

УДК 541(64+24):543.544

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ МАССА ПОЛИМЕРА И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

© 2008 г. А. А. Савицкий, В. М. Копылов, Д. И. Шрагин

Федеральное государственное унитарное предприятие

*“Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений” (ГНИИХТЭОС)*

111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38

Поступила в редакцию 28.02.2008 г.

Принята в печать 01.07.2008 г.

Предложен метод определения молекулярных показателей гибкоцепных полимеров, которые подчиняются принципу универсальной калибровки и для которых измерена их характеристическая вязкость. Метод основан на исследовании зависимостей гидродинамического объема $M_n[\eta]$, $M_w[\eta]$, $M_z[\eta]$ и $M_\eta[\eta]$ от параметра a уравнения Марка–Куна–Хаувинка. Показано, что величина среднемассового гидродинамического объема $M_w[\eta]$ в пределах изменения параметра a от 0.5 до 0.8 практически постоянна. Это позволяет оценить величину M_w по одному значению характеристической вязкости. Вводится в рассмотрение понятие хроматографической массы полимера, которое применяется при определении других молекулярно-массовых параметров.

В некоторых случаях применения эксклюзивной хроматографии, когда неизвестна индивидуальная калибровка анализируемого полимера, для определения характеристик ММР этого полимера рекомендуют решать систему уравнений [1]

$$[\eta] = K_{\eta}^{1/(1+a)} \sum h_i f_i^{a/(1+a)} \quad (1a)$$

$$M_w = K_{\eta}^{-1/(1+a)} \sum h_i f_i^{1/(1+a)} \quad (1b)$$

$$M_n^{-1} = K_{\eta}^{1/(1+a)} \sum h_i f_i^{-1/(1+a)}, \quad (1c)$$

где h_i – нормированная i -я высота хроматограммы, f_i – величина гидродинамического объема ($M[\eta]$) _{i} в зависимости от объема элюирования V_i , K_{η} , a – параметры уравнения Марка–Куна–Хаувинка.

Однако можно получить интересные результаты, если проанализировать произведения $(M_n[\eta])$, $(M_w[\eta])$, которые следуют из приведенных уравнений, как функциональные зависимости показателя a . К указанным произведениям имеет смысл добавить также произведения $(M_z[\eta])$ и $(M_\eta[\eta])$. Ниже приведены соотношения,

по сути являющиеся выражениями для определения усредненных величин гидродинамического объема макромолекул анализируемого полимера, а именно среднечисленного, среднемассового, z -среднего и средневязкостного гидродинамических объемов макромолекул соответственно.

$$M_n[\eta] = [\sum h_i f_i^{a/(1+a)}]/[\sum h_i f_i^{-1/(1+a)}] \quad (2a)$$

$$M_w[\eta] = [\sum h_i f_i^{a/(1+a)}][\sum h_i f_i^{1/(1+a)}] \quad (2b)$$

$$M_z[\eta] = [\sum h_i f_i^{2/(1+a)}] \times \\ \times [\sum h_i f_i^{a/(1+a)}]/[\sum h_i f_i^{1/(1+a)}] \quad (2c)$$

$$M_\eta[\eta] = [\sum h_i f_i^{a/(1+a)}]^{(1+a)/a} \quad (2d)$$

На рис. 1 представлены графики функций (2a)–(2d) в зависимости от величины показателя a для модельного образца со следующими молекулярными характеристиками: $M_z = 45 \times 10^4$, $M_w = 15 \times 10^4$ и $M_n = 5 \times 10^4$, причем значение ММ пика хроматограммы совпадает с величиной M_w , что характерно, например, для хроматограмм ПДМС. Как показывает расчет, проведенный нами по формулам (2a)–(2d), общий вид кривых и их вза-

E-mail: alansav@inbox.ru (Савицкий Александр Андреевич).

