

УДК 541(64+24):543.544

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГПХ-АНАЛИЗА ПОЛИМЕРОВ С МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ БОЛЕЕ 10^6

© 1993 г. В. В. Гурьянова*, Н. Г. Подосенова**, А. В. Сысоев ***, П. Е. Ильменев***,
О. М. Караньян*, А. Г. Морозов *, И. А. Грицкова***, А. В. Павлов*

*Научно-исследовательский институт пластических масс им. Г.С. Петрова
111112 Москва, Перовский пр., 35

**Охтинское научно-производственное объединение "Пластполимер"
195108 Санкт-Петербург, Полюстровский пр., 32

***Московский институт тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
119048 Москва, М. Пироговская ул., 1

Поступила в редакцию 11.05.92 г.

Рассмотрены проблемы, связанные с ГПХ-анализом высокомолекулярных полимеров с $M > (2 - 3) \times 10^6$. Определены предельно допустимые значения объема инжектируемой пробы исследуемого образца, его исходной концентрации и скорости подачи элюента, обеспечивающие отсутствие концентрационной и объемной перегрузки в процессе анализа. Применение лазерного детектора малоуглового светорассеяния показало, что в процессе хроматографирования сверхвысокомолекулярных ПС с $M > (5 - 7) \times 10^6$ наблюдается уменьшение ММ образцов в 2 - 3 раза.

Современным экспрессным методом определения ММР полимеров является ГПХ. Однако при применении ГПХ к анализу полимеров с $M > 2 \times 10^6$ возникает ряд специфических проблем, обусловленных недостаточной эффективностью хроматографических колонок при разделении макромолекул по размерам, возможной неравновесностью межфазного массобмена, а также перегрузкой колонки по концентрации полимеров и объему вводимой пробы. В связи с этим необходимо в каждом конкретном случае оценивать корректность применения метода ГПХ к анализу исследуемых образцов, а именно, определить систему критериев – допустимых значений параметров хроматографической системы, обеспечивающих корректность применения ГПХ [1, 2]. В настоящей работе определены эмпирические критерии отсутствия концентрационной и объемной перегрузки для ПС с $M = (2 - 3) \times 10^6$, а также критерий, обеспечивающий движение зоны с симметрией формы пика в условиях квазивесенного режима для системы четырех хроматографических колонок, заполненных стирогелем с размерами пор $10^3 - 10^6 \text{ \AA}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ПС – стандарты фирмы "Кнауэр", характеристики которых представлены в табл. 1.

Кроме того использовали неохарактеризованные высокомолекулярные образцы ПС с $M > 5 \times 10^6$, полученные эмульсионной полимериза-

цией. Ниже они будут обозначены как ПС-4, ПС-5, ПС-6. Применили методы ГПХ и светорассеяния.

Метод ГПХ – высокоэффективный жидкостной хроматограф фирмы "Waters" с УФ-детектором ($\lambda = 254 \text{ нм}$) и колонками, заполненными сорбентом Microgel с размерами пор $10^3, 10^4, 10^5 \text{ \AA}$ и Ultrastyragel 10^6 \AA . Варьировали скорость потока элюента (ТГФ) от 0.2 до 1 мл/мин, объем инъекции от 15 до 100 мкл, концентрацию исходных растворов ПС от 0.01 до 0.1%. Обработку хроматограмм проводили на интеграторе фирмы "Waters" M 745. Калибровочную зависимость описывали полиномом третьей степени.

Метод светорассеяния – лазерный фотометр КМХ-100 малоуглового рассеяния фирмы "Chromatix" использовали в статическом и динамическом режиме. В последнем случае – в системе ГПХ с использованием хроматографа фирмы "Milton Roy", колонками с сорбентом PL-gel с размерами пор $10^4, 10^5, 10^6 \text{ \AA}$. Элюент – хлороформ, объем инъекции 50 мкл. Варьировали концентрацию растворов и скорость потока элюента.

Таблица 1. Характеристики стандартов

| Образец | $\bar{M}_n \times 10^{-3}$ | $\bar{M}_w \times 10^{-3}$ | $M_p^* \times 10^{-3}$ | \bar{M}_w / \bar{M}_n |
|---------|----------------------------|----------------------------|------------------------|-------------------------|
| ПС-1 | 1990 | 2610 | 2300 | 1.31 |
| ПС-2 | 3004 | 3300 | 3145 | 1.1 |
| ПС-3 | 0.090 | 0.091 | 0.0905 | 1.02 |

* Максимум пика хроматограммы.

