

УДК 541.64:543.544

ОСОБЕННОСТИ СОВМЕСТНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКОГО И УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ДЕТЕКТОРОВ ПРИ АНАЛИЗЕ СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 1998 г. Г. В. Лукьянчиков*, Т. Н. Прудская**, Б. М. Прудков*, В. В. Киреев*

*Российский химико-технологический университет им. Д.М. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

**Научно-исследовательский институт пластических масс им. Г.С. Петрова
111024 Москва, Перовский пр., 35

Поступила в редакцию 24.11.97 г.
Принята в печать 04.12.97 г.

Исследована возможность совместного применения ультрафиолетового и рефрактометрического детекторов для анализа состава статистических сополимеров в стационарном режиме и в режиме ГПХ. В обоих случаях зависимость интенсивности сигнала детекторов от состава сополимера нелинейна. Показано, что при использовании двухдетекторного метода анализ сополимеров лучше осуществлять в режиме ГПХ.

Метод ГПХ с применением двух детекторов (ГПХ-ДД) позволяет определять общий состав сополимера или смеси полимеров и строить кривые распределения по составу. Корректность определения состава таким методом обсуждена ранее [1]. В настоящей работе представлены результаты дальнейшего исследования обнаруженной нелинейности зависимости величины сигнала детектора от состава сополимера.

Еще до появления метода ГПХ-ДД было установлено явление изменения (уменьшения или увеличения) интенсивности УФ-поглощения хромофорами полимера по сравнению с такими же хромофорами, находящимися в ином окружении. Такие изменения получили название гипо- или гиперхромизма в зависимости от того, уменьшается или увеличивается интенсивность поглощения.

Сначала был обнаружен [2–6] гипохромизм в УФ-спектрах изотактического ПС по сравнению с атактическим. В работе [3] рассчитали гипохромный эффект для изолированной молекулы ПС и показали, что взаимное положение фенильных колец в пространстве существенно влияет на величину интенсивности поглощения.

Авторы работ [4, 5] проанализировали зависимость интенсивности в максимуме поглощения от температуры и обнаружили скачки значений интенсивности в определенных интервалах температур. По их мнению, указанные скачки обусловлены конформационными переходами в локальных участках цепи, а не сегментальными движениями или разрушениями спиральной структуры, как полагали раньше [6]. В работе [4] это подтверждено

сходным поведением модельного мезо-изомера 2,4-дифенилпентана.

Оказалось, что наибольший гипохромный эффект в сополимерах стирола с ММА наблюдается у сополимеров чередующегося строения и статистических сополимеров, содержащих меньше 20% звеньев стирола. При увеличении содержания стирола гипохромный эффект уменьшался. У блочных сополимеров, как и у смесей гомополимеров, интенсивность поглощения не отличалась от теоретической.

В работах [7–9] детально изучен гипохромный эффект в системе ПС–ПММА. Было найдено, что зависимость интенсивность поглощения УФ-детектора при 269.5 нм–состав системы оставалась линейной только в случае механических смесей гомополимеров или блочных сополимеров. В случае статистических и чередующихся сополимеров наблюдался гипохромный эффект. Эти результаты хорошо согласуются с данными работы [4].

Оказалось, что отклонения от линейности выражались на кривой интенсивность–состав в существовании двухлинейных областей, разделенных нелинейным участком. При этом положение максимумов отклонений на кривой интенсивность–состав и их величина менялись при изменении природы растворителей.

На основании полученных данных авторы [9] предположили, что при применении в качестве элюента эфирных растворителей фенильное кольцо будет взаимодействовать с карбонильными

группами растворителя предпочтительней, нежели с карбонильными группами в ММА-звеньях. Вследствие этого зависимость сигнал детектора-состав станет линейной. Экспериментальные данные полностью подтвердили это предположение.

В работе [10] изучали причины ошибки в определении методом ГПХ-ДД состава блочных сополимеров стирола с изобутиленом и обнаружили наличие сильного гиперхромного эффекта. Для механических смесей гомополимеров эффект не наблюдался.

