

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541(64+224):543.544

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС И КОЭФФИЦИЕНТОВ
НЕОДНОРОДНОСТИ ШУЛЬЦА УЗКОДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ
ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ С УЧЕТОМ ПРИБОРНОГО
УШИРЕНИЯ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭВМ**

Нестеров В. В., Чубарова Е. В., Виленчик Л. З.

Разработан метод интерпретации данных гель-проникающей хроматографии в средние молекулярные параметры полимеров с учетом приборного уширения. Метод основан на аппроксимации молекулярно-массового распределения узкодисперсных стандартов логарифмически-нормальной функцией, и его реализация при линейной молекулярно-массовой калибровочной зависимости не требует использования электронно-вычислительных машин. Метод проверен на механических смесях стандартных полистиролов и ряде блок-сополимеров.

Одним из наиболее доступных методов определения молекулярно-массовых характеристик полимеров является ГПХ.

Качественно о полимере можно судить уже по виду его хроматограммы, получаемой в ГПХ. При линейной связи удерживаемых объемов с логарифмом молекулярной массы $\ln M$

$$V = c_1 - c_2 \ln M \quad (1)$$

хроматограмма является зеркальным отражением дифференциальной весовой функции от $\ln M$, из которой легко представить ММР анализируемого полимера. Здесь c_1 и c_2 — калибровочные константы, имеющие размерность объема.

При нелинейной калибровке

$$V = f(\ln M) \quad (2)$$

хроматограмма уже не является простым слепком ММР. Для его получения нужно воспользоваться математической процедурой замены переменной V на M в соответствии с калибровочной зависимостью (2). Эта достаточно простая и к настоящему времени хорошо отработанная процедура обычно проводится с помощью ЭВМ. При этом также находят средние молекулярные массы \bar{M}_w , \bar{M}_n , \bar{M}_z и т. д., являющиеся соответствующими моментами ММР. Однако за ее пределами остается тот факт, что хроматограмма отражает не только ММР полимерного образца, но и его размытие в приборе в процессе анализа, так называемое приборное уширение.

Вклад приборного уширения в хроматограмму зависит от эффективности хроматографической системы. Для высокoeffективных систем, когда $(c_2/\sigma) > 7$ [1] (σ — дисперсия пика низкомолекулярного вещества), он невелик, для плохих — весьма существен. Особенно важно его учитывать при анализе узкодисперсных полимеров с $\bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 1,5$, когда даже на высокoeffективных системах вызванное им искашение ММР приводит к сдвигу \bar{M}_w/\bar{M}_n до 30%.

Коррекция хроматограмм на приборное уширение представляет собой нетривиальную задачу, решаемую, как правило, с помощью быстродействующих ЭВМ с большим объемом памяти [2—4].

В настоящей работе предложен метод «ручной» коррекции приборного уширения для узкодисперсных полимерных образцов, не требующий привлечения ЭВМ. В основе этого метода лежит допущение, что ММР полимеров с полидисперсностью $\bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 1,5$ можно приближенno рассматривать как логарифмически-нормальные и время выхода из хроматографической колонки максимумов соответствующих им хроматограмм считать не зависящим от полидисперсности. Такое допущение оправдано гауссовым характером хроматограмм этих полимеров при линейной калибровке хроматографа, так как только логарифмически-нормальные ММР могут дать подоб-

ные хроматограммы. Отклонение хроматограмм от распределения Гаусса по интегральному критерию Пирсона χ [5] не превышает разумного для этого критерия уровня значимости $q=0,03$ [6]. При этом различие во вторых моментах хроматограмм и сопоставляемых с ними распределений Гаусса составляет не более 1% и сравнимо с погрешностью самого их определения.

