

УДК 541.64:678.-19:678.012

Метод эксклюзионной хроматографии для определения молекулярно-массового распределения в смесях олигомеров и полимеров

Т.Т. Тодосийчук, Г.В. Дударенко, Л.Н. Яценко, Л.Ф. Косянчук

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

С помощью разработанной программы для эксклюзионной хроматографии изучено изменение молекулярно-массовых характеристик полимеров в их смесях при адсорбции из бинарных и тройных растворов. Рассчитаны молекулярно-массовые характеристики и количественно оценен вклад составляющих синтезированных эпоксиуретановых олигомеров в зависимости от содержания кремнийорганического модификатора. Используя разработанную программу, было определено изменение молекулярно-массовых характеристик полимеров, полученных реакционным формированием in situ из исходных мономеров по разным механизмам, а также в присутствии аэросила.

Ключевые слова: эксклюзионная хроматография, молекулярно-массовое распределение, адсорбция из растворов смесей полимеров, модифицированные олигомеры, смеси полимеров in situ, аэросил.

Введение.

Практическая важность многих полимеров определяется такими их свойствами как вязкость расплава, ударная или разрывная прочность, определяющими режимы их переработки и эксплуатации. В то же время эти свойства (как и химические) находятся в прямой зависимости от молекулярных характеристик полимеров [1, 2], изменение которых приводит к существенному изменению их реологических, вязкоупругих, термических, механических характеристик не только в процессе их формирования и переработки, но и под влиянием условий эксплуатации и хранения [1]. В этом плане оптимизация и совершенствование методов наиболее точного определения этих характеристик является крайне актуальной задачей.

Для оценки средних молекулярных масс и молекулярно-массового распределения (ММР) полимеров используются различные методы. В зависимости от того, какая экспериментальная методика применяется, и какая характеристика полимера измеряется, получаются разные средние молекулярные массы. Любой экспериментальный метод, в котором измеряется параметр, зависящий от общего числа молекул, независимо от их массы, позволяет получить среднечисловую молекулярную массу (M_n). Поэтому физические методы, а именно криоскопия, эбулиоскопия и осмометрия, имеющие коллигативную природу, дают M_n , для определения которой могут быть использованы и некоторые химические методы в том случае, когда реакционная способность прямо пропорциональна

числу молекул в исследуемом образце. Таким методом является, например, анализ концевых групп. Методы, основанные на измерении вязкости, позволяют получить средневязкостную молекулярную массу (M_p). При измерении некоторых характеристик вклад различных молекул полимера пропорционален их размеру. Такие методы дают среднемассовую молекулярную массу M_w . К ним относятся светорассеяние [3] и ультрацентрифугирование.

Отметим, что во всех этих методах объектом исследования является раствор полимера, поэтому результаты измерений зависят от его концентрации. Более того, математические соотношения, связывающие измеряемые параметры с молекулярной массой, справедливы только для очень малых концентраций.

Как видим, большая часть перечисленных методов имеет достаточно серьезные ограничения, так как обычно дает только одно среднее значение молекулярной массы (M_n или M_w).

Одним из наиболее точных, достаточно быстрых и широко применяемых современных методов определения молекулярно-массовых характеристик (ММХ) является метод эксклюзионной хроматографии [4–11], который позволяет получить широкий спектр средних молекулярных масс с высокой степенью воспроизводимости результатов. Использование соответствующего приборного и программного обеспечения и специальных методологических подходов позволяет определить молекулярные характеристики не только

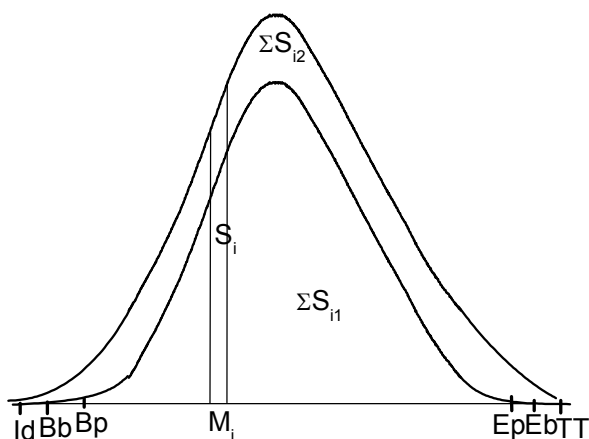


Рис.1. Графическое изображение параметров для расчета молекулярных характеристик: Bb, Eb – начало и конец базовой линии; Bp, Ep – начало и конец пика; Id, Tt – предел интегрирования

индивидуальных полимеров, но и их смесей, не прибегая к дополнительным методам.