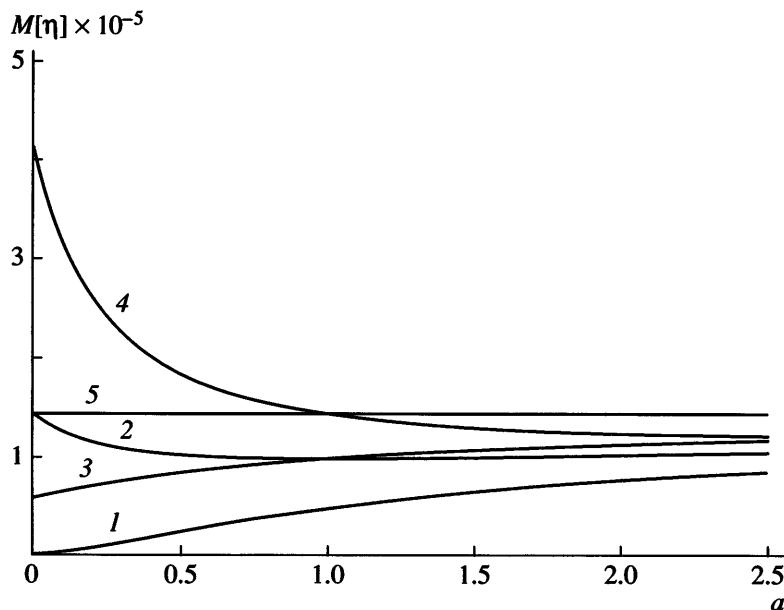


Рис. 1. Графики зависимостей $M_n[\eta]$ (1), $M_w[\eta]$ (2), $M_{\eta}[\eta]$ (3), $M_z[\eta]$ (4) и $M_{ch}[\eta]$ (5) от показателя a . Пояснения в тексте.

имное расположение сохраняются при использовании различных расчетных и экспериментальных хроматограмм.

Для построения графиков функций гидродинамического объема от показателя a (2а)–(2г) использовали уравнение Марка–Куна–Хаувинка вида

$$\lg[\eta] = -3.632 + 0.672 \lg M \quad (3a)$$

Коэффициенты этого выражения рассчитаны из нелинейно-логарифмической зависимости характеристической вязкости от ММ [2, 3] для системы ПС–ТГФ

$$\lg[\eta] = A + B \lg M + C \lg^2 M \quad (3b)$$

при помощи уравнений связи $\lg K = A - C[\lg^2(M_1M_2)/4 - \lg^2(M_2/M_1)/12]$ и $a = B + C \lg(M_1M_2)$ [3], где $A = -2.479$, $B = 0.174$ и $C = 0.053$, а граничные значения ММ интервала применения уравнения (3а) M_1 и M_2 принимали равными 5×10^3 и 5×10^5 соответственно.

С помощью уравнения (3а) и калибровочного выражения для хроматографической системы ($\lg M = 10.1903 - 0.4112V$) легко получить универсальную калибровочную зависимость в виде

$$\lg f(V) = \lg M[\eta] = 13.406 - 0.6875V \quad (4)$$

Аналогичным способом определяются универсальные калибровочные зависимости и для других растворителей, для которых известны нелинейно-логарифмические зависимости, подобные выражению (3б).

Хроматограмму модельного образца представляли в виде обобщенной хроматографической функции [4]

$$h = AM^B \exp(-CM^D)$$

Обобщенную хроматографическую функцию применяют для описания экспериментальных хроматограмм, причем все расчеты должны производиться на линейном участке калибровочной кривой, построенной в координатах $V-\lg M$ [5].

После преобразований, произведенных в работе [4], получим выражение, более подходящее для описания хроматограммы полимера:

$$h = h_p \exp \left[-\frac{d_2^2}{\beta^2} (V - V_p)^2 P(x - x_p) \right] \quad (5)$$

Здесь h_p и V_p – координаты пика хроматографической кривой,

Таблица 1. Значения параметра $(s)_k$ в зависимости от коэффициента полидисперсности и величины критериального параметра распределения D

D	$M_{ch} [\eta]$	$(s)_\eta$	$(s)_n$	$(s)_w$	$(s)_z$
Для отношения $M_w/M_n = 1.5$					
-1	48600	0.075	0.118	-0.041	-0.460
0	42200	0.063	0.126	-0.028	-0.182
1	40000	0.052	0.139	-0.020	-0.112
2	38100	0.045	0.155	-0.016	-0.084
Для отношения $M_w/M_n = 3.0$					
-1	1207000	0.246	0.292	-0.225	-2.660
0	196600	0.171	0.342	-0.076	-0.493
1	142700	0.103	0.472	-0.036	-0.181
2	128100	0.079	0.540	-0.025	-0.120

$$x - x_p = Dd_2(V_p - V), \quad d_2 = 0.4112/\lg(e) = 0.9468,$$

$$P(x - x_p) = \frac{2[e^{(x-x_p)} - 1 - (x - x_p)]}{(x - x_p)^2}$$

$$\text{и } \beta^2 = 2/(BD)$$

Критериальный параметр D может принимать значения целого числа (-1, 0, 1 и 2) для "опорных" функций ММР и промежуточные – для любых других экспериментальных хроматограмм. При $D = -1$ пиковое значение хроматограммы $M_p = M_n$, при $D = 0$ величина $M_p = (M_w M_n)^{1/2}$ и в случаях, когда $D = 1$, пиковое значение хроматограммы M_p равно M_w и при $D = 2$ значение $M_p = (M_z M_w)^{1/2}$.

