

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1980

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:543.544

ВЫБОР СОРБЕНТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИНЕЙНОЙ КАЛИБРОВОЧНОЙ ЗАВИСИМОСТИ В ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПОЛИМЕРОВ

*Виленчик Л. З., Куренбин О. И., Жмакина Т. П.,
Беленький Б. Г.*

На основе универсальной экспериментальной зависимости коэффициента распределения Kd от соотношения размеров макромолекул и пор сорбента предложена методика подбора сорбента, обеспечивающего в заданном интервале молекулярных масс единственную наиболее близкую к линейной калибровочную зависимость Kd от логарифма молекулярной массы полимера.

В хроматографическом анализе полимеров важную роль играет выбор сорбента для наполнения колонок или приготовления слоев. При этом следует обращать внимание, с одной стороны, на величину и характер взаимодействия компонентов системы полимер – сорбент – растворитель, а с другой – на соотношение размеров макромолекул R и пор сорбента r . В условиях ГПХ должно исключаться адсорбционное взаимодействие полимера с сорбентом, а размеры макромолекул и пор должны соотноситься таким образом, чтобы вероятность попадания макромолекул в поры и связанный с ней коэффициент распределения Kd были бы отличны как от нуля, так и от единицы. При этом под размером макромолекул обычно понимают корень кубический из произведения молекулярной массы M на характеристическую вязкость $[\eta]$.

$$R = (M[\eta])^{1/3} \quad (1)$$

Именно этот размер является в ГПХ универсальной характеристикой макромолекул, общей для всех типов полимерологов, независимо от гибкости, набухаемости и формы их молекулярных цепей [1]. Из экспериментальной зависимости, построенной по данным работ [2–5], видно, что для успешного проведения хроматографического анализа радиус пор должен не менее, чем в 2 раза, и не более, чем в 20 раз, превышать R . Молекулы, размеры R которых выходят за эти пределы, либо вообще не будут попадать в поры, либо будут попадать в них с одинаковой вероятностью, близкой к единице и, следовательно, не разделяться в процессе хроматографирования (рис. 1).

Поскольку одной из основных задач ГПХ является определение ММР полимеров, здесь особую важность приобретает выбор сорбента с таким распределением по размерам пор, который бы обеспечивал линейную связь коэффициентов распределения Kd с логарифмом молекулярной массы полимера $\lg M$. В условиях высокоеффективной ГПХ такая связь позволяет рассматривать хроматограмму как зеркальное отображение ММР анализируемого образца в логарифмическом масштабе (рис. 2). Это существенно упрощает интерпретацию хроматографических данных, делает ее наглядной и более точной.

Задача поиска сорбентов, обеспечивающих калибровку хроматографической системы, близкую к линейной, в известной мере была решена в работе [6], где с помощью ЭВМ методом перебора сорбентов с предельно узкими распределениями по размерам пор были найдены две пары сорбентов с размерами пор $r_1=3$, $r_2=37,5$, $r'_1=2,35$, $r'_2=60$ мк, смесь которых в определенном соотношении приводит к линейным калибровочным зависимостям в диапазонах $M=10^3-10^6$ и $5\cdot10^2-10^7$ соответственно. Рекомендации, данные в работе [6], были недавно реализованы фирмой Дюпон, которая наладила выпуск бимодальных макропористых сорбентов.

В настоящей работе дается дальнейшее развитие представлений, изложенных в [6]. Поиск сорбентов, обеспечивающих линейную калибровку, ведется с более общих позиций, в рамках которых результаты работы [6] получаются как частный случай. В основе этого поиска лежит эмпирическая калибровочная зависимость $Kd(R/r)$, полученная на узкодисперсных макропористых стеклах и изображенная на рис. 1. В случае сорбента с широким распределением по размерам пор $\psi(r)$, поры каждого размера дадут вклад в наблюдаемый коэффициент распределения $\langle Kd(R) \rangle$,

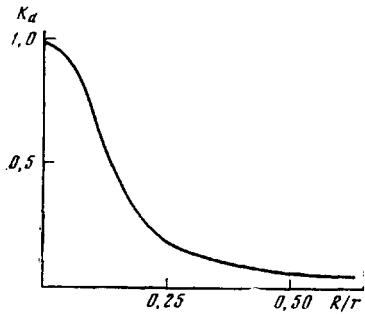


Рис. 1

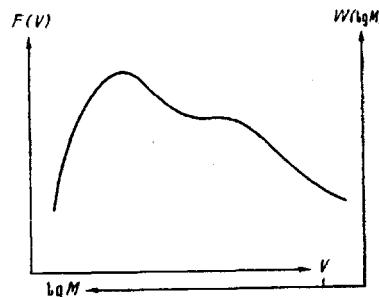


Рис. 2

Рис. 1. Универсальная экспериментальная зависимость коэффициента распределения K_d от соотношения размеров макромолекул и пор, построенная для узкодисперсных узкопористых стекол по данным работ [2–5]

Рис. 2. Хроматограмма полимерного образца $F(V)$ и его ММР $W(\lg M)$ как зеркальное отображение $F(V)$ при линейной калибровке хроматографической системы

пропорциональный доле приходящегося на них объема от полного объема пор и в соответствии с зависимостью $Kd(R/r)$ (рис. 1). Следовательно, мы имеем

$$\langle Kd(R) \rangle = \int_{r_1}^{r_2} Kd(R/r) \psi(r) dr, \quad (2)$$

где r_1 и r_2 – предельные значения r .