Таблица 2. Значения объемов инжекции исследуемых растворов для образца ПС-1

| $V_{\text{доз.}}$, мкл (эксперимент) | V , мкл | \bar{M}_w/\bar{M}_n |
|--|-----------|-----------------------|
| 15 | 75 | 1.6 |
| 50 | 75 | 1.6 |
| 100 | 90 | 2.2 |

Примечание. Концентрация исходных растворов составляла 0.02 мг/мл, скорость подачи элюента – 0.5 мл/мин.

Таблица 3. Параметры хроматографической системы

| c_0 , г/дл | Скорость потока, мл/мин | [η], дл/г | V_i , дл | Π | $c_{\text{макс.}}^*$, г/дл при $\Pi < 0.01$ (рас- чет) | \bar{M}_w/\bar{M}_n |
|---------------------|-------------------------------|---------------------|---------------|--------|---|-----------------------|
| Образец ПС-1 | | | | | | |
| 0.02 | 0.5 | 4.0 | 0.213 | 0.013 | 0.01 | 1.8 |
| 0.1 | 0.5 | 4.0 | 0.214 | 0.070 | – | 2.2 |
| Образец ПС-2 | | | | | | |
| 0.05 | 1.0 | 0.38 | 0.262 | 0.0003 | >0.1 | 1.01 |
| 0.05 | 0.5 | 0.38 | 0.261 | 0.0003 | >0.1 | 1.01 |

Примечание. $V_0 = 0.210$ дл, $V_{\text{доз.}} = 50$ мкл.

Инкремент показателя преломления определяли на дифференциальном рефрактометре КМХ-16, dn/dc для ПС в хлороформе равен 0.149 при $\lambda = 633$ нм.

Скоростную седиментацию проводили на центрифуге фирмы МОМ (Венгрия) при 25°C, концентрации раствора полимера 0.1 - 0.5 г/дл; скорость вращения ротора 50000 об/мин. Константу седиментации определяли по седиментограммам образцов полимера путем экстраполяции коэффициентов седиментации при $c \rightarrow 0$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние объема инжекции на параметры разделения

В работе [2] показано, что критерий, обеспечивающий отсутствие объемной перегрузки в колонке, полученной из анализа классической теории хроматографии "широких зон" имеет вид

$$V_{\text{доз.}} < 0.053\Delta V, \quad (1)$$

где $V_{\text{доз.}}$ – объем инжектируемой пробы, ΔV – ширина пика на полувысоте хроматограммы для данной ММ при импульсном вводе. Для использованной в работе системы колонок предельное значение $V_{\text{пр.}}$, рассчитанное по формуле (1) с использованием экспериментальной хроматограммы при импульсном вводе образца ПС-1, составляет 75 мкл.

В табл. 2 сопоставлены экспериментальные значения ширины хроматограммы на полувысоте ΔV , рассчитанные по хроматограммам образца ПС-1 при объемах инжекции $V_{\text{доз.}} = 15, 50$ и 100 мкл. Видно, что ΔV не зависит от $V_{\text{доз.}}$, если $V_{\text{доз.}} < V_{\text{доз.пр.}}$, и возрастает, если $V_{\text{доз.}} > V_{\text{доз.пр.}}$.

Такое уширение хроматограммы приводит к увеличению полидисперсности стандартного образца до показателя полидисперсности, равного 2.2. При этом следует отметить, что скорость потока и концентрация полимера в пробе должны соответствовать состоянию равновесности межфазного массообмена. Далее в статье оценены их реальные значения. Полученное значение $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.6$ вместо истинного, равного 1.03, означает, что концентрация пробы и скорость потока взяты не в оптимальном режиме.