С целью расширения возможностей метода эксклюзионной хроматографии нами было разработано программное обеспечение «Chrom-1», позволяющее определить ММХ как индивидуальных полимеров, так и компонентов их смесей, а также качественно и количественно оценить изменение этих параметров. Разработанная программа позволяет определить весь спектр молекулярных характеристик: M_n, M_w и z -среднюю молекулярную массу, а также $M_w/M_n, M_z/M_w$ и коэффициенты K и \bar{b} из уравнения Марка – Хаувинка. Программа может хранить и обрабатывать исходные хроматограммы, получаемые на выходе из колонки, в графическом и табличном видах (т.е. послонная таблица данных). Таким образом, возможно построение как реальных временных кривых распределения, полученных непосредственно на выходе из колонки, так и расчетного содержания фракции ($p, \%$) с M_{wi} от $\log M_w$ (M_n или M_z), согласно стандартному уравнению зависимости M_i от времени удерживания Rt i -той фракции в колонке:

$$M_{wi} = Ca - Cb \cdot Rt, \quad (1)$$

где: Ca и Cb – калибровочные коэффициенты колонки.

В современном программном обеспечении хроматографов многих фирм основными графическими параметрами для расчета молекулярных характеристик являются четыре основные точки: начало и конец нулевой (базовой) линии и хроматографического пика. В разработанной нами программе базовыми для расчетов приняты еще две точки, которые задают пределы интегрирования. Программа расчета разбивает полученную площадь пика на i -тое количество секторов (рис. 1), при этом пик любого образца попадает в заданный нами предел интегрирования. Выбор предела интегрирования включает в себя все возможные

временные варианты выхода пиков для серии образцов.

Начало и конец базовой линии одинаковы для всех измерений, варьируются только значения начала и конца интересующего нас пика. Таким образом, пик любого образца исследуемой серии попадает в выбранный нами предел интегрирования. Следует подчеркнуть, что в эксклюзионной хроматографии время анализа ограничено, и каждый получаемый на выходе из колонки сектор пика четко привязан к фракции определенной молекулярной массы при постоянных условиях эксперимента.

Зная процентное содержание i -той фракции в исходном (P_i^0) и исследуемом образцах (P_i), можно рассчитать изменение в ММР по уравнению:

$$\Delta P_{Mi} = P_i^{st} - P_i, \quad (2)$$

где: P_i^{st} – содержание в процентах i -той фракции стандартного образца; P_i – то же для исследуемого образца; ΔP_{Mi} – отклонение содержания M_i -фракции в исследуемом образце от стандартного образца. При равных значениях M_w или M_n и M_z для разных пиков можно оценить изменение ММР полимера, вычитая процентное содержание фракции данной молекулярной массы в образцах по уравнению (2).

При частоте снятия данных 20 точек в секунду погрешность расчетных величин распределения составляет $\pm 0,1 \%$.

Для оценки возможностей разработанной программы были определены изменения молекулярных характеристик для ряда полимерных систем.

Исследование проводилось на комплекте оборудования для жидкостной хроматографии фирмы «Du Pont» с использованием бимодальных колонок «Zorbax PSM» и ИК-детектора, настроенного на длины волн поглощения соответствующих функциональных групп или связей в молекулах полимеров или олигомеров.

Изменение молекулярных характеристик полимеров при адсорбции из растворов.

Хорошо известно, что при адсорбции полимеров на твердой поверхности происходит изменение их ММР, как результат перехода на поверхность адсорбента высоко- [9–11] или низкомолекулярных [8–11] фракций полимера. Разработанная нами программа позволяет количественно оценить содержание молекулярных фракций на адсорбенте и в растворе после адсорбции для полимеров различной химической природы [8–10].

Возможности метода представлены на примере системы триацетат целлюлозы (ТАЦ, $M_w = 1,3 \cdot 10^5$; $M_w/M_n = 1,15$; $\sigma = 6,0$) и полибутадиеновый каучук (ПБ, $M_w = 1,9 \cdot 10^5$; $M_w/M_n = 1,13$; $\sigma = 1,7$), в которой компоненты отличаются между собой полярностью (функциональностью) и параметром термодинамической гибкости (σ). Адсорбцию полимеров из бинарных и тройных растворов проводили на аэросиле А-300 при разном его содержании и (в случае смесей полимеров)