В работе [11] проанализировано положение о постоянстве коэффициента поглощения от состава полимерной системы и независимости его от длины последовательности сомономерных звеньев. Полученные для стирол-бутадиеновых сополимеров данные показали, что интенсивность характерной для фенильного кольца полосы 269 нм для гомополимера, блочных сополимеров и "статистических" сополимеров, в цепи которых имеются длинные ПС-фрагменты, в пределах ошибки эксперимента не зависят от состава, т.е. имеет место эффект гиперхромизма. В то же время для статистического сополимера с равномерным распределением звеньев сомономеров интенсивность указанной полосы резко падает. Авторы связывают это явление с дисперсионными взаимодействиями между соседними фенильными кольцами. Для сополимеров стирола с акрилонитрилом и с малеиновым ангидридом наблюдали гипохромный эффект, обусловленный уменьшением вероятности дисперсионных взаимодействий между соседними фенильными кольцами в статистических сополимерах.

Таким образом, из всех работ, посвященных исследованию УФ-спектров сополимеров, можно заключить следующее.

Все исследуемые сополимеры в качестве одного из компонентов содержали стирольные звенья.

Во всех работах наблюдали эффект роста интенсивности с увеличением числа стирольных фрагментов, что объяснено взаимодействиями между соседними фенильными кольцами.

Эти взаимодействия ослаблялись с изменением геометрии цепи, с варьированием природы растворителя и температуры, с изменением природы второго сомономера. При этом, если изменение какого-либо фактора приводит к увеличению вероятности взаимодействий двух соседних стирольных звеньев, то интенсивность увеличивается.

Практически во всех работах, кроме [12, 13], не исследована зависимость инкремента показателя преломления от состава сополимера и не изучена связь данной зависимости с аналогичной для УФ-поглощения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами настоящего исследования служили сополимеры стирола с ММА, полученные методом радикальной полимеризации в масле. Данные, характеризующие сополимеры, представлены ниже.

Образец	1	2	3	4	5	6	7	8
Содержание звеньев								
MMA, мас. %	15.2	22.5	30.6	32.2	46.7	58.7	69.8	81.8

ГПХ-анализ проводили с помощью высокоеффективной хроматографической системы, состоящей из жидкого насоса (фирма "Knauer", Германия), двух колонок типа PL-gel Mixed-C (фирма "HPLC TECHNOLOGY", Великобритания) и Microgel 10⁴ (фирма "Chrompark", США), ультрафиолетового (Lambda-Max модель 480, фирма "Waters", США) и рефрактометрического (фирма "Milton Roy", США) детекторов в режиме on-line. Элюентом являлся свежеперегнанный ТГФ, скорость потока 1 мл/мин, объем вводимой пробы 200 мкл, температура 20°C, рабочая длина волны УФ-детектора 262 нм.

Сбор и обработку данных проводили с помощью ПК IBM и программного обеспечения PCLALLS (фирма "Milton Roy", США) и LGV-DUAL-v.2.4 (разработана одним из авторов).

Исследование зависимости интенсивности УФ-поглощения в интервале длины волн 220–380 нм от массовой доли ПС в сополимере проводили на УФ-спектрофотометре "Specord M-40" при концентрации 1 мг/мл и температуре ячейки 20°C.

Для наиболее характерных полос поглощения определяли оптическую плотность и строили ее зависимость от состава сополимера.

Зависимость инкремента показателя преломления dn/dc от массовой доли звеньев стирола в сополимере исследовали на дифференциальному лазерном рефрактометре КМХ-16, фирмы "LDC/Milton Roy" (USA). Диапазон концентраций 2.0–4.0 мг/мл, объем заполнения кюветы 2 мл, температура ячейки 25°C, длина волны гелий-неонового лазера 633 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ультрафиолетовый детектор

УФ-спектр растворов сополимеров стирола с ММА при разных массовых составах компонентов изучали при длине волн 240–280 нм. Полученные спектры представлены на рис. 1. Видно, что с увеличением содержания метилметакрилатных звеньев в сополимере характерные для ПС полосы УФ-поглощения сдвигаются в сторону более

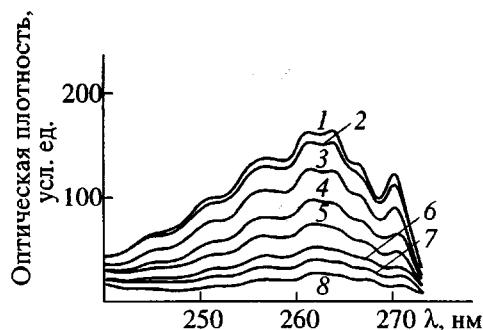


Рис. 1. УФ-спектры растворов в ТГФ сополимеров стирола и ММА разного состава. Номера кривых соответствуют номерам образцов в тексте.