Если теперь потребовать, чтобы наблюдаемый коэффициент распределения $\langle Kd(R) \rangle$ был линейной функцией от $\lg R$, например

$$\langle Kd(R) \rangle = C_1 - C_2 \lg R, \quad (3)$$

то задача сводится к отысканию функции $\psi(r)$, как решения уравнения

$$C_1 - C_2 \lg R = \int_{r_1}^{r_2} Kd(R/r) \psi(r) dr \quad (4)$$

при одновременном подборе параметров калибровки C_1 и C_2 . В работе [7] нами было показано, что такая задача допускает единственное решение и является корректной, если $\psi(r)$ ищется в пространстве непрерывных функций $C[r_1, r_2]$ с чебышевской метрикой, а ядро уравнения (4) выбирается в виде функции, представленной на рис. 1. Выражая характеристическую вязкость $[\eta]$ через молекулярную массу в соответствии с уравнением Марка – Куна,

$$[\eta] = KM^a \quad (5)$$

из уравнения (3) с учетом (4) легко получить

$$\langle Kd(M) \rangle = A - B \lg M, \quad (6)$$

где

$$A = C_1 - C_2 / 3 \lg K; \quad B = C_2(a+1)/3, \quad (7)$$

т. е. линейная калибровка по $\lg R$ обеспечивает линейность и по $\lg M$.

Уравнение (2) решалось с помощью ЭВМ. При этом математическая программа была составлена таким образом, чтобы распределение пор $\psi(r)$ могло бы быть найдено в виде бимодальной, трех, четырех и т. д. модальных функций в зависимости от задания. При этом решение оказалось не только единственным (в пределах погрешностей эксперимента и счета), но и устойчивым.

В качестве примера были рассчитаны бимодальные распределения $\psi(r)$ в диапазонах, указанных в работе [6]. Полученные результаты представлены на рис. 3 и 4

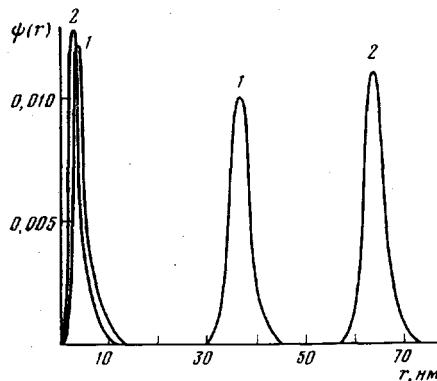


Рис. 3

Рис. 3. Распределения пор в сорбенте, обеспечивающие линейную калибровку в диапазоне молекулярных масс $M=10^3-10^6$ (1) и $5 \cdot 10^2-10^7$ (2)

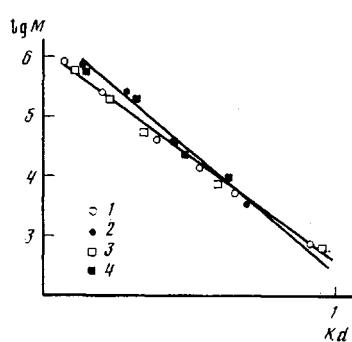


Рис. 4

Рис. 4. Линейные калибровки, соответствующие сорбентам с распределениями пор 1 и 2 (см. рис. 3):

1, 2 — экспериментальные точки, взятые из работы [6], соответственно с распределениями пор 1 и 2; 3, 4 — точки, полученные из уравнения (2) на колонках с распределениями пор 1 и 2; сплошная линия — линейная калибровочная зависимость, наиболее близкая к экспериментальным и рассчитанным значениям $\langle Kd \rangle$

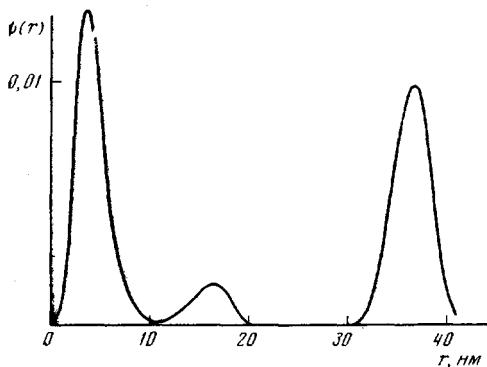


Рис. 5

Рис. 5. Трехмодальное распределение по размерам пор, приводящее к линейной калибровке в диапазоне $M=10^3-10^6$

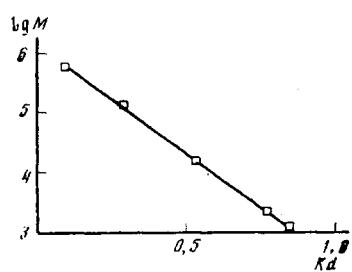


Рис. 6

Рис. 6. Линейная калибровка, полученная на трехмодальном сорбенте (см. рис. 5). Точки получены из уравнения (2); сплошная линия — линейная калибровочная зависимость, наиболее близкая к рассчитанным значениям $\langle Kd \rangle$