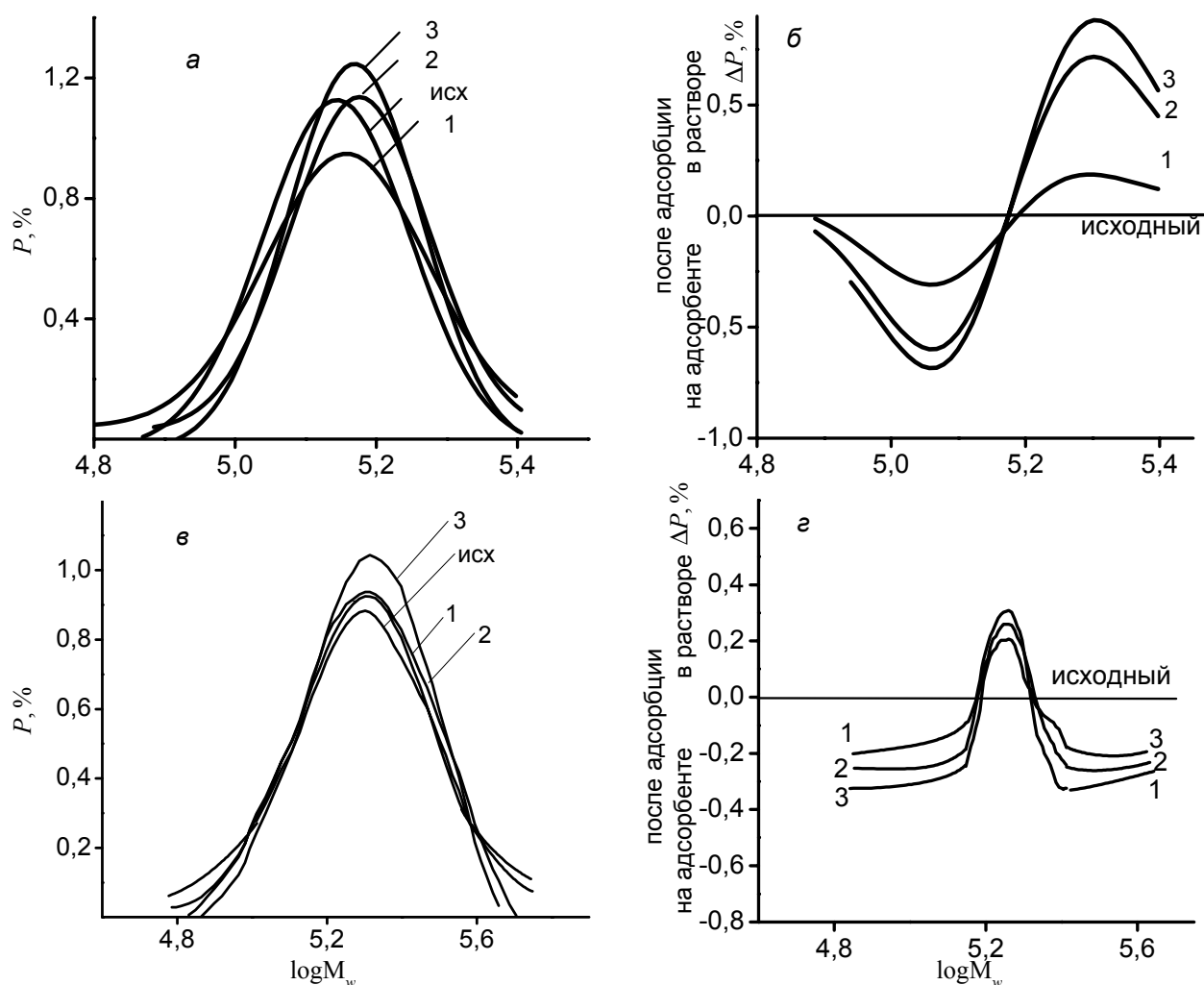


Рис. 2. Изменение ММР при адсорбции из тройных растворов в зависимости от соотношения адсорбент–раствор: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 40 мг/мл и концентрации 0,05 г/100 мл: а – кривые ММР ТАЦ до и после адсорбции; б – разности между ММР исходного ТАЦ и ТАЦ после адсорбции [9]; в – кривые ММР исходного ПБ до и ПБ после адсорбции; з – разности между ММР исходного ПБ и ПБ после адсорбции [9]

при трех соотношениях – ПБ : ТАЦ = 3 : 1; 1 : 1; 1 : 3. Адсорбционные исследования представлены в работе [9].

На рис. 2а представлены кривые ММР для исходного ТАЦ и после его адсорбции из смеси, на рис. 2б – разность между содержанием M_i фракции в образце полимера до и после адсорбции. Как видно из рисунков, для полярного ТАЦ преимущественно и необратимо адсорбируются низкомолекулярные фракции.

С увеличением количества адсорбента наблюдается адсорбция и фракций средней молекулярной массы: в растворе после адсорбции растет содержание высокомолекулярных фракций и низкомолекулярных – на адсорбенте.

Для неполярного ПБ наблюдается другой характер изменения ММХ (рис. 2в, з): после установления адсорбционного равновесия преимущественно адсорбируются высокомолекулярные фракции (рис. 2в), которые вытесняют первоначально адсорбировавшиеся

низкомолекулярные. С увеличением количества адсорбента в системе наблюдается адсорбция и низкомолекулярных фракций (рис. 2з).

Такое изменение ММР в зависимости от полярности и сродства при разном соотношении адсорбент/раствор согласуется как с литературными данными [8], так и нашими результатами для системы ПС–ПБМА [9–11]: при адсорбции гибкоцепных полимеров (ПБМА и ПС) наблюдаются процессы замещения низкомолекулярных фракций неполярного ПС на высокомолекулярные.

Полученные результаты по изменению ММР как ПБ, так и ТАЦ при адсорбции из смеси объясняются взаимным влиянием полимеров на структурообразование в растворах их смесей, которое определяется полярностью и гибкостью полимерных цепей.