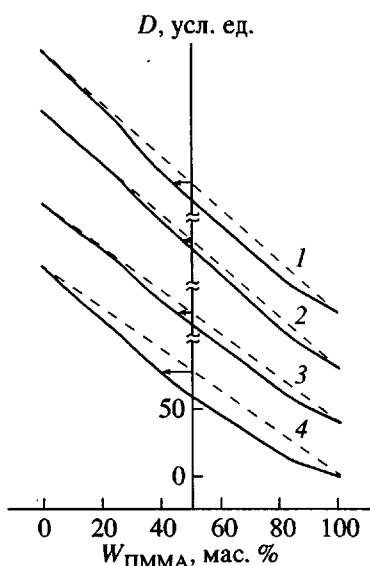


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов сополимеров стирола с ММА от состава при длине волны 262 (1), 254 (2), 259 (3) и 269 нм (4).

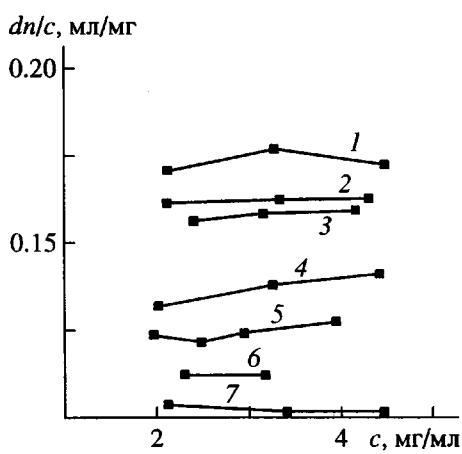


Рис. 3. Концентрационная зависимость показателя преломления растворов сополимеров стирола с ММА разного состава. Содержание ММА-звеньев в сополимере 15.2 (1), 22.5 (2), 32.2 (3), 46.7 (4), 58.7 (5), 68.7 (6) и 81.8 мас. % (7).

длинных волн. Кроме того, меняется относительное расположение пиков. Особенно наглядно это можно заметить при сравнении полос поглощения 262 и 259 нм для разных составов.

В исследованиях методом ГПХ детектор снимает показания в определенном узком интервале длины волн, поэтому сдвиг полос УФ-поглощения необходимо принимать во внимание. На рис. 2 представлена зависимость оптической плотности для наиболее характерных полос в УФ-спектрах; штриховыми прямыми показаны расчетные зависимости в рамках аддитивной модели. Почти на всех кривых на участке 0–30 мас. % содержания ММА-звеньев зависимость близка к линейной. Однако при более высоком содержании этих звеньев наблюдаются существенные отклонения от линейности. Такое поведение полностью совпадает с наблюдаемым ранее в работах других авторов. Стрелками отмечены величины отклонений для состава 50 : 50. Можно заметить, что если не учитывать существующие отклонения и использовать линейную модель для определения состава сополимера, то возникает ошибка, причем максимальные отклонения от линейности проявляются при длине волны 269 нм. Именно при такой длине волны проведено большинство исследований по изучению явления гипохромного эффекта [2–9].

В работе [14] полоса поглощения при длине волны 269 нм была признана наиболее характерной для стирольных звеньев в УФ-спектре. Однако изменения в окружении фенильных колец изменяют интенсивность именно этой полосы в наибольшей степени. Как видно из рис. 2, минимальные отклонения от линейности происходят при длине волны 254 нм.

Таким образом, предварительное изучение УФ-спектров растворов сополимеров при определении их состава методом ГПХ с УФ-детектором является необходимым для корректного использования метода.

Рефрактометрический детектор

Для построения зависимости инкремента показателя преломления от состава для растворов сополимеров стирола с ММА в ТГФ предварительно строили концентрационные зависимости $\Delta n/c$ (рис. 3).

