

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64 : 543.544

**МЕТОД ОБРАБОТКИ ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАММ С УЧЕТОМ РАЗМЫВАНИЯ:
АППРОКСИМАЦИОННЫЙ СПОСОБ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ФРЕДГОЛЬМА
ПЕРВОГО РОДА**

*Кислов Е. Н., Зотиков Э. Г., Подосенова Н. Г.,
Пономарева Е. Л., Будтов В. П.*

Рассмотрена методика обработки с использованием ЭВМ результатов гель-хроматографического анализа ММР с учетом неидеальности и неравномерности хроматографического процесса. В отличие от ранее предложенных, данная методика позволяет исключить появление «осцилляций» в искомой функции, описывающей скорректированную хроматограмму. Методика проверена на стандартах ПС. Показано, что даже в условиях очень сильного «размывания» хроматографического пика образца предложенная методика позволяет получить адекватные истинному распределению данные.

Известно, что из-за неидеальности и неравномерности хроматографического процесса разделения происходит размывание хроматограмм, приводящее, в свою очередь, к уширению ММР. Необходимость учета размывания при расчете ММР из экспериментальной хроматограммы значительно осложняет переход от гель-хроматограммы к ММР. В общем виде процедура коррекции хроматограмм сводится к решению уравнения Фредгольма первого рода.

$$F(v) = \int_{v_1}^{v_2} W(y) G(v, y) dy, \quad (1)$$

где $F(v)$ – экспериментальная хроматограмма, $W(y)$ – искомое ММР, $G(v, y)$ – ядро интегрального уравнения, описывающее влияние диффузионных, концентрационных и других эффектов, приводящих к отклонению $F(v)$ от $W(y)$.

Аналогичная ситуация возникает и при расчете ММР из данных скоростной седиментации, диффузии, а также при анализе реологических свойств: зависимости их от времени и частоты. В последнем случае величина $W(y)$ является спектром времен релаксации (запаздывания), а $G(v, y)$ – функция, характерная для применяемого метода испытаний и зависящая от времени релаксации и времени воздействия (частоты).

Описано большое число методов решения уравнения (1). Однако в основном применение того или иного метода требует знания формы $G(v, y)$. В применении к гель-хроматографии соответствующие методики описаны в [1, 2], при этом $G(v, y)$ аппроксимируется гауссовой функцией. При таком предположении хроматограмма монодисперсного полимера должна иметь симметричную форму. Однако наличие концентрационных эффектов, неидеальность хроматографического процесса приводит к асимметрии хроматографической кривой даже для монодисперсного полимера [3]. Метод моментов, учитывающий асимметрию кривой в [4], требует большой предварительной экспериментальной работы, при этом ее надо всегда повторять при изменении условий хроматографирования. Даже в этих простейших случаях методика сводится к решению систем линейных алгебраических уравнений для выбранного числа точек хроматограмм [5]. Уменьшение шага координирования хроматограммы приводит к появлению «осцилляций» из-за неточности в определении высот хроматограмм, что приводит к появлению «параситных» пиков в вычисляемой функции $W(y)$.

Анализ большого числа физически возможных видов $G(v, y)$ показывает, что матрица этой системы обычно вырождена. Это приводит к большой погрешности из-за накопления ошибок при вычислениях или к появлению «осцилляций». Для получения гладких ММР необходимо сочетать сглаживание экспериментальных кривых с использованием точных квадратур [6].

Таким образом, анализ и практическое использование перечисленных методов показали, что в настоящее время отсутствует метод, который бы достаточно эффектив-

тивно и с минимальными затратами времени экспериментатора позволил исключить влияние «приборного уширения» при расчете ММР по данным гель-хроматографического анализа.

В этой работе предлагается методика обработки данных (решение уравнения (1)) с помощью ЭВМ, позволяющая исключить появление «осцилляций» в функции $W(y)$.

Предлагаемая методика основана на следующих предположениях: задается вид функций $G(x)$ в достаточно общем виде, позволяющем учесть реальную кривизну и асимметрию кривых

$$G(x) = \begin{cases} C_1 \exp(C_2 x) & x < x_1 \\ P_n(x) & x_1 \leq x \leq x_2 \\ C_3 \exp(C_4 x) & x > x_2, \end{cases} \quad (2)$$

где $x = y - v$, $P_n(x)$ – полином степени n , коэффициенты $C_1 - C_4$, а также коэффициенты полинома и точки переключения x_1, x_2 находятся из согласования экспериментальных данных с теоретическими методом наименьших квадратов. На границах интервалов функция $G(x)$ стыкуется. Такой вид функции $G(x)$ позволяет проводить вычисления с любой точностью и любым количеством итераций, так как возникающие обычно на концах интервала «осцилляции» подавляются выбранным видом функции. Искомая функция $W(y)$ также аппроксимируется выражением типа (2), а именно:

$$W(y) = \begin{cases} B_1 \exp(B_2 y) & y < y_1 \\ Q_k(y) & y_1 \leq y \leq y_2 \\ B_3 \exp(B_4 y) & y > y_2, \end{cases} \quad (3)$$

где величины $B_1 - B_4$, y_1, y_2 и $(k+1)$ – коэффициент полинома $Q_k(y)$ – неизвестны и определяются на основании экспериментальных данных $F(v_i)$ через уравнение (1) по методу наименьших квадратов. Описание функции $W(y)$ на отрезке $[y_1, y_2]$ в виде полинома $Q_k(y)$ дает возможность проводить коррекцию на размывание кривых с несколькими экстремумами.

