется, а значит практически не изменяется эффективность хроматографической системы. Критерием оптимального

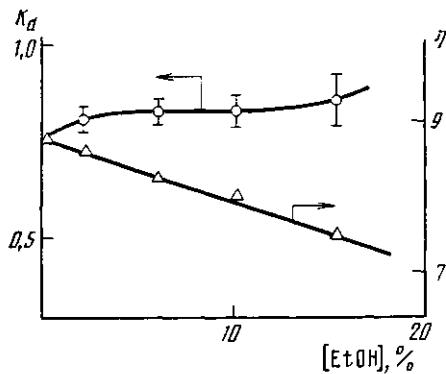


Рис. 1

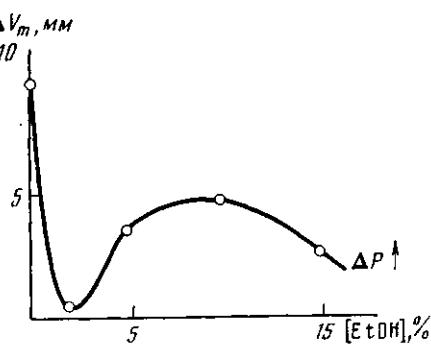


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения K_d и удельной вязкости $\eta_{уд}$ радикального ПММА с $M=6\cdot10^8$ от доли этанола в элюенте

Рис. 2. Зависимость расстояния между максимумами хроматограмм ПММА с $M=6\cdot10^6$ и $1,7\cdot10^8$ (образец получен полимеризацией при -50° , инициирующая система – триэтилалюминий : 2,2'-дипиридилий)

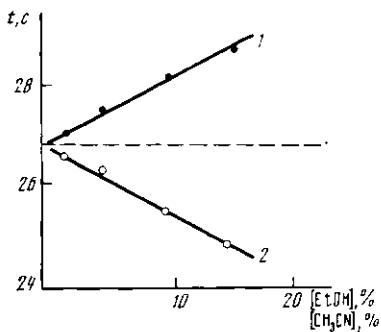


Рис. 3

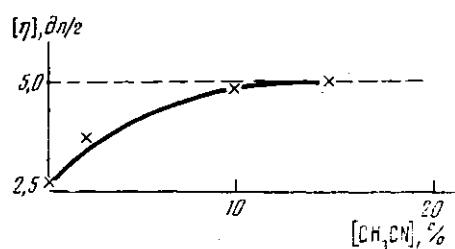


Рис. 4

Рис. 3. Изменение времени истечения t из стандартного капилляра ТГФ при добавлении в него этанола (1) или ацетонитрила (2)

Рис. 4. Изменение рассчитанной из хроматограмм величины характеристической вязкости $[\eta]$ при увеличении доли ацетонитрила в элюенте. ПММА с $M=6\cdot10^6$, $[\eta]=(6,04\pm0,08)$ (в ТГФ, 25°) и $(5,25\pm0,10)$ $\text{дл}/\text{г}$ (в элюенте)

выбора состава элюента является получение воспроизводимых хроматограмм и совпадение рассчитанных из хроматограмм и измеренных значений $[\eta]$ для образцов ПММА (рис. 4). Анализ совокупности экспериментальных данных позволил рекомендовать [4] в качестве элюента смесь ТГФ:этанол:ацетонитрил состава 80 : 10 : 10.

Основой для получения истинных молекулярных характеристик образцов, анализируемых с помощью ЭХ, является установление воспроизводимой и возможно более точной калибровки хроматографической системы. При анализе ПММА с $M>10^6$ проблем с калибровкой не возникает, и определение ММР таких образцов ПММА с помощью ЭХ является уже стандартной процедурой. На рис. 5 представлена калибровочная зависимость $M=f(V_R)$ (V_R – удерживаемый объем), полученная для исследованной хроматографической системы в ТГФ. Для построения этой зависимости проводили хроматографирование реперных узкодисперсных ($M_w/M_n\leq 1,1$) ПС фирмы «Милликор – Уотерс» (Франция – США) и специально синтезированных методом анионной полимеризации в толуоле и ДМФА узкодисперсных ПММА. Синтез узкодисперсных ПММА проводили при $-(30\text{--}60)^\circ$ с использованием в качестве инициаторов системы триэтилалюминий : 2,2'-дипиридилий трет-бутиксидилития. Кроме того, использовали узкодисперсные фракции, полученные методом дробного осаждения радикальных ПММА.