Уравнение, связывающее инкремент показателя преломления с концентрацией, обычно записывают так:

$$\langle dn/dc \rangle = \langle dn/dc \rangle_{c=0} + Ac \quad (1)$$

На рис. 4 представлены данные линейного регрессионного анализа (уравнение (1)) полученных концентрационных зависимостей. Как видно из рис. 4а, в исследуемой системе имеет место отклонение зависимости инкремент показателя преломления–состав сополимера от линейности,

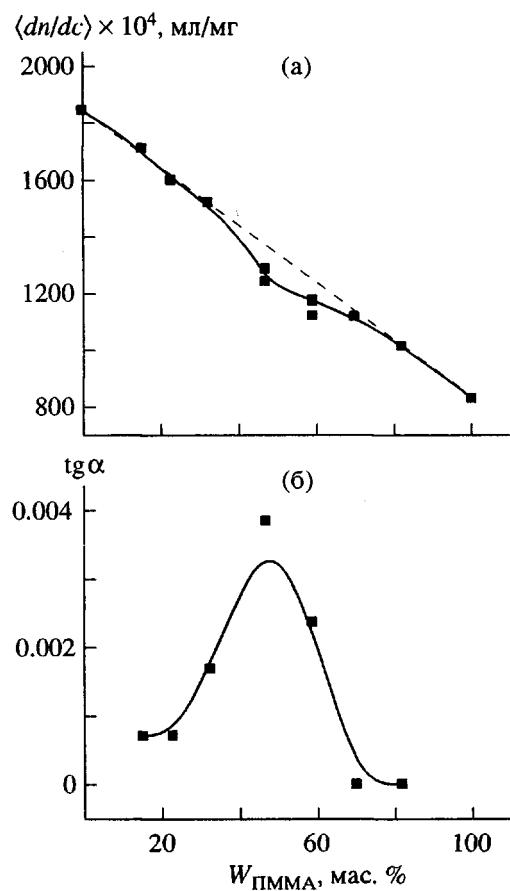


Рис. 4. Зависимости инкремента показателя преломления раствора сополимеров стирола с MMA (а) и тангенса угла наклона этих зависимостей (б) от содержания звеньев MMA в сополимере. Штриховой линией показана зависимость, полученная простым усреднением данных dn/dc для различных концентраций.

т.е. от аддитивной модели. Сравнение данных ГПХ детекторов и стационарного рефрактометра свидетельствует в пользу существования этого явления.

Из рис. 4б следует, что отклонения от аддитивной модели зависимости инкремента показателя преломления—состав сополимера определяются в основном увеличением тангенса угла наклона этой зависимости для сополимеров определенных составов (30–70 мас. % ПММА). Можно предположить, что такой характер зависимостей связан с взаимодействиями как между сомономерными звеньями, так и их взаимодействием с растворителем. Если состав сополимера близок к равновесовому, вероятность гетероконтактов между соседними сомономерными звеньями существенно повышается.

ГПХ растворов сополимеров стирола с MMA с использованием двух детекторов обычно применяют для определения состава сополимера. Как было показано нами ранее на примере других сополимеров [1], для ультрафиолетового (длина волны 262 нм) и рефрактометрического детекторов обычно наблюдаются отклонения от линейности в зависимости величины площади сигнала детектора—состав. В настоящей работе для исследуемых сополимеров также были обнаружены отклонения от линейности обоих детекторов. Как видно из рис. 5, сильные отклонения обнаружены для средних значений составов (от 30 до 70 мас. % стирольных звеньев). В работе [1] нами было показано существование эффекта “компенсации отклонений” при применении двухдетекторного метода. В настоящей работе это также нашло подтверждение. На рис. 6 показана зависимость отношения сигнала детекторов от состава статистических сополимеров стирола с MMA.

