

интерференционным методом. В то же время T_p частиц ПВХ в ПЭП на 20–50° ниже ВКТР и температуры, соответствующей концентрационной точке на бинодали диаграммы состояния (рис. 3, таблица). Это, вероятно, связано с недостаточно высокой чувствительностью системы регистрации, использованной в термооптическом методе, к возникающему в исследуемой системе градиенту показателя преломления в сравнении с интерференционным методом; в основу которого он положен.

Системы ПВХ–ПЭП относятся к системам с ВКТР (таблица). Значения ВКТР, размеры двухфазных областей, характер температурных зависимостей растворимостей определяются молекулярной массой и химической природой пластификаторов. Так, пластификатор ПНА характеризуется большой совместимостью с ПВХ и имеет меньшую ВКТР, чем ПНЯ. Промышленный пластификатор ПДЭА в области высоких температур (ВКТР=155°) занимает промежуточное положение между ПНЯ и ПНА. Однако при понижении температуры последовательность расположения пластификаторов по их совместимости с ПВХ изменяется. В этой области температур ($T < 120$) совместимость ПДЭА с ПВХ наименьшая среди исследованных ПЭП.

Таким образом, значения растворимостей компонентов для исследованных систем полимер – пластификатор, определенные разными методами, совпадают между собой в пределах ошибок измерений. Учитывая, что использованные методы обладают различной локальной чувствительностью и связаны с измерением разных параметров дисперсных фаз, можно полагать, что их совокупность существенно расширит наши представления о кинетике и фазовом равновесии в полимерных системах.

Институт физической химии
АН СССР
Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
30 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. С. Барштейн, П. З. Ли, Пласт. массы, 1967, № 9, 30.
2. А. Е. Чалых, Физико-химические методы исследования полимеров, «Знание», 1975, сб. 8, стр. 47.
3. А. Е. Чалых, Высокомолек. соед., A17, 2603, 1975.
4. Б. Я. Тейтельбаум, Н. А. Палихов, Высокомолек. соед., A10, 1480, 1968.
5. И. Ф. Кайминь, Пласт. массы, 1966, № 5, 62.
6. Л. Я. Ченборисова, В. С. Ионкин, А. И. Маклаков, В. А. Воскресенский, Высокомолек. соед., 8, 1810, 1966.

ON THE EVALUATION OF COMPATIBILITY AND PHASE EQUILIBRIUM IN POLYMER-PLASTICIZER SYSTEM

Avdeev N. N., Chalykh A. Ye., Moisa Yu. N., Barshtein R. S.

Summary

The comparative results on the phase state in the systems polyvinylchloride/plasticizers of polyester type obtained by optical interferometry, NMR-spectroscopy, thermo-optical and thermomechanical methods and by cloud points have been given. The coincidence of components solubilities determined by different methods is shown.

УДК 541.64:543.544

МЕТОД НОМОГРАММ ДЛЯ УЧЕТА КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ЭФФЕКТА В ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Подосенова Н. Г., Рожкова В. Ф.

Описан метод коррекции моментов молекулярно-массового распределения на концентрационный эффект с использованием предварительно построенных номограмм. Метод номограмм не требует повторения анализов при разных концентрациях. Приведены примеры коррекции и оценена погрешность метода.

Известно, что форма хроматограммы и ее координаты зависят от концентрации с анализируемого вещества. Корреляция результатов расчета моментов ММР может быть проведена путем экстраполяции этих моментов к нулевой концентрации [1]. Учет концентрации может быть также выполнен, если для расчета моментов ММР

использована калибровочная зависимость, построенная для каждой экспериментальной хроматограммы с учетом концентрации каждого компонента при данном элюационном объеме в анализируемом образце [2]. Однако эти методы коррекции в достаточной мере трудоемки, так как требуют проведения большого числа анализов при разных концентрациях исследуемого образца и калибровочных стандартов.