Предлагаемая на основе сделанного допущения процедура интерпретации хроматографических данных включает в себя помимо калибровки прибора по максимумам хроматографических пиков (типа (1) или (2)) также калибровку по второму центральному моменту (дисперсии). С этой целью рассчитывали дисперсии σ_M^2 и математическое ожидание ММР узкодисперсных полистирольных стандартов фирмы

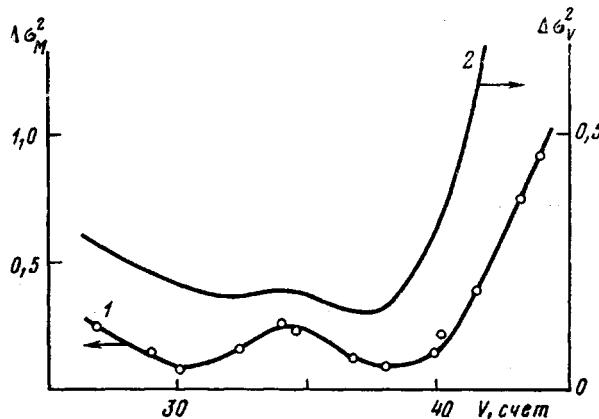


Рис. 1. Зависимость поправок к дисперсии ММР $\Delta\sigma_M^2$ (1) и хроматограммы $\Delta\sigma_V^2$ (2) от удерживаемого объема (счеты) для ПС стандартов фирмы «Вотерс» (условия хроматографии приведены в экспериментальной части)

«Вотерс» по маркировочным значениям средних молекулярных масс \bar{M}_w и \bar{M}_n

$$\sigma_M^2 = \ln(\bar{M}_w/\bar{M}_n) \quad (3)$$

$$\mu = \frac{1}{2} \ln(\bar{M}_w \cdot \bar{M}_n) \quad (4)$$

Значения σ_M^2 и μ , определенные равенствами (3) и (4), соответствуют логарифмически-нормальному ММР вида

$$W(M) = (1/\sqrt{2\pi}) \sigma_M \cdot M \exp \left[-\frac{(\ln M - \mu)^2}{2\sigma_M^2} \right] \quad (5)$$

Затем по значениям $\bar{M}_{w,0}$ и $\bar{M}_{n,0}$, рассчитанным на ЭВМ по хроматограммам этих стандартов без учета приборного уширения, находят для каждого стандарта величины дисперсии $\sigma_{M,0}^2$. Последние кроме дисперсии функции $W(M)$, включают в себя также и дисперсию приборного уширения σ_M^2

$$\Delta\sigma_M^2 = \sigma_{M,0}^2 - \sigma_M^2 \quad (6)$$

Определенные таким образом значения $\Delta\sigma_M^2$ дают поправку к дисперсии ММР, связанную с влиянием приборного уширения. Составляя зависимость $\Delta\sigma_M^2$ от удерживаемых объемов V , соответствующих значениям μ стандартов, мы получаем вторую калибровочную зависимость (7) (представленную на рис. 1, кривая 1)

$$\Delta\sigma_M^2 = \varphi(V) \quad (7)$$

Вид зависимости (7), позволяющей вместе с калибровкой (2) находить более точные средние ММ полимеров, существенно определяется характером калибровки.

Нелинейность последней, ее изгибы неизбежно приводят к сложной форме зависимости (7).

Для отыскания более точных средних ММ исследуемых узкодисперсных ПС по их значениям, найденным без учета приборного уширения, рассчитывают значения $\sigma_{M,0}^2$ по формуле (3). От них отнимают поправки $\Delta\sigma_M^2$, снимаемые с графика на рис. 1 при удерживаемых объемах V , соответствующих значениям $\mu=1/2$. После этого для каждого анализируемого образца решают систему из двух алгебраических

уравнений

$$\left. \begin{aligned} \ln (\bar{M}_{w,k}/\bar{M}_{n,k}) &= \sigma_M^2 - \Delta\sigma_M^2 = \sigma_M^2 \\ (\bar{M}_{w,k}\bar{M}_{n,k})^{1/2} &= M_p \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

где $\bar{M}_{w,k}$ и $\bar{M}_{n,k}$ – средние (весовая и численная) ММ, откорректированные на приборное уширение; M_p – значения M , соответствующие по калибровке максимумам хроматограмм.