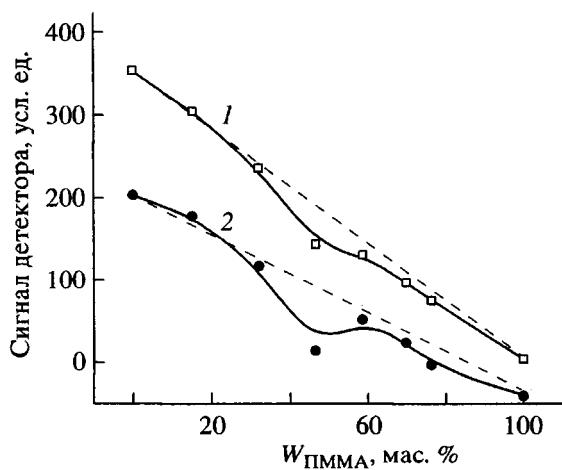


Рис. 5. Зависимость величины сигналов детекторов для УФ- (1) и рефрактометрического (2) детекторов от состава сополимеров стирола с MMA при ГПХ-анализе.

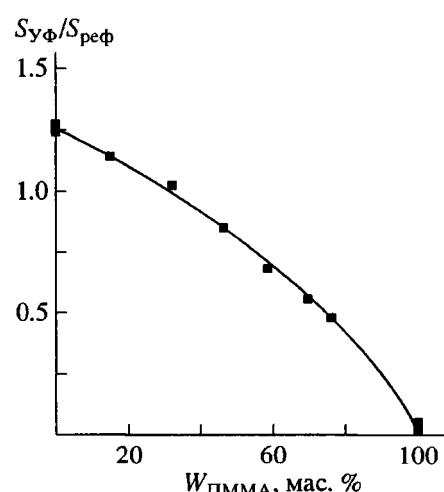


Рис. 6. Зависимость отношения сигналов УФ- и рефрактометрического детекторов от состава статистических сополимеров стирола с MMA.

Аналогичный эффект нами был обнаружен и для статистических сополимеров стирола с метакрил-оксиметилпентанметилдисилоксаном, синтез которых описан в работе [15].

Таким образом, для определения состава сополимеров предпочтительней применять метод ГПХ с двумя детекторами и учитывать возможность зависимости величины их сигналов от состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукьянчиков Г.В., Прудскова Т.Н., Прудков Б.М., Киреев В.В. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 11. С. 1932.
2. Liquori A.M., Quadrifoglio F. // Polymer. 1963. V. 4. № 3. P. 448.
3. Vala M.T., jr., Rice S.A. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 9. P. 2348.
4. Stutzel B., Miyamoto T., Cantow H.-J. // Polym. J. 1976. V. 8. № 3. P. 247.
5. Van N.-L.B., Noel C., Monnerie L. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1975. № 52. P. 283.
6. Kang-Jen Liu, Ullman R. // Polymer. 1965. V. 6. № 1. P. 100.
7. Gallo B.M., Russo S. // J. Macromol. Sci. A. 1974. V. 8. № 3. P. 521.
8. Nencioni M., Russo S. // J. Macromol. Sci. A. 1982. V. 17. № 8. P. 1255.
9. Gallo B.M., Russo S. // J. Adv. Chem. Ser. 1975. V. 142. P. 85.
10. Fang T.R., Kennedy J.P. // Polym. Bull. 1983. V. 10. P. 90.
11. Brussau V.R.J., Stein D.J. // Angew Makromol. Chem. 1970. B. 12. S. 59.
12. Mori S., Suzuki T. // J. Liq. Chromatogr. 1981. V. 4. № 10. P. 1685.
13. Bugada D.C., Gagnon R., Rudin A. // J. Appl. Polym. Sci. 1987. V. 34. P. 501.
14. Tobolsky A.V., Eisenberg A., O'Drissol K.F. // Anal. Chem. 1959. V. 31. P. 203.
15. Киреев В.В., Копылов В.М., Прудков Б.М., Александров Д.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 5. С. 728.

Combined Use of Refractometric and Ultraviolet Detectors in the Analysis of Copolymers by Gel-Permeation Chromatography

G. V. Luk'yanchikov*, T. N. Prudskova**, B. M. Prudkov*, and V. V. Kireev*

* Mendeleev University of Chemical Technology,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia.

** Petrov Plastics Institute,
Perovskii pr. 35, Moscow, 111024 Russia.

Abstract—The possibility of the combined use of ultraviolet and refractometric detectors in analysis of the composition of statistical copolymers was studied in the stationary and GPC modes. The dependence of intensity of the detector signal on the copolymer composition is nonlinear in both cases. It was shown, that when two-detector technique is used, it is advisable to separate copolymers in the GPC mode.