В данной работе описана методика коррекции моментов ММР на концентрационный эффект с использованием предварительно построенных номограмм, справедливых для данной системы колонок. Метод номограмм не требует повторения анализов при разных концентрациях.

Сущность методики определения истинных значений моментов ММР, не искаженных концентрационным эффектом, состоит в следующем. На плоскости строятся зависимости вида $\bar{M}_n/M_{n_0} - \lg \bar{M}_n$ для образцов разных молекулярных масс, но равных концентраций.

Здесь величина \bar{M}_n – среднечисленная ММ анализируемого образца, рассчитанная по экспериментальной хроматограмме данной концентрации согласно работе [3]. Для расчетов использована калибровочная зависимость, экстраполированная к нулевой концентрации. Величина M_{n_0} – среднечисленная ММ, определенная методом экстраполяции значений \bar{M}_n анализируемого образца к нулевому разбавлению по методике [1].

Полученная серия кривых $M/M_0 - \lg M$ для равных концентраций представляет собой сетку, с помощью которой можно оценить степень отклонения величины M , рассчитанной по экспериментальной хроматограмме, от M_0 . Для этого на сетку надо наложить точку со значением абсциссы, равной M , и совместить эту точку с той кривой $M/M_0 - \lg M$, для которой значение с совпадает со значением c , при котором получена данная хроматограмма. Искомая величина отклонения M от M_0 соответствует ординате этой точки. По величине отношения M/M_0 и величине M находим M_0 .

Аналогичные зависимости строятся для любых моментов ММР (\bar{M}_w , \bar{M}_z и т. д.). Для построения этих зависимостей могут быть использованы любые образцы изучаемого полимера, но различающиеся значениями \bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z . В данной работе использован ряд образцов ПС с полидисперсностью \bar{M}_w/\bar{M}_n , меньшей 1,1, отличающихся величиной \bar{M}_w в пределах $2 \cdot 10^4 - 10^7$. Концентрацию проб изменяли в пределах 0,05–0,8 вес. %.

Как видно из рис. 1, зависимости $M/M_0 - \lg M$ представляют собой кривые, причем отклонение от 1 возрастает как с ростом c , так и с M . Далее из сравнения рис. 1 также видно, что кривизна и значение $\lg M$ в точке перегиба убывают в следующем ряду моментов ММР: $\bar{M}_n > \bar{M}_w > \bar{M}_z$. Наименьшее отклонение \bar{M}_z от M_0 – ожидаемый результат, так как наибольшее искажение формы хроматограммы в результате концентрационного эффекта наблюдается в области больших значений элюационных объемов V или «малых» ММ.

Для определения истинных значений ММ также могут быть использованы номограммы, построенные в координатах $M_0/M - [\eta]_c$ (рис. 2). Величина $[\eta]_c$ характеризует относительный объем полимерных клубков, который они занимают при данной концентрации раствора. В отличие от абсциссы номограмм $M/M_0 - \lg M$ величина $[\eta]_c$ определяется независимым методом.

Из рис. 2 следует, что наклон прямых $M_0/M - [\eta]_c$ убывает в следующем ряду мономеров ММР: $\bar{M}_n > \bar{M}_w > \bar{M}_z$. Методика определения M_0 аналогична описанной для номограмм $M/M_0 - \lg M$. На прямую $M_0/M - f([\eta]_c)$ наносится точка с абсциссой, равной $[\eta]_c$. Ордината этой точки будет соответствовать степени отклонения M от M_0 .

Возможности метода коррекции расчетов \bar{M}_w/\bar{M}_n на концентрационный эффект проверены на примере двух образцов ПС, полидисперсность которых определена прямыми методами (светорассеяние и осмотригия).