Как видим, используемый метод позволяет количественно ($\Delta P, \%$) оценить изменение ММР полимеров в их смесях с учетом избирательности адсорбции

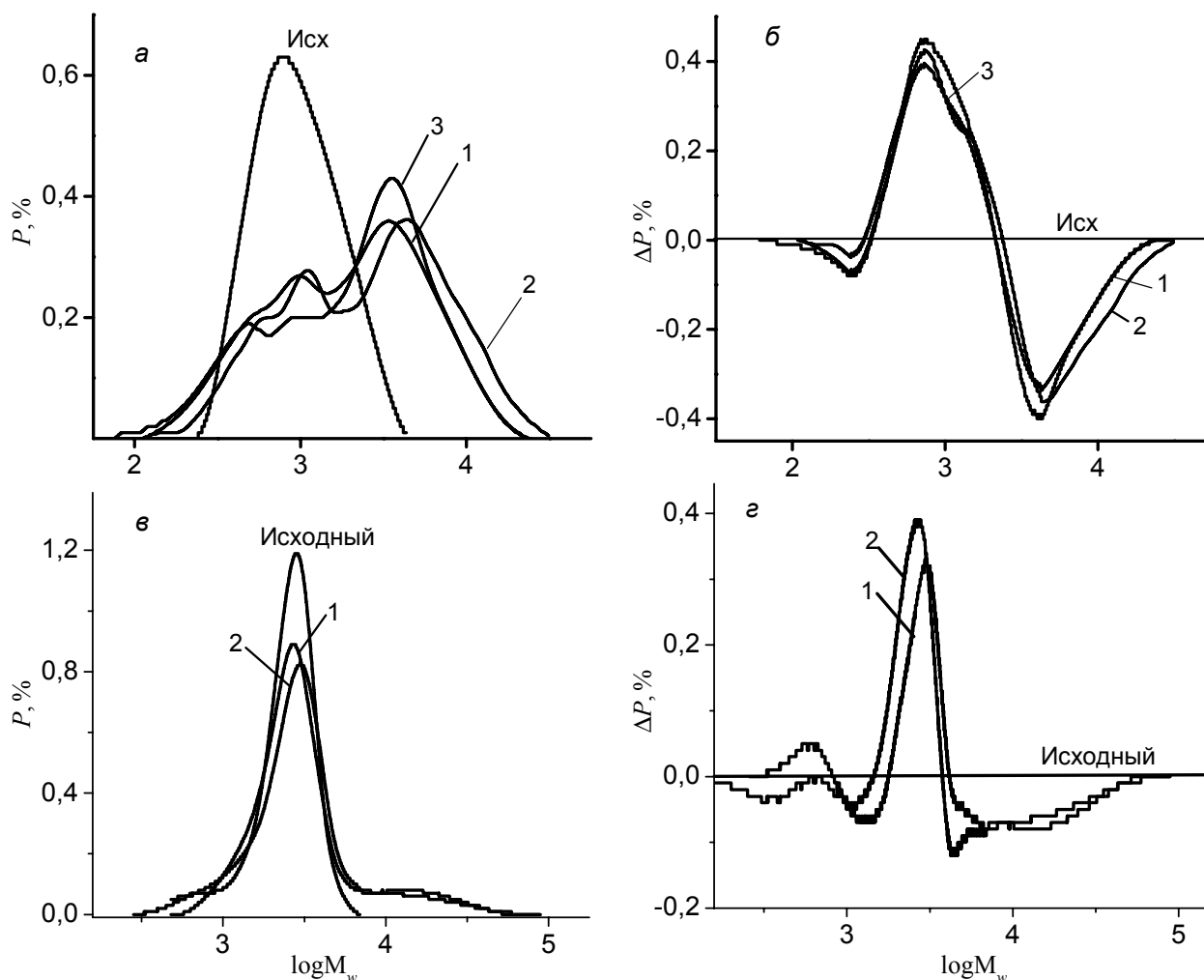


Рис. 3. Кривые ММР и ΔP для исходного (а) и модифицированного ФБС (б) форполимера; исходного (в) и модифицированного ФБС (г) ЭУО: 1 – 0,25; 2 – 5,00 % мас.

онного взаимодействия.

Изменение молекулярных характеристик эпоксиуретановых олигомеров при их модификации.

Рассмотрены возможности разработанной программы для определения изменения ММР в модифицированных эпоксиуретановых олигомерах (ЭУО), когда модификатор вводили на стадии синтеза форполимера [12], как основы ЭУО.

На рис. 3 приведены кривые ММР для исходного и модифицированного фенилтрибутиленгликосисиланом (ФБС) форполимера в зависимости от количества модифицирующей добавки. Как видно из рис. 3а, кривые ММР бимодальны, что объясняется формированием в форполимере двух структур, различных по молекулярным параметрам: линейной на основе политетрамэтиленгликоля (ПТМГ–1000) и разветвленной, включающей фрагменты ФБС и ПТМГ–1000, соотношение которых зависит от количества введенного модификатора.

На рис. 3б представлены разности (ΔP , %) позволяющие оценить изменение молекулярных характеристик форполимера при его модификации. Для опре-

деления количественного изменения ММР в модифицированных олигомерах в качестве нулевой линии было взято распределение фракций M_w исходного олигомера.

На рис. 3б, г в положительной области представлено количественное отклонение фракций ΔP , содержание которых ниже, а в отрицательной части – выше, чем в исходном олигомере.