Из системы (8) легко найти

$$\left. \begin{aligned} \bar{M}_{w,k} &= M_p \exp(\sigma_M^2/2) \\ \bar{M}_{n,k} &= M_p \exp(-\sigma_M^2/2) \\ (\bar{M}_{w,k}/\bar{M}_{n,k}) &= \exp(\sigma_M^2) \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Чтобы применить описанную процедуру коррекции приборного уширения к полимерам других гомологических рядов, следует воспользоваться универсальным характером зависимости высших моментов хроматограммы (в том числе и второго) от удерживаемых объемов [7]. Связь дисперсии хроматограмм σ_V^2 с дисперсией ММР σ_M^2 легко найти при линейной калибровке уравнения (1). Действительно, по определению дисперсии имеем

$$\sigma_V^2 = \int (V - \bar{V}) F(V) dV, \quad (10)$$

где $F(V)$ – нормированная экспериментальная хроматограмма, \bar{V} – средний удерживаемый объем, который для гауссовой хроматограммы равен

$$\bar{V} = \int V F(V) dV = c_1 - c_2 \mu \quad (11)$$

Объединяя теперь уравнения (11) и (10) и используя уравнение (5), получим

$$\sigma_V^2 = c_2^2 \sigma_M^2 \quad (12)$$

Аналогично можно записать связь поправок к дисперсиям

$$\Delta\sigma_V^2 = c_2^2 \Delta\sigma_M^2 \quad (13)$$

В соответствии с универсальной калибровкой Бенуа [8], устанавливающей связь между ММ различных хроматографируемых полимеров, выходящих из колонки с одним и тем же удерживаемым объемом

$$\ln M_i = \frac{1}{1+a_i} \ln \frac{K_j}{K_i} + \frac{1+a_j}{1+a_i} \ln M_j, \quad (14)$$

из уравнения (13) можно получить выражение для поправки к дисперсии $\Delta\sigma_M^2$ одного полимера, если оно известно для другого

$$\Delta\sigma_{M,i}^2 = \left(\frac{1+a_i}{1+a_j} \right)^2 \Delta\sigma_{M,j}^2 \quad (15)$$

Здесь $K_{i,j}$ и $a_{i,j}$ – константы Марка – Кунна – Хаувинка i -го и j -го полимеров.

Линейную калибровку, используемую в выражениях (10)–(15) для придания коррекции универсального характера, можно построить в узком интервале удерживаемых объемов для каждого полимерного образца. Таким образом, калибровка в широком интервале значений V будет иметь кусочно-линейный вид, показанный на рис. 2 (кривая 1).

Если такой калибровкой воспользоваться не только для коррекции приборного уширения, но и для определения ММ, соответствующих максимумам хроматограмм, можно предложить «ручную» процедуру интерпретации ГПХ-данных вообще, не использующую ЭВМ, т. е. без предварительного расчета $\bar{M}_{w,0}$ и $\bar{M}_{n,0}$ по хроматограммам. Для этого вначале строят график поправок $\Delta\sigma_V^2(V) = \sigma_{V,0}^2 - \sigma_V^2$ по хроматограммам узкодисперсных стандартов (рис. 1, кривая 2). При этом дисперсию $\sigma_{V,0}^2$ определяют как квадрат полуширины хроматограммы стандарта на высоте 0,607 от основания, а величину σ_V^2 рассчитывают по уравнениям (3) и (12). Затем определяют дисперсию $\sigma_{V,0,i}^2$ по хроматограмме анализируемого полимера, из которой вычитывают поправку $\Delta\sigma_{V,i}^2$, рассчитываемую последовательно из рис. 1 (кривая 2) и формул (15) и (13) (знак j относится к стандарту), т. е. находят

$$\sigma_{V,i}^2 = \sigma_{V,0,i}^2 - \Delta\sigma_{V,i}^2 \quad (16)$$

Далее на основании уравнения (12) и (14) можно составить для анализируемого полимера систему уравнений типа (8) и определить искомые скорректированные средние ММ и полидисперсность по формулам (9).

Предложенная процедура интерпретации ГПХ-данных с учетом приборного уширения была проверена экспериментально.

ГПХ проводили на скоростном жидкостном хроматографе ХЖ-1304 в ТГФ. Скорость элюента 50 мл/час. Использовали систему из четырех хроматографических колонок длиной 60 см, внутренним диаметром 0,4 см, заполненных макропористыми стеклами с размером частиц 25–32 мкм и средним диаметром пор 1800, 1200, 450 и 200 А. Концентрация пробы 1 мг/мл.