Видно, что в диапазоне $M\leq 10^6$ действительно практически совпадают линейные калибровочные зависимости как для ПС, так и для ПММА. Если представить данные на рис. 5 в координатах $\lg M[\eta]-V_R$ при использовании известных из литературы соотношений для ПС в ТГФ $[\eta]=1,25\cdot10^{-4} M^{0,713}$ $\text{дл}/\text{г}$ и ПММА в ТГФ $[\eta]=1,29\cdot10^{-4} M^{0,724}$ $\text{дл}/\text{г}$ [6, 7], то легко убедиться в реализации для данной хроматографической системы открытого Бенуа [8] принципа универсальной калибровочной

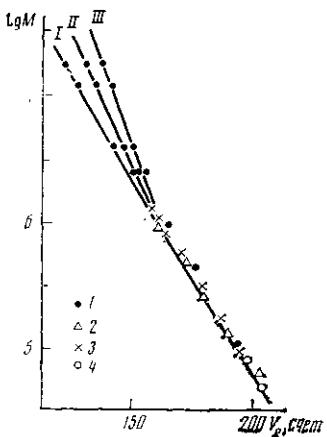


Рис. 5

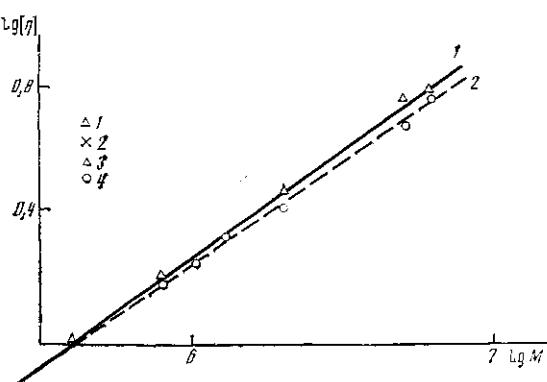


Рис. 6

Рис. 5. Калибровочные зависимости для исследованной хроматографической системы в ТГФ: 1 – ПС («Уотерс», США); 2 – анионный ПММА, синтезированный в ИВС АН СССР; 3 – фракции радикального ПММА; 4 – стандарты фирмы «Полисайенс». Скорость элюирования 10 (I), 20 (II) и 30 мл/ч (III)

Рис. 6. Зависимость характеристической вязкости от ММ для ПММА в ТГФ (1) и ПММА в элюенте (2). 1, 2 – образцы, представленные на рис. 5; 3 – ПММА, синтезированные в массе при 20°; 4 – экспериментальные результаты для ПММА в элюенте.

зависимости, являющегося одним из самых замечательных свойств ЭХ.

При переходе в область $M > 10^6$ ситуация с калибровкой усложнилась. Из рис. 5 видно, что при обычно используемых скоростях элюции 30 и 20 см³/ч калибровочная зависимость становится нелинейной, отклоняясь в сторону больших значений V_e (участок I и 2 соответственно). Лишь при скоростях элюции 10 см³/ч и менее калибровочная зависимость становится линейной и в области $M > 10^6$ (участок 3). Смещение калибровочных зависимостей в сторону увеличения удерживаемых объемов при $M > 2 \cdot 10^6$ наблюдается и при ЭХ в элюенте, поэтому в дальнейшем при анализе ММР использовали скорости элюирования в диапазоне 6–10 см³/ч.

При ухудшении термодинамического качества растворителя (добавление этанола в ТГФ) должно измениться соотношение между $[\eta]$ и M полимера, а именно должна уменьшиться величина показателя степени при M . Были проведены вискозиметрические измерения в ТГФ и элюенте для различных узкодисперсных образцов ПММА. Результаты этих измерений приведены на рис. 6. Видно, что экспериментальные точки в ТГФ (прямая 1) хорошо соответствуют зависимости $[\eta] = 1,29 \cdot 10^{-4} M^{0.724}$ дл/г, установленной для ПММА в ТГФ при 25° в работе [7]. Соответствующая зависимость $[\eta]$ от M в элюенте лежит ниже (прямая 2) и может быть аппроксимирована соотношением $[\eta] = 1,50 \cdot 10^{-4} M^{0.67}$ дл/г.