Для получения модифицированных ФБС эпоксиуретановых олигомеров использовали модифицированный форполимер, при этом, как видно из рис. 4в, кривые ММР модифицированного ЭУО остаются бимодальными. Основная молекулярная фракция олигомера проявляется на кривой ММР в виде высокого пика, но, кроме этого, на кривой регистрируется невысокий размытый максимум, что свидетельствует о появлении незначительного количества высокомолекулярных фракций. Количественно оценить вклад высокомолекулярных фракций можно, получив кривые разностей ММР ΔP между немодифицированным (исходным) и модифицированными ФБС ЭУО (рис. 3г).

В табл. 1 приведены ММХ модифицированных

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики ЭУО, модифицированных ФБС

Молекулярные характеристики	Количество модифицирующей добавки ФБС, % мас.					
	0	0,25	0,50	1,00	3,00	5,00
M_w	2600	4400	4500	4400	4300	3500
M_n	2100	2400	2500	2400	2400	2300
M_w/M_n	1,23	1,80	1,80	1,80	1,80	1,50

ЭУО для всех концентраций ФБС, рассчитанные с помощью разработанной программы.

Как видим, введение модификатора приводит к резкому увеличению M_w , характеризующему вклад высокомолекулярных фракций. При этом зависимость M_w от содержания ФБС проходит через максимум при 0,5 % мас. ФБС.

Разработанная программа также позволяет рассчитать по кривой ММР молекулярно-массовые характеристики кремнийсодержащей составляющей ЭУО (табл. 2).

Аналогичным образом с помощью разработанной

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики кремнийсодержащей составляющей ЭУО, модифицированных ФБС

Молекулярные характеристики	Количество модифицирующей добавки ФБС, % мас.					
	0	0,25	0,50	1,00	3,00	5,00
M_w	-	20000	22000	19700	13300	9700
M_n	-	18300	20500	18000	12300	9000
M_w/M_n	-	1,09	1,07	1,08	1,09	1,03

программы были оценены ММХ для форполимеров, модифицированных фенилтриолоксипропиленгликоксисилоном (КМС (ОП)₁₀₅₂) и ЭУО на их основе [12].

Как видим, разработанная программа позволяет количественно рассчитать ММХ не только модифицированных олигомеров, но и их составляющих.

Определение молекулярных характеристик полимеров, сформированных в смеси *in situ*.

В работе [13] приведены результаты исследования кинетики формирования *in situ* двух несовместимых линейных полимеров полиуретана (ПУ) и полиметил-