Таким образом, задача сводится к поиску минимума целевой функции $\Phi(z)$ в пространстве заданных $(k+7)$ переменных. Элементами вектора z являются приведенные в уравнении (3) переменные, а сама функция имеет вид:

$$\Phi(z) = \sum_{i=1}^N \left[F(v_i) - \int_{v_1}^{v_2} W(y) G(y - v_i) dy \right]^2 \quad (4)$$

Поиск ведется по методу квази-Ньютона [7], причем интервал берется численно методом трапеций. Приведенный в формуле (4) интеграл заменяется двумя интегралами:

$$\int_{v_1}^{v_2} = \int_0^{v_2} - \int_0^{v_1},$$

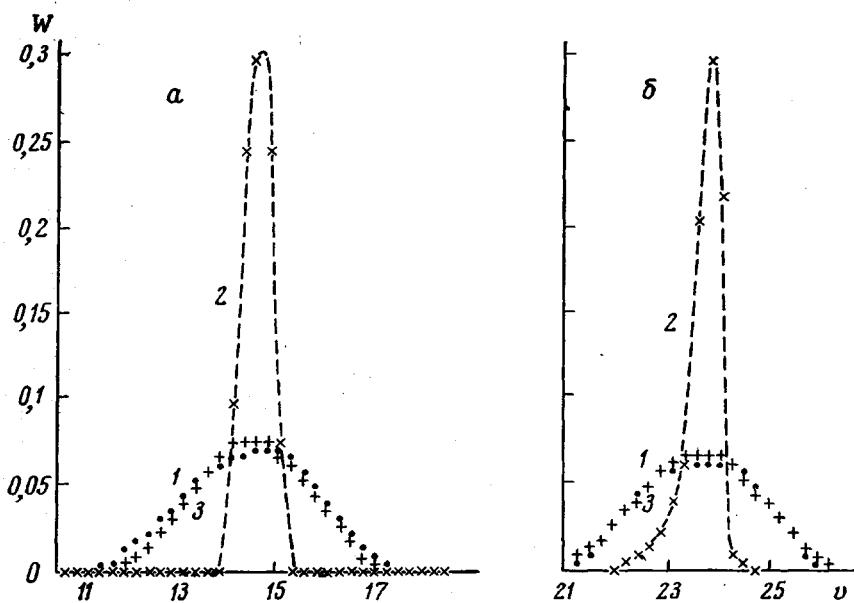
где 0 выбирается вблизи центра экспериментальной кривой. Эта операция позволяет с заданной точностью расширить прёдели интегрирования, т.е. учесть влияние «хвостов» после размывания. Интегрирование ведется до тех пор, пока очередной член в формуле трапеции для каждого из двух интегралов не станет меньше заданного числа ϵ .

Для поиска по методу квази-Ньютона необходимо задаться начальным приближением вектора z . Для этого предварительно осуществляется аппроксимация $W(y)$ функцией вида (3) по экспериментальным данным функции $F(v_i)$ и в качестве начального приближения используются найденные значения $(k+7)$ переменных данной функции.

Данный алгоритм в виде комплекса программ был реализован на ЭВМ «Минск-32» и опробован на ряде образцов ПС.

Поскольку хорошо известно, что при условии «малого размывания» хроматографического пика достаточно воспользоваться либо некоторыми аналитическими решениями [8], либо ограничиться малым числом итераций, нами был проведен эксперимент в жестких условиях хроматографирования, приводящих к большому эффекту «размывания» хроматографического пика: колонки с малым числом тарелок, большие концентрации (0,8 Г/100 мл). Такие условия эксперимента могли в полной мере продемонстрировать эффективность разработанной нами методики.

Были исследованы стандарты ПС. Величины M_w и M_w/M_n приведены в таблице. Измерения были проведены на двух хроматографах фирмы «Waters» GPC-501 и -200 с целью апробации методики на различную асимметрию кривых. Для аппроксимации функции $G(x)$ использовали хроматограмму низкомолекулярного вещества.



Результаты обработок гель-хроматограммы образца 1, полученной на наборе колонок с числом теоретических тарелок 100 (а), и гель-хроматограммы образца 2, полученной на наборе колонок с числом теоретических тарелок 400 (б)

На рисунке приведены хроматограммы $F(v_i)$ (кривые 1), истинные распределения $W(y)$ (кривые 2) и рассчитанные по формуле (1) хроматограммы $F'(v_i)$ с данными $G(x)$ и $W(y)$ (кривые 3). Практическое совпадение $F(v_i)$ и $F'(v_i)$ свидетельствует о замкнутости процесса расчета.