Влияние исходной концентрации полимера на параметры разделения

Отсутствие концентрационной перегрузки для полимера с заданной ММ обеспечивается эмпирическим критерием $\Pi < 0.01$, равным соотношению эффективного объема $V_{\text{эфф.}}$, занимаемого макромолекулами данной пробы, к общему доступному объему пор сорбента V_d для макромолекул данной ММ.

$$V_d = V_i - V_o = K_d V_p,$$

$$V_{\text{эфф.}} = [\eta] c_0 V_{\text{доз.}},$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость полимера, c_0 – исходная концентрация, K_d – коэффициент распределения, V_i – значение элюирующего объема в максимуме хроматограммы данного образца, V_o – свободный объем сорбента, V_p – полный объем пор сорбента. Следовательно,

$$\Pi = \frac{V_{\text{эфф.}}}{V_i} = \frac{[\eta] c_0 V_{\text{доз.}}}{K_d V_p} = \frac{[\eta] c_0 V_{\text{доз.}}}{V_i - V_o} < 0.01. \quad (2)$$

В табл. 3 представлены параметры хроматографической системы и экспериментальные данные для двух стандартов ПС-1 и ПС-3.

Из приведенных данных следует, что концентрация образца ПС с $M > (2 - 3) \times 10^6$ в пробе не должна превышать 0.01 г/дл при скорости потока элюента 0.5 мл/мин.

Влияние скорости потока элюента на параметры разделения

В работе [1] показано, что критерий, обеспечивающий отсутствие неравновесности межфазного массообмена, имеет вид

$$\beta = \frac{[3(1-\alpha)/\alpha] D_c K_d L}{R^2 U} > 30, \quad (3)$$

где U – линейная скорость потока, L – длина колонок, R – радиус зерна, α – порозность сорбента

колонки, D – коэффициент диффузии, при этом $D_a = 0.01D$.

В табл. 4 приведены рассчитанные для данной хроматографической системы значения β . При расчете β использовано известное соотношение, описывающее зависимость D от M для элюируемой пробы в поровом пространстве

$$D = 2.15 \times 10^{-4} M^{-0.53}.$$

Из приведенных данных видно, что для образца ПС-1 режим элюирования со скоростью >0.2 мл/мин в данной хроматографической системе приближается к неравновесному. Этот факт отражается на искажении значений \bar{M}_w/\bar{M}_n образцов, рассчитанных по экспериментальным хроматограммам. Так, для образца ПС-1 при скорости элюента 1 мл/мин значение $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2.5$, при скорости 0.2 мл/мин – $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.5$. Следует указать, что реально достичь равновесного режима элюирования в данном случае возможно за счет увеличения общей длины системы колонок, соединив последовательно две и более колонок.

Представляло интерес проследить за закономерностями разделения макромолекул с $M > 10^6$. С этой целью провели хроматографирование трех образцов ПС, полученных эмульсионной полимеризацией с ожидаемой $M \sim (5 - 8) \times 10^6$. Экспериментальные данные, полученные методом ГПХ, показали, что значения ММ этих образцов не превышали 2×10^6 . Были проведены специальные исследования с привлечением независимых методов: седиментации и лазерного светорассеяния, позволяющих определять абсолютные значения ММ без дополнительной калибровки. Результаты такой оценки ММ представлены ниже.

Для образца ПС-4 получены значения $\bar{M}_w \times 10^{-6} = 1.68$ (ГПХ) и 5.85 (седиментация). Для образца ПС-5 определены значения $\bar{M}_w \times 10^{-6} = 1.57$ (ГПХ), 7.28 (седиментация), 8.3 и 2.5 (светорассеяние соответственно в статическом и динамическом режимах).

В статическом режиме определение значений \bar{M}_w производили при нахождении раствора образца в статической ячейке прибора, в динамическом режиме ММ образца определяли после прохождения образца через хроматографические колонки.

Для образца ПС-6 определены значения $\bar{M}_w \times 10^{-6} = 2.37$ (ГПХ), 6.57 (светорассеяние в статическом режиме) и 1.76 (а), 1.63 (б), 1.79 (в) (в динамическом режиме).

В динамическом режиме условия хроматографирования образца ПС-6 различались по скорости подачи элюента: 1 (а), 0.5 (б) и 0.2 мл/мин (в) и концентрации образца: 0.2 (а) и 0.02 мг/мл (б, в).