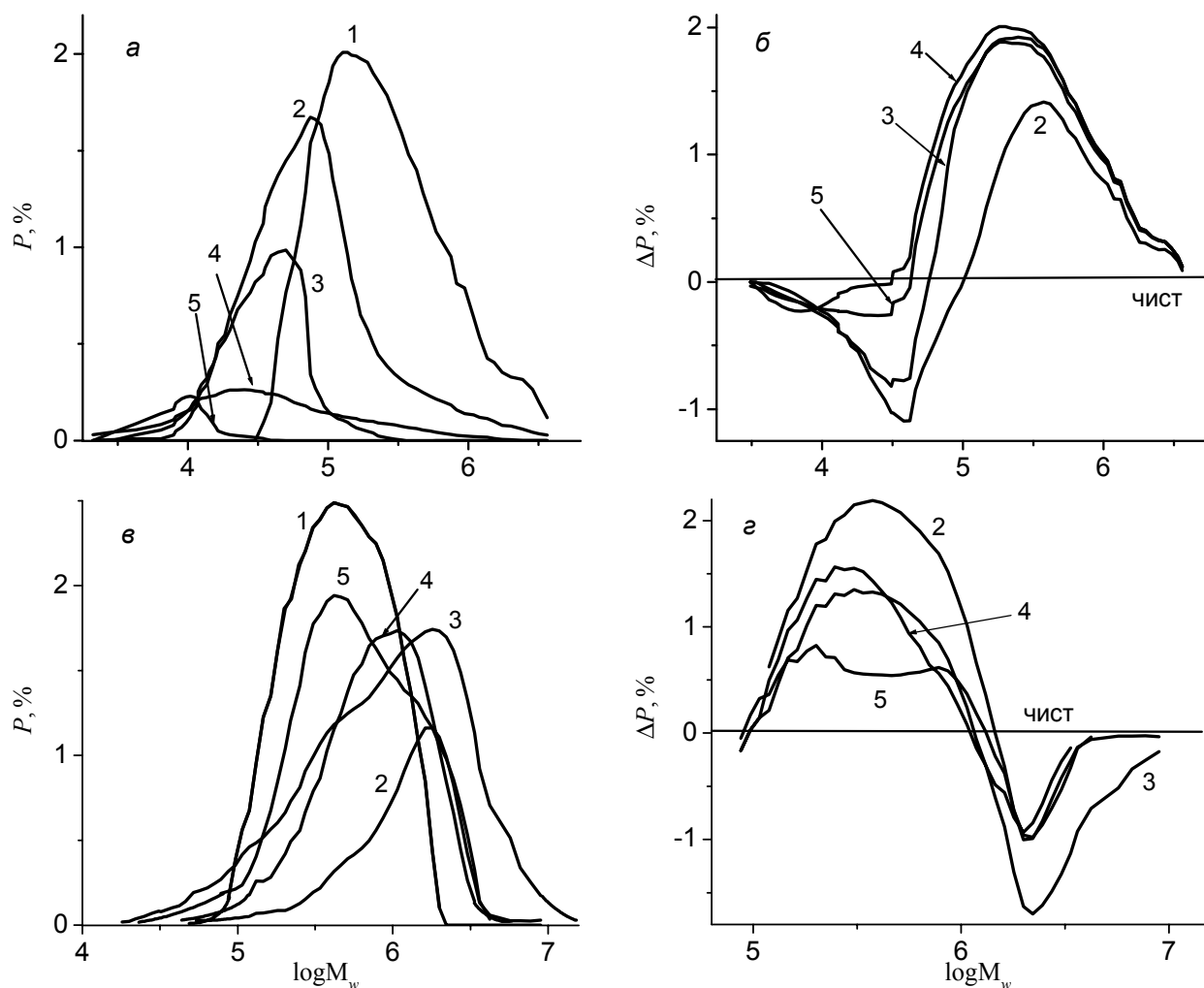


Рис. 4. ММР и ΔP ПУ (а, б) и ПММА (в, г), полученных *in situ* из общей реакционной смеси при соотношении компонентов ПУ:ПММА: 1 – чистый полимер; 2 – 75:25; 3 – 66:34; 4 – 50:50 и 5 – 25:75. Концентрация катализатора 0,00001, инициатора – 0,005 моль/л

Таблица 3. Изменение молекулярных масс и молекулярно-массового распределения ПУ и ПММА в зависимости от соотношения компонентов в исходной смеси

Соотношение компонентов в исходной смеси ПУ:ПММА	ПММА		ПУ	
	M_w	M_w/M_n	M_w	M_w/M_n
0:100	633000	1,63	-	-
25:75	667000	2,20	7100	1,50
50:50	692000	1,99	14700	1,75
66:34	911000	1,84	23700	2,58
75:25	1100000	1,74	27700	2,13
100:0	-	-	37000	2,14

метакрилата (ПММА) при разном соотношении компонентов и постоянной концентрации катализатора уретанообразования, и инициатора радикальной полимеризации, образующихся одновременно из общей реакционной смеси в результате реакций, проходящих по разным механизмам (полимеризации и поликонден-

Таблица 4. Изменение молекулярных масс и молекулярно-массового распределения линейных ПУ и ПММА, сформированных *in situ* в присутствии аэросила

Составы смесей ПУ:ПММА	Аэросил, % мас.	M_w ПУ	M_w/M_n ПУ	M_w ПММА	M_w/M_n ПММА
30:70	0	9500	2,10	716000	2,12
	1	38000	2,12	765000	2,00
	2	39200	2,14	772000	2,00
	5	40000	2,16	864000	1,94

сации).

С помощью разработанной программы были определены их ММХ (рис. 4, табл. 3), а также их изменение при разном соотношении исходных компонентов.

Из рис. 4 (а, б) следует, что с увеличением содержания ПУ в смеси с ПММА уменьшается количество его низкомолекулярных фракций по сравнению с чистым полимером. В смеси ПУ:ПММА = 25:75 % мас. фрак-