Таблица 2

Средние ММ и характеристические вязкости образцов сверхвысокомолекулярного ПММА

Инициатор *	Концентрация инициатора $\times 10^2$, моль/л	Среда полимеризации	T°	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	$[\eta]$, дл/г	$[\eta]$, дл/г (измерено в элюенте)
				рассчитано из данных ЭХ			
I	0,5	ДМФА	-30	900	1,5	1,7	1,6
I	0,7	"	-60	1600	1,8	2,0	2,1
II	2,5/5,0	Толуол	-50	1900	1,9	2,2	2,3
II	1,25/5,0	"	-50	2000	2,0	2,3	2,4
III	0,035	"	20	2300	2,1	2,4	2,3
III	0,016	"	20	3100	2,1	3,0	3,1
II	0,000045	"	20	4100	2,3	3,5	3,3
III	0,1	В массе	20	4020	2,3	3,4	3,3
III	0,1	"	20	7500	2,1	5,4	5,6
IV	0,1	"	20	8600	2,2	5,8	5,7

* I – трет-бутилоксидлития; II – триэтилалюминий : 2,2'-дипиридин; III – циклогексилпероксидикарбонат; IV – перекись бензоила.

Разработанная хроматографическая система была использована для определения ММР и средних ММ многочисленных образцов ПММА, полученных в разных условиях. Калибровочная зависимость в элюенте (ТГФ : этанол : ацетонитрил состава 80 : 10 : 10) была построена по аналогии с рис. 5. Поскольку мы не располагали узкодисперсными ПММА с $M > 3 \cdot 10^6$, в более высокомолекулярной области была проделана линейная экстраполяция прямой $\lg M = f(V_R)$. Критерием правильности экстраполяции является совпадение измеренных и рассчитанных из хроматограмм значений $[\eta]$ образцов ПММА.

Данные по расчету средних ММ и $[\eta]$ некоторых образцов ПММА из результатов хроматографического эксперимента по разработанной методике представлены в табл. 2. Оказалось, что при полимеризации в растворе не удается получить высокомолекулярных ($M > 3 \cdot 10^6$) образцов ПММА. При этом величина \bar{M}_w/\bar{M}_n для них немного меньше 2,0. Полидисперсность же образцов ПММА, полученных полимеризацией до предельных конверсий в массе, практически равна 2,0 (или чуть больше), однако удается получить образцы с ММ до 10^7 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Soltes L., Berek D., Mikulasova D. // Colloid and Polymer Sci. 1980. V. 258. P. 702.
2. Klein J., Westerkamp A. // J. Polymer Sci. 1981. V. 17. № 5. P. 1479.
3. Нестеров В. В., Чубарова Е. В., Беленький Б. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 864.
4. Нестеров В. В., Чубарова Е. В., Беленький Б. Г. А. с. 1374124 СССР // Б. И. 1988. № 6.
5. Нестеров В. В., Красиков В. Д., Виленчик Л. З., Жмакина Т. П., Куренбин О. И., Жданов С. И., Вензель Б. И. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 3. С. 163.
6. Kraus G., Stacy C. J. // J. Polymer Sci. 1972. V. 10. № 4. P. 657.
7. Ito H., Ukai T. // Polymer J. 1987. V. 18. № 8. P. 593.
8. Benoit H., Grubisic Z., Rempp P., Decker D., Zilliox I. // J. Chem. Phys. 1966. V. 63. P. 1507.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10.V.1988

FEATURES OF EXCLUSION CHROMATOGRAPHY OF POLYMETHYL METHACRYLATES HAVING MOLECULAR MASS EXCEEDING $2 \cdot 10^6$

Nesterov V. V., Chubarova Ye. V., Belen'kii B. G.

Summary

Features of exclusion chromatography of PMMA having $M > 2 \cdot 10^6$ on macroporous glasses have been studied. Usage of usual in «classic» exclusion chromatography eluent – THF results in the essential degradation of PMMA samples. The new eluent is proposed and other operating characteristics of the chromatographic system are optimized to use the exclusion chromatography for the precise and reproduced determination of MMD of super-high-molecular PMMA.

УДК 541.64:543.422.23

ВРЕМЕННЫЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ В РАСПЛАВАХ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПО ДАННЫМ ЯМР-РЕЛАКСАЦИИ

Шумм Б. А., Хитрин А. К., Ерофеев Л. Н.

Предложен метод восстановления вида временных корреляционных функций по температурным зависимостям времен спин-решеточной релаксации, использующий принцип температурно-временной суперпозиции. Получены корреляционные функции, характеризующие молекулярную подвижность в широком временном интервале для различных образцов полибутиадиена.

Наиболее простой способ исследования молекулярной подвижности методом ЯМР – измерение температурных зависимостей времен спин-решеточной релаксации T_1 , $T_{1\rho}$. Скорость релаксации (или обратное время релаксации) определяется спек-