Таким образом, варьируя величинами параметров D , V_p и β^2 , причем величина последнего связана с шириной хроматографической кривой, можно получить любой вид расчетной хроматограммы и использовать ее при определении поведения зависимостей (2а)–(2г) от величины a .

Кроме указанных функциональных зависимостей (2а)–(2г), на рис. 1 проведена дополнительная графическая линия, которая соответствует определенной величине гидродинамического объема, рассчитываемой по формуле

$$M_{ch}[\eta] = [\sum h_i f_i] \quad (6)$$

Молекулярную массу M_{ch} , которую легко найти из выражения (6), назовем хроматографической массой полимера, поскольку ее значение

можно определить только с использованием метода эксклюзационной хроматографии, таким образом M_{ch} является более инструментальной величиной (величиной одного метода), чем статистической. В этом смысле обнаруживается средство хроматографической массы с M_η .

К тому же по своей величине M_{ch} хорошо вписывается в известный ряд молекулярных параметров: $M_n < M_\eta < M_w < M_{ch} < M_z$, заполняя свободное место между M_w и M_z , в экспериментальном интервале использования показателя $a = 0.5$ –0.8 для гибкоцепных полимеров.

Кроме того, если в выражениях (2а)–(2г) считать величину показателя a бесконечно большой, то значения всех указанных молекулярных параметров будут стремиться к одной величине – M_{ch} .

Способ расчета хроматографической массы из соотношения (6) выгодно отличается тем, что требует наличия одного значения характеристической вязкости образца. Для вычисления других молекулярных параметров необходимо знание параметра a .

Однако в экспериментальных пределах изменения параметра a от 0.5 до 0.8 функциональные зависимости (2а)–(2г) ведут себя по-разному. Особенно отлично от других поведение функции (2б) для $M_w[\eta]$. Как видно на рис. 1, степень зависимости произведения $M_w[\eta]$ от показателя a гораздо слабее по сравнению с другими функциями.

Для количественного определения степени зависимости, которую обозначили через $(s)_k$, произведений $M_n[\eta]$, $M_w[\eta]$, $M_z[\eta]$ и $M_\eta[\eta]$ от показателя a использовали выражение

$$(s)_k = \ln[V_k(0.8)/V_k(0.5)], \quad (7)$$

где под k подразумевается n , w , z и η , $V_k(0.8)$ и $V_k(0.5)$ – гидродинамические объемы при $a = 0.8$ и 0.5 соответственно.

В табл. 1 приведены рассчитанные величины параметра $(s)_k$ для стандартных образцов с одинаковой $M_n = 5 \times 10^4$, но разными значениями полидисперсности 1.5 и 3 и с различными типами распределения от $D = -1$ до $D = 2$.

Видно, что увеличение значения полидисперсности приводит к усилению зависимости гидродинамических объемов от показателя a для всех ти-

пов распределения, однако для среднемассового гидродинамического объема (s)_w < 0.1. Это позволяет найти M_w в пределах ошибки опыта с использованием универсальной калибровочной зависимости и характеристической вязкости исследуемого полимера.

На практике для каждого исследуемого образца полимера можно построить графики, подобные тем, которые приведены на рис. 1, и вычислить значения параметра (s)_k, чтобы получить вполне определенную информацию о данном образце.

В том случае, если имеются несколько образцов с известными значениями характеристической вязкости, то можно воспользоваться процедурой расчета, которая предполагает определение показателя a с последующим вычислением всех молекулярно-массовых характеристик этих образцов.

Для этого необходимо рассчитать по соотношению (6) величину произведения $M_{ch}[\eta]$ для каждого образца полимера. Затем, используя линейное уравнение

$$\lg M_{ch}[\eta] = [(a+1)/a]\lg[\eta] - (1/a)\lg K_\eta, \quad (8)$$

можно определить первое значение показателя a (рис. 2). Найденный таким образом показатель a имеет для дальнейших расчетов достаточно важное значение, поскольку, как показывает практика применения предлагаемой процедуры для гибкоцепных полимеров, желательно попадание первого значения в интервал 0.5–1.0. Иные величины показателя a будут указывать на возможные погрешности в определении характеристической вязкости или построения калибровочных зависимостей для данной хроматографической системы, причем на последнее следует обратить особое внимание.