Таблица 4. Параметры хроматографической системы и значения β

| Скорость потока, мл/мин | Линейная скорость, мм/с | c_0 , г/дл | K_d | $D_a \times 10^9$, см 2 /с | β |
|-------------------------|-------------------------|--------------|-------|--------------------------------|---------|
| Образец ПС-1 | | | | | |
| 0.2 | 0.11 | 0.015 | 0.06 | 9.1 | 20 |
| 1.0 | 0.55 | 0.05 | 0.05 | 9.1 | 4 |
| 0.5 | 0.27 | 0.05 | 0.06 | 9.1 | 8 |
| Образец ПС-3 | | | | | |
| 1.0 | 0.55 | 0.1 | 0.17 | 50 | 360 |
| 0.5 | 0.27 | 0.1 | 0.13 | 50 | 720 |

Примечание. $L = 100$ см, $R = 5 \times 10^{-4}$ см.

Результаты определения методом светорассеяния абсолютных значений \bar{M}_w образцов с $M > 5 \times 10^6$ в статической ячейке и после прохождения тех же растворов через хроматографические колонки показывают, что ММ во втором случае уменьшаются в ~2 - 3 раза. Следует отметить, что для стандарта с $\bar{M}_w = 3.3 \times 10^6$ такого явления не наблюдается. В литературе описаны аналогичные явления, наблюдавшиеся ранее авторами для "сверхвысокомолекулярных" полимеров в процессе хроматографирования на колонках или при прохождении растворов полимеров через капилляр. Основной причиной уменьшения ММ, как полагает большинство авторов, являются разрывы макромолекул, обусловленные механодеструкцией вследствие появления высоких напряжений сдвига [3]. На рис. 1 представлены хроматограммы, полученные методом ГПХ стандарта фирмы "Waters" с $\bar{M}_w = 3.3 \times 10^6$ и полидисперсного образца ПС с $\bar{M}_w = 6.57 \times 10^6$.

По форме пика видно, что стандарт выходит на пределе разделения колонки 10^6 Å с резким крутым фронтом выхода в высокомолекулярной

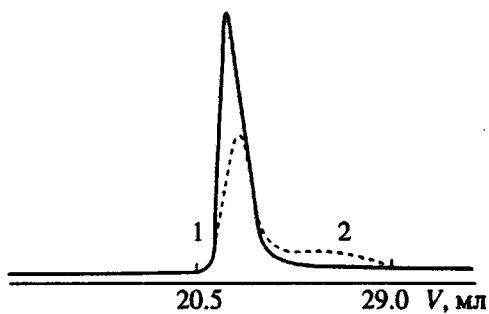


Рис. 1. Хроматограммы стандарта ПС-2 и образца ПС-6 после прохождения хроматографических колонок (детектор – фотометр КМХ-100 в динамическом режиме).

части; в то же время полидисперсный образец с $M > 1 \times 10^6$ имеет более симметричную форму, близкую к гауссовой кривой, и хроматографируется с $\bar{M}_w \approx 1.5 \times 10^6$. Наблюдаемая бимодальность пика может быть обусловлена как спецификой его хроматографирования, так и условиями синтеза образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Подосенова Н.Г., Лебедев Ю.Я. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. С. 729.
2. Елькин Г.Э., Самсонов Г.В., Лебедев Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 8. С. 1870.
3. Chubarova E.V., Nesterov V.V. // J. Liquid Chrom. 1990. V. 13. No. 9. P. 1825.

Limitations of Gel Permeation Chromatography Analysis of Polymers with Molecular Masses Higher than 10^6

V. V. Gur'yanova*, N. G. Podosenova**, A. V. Sysoev***, P. E. Il'menev***,
O. M. Karan'yan*, A. G. Morozov*, I. A. Gritskova***, and A. V. Pavlov*

*Petrov Scientific Research Institute of Plastic Materials, Perovskii Pr. 35, Moscow, 111112 Russia

**Okhta Research and Production Corporation Plastpolymer, Polyustrovskii Pr. 32, St. Petersburg, 195108 Russia

***Lomonosov Institute of Fine Chemical Technology, Ul. Malaya Pirogovskaya 1, Moscow, 119048 Russia

Abstract – The limitations in gel permeation chromatography (GPC) analysis of polymers with molecular masses (M) higher than $(2 - 3) \times 10^6$ are considered. The limit volumes, concentrations of the injected sample, and the eluent flow rates which do not induce the concentration and volume overloads during the analysis are determined. The molecular masses of polystyrenes (PS) with $M > (5 - 7) \times 10^6$ determined based on small-angle light scattering using laser detector after elution were found to be two to three times lower than initial ones.