вместе с данными, взятыми из работы [6]. Видно, что совпадение обеих групп данных хорошее. Причем, совпадающими оказались не только размеры пор в сорбенте, но и коэффициенты калибровочной зависимости, которые в наших расчетах заранее не задавались. На рис. 5, 6 представлены результаты решения уравнения (2) для трехмодального сорбента. Оказывается, что добавление небольшой по объему третьей группы пор, промежуточной между первыми двумя, приводит к зависимости $Kd(\lg R)$, более близкой к линейной, чем в случае бимодального сорбента. Среднеквадратичное отклонение найденной зависимости от линейной при этом уменьшилось с величины 0,0059 до 0,0048. Это значит, что суперпозиция трех узкодисперсных сорбентов дает лучшее приближение к линейной калибровке, чем суперпозиция двух таких сорбентов. Нетрудно убедиться, что добавление четвертого сорбента еще более улучшит результат, и т. д. Также можно увидеть, что для каждого набора сорбентов существует единственная калибровочная зависимость $\langle Kd(\lg M) \rangle$, наилучшим образом приближающаяся к линейной.

Таким образом, метод, предложенный в данной работе, позволяет подбирать сорбенты для линейной калибровки хроматографических систем в любом широком диапазоне молекулярных масс, в частности и в тех случаях, когда бимодальным сорбентам эту область перекрыть не удается. Кроме того, этот метод позволяет из имеющихся в наборе узкодисперсных сорбентов составить такую комбинацию, которая приведет к калибровочной зависимости, наиболее близкой к заранее заданной.

В заключение следует отметить, что предложенный метод позволяет не только

отыскивать линейную калибровочную зависимость, но и регулировать ее эффективность (наклон). При этом часто оказывается, что увеличение мультимодальности распределений по размерам пор сорбентов приводит к менее эффективной калибровке. Поэтому при выборе сорбента надо стремиться удовлетворить требованиям калибровки, связанным не только с ее линейностью, но и с эффективностью.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30 VII 1979

Литература

1. H. Benoit, Z. Grubisic, P. Rempp, D. Decher, I. Zilliox, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 63, 1507, 1966.
2. E. Casassa, J. Polymer Sci., B5, 773, 1967.
3. W. Yau, C. Malone, H. Suchan, Sep. Sci., 5, 259, 1970.
4. П. П. Нefедов, Кандидатская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1973.
5. Б. Г. Белен'кий, Л. З. Виленчик, Хроматография полимеров, «Химия», 1978, стр. 185.
6. W. Yau, G. Ginnard, J. Kirkland, J. Chromatogr., 149, 465, 1978.
7. Л. З. Виленчик, О. И. Куренбин, Т. П. Жмакина, Б. Г. Белен'кий, Докл. АН СССР, 250, 381, 1980.

THE CHOICE OF A SORBENT WITH LINEAR CALIBRATING DEPENDENCE IN THE GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY

Vilenchik L. Z., Kurenbin O. I., Zhmakina T. P., Belen'kit B. G.

Summary

On the basis of an universal dependence for distribution coefficient Kd upon the relation between dimensions of macromolecules and of sorbent pores the approach to sorbent choice has been proposed, which guarantees the choice of the closest to linear unique calibrating dependence Kd on logarithm of polymer molecular mass within the given interval of the later.

УДК 541.64:543.544

НОВЫЙ МЕТОД КОРРЕКЦИИ ХРОМАТОГРАММ НА ПРИБОРНОЕ УШИРЕНИЕ

Виленчик Л. З., Куренбин О. И., Чубарова Е. В.,
Жмакина Т. П., Несторов В. В., Белен'кий Б. Г.

Предложен машинный метод коррекции хроматограмм на приборное уширение. В его основе лежит калибровка хроматографа по четырем первым моментам хроматографических пиков и выбор в качестве функции приборного уширения распределений из семейства Пирсона.

В настоящее время одним из наиболее распространенных методов анализа ММР полимеров является ГПХ. Получаемые в ней элюционные кривые, хроматограммы, содержат исчерпывающую информацию о ММР, ММ, размерах молекул и полидисперсности исследуемых полимерных образцов.

Однако интерпретация получаемых данных далеко нетривиальна, ее сложность заключается в том, что хроматограммы отражают не истинное распределение по ММ, а искаженное, поскольку при хроматографическом анализе наряду с разделением полимергомологов происходит размывание их зон, называемое приборным уширением.

В зависимости от задач, стоящих перед анализом, интерпретацию хроматографических данных проводят на разных уровнях точности. Так в промышленном анализе чаще всего важно знать область средних ММ и полидисперсность полимера. При этом можно не корректировать хроматограммы на приборное уширение и определять искомые характеристики полимера непосредственно из экспериментальных данных. Это самый грубый, но в то же время и самый простой уровень ин-