Второй шаг в расчетах делается с учетом знания полученного значения показателя a . После

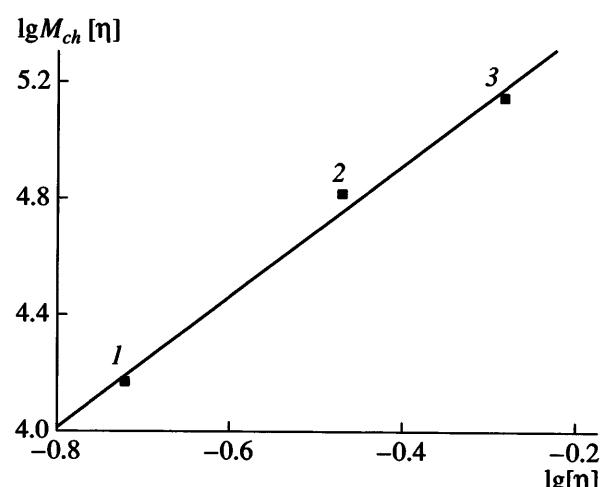


Рис. 2. Линейная аппроксимация данных, представленных в табл. 2, по выражению (8). Номера точек соответствуют номерам образцов в табл. 2.

подстановки величины показателя a в соотношение (2г) можно найти величину средневязкостного гидродинамического объема для каждого из исследуемых образцов. После замены в уравнении (8) хроматографической ММ на средневязкостную и решения данного уравнения получим второе значение показателя a , которое является приближенным значением присутствующего в уравнении Марка–Куна–Хаувинка показателя a . Для уточнения параметра можно предпринять последующие шаги вычислений до приемлемой сходимости результатов расчетов.

Конечное значение показателя a позволяет определить по соотношениям (2а)–(2г) молекулярные характеристики исследуемых образцов, а также построить индивидуальную калибровочную зависимость для данного полимера.

Для примера была использована система ПДМС–толуол с охарактеризованными образцами. Все полученные экспериментальные и расчетные данные по трем образцам сведены в табл. 2. Решение уравнения (8) методом наимень-

Таблица 2. Характеристическая вязкость и расчетные молекулярные параметры трех образцов системы ПДМС–толуол

Образец, №	$[\eta]$, дл/г	$M_{ch}[\eta]$	a_1	a_2	a_3	$M_\eta \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_z \times 10^{-3}$
1	0.19	14800	—	—	—	39.5	6.3	44.0	87.0
2	0.34	65100	0.80	0.78	0.77	101.0	13.0	111.0	215.0
3	0.52	139200	—	—	—	142.3	15.5	155.0	320.0

ших квадратов дает первое значение показателя $a = 0.8$. После проведения еще двух шагов приближения было получено окончательное значение показателя a , равное 0.77, на основании которого были рассчитаны все необходимые молекулярные характеристики для трех образцов ПДМС.

В заключение можно предложить использовать рис. 1 в качестве отчета о проделанном эксклюзионно-хроматографическом анализе полимера, поскольку при наличии дополнительного экспериментального материала (значения ММ, характеристической вязкости, показателя a уравнения Марка–Куна–Хаувинка) можно расширить информационную базу о данном полимере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беленький Б.Г., Нефедов П.П. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 7. С. 1658.
2. Wagner H.L. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. № 4. P. 1101.
3. Савицкий А.А., Скороходов И.И. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 9. С. 669.
4. Савицкий А.А., Скороходов И.И. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 12. С. 2245.
5. Стыскин Е.Л., Ициксон Л.Б., Брауде Е.В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1986. С. 55.

Chromatographic Mass of a Polymer and Its Use for Determining the Molecular Mass Characteristics

A. A. Savitskii, V. M. Kopylov, and D. I. Shragin

*State Unitary Enterprise, State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds,
sh. Entuziastov 38, Moscow, 111123 Russia
e-mail: alansav@inbox.ru*

Abstract—The method has been proposed for determining the molecular characteristics of flexible-chain polymers that obey the universal calibration principle and for which there are available experimental data on the intrinsic viscosity. This method is based on studying the dependence of the hydrodynamic volume $M_n[\eta]$, $M_w[\eta]$, $M_z[\eta]$, and $M_\eta[\eta]$ on parameter a in the Mark–Kuhn–Houwink equation. It has been found that, for parameter a varying in the range from 0.5 to 0.8, the weight-average hydrodynamic volume $M_w[\eta]$ remains almost unchanged. This allows estimation of M_w based on a single intrinsic viscosity value. The notion of the chromatographic mass of a polymer is advanced and is employed for determining other molecular mass parameters.