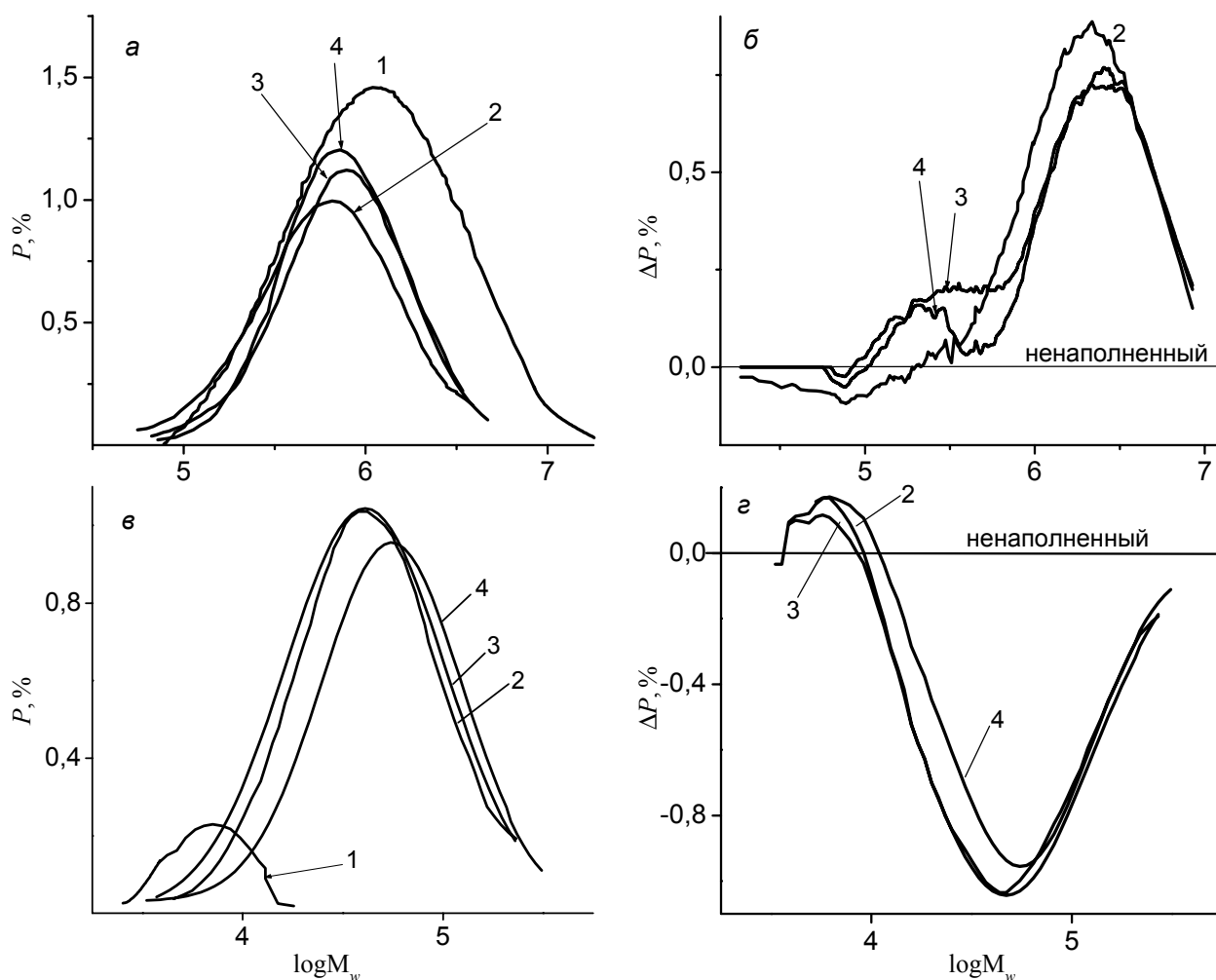


Рис. 5. ММР и ΔP ПММА (а, б) и ПУ (в, г), сформированных в смеси *in situ*, при соотношении полимерных компонентов ПУ:ПММА=30:70 и содержании аэросила в смеси: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 2 и 4 – 5 % мас.

ции с массой выше 30 000 отсутствуют полностью, тогда как для состава ПУ:ПММА = 75:25 % мас. основной вклад в значения средних масс вносят фракции от 20 тыс. до 300 тыс.

Аналогичные разности (рис. 4в, г) были рассчитаны для ПММА – второго компонента этих смесей, с увеличением содержания которого в смеси характерно снижение количества низкомолекулярных и фракций относительно высоких масс, по сравнению с чистым. При этом в ПММА при соотношении компонентов ПУ:ПММА 50:50 и 25:75 фракции с массой ниже 100 тыс. отсутствуют, а содержание фракций с массой выше 1 млн. снижается. Общее количество высокомолекулярных фракций в ПММА, полученном в смесях, выше, чем в чистом (рис. 4з).

Из табл. 3 следует, что молекулярная масса ПММА в смеси и чистого ПММА являются величинами одного порядка и растут с увеличением в системе количества ПУ. При этом ММР образующегося в смесях ПММА имеет тенденцию к снижению в ряду ПУ:ПММА от 25:75 до 75:25. Полученные результаты обусловлены кинетикой формирования ПММА в смеси [13].

Молекулярная масса ПУ также растет в рассматриваемом ряду, поскольку растет его содержание в смеси.

Таким образом, разработанное программное обеспечение позволяет количественно определить отличия молекулярных характеристик и ММР каждого из полимеров, образующихся одновременно в их смеси по разным реакциям – полимеризации и поликонденсации.

Определение молекулярных характеристик двух линейных несовместимых полимеров, сформированных в смеси *in situ* в присутствии аэросила.

Крайне важно знание молекулярных характеристик полимеров, синтезированных в присутствии твердой поверхности. На примере смесей состава ПУ:ПММА=30:70, сформированных *in situ* в присутствии разного количества аэросила, используя метод эксклюзионной хроматографии с применением разработанного нами программного обеспечения, определено изменение молекулярных масс компонентов в зависимости от степени наполнения (рис. 5).

Как показано в работе [14], для всех полученных

смесей наблюдается общая тенденция изменения ММХ. Результаты изменения ММР для полимеров, сформированных в присутствии наполнителя, представлены на рис. 5б (разность молекулярных характеристик).

Из рис. 5 видно, что ММР обоих компонентов смеси унимодально. Увеличение содержания аэросила в смеси по-разному влияет на средние значения молекулярных масс обоих компонентов. Для ПММА (рис. 5а) характерно смещение максимумов кривых распределения в сторону больших молекулярных масс, при содержании наполнителя 2 и 5 % мас. появляются фракции высоких молекулярных масс, отсутствующие в смеси с 1 % мас. аэросила. Сужение распределения происходит за счет существенного снижения вклада низкомолекулярных фракций в средние значения молекулярных параметров и роста количества фракций средних масс (максимумы пиков).

