

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXII

№ 2

1980

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541 (64+24)

ОБ УСТАНОВЛЕНИИ КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ СВОЙСТВАМИ ПОЛИМЕРОВ И ИХ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ

Платонов М. П., Френкель С. Я.

Рассмотрен общий подход, позволяющий строго установить корреляцию между ММР и тем или иным свойством полидисперсного полимера. Физический смысл подхода состоит в том, что полимер моделируется дискретной системой, состоящей из набора фракций, каждая из которых имеет свое одно однозначное значение свойства. Для перехода от ММР к значению свойства полимера необходимо и достаточно использовать зависимость между значением свойства и молекулярной массой фракций, а также тип усреднения значений свойств фракций с учетом их весовой доли.

При изучении корреляции между свойствами полимеров и их макромолекулярной структурой обычно получают однозначные функциональные зависимости между экспериментально определяемым значением свойства (чаще всего реологическим) и средним значением ММ, если образец достаточно монодисперсен (фракции).

В случае полидисперсных полимеров по аналогии ищут решение в том же виде, и для учета полидисперсности подбирают поправочные множители и/или различные сочетания средних ММ.

Однако вклад коротких и длинных цепей в экспериментально определяемое значение свойства не всегда аддитивен, что особенно существенно при рассмотрении ансамбля взаимодействующих макромолекул. Более того, для больших ММ свойство может вовсе не зависеть от ММ (рисунок, а). Если

учесть также, что какая-либо средняя ММ даже грубо не отражает характер ММР, то становится очевидным отсутствие принципа, который был бы обоснован при попытке связать свойства полидисперсного полимера с его ММР.

При изучении связи вязкости расплава, времени спин-спиновой релаксации и индекса растекания расплава ПЭ нам удалось проследить общий подход, который позволяет строго установить корреляцию между ММР, представленным в виде нормированных интегральных кривых распределения, и тем или иным свойством.

С этой целью сначала определяли интересующее свойство фракций в максимальном широком интервале ММ и получали соответствующую корреляционную кривую (рисунок, а). Далее, получали нормированную интегральную кривую ММР исследуемого полидисперсного образца (рисунок, б) и, используя принцип графического фракционирования, определяли значение свойства P_i , соответствующее каждой графической фракции, на основании кривой рисунка, а. Физический смысл этого приема состоит в том, что полидисперсный полимер мы моделируем дискретной системой, состоящей из k фракций, каждая из которых имеет свое одно однозначное значение свойства P_i . Поскольку суммарная доля фракций нормирована, то можно построить интегральную кривую распределения по свойствам – своего рода спектр значений свойства анализируемого полидисперсного образца (рисунок, в).

Теперь остается лишь усреднить все полученные значения P_i фракций с учетом их весовой доли ΔW_i . Следует отметить, что закон усреднения значений свойства не обязательно аддитивен и может отличаться для различных свойств.

Если все операции выполнены правильно, то рассчитанное $\langle P \rangle$ совпадает с экспериментально определенным значением $P_{\text{эксп}}$. Рассмотренный подход позволяет направленно изменять ММР для получения наперед заданного значения свойства или комплекса свойств.

Аналогичный подход успешно используется при исследовании разбавленных растворов (ультрацентрифугирование, вискозиметрия, гель-проникающая хроматография и т. д.), когда макромолекулы практически не взаимодействуют между собой.

Охтинское
Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
7 VII 1978

ON THE DETERMINATION OF CORRELATION BETWEEN POLYMERS PROPERTIES AND THEIR MOLECULAR-WEIGHT DISTRIBUTION

Platonov M. P., Frenkel' S. Ya.

Summary

The general approach has been considered that let strictly determine a correlation between MWD and either property of a polydisperse polymer. The physical sense of the approach means the polymer simulated with a discrete system consisting of a fractions set, moreover each of the fraction possesses the one-place value of the property. For the transition from MWD to value of polymer property it is necessary and sufficiently to employ the dependence between the value of property and molecular weight of polymer fraction and also to use the type of averaging for values of fraction properties taking into account their weight part.

УДК 541.64:543.544

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ АДСОРБЦИОННАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ОЛИГОСТИРОЛОВ НА КОЛОНКАХ С СИЛИКАГЕЛЕМ

Теников М. Б., Нефедов П. П.

Приведена методика адсорбционной жидкостной хроматографии высокого разрешения и ее применение для разделения олигомеров стирола по молекулярным массам и определения термодинамических параметров процесса адсорбции – дифференциальной теплоты и энтропии.

Жидкостная адсорбционная хроматография является эффективным методом анализа и фракционирования смесей низкомолекулярных веществ [1]. В полимерной химии ведущая роль в решении подобного рода задач принадлежит методу эксклюзационной (гель-проникающей) хроматографии [1]. Исследователей интересует все большее число параметров полимеров, и все ощущаемое становится ограничения, накладываемые принципом, лежащим в основе механизма разделения – метод эксклюзационной хроматографии «чувствителен» к свойствам полимеров, так или иначе влияющим на их средний размер в растворе. Сочетание методов жидкостной адсорбционной и эксклюзационной хроматографии «идеальное» как с точки зрения методической, так и с точки зрения механизма процесса [2], обеспечит расширение возможностей жидкостной хроматографии в химии и физикохимии полимеров. Поэтому исследование возможностей жидкостной адсорбционной хроматографии в анализе полимеров представляет актуальную задачу, важным этапом на пути решения которой является анализ олигомеров.

Жидкостную адсорбционную хроматографию сравнительно давно используют для определения ММР и типа функциональности олигомеров [3–13]. Однако по эффективности разделения по молекулярным массам этот метод значительно уступает пока (за исключением тонкослойного варианта метода [11]) эксклюзационной жидкостной [14] и газовой адсорбционной хроматографии [15]. В то же время получение дискретного спектра ММ данным методом важно не только для анализа компонентного состава, но и для количественных оценок физико-химических параметров адсорбции индивидуальных полимергомологов.

Целью настоящей работы является выяснение на примере олигостиролов принципиальных возможностей адсорбционной жидкостной хроматографии для определения спектра ММ и на его основе термодинамических параметров адсорбции олигомеров на пористых адсорбентах.