

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Калмыкова, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, А. В. Волохина, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Г. Куличихин, С. И. Бандурян, Высокомолек. соед., Б13, 707, 1971.
 2. C. Robinson, Trans. Faraday Soc., 52, 571, 1956.
 3. P. J. Flory, Proc. Roy. Soc., A234, 73, 1956.
 4. В. А. Платонов, Г. Д. Литовченко, В. Г. Куличихин, М. В. Шаблыгин, Т. А. Беловская, Н. С. Пожалкин, Д. Д. Калмыкова, С. П. Папков, Химич. волокна, 1975, № 4, 36.
 5. M. Beer, Proc. Roy. Soc., A236, 136, 1956; P. Эбенден, Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, «Мир», 1966, стр. 284, 289.
-

УДК 541(64+24)

УЧЕТ СОДЕРЖАНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФРАКЦИЙ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ММР ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПО СКОРОСТИ СЕДИМЕНТАЦИИ

М. П. Платонов, Т. П. Петрова, С. Я. Френкель

Рассмотрен способ учета содержания низкомолекулярных фракций в полидисперсном полимере при анализе его ММР скоростной седиментацией. Приведены примеры исследования полизтилена низкой и высокой плотности скоростной седиментацией. Результаты исследования сопоставлены с данными фракционирования. Проведенное исследование указывает на необходимость контроля исследуемой концентрации и площади, ограничиваемой седиментограммой, даже при отсутствии концентрационной зависимости коэффициента седиментации.

Определение широкого ММР синтетических полимеров по скорости седиментации требует учета ряда факторов, которые пренебрежимо малы при анализе монодисперсных систем. Если в полидисперсном полимере содержатся высокомолекулярные фракции, то их учет и анализ возможен при использовании метода фиксированной координаты [1]. Если в полимере содержатся остатки мономера, низкомолекулярные фракции, которые по тем или иным причинам не могут обра-

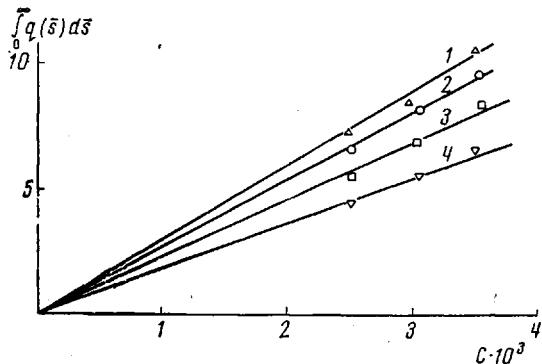


Рис. 1. Зависимость $\int_0^\infty q(\bar{S}) d\bar{S}$ от концентрации c для
ПЭНП, характеризуемого различными индексами рас-
плава: 1 – 0,06, 2 – 13, 3 – 25, 4 – 84 г/10 мин

зователь седиментационную границу с чистым растворителем, то точный анализ ММР по скорости седиментации невозможен. Более того, в этом случае возможна даже систематическая ошибка из-за неверной нормировки седиментограмм. Ниже показано, как можно учесть содержание низкомолекулярных фракций в растворе полидисперсного полимера при анализе его ММР.

При исследовании растворов ПЭ низкой плотности в α -бромнафталине при 110° классическим методом по скорости седиментации (с «развернутой» градиентной кри-

вой по радиусу в фиксированные моменты времени) обнаружено, что зависимость $\int_0^\infty q(\bar{S}) d\bar{S}$ — площади, ограниченной дифференциальной кривой распределения по отрицательным коэффициентам седиментации $q(\bar{S})$ и осью \bar{S} , от концентрации c (масса полимера/масса растворителя) связана с индексом расплава, причем меньший угол наклона соответствует большему значению индекса расплава (рис. 1).

Корреляцию между значениями индекса расплава Π_θ и интеграла $\int_0^\infty q(\bar{S}) d\bar{S} = F(c)$

легко объяснить тем, что низкомолекулярные фракции, существенно влияющие на текучесть расплава, не вносят вклад в общую градиентную кривую, оставаясь в течение всего седиментационного анализа в растворе и не образуя седиментацион-

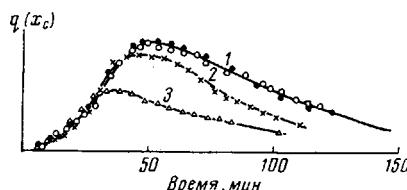


Рис. 2

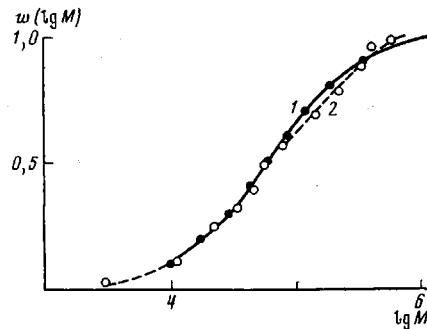


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость ординаты седиментограммы у фиксированной координаты $q(x_c)$ от времени для двух повторных опытов с растворами ПЭВП (1) и смесями ПЭВП — парафин: 90% ПЭВП + 10% парафина (2) и 70% ПЭВП + 30% парафина (3); концентрация растворенного вещества в α -бромнафталине 3 мг/мл

Рис. 3. Интегральная кривая распределения по $\lg M$ образца ПЭВП с индексом расплава 1,86 $e/10$ мин по данным скоростной седиментации (1) и фракционирования (2)

ную границу. Таким образом, ультрацентрифугирование растворов ПЭ с различным содержанием низкомолекулярных фракций эквивалентно фактически различной концентрации седиментирующих макромолекул. Следует отметить, что предполагаемая потеря высокомолекулярных фракций из-за их более быстрого движения к мениску (по сравнению с остальными) привела бы к противоположному эффекту.