На кривых ММР ПУ (рис. 5в) наблюдается более резкий сдвиг максимумов в сторону высоких молекулярных масс за счет снижения вклада как низкомолекулярных фракций, так и фракций средних молекулярных масс.

Как видим, в ПММА (рис. 5б), образующемся в наполненных смесях, отсутствуют фракции ниже 55 тыс. и выше 3 млн., характерные для ПММА, полученного в ненаполненной смеси при том же соотношении компонентов (рис. 4).

Для ПУ, сформированного в наполненных смесях, наблюдается больший рост молекулярных масс по сравнению с ненаполненными (рис. 5в, табл. 4): в исходном ПУ (рис. 5з) полностью отсутствуют фракции с молекулярной массой выше 30 тыс.

Заключение.

Полученные результаты подтверждают эффективность применения разработанного программного обеспечения для количественной оценки изменения ММР при различных условиях синтеза и модификации олигомеров и полимеров.

Разработанная программа расчета молекулярных характеристик и ММР на базе метода эксклюзионной хроматографии позволяет количественно определить изменение молекулярных характеристик каждого компонента в смесях олигомеров и полимеров.

Литература

1. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ениколопан Н.С. Кинетика полимеризационных процессов. - М.: Химия, 1978. - 320 с.
2. Pizzi A., Mittal K.L. Handbook of adhesive technology. - New York: Marcel Dekker Inc., 1998. - 672 p.
3. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. - М.: Мир, 1983. - Т. 2.
4. Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В. и др. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. - Воронеж: Водолей, 2004. - 528 с.
5. Tadeusz Biela, Andrzej Duda, Karsten Rode, Harald Pasch // Polymer. - 2003. - **44**, N 6. - P. 1851.
6. Takeshi Saito, Marina A. Lusenкова, Shigetomo Matsuyama, Kayori Shimada, Masanao Itakura, Kana Kishine, Keisuke Sato, Shinichi Kinugasa // Polymer. - 2004. - **45**, N 25. - P. 8355.
7. Netopilik M., Kratochvil P. // Polymer. - 2003.- **44**, N 12. - P. 3431.

8. Radeva Tsetska. Encyclopedia of Surface and Colloid Science. - New York: Marcel Dekker Inc., 2002. - P. 547-557.
9. Lipatov Y.S., Dudarenko G.V., Chornaya V.N., Todosiichuk T.T. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. - 2008. - **326**, N 1-2. - P.53.
10. Lipatov Y.S., Chornaya V.N., Dudarenko G.V., Todosiichuk T.T. // J. of Coll. And Int. Sci. - 2005. - **285**, N 2. - P.525.
11. Чорная В.Н., Тодосійчук Т.Т., Дударенко Г.В., Менжерес Г.Я. // Полімер. журн. – 2010. – **32**, N 1. – С. 42.
12. Тодосійчук Т.Т., Яценко Л.Н., Дударенко Г.В. // Укр. хим. журн. - 2010. - N 9-10. - С. 66.
13. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Dudarenko G.V. // J. Polymer Material. - 2006. - **23**, N 3. - P. 341.
14. Дударенко Г.В., Косянчук Л.Ф., Липатов Ю.С. // Вопросы химии и химической технологии. - 2007. - N 4. - С. 52.

Поступила в редакцию 13 октября 2013 г.

Метод ексклюзивної хроматографії для визначення змін молекулярно-масових характеристик у сумішах олігомерів і полімерів

Т.Т. Тодосійчук, Г.В. Дударенко, Л.М. Яценко, Л.Ф. Косянчук

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

За допомогою розробленої програми для ексклюзивної хроматографії вивчено зміну молекулярно-масових характеристик полімерів в їх сумішах при адсорбції з бінарних і потрійних розчинів. Розраховано молекулярно-масові характеристики та кількісно оцінено вклад складових синтезованих епоксиретанових олігомерів залежно від кремнійорганічного модифікатора. Використовуючи розроблену програму, було визначено зміну молекулярно-масових характеристик полімерів, отриманих реакційним формуванням in situ із вихідних мономерів за різними механізмами, а також за наявності аеросилу.

Ключові слова: ексклюзивна хроматографія, молекулярно-масовий розподіл, адсорбція із розчинів сумішей полімерів, модифіковані олігомери, суміші полімерів in situ, аеросил.

The use of method of size-exclusion chromatography for determination of changes of molar-mass distribution in mixtures of oligomers and polymers

T.T. Todosiichuk, G.V. Dudarenko, L.N. Yaschenko, L.F. Kosyachuk

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

Change in molar mass distribution for polymers as a result of adsorption from binary and ternary solutions have been studied, using the developed program for a size-exclusion chromatography. Molar mass distributions were expected and quantitative payment of the making synthesized epoxy urethane oligomers is appraised depending on maintenance of silica organic modifier. The change of molar mass distribution of polymers, got the reactionary forming of in situ from initial monomers on different mechanisms was certain, and also in a presence aerosol.

Keywords: size-exclusion chromatography, molar mass distributions, adsorption of the mixed polymers, modifier oligomers, the mixed polymers in situ, aerosol.