Экспериментальные и рассчитанные данные гель-хроматографического анализа полимеров

Образец	Исходные данные		Данные до коррекции		Данные после коррекции M_w/M_n	N^*
	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n		
1	2,3	1,1	7,1	14	1,14	100
	2,3	1,1	3,6	2,5	1,15	300
	2,3	1,1	2,8	1,7	1,13	400
2	320	1,1	380	2,16	1,16	400
3	340	3,7	400	5,18	3,8	400

* Число теоретических тарелок.

Из приведенных на рисунке и в таблице данных видно, что даже в условиях очень сильного «размывания» хроматографического пика образца предложенная методика позволяет получить адекватные истинному распределению данные, при этом не возникают обычные в этих условиях «осцилляции» и «паразитные» максимумы. Число итераций в нашем случае достигало 100–200. В обычных программах обработки данных уже при 3–5 итерациях появляются «осцилляции».

Охтинское научно-производственное объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
24 X 1977

Литература

1. L. Tung, J. Appl. Polymer Sci., 10, 375, 1966.
2. P. Pierce, I. Artonas, J. Polymer Sci., C 21, 23, 1968.
3. Л. З. Виленчик, Б. Г. Беленький, В. И. Колегов, Ж. физ. химии, 46, 1109, 1972.
4. Л. З. Виленчик, Б. Г. Беленький, М. Л. Александров, Л. С. Рейфман, Высокомолек. соед., A18, 946, 1976.

5. G. Greschner, Makromolek. Chem., 168, 273, 1973.
 6. K. Provder, J. Rosen, J. Appl. Polymer Sci., 15, 1687, 1971.
 7. R. Fletcher, Fortran Subroutines for minimization by Quasi-Newton methods, AERE, Harwell, 1972.
 8. S. Balke, A. Hamielec, J. Appl. Polymer Sci., 13, 381, 1969.
-

**TECHNIQUE OF PROCESSING GEL-CHROMATOGRAMS WITH ALLOWANCE
FOR SPREADING. APPROXIMATION METHOD OF SOLUTION
OF THE FIRST KIND FREDHOLM EQUATION**

*Kislov E. N., Zotikov E. G., Podosenova N. G.,
Ponomareva E. L., Budtov V. P.*

Summary

A technique is suggested for processing by means of electronic computers the results of gel-chromatographic analyses of the molecular-mass distribution with allowance for the nonideal and nonequilibrium nature of the chromatographic process. Unlike the procedures proposed earlier, this technique enables one to exclude «oscillations» in the function sought for, which describes the corrected chromatogram. The technique has been checked with the use of polystyrene standards. It gives data consistent with true MMD even under the conditions by very strong spreading of the chromatographic peak.

УДК 541.64 : 539.55

**НЕСТАЦИОНАРНЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ВЯЗКОСТИ
ПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ СИСТЕМ**

*Малкин А. Я., Рендар Б. М., Куличихин С. Г.,
Шерышева Л. И.*

Предложен метод измерения вязкости применительно к реологически нестабильным системам, в частности к полимеризующимся массам. Метод основан на непрерывном измерении изменяющейся скорости истечения через капилляр жидкости с переменной вязкостью, происходящего под действием собственного веса столба жидкости. Измерения вязкости в процессе полимеризации, полученные по предлагаемому способу, согласуются с вискозиметрическими данными, полученными ультразвуковым методом.

В процессах полимеризации (поликонденсации) происходит монотонный рост вязкости реакционных масс, что приводит к существенным методическим трудностям ее измерения. Между тем информация о характере роста вязкости во времени представляет принципиальный интерес как для оценки кинетики полимеризации, так и для получения расчетных данных при использовании проточных реакторов различных типов.

Цель данной работы — разработка простого экспериментального метода, который позволил бы осуществить непрерывное измерение вязкости реакционной массы в процессе полимеризации. При этом важным обстоятельством было требование отказа от метода отбора проб, что потребовало бы искусственного прерывания реакции и моделирования ее условий в рабочем узле вискозиметра. Все это отрицательно сказывается на надежности и воспроизводимости экспериментальных результатов.

В основе разрабатываемого метода (рис. 1) лежит принцип капиллярной вискозиметрии, а особенностью является непрерывное изменение скорости опускания уровня исследуемой жидкости (реакционной массы) в длинной боретке (цилиндре), из которой жидкость поступает в капилляр. При этом давление, определяемое весом столба жидкости, убывает во времени, а уменьшение скорости опускания уровня dh/dt связано не только с уменьшением высоты столба h , но и с ростом вязкости η реакционной массы. Задача обоснования метода измерения вязкости состоит в получении расчетной формулы, связывающей η с измеряемым параметром $h(t)$, где t — время. Такая формула непосредственно вытекает из основных соотношений капиллярной вискозиметрии, причем напряжение сдвига на стенке капилляра τ определяется через давление $h \rho g$, где ρ — плотность жидкости, g — ускорение свободного