На рис. 2 представлены зависимости градиента показателя преломления от времени вращения ротора со скоростью 40000 об/мин у фиксированной координаты $x=7,1$ см (координата дна кюветы 7,24 см) для раствора концентрации 3 мг/мл ПЭВП, синтезированного на гетерогенных катализаторах Циглера — Натта (кривая 1). На этом же рисунке представлены данные, соответствующие растворам той же концентрации смесей ПЭВП с парафином ($M_n=500$). Из рис. 2 следует, что действительно с увеличением содержания низкомолекулярных фракций максимальная ордината убывает.

Учет массовой доли «неразрешаемой» низкомолекулярной фракции Δw возмож-

жен в том случае, если известно значение площади $\int_0^\infty q(\bar{S}) d\bar{S}$, соответствующее

раствору того же полимера и той же концентрации c_i , но без низкомолекулярной фракции; эту площадь можно обозначить F_{\max} . С этой целью удобно предварительно получить зависимость $F_{\max}(c)$ для высокомолекулярной фракции, далее, для исследуемого образца строго заданной концентрации c_i экспериментально определить значение рассматриваемого интеграла $F(c_i)$, который приравнять числу $F(c_i)/F_{\max}(c_i)$, а не единице, как это обычно делают, и что справедливо для F_{\max} . При этом доля низкомолекулярных фракций составит

$$\Delta w = 1 - F(c_i)/F_{\max}(c_i)$$

и легко может быть принята в расчет при построении нормированной интегральной кривой распределения по коэффициентам седиментации. Остальные операции при переходе к распределению по молекулярным массам обычные.

На рис. 3 представлены кривые распределения по молекулярным массам для ПЭВП, полученные с учетом содержания низкомолекулярных фракций. Соотношение между константой седиментации линейного ПЭ и молекулярной массой имело вид $S_0 = 2,8 \cdot 10^{-2} M^{0.455}$ [2]. На рис. 3 кружками обозначены значения w и $\lg M$, полученные на основании данных фракционирования методом элюирования на песчаной колонке. Анализ проведен при температуре 139° с применением логарифмического концентрационного градиента (тетрагидрофуран — 2-бутоксиэтанол). Молекулярная масса определена по характеристической вязкости в декалине при 135°, причем $[\eta] = 4,6 \cdot 10^{-4} M^{0.73}$ [3]. Из рис. 3 следует, что интегральные кривые распределения по молекулярным массам, полученные по скорости седиментации с учетом доли низкомолекулярных фракций, хорошо совпадают с результатами фракционирования.

Проведенное исследование указывает на необходимость контроля исследуемой концентрации и площади, ограничиваемой седиментограммой, даже при отсутствии концентрационной зависимости коэффициента седиментации. Рассмотренный способ учета содержания низкомолекулярных фракций в ПЭ может быть распространен на все другие типы растворимых полимеров.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»
Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 VIII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Френкель, М. П. Платонов, В. М. Беляев, Высокомолек. соед., A13, 2626, 1971.
2. М. П. Платонов, Н. М. Домарева, Н. В. Некрасов, Высокомолек. соед., B16, 630, 1974.
3. P. Henry, J. Polymer Sci., 36, 3, 1959.

УДК 541(64+24):543.544

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПРИ АНАЛИЗЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ПОЛИМЕРОВ

Л. З. Виленчин, Б. Г. Беленький, М. Л. Александров,
Л. С. Рейфман

Показано, что получаемые в ГПХ хроматограммы индивидуальных веществ можно рассматривать как распределения типа VI из семейства Пирсона. На основании этого предложено калибровать хроматографические колонки по первым четырем статистическим моментам хроматографических пиков индивидуальных веществ.

Особое значение в анализе ММР полимеров приобрела в последнее время гель-проникающая хроматография. Результатом гель-хроматографического анализа является хроматограмма $F(V)$ полимерного образца, которую с помощью обработки на ЭВМ преобразуют в ММР. При узких ММР необходима коррекция экспериментальных данных на размытие в хроматографической системе. Откорректированная хроматограмма $W(V)$ получается как решение интегрального уравнения Фредгольма 1-го рода

$$F(V) = \int_{V_t}^{V_2} W(y) G(V, y) dy, \quad (1)$$

где ядро $G(V, y)$ описывает семейство хроматографических пиков, входящих в исследуемый образец полимеромологов. Определяющим признаком каждого из полимеромологов служит величина удерживаемого объема V , соответствующего максимуму пика. ММР получается из функции $W(V)$ заменой удерживаемого объема V на молекулярную массу M в соответствии с характерной для используемого прибора калибровочной зависимостью

$$V = \sum_{i=0}^n A_i \lg^i M,$$