Гель-хроматографический анализ ММР полимеров выполнен на хроматографе GPC-501 фирмы «Waters» на четырех колонках, заполненных стирогелем типа $5 \cdot 10^5$, 10^5 , 10^4 и $2 \cdot 10^2$ Å. В качестве элюента использован ТГФ, скорость элюирования 1 мл/мин, температура 25°, концентрация 0,05–0,8 вес. %. Расчеты моментов ММР выполнены на ЭВМ по алгоритму, описанному в работе [3]. Калибровочная зависимость, использованная для расчета моментов ММР, экстраполирована к нулевому разбавлению и аппроксимирована следующим полиномом:

$$\lg M = -0,920039 + 1,20319 V - 0,0538758 V^2 + 0,00062468 V^3$$

В таблице сопоставлены значения \bar{M}_n и \bar{M}_w/\bar{M}_n образцов ПС-1 и ПС-2, полученных при разных концентрациях анализируемой пробы, рассчитанные по экспериментальной хроматограмме, а также путем экстраполяции к нулевому разбавлению и по номограмме.

Из данных таблицы видно, что с ростом концентрации значения \bar{M}_n убывают, а \bar{M}_w/\bar{M}_n возрастают. Значения M_{n_0} и M_{w_0}/M_{n_0} в пределах ошибки ГПХ-метода не зависят от концентрации и совпадают с таковыми, полученными экстраполяцией к нулевому разбавлению, причем лучшее совпадение значений \bar{M}_{n_0} и $\bar{M}_{w_0}/\bar{M}_{n_0}$ и \bar{M}_{w_0}/M_{n_0} наблюдается при использовании номограмм $M/M_0 - \lg M$. Относительная ошибка определения корректированных на концентрационный эффект значений \bar{M}_{n_0}

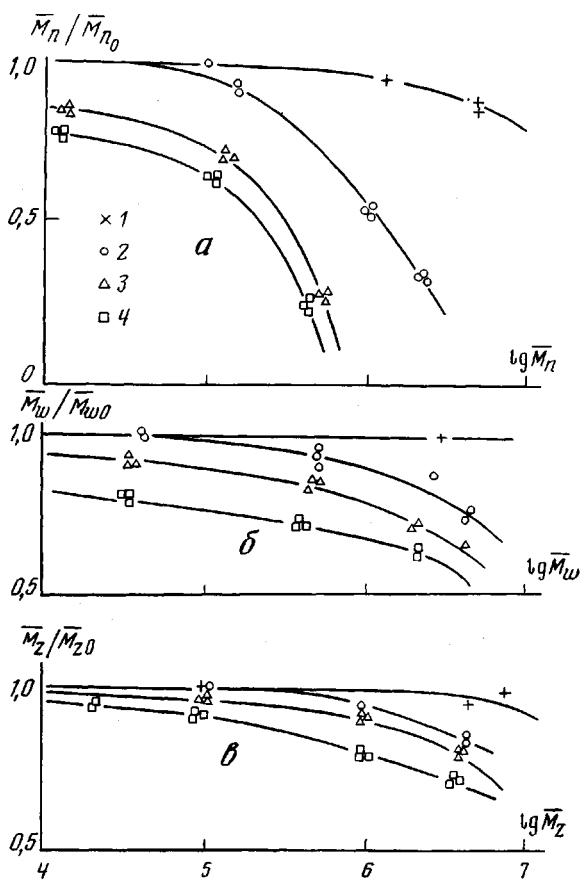


Рис. 1. Зависимости $M/M_0 - \lg M$ при $c=0,05$ (1);
 $0,1$ (2); $0,4$ (3) и $0,8$ вес.% (4)

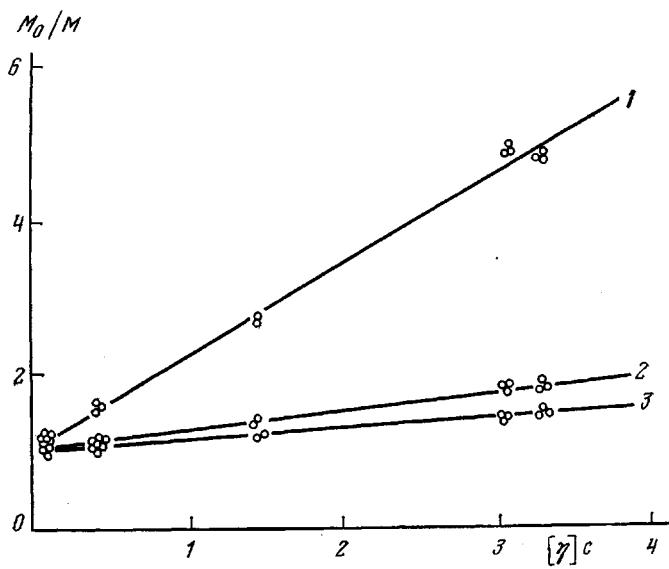


Рис. 2. Зависимости от \bar{M}_{n0}/\bar{M}_n (1), \bar{M}_{w0}/\bar{M}_w (2) и \bar{M}_{z0}/\bar{M}_z (3) от $[\eta]^c$

Моменты ММР ПС-1 и ПС-2

Образец	c, %	Без коррекции		Коррекция по номограммам $M/M_0 - \lg M$		Коррекция по номограммам $M_0/M - [\eta]_c$	
		$M_{n\theta} \cdot 10^{-3}$	$\frac{M_{w\theta}}{M_{n\theta}}$	$M_{nH} \cdot 10^{-3}$	$\frac{M_{wH}}{M_{nH}}$	$M_{nH} \cdot 10^{-3}$	$\frac{M_{wH}}{M_{nH}}$
ПС-1	0,15	40	2,6	40	2,6	50	2,3
	0,40	30	3,4	40	2,7	50	2,3
	0,8	30	3,4	40	2,6	50	2,4
ПС-2	0,05	130	2,7	130	2,7	130	2,6
	0,10	120	2,9	130	2,8	130	2,6
	0,40	100	3,2	130	2,8	130	2,6

Приложение. $\bar{M}_{n0} = 45 \cdot 10^3$ (для ПС-1) и $130 \cdot 10^3$ (для ПС-2); $M_{w0}/M_{n0} = 2,6$ (для ПС-1) и 2,8 (для ПС-2).

и $\bar{M}_{wH}/\bar{M}_{nH}$ составляет не более 10% (находится в пределах ошибки ГПХ-метода), поэтому предлагаемые номограммы $M/M_0 - \lg M$ и $M_0/M - [\eta]_c$ могут быть использованы для введения поправки на концентрационный эффект в интервале концентраций 0,05–1 вес. %.

Таким образом, описанный метод коррекции моментов ММР на концентрационный эффект с использованием предварительно построенных номограмм, справедливых для данной системы колонок, позволяет определять истинные значения моментов ММР, не искаженных концентрационным эффектом, причем этот метод не требует повторных анализов при разных концентрациях.

Авторы выражают благодарность В. П. Будтову за ценные обсуждения данной работы.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
8 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Lambert, Chem. Ind., 16, 641, 1966.
2. S. J. Mori, Appl. Polymer Sci., 20, 2157, 1976.
3. В. П. Будтов, Н. Г. Подосенова, Э. М. Зотиков, В. М. Беляев, Е. Н. Кислов, Ю. М. Джалиашвили, Пласт. массы, 1975, № 2, 33.

THE NOMOGRAMS METHOD FOR EVALUATION OF THE CONCENTRATION EFFECT IN GEL-PERMEATION CHROMATOGRAPHY

Podosenova N. G., Rozhkova V. F.

Summary

The method of the correction of molecular mass distribution moments with concentration effect has been described using the nomograms preliminary built. The nomograms method permits to avoid the repeated analysis at different concentrations. The examples of correction are given and the accuracy of the method is evaluated.