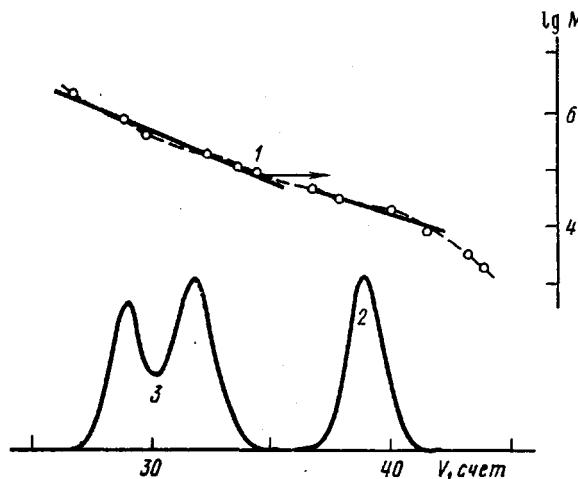


Рис. 2. Молекулярно-массовая калибровочная зависимость (1) и экспериментальные хроматограммы ПС-стандартов; унимодальная хроматограмма смеси III ($M_w/M_n=1,14$) (2); бимодальная хроматограмма смеси IV ($M_w/M_n=1,34$) (3) (условия хроматографии приведены в экспериментальной части)

Для проверки разработанного метода коррекции были проанализированы четыре смеси, составленные из стандартных образцов ПС фирмы «Боттерс» (США) с известными M_w , M_n (табл. 1). Средние ММ для смеси рассчитывали по формулам

$$\bar{M}_w \text{ см} = \sum_v \omega_v \bar{M}_{w \text{ ст},v}; \quad \bar{M}_n \text{ см} = \left(\sum_v \frac{\omega_v}{\bar{M}_{n \text{ ст},v}} \right)^{-1}, \quad (17)$$

где ω_v – весовая доля (относительная навеска) компонента в смеси.

Две из приготовленных смесей имели бимодальные хроматограммы (рис. 2, крияя 2). Для проведения коррекции их рассматривали как суперпозицию двух унимодальных пиков. Результаты анализа представлены в табл. 1.

Для проверки универсальности разработанного метода была проведена коррекция средних ММ нескольких образцов блок-сополимеров стирола – бутадиена, полученных анионной сополимеризацией в циклогексане на вторичном бутиллитии. Условия сополимеризации (полимерами-предшественниками являлись как ПС, так и полибутиддиен (ПБ)) были специально подобраны для получения узкодисперсных (по ММ) блок-сополимеров. ГПХ блок-сополимеров проводили в тех же условиях, что и для стандартных ПС-смесей. Средние ММ (с учетом распределения состава по ММ) блок-сополимеров рассчитывали из данных ГПХ на ЭВМ по алгоритму, описанному в работе [9]. Среднечисленные ММ исследованных блок-сополимеров были измерены на автоматическом мембранным осмометре фирмы «Хьюлетт Паккард» в толуоле. Полученные результаты по блок-сополимерам представлены в табл. 2.

Из табл. 1 видно, что средние ММ, рассчитанные из хроматограмм смесей ПС, значительно отличаются от их истинных, полученных по формуле (9), значений. Отличие же исправленных с учетом приборного уширения средних ММ от их истинных значений не превышает 3%. Исключение составляет широкодисперсная смесь II, для которой предложенная процедура коррекции является менее точной. Здесь отклонение значений \bar{M}_w и \bar{M}_n от истинных лежит в пределах 8%. Влияние коррекции при расчете по данным ГПХ средних ММ блок-сополимеров (табл. 2) можно оценить из соответствия исправленных \bar{M}_n среднечисленным молекулярным массам, измеренным с помощью осмометра $\bar{M}_n(\text{осм})$. Хорошее совпадение $\bar{M}_n(\text{испр})$ и $\bar{M}_n(\text{осм})$ свидетельствует об эффективности проведенной процедуры. Следует от-

Таблица 1

Результаты анализа искусственных смесей стандартных ПС фирмы «Вотерс»

Смесь, №	ПС	Навеска, мг	Заданные средние ММ		Средние ММ смеси			Средние ММ, рассчитанные по хроматограмме			Исправленные средние ММ		
			$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n
I	ПС 402,0	9,825	411,0	329	240,5	179,3	1,34	252,2	130,3	1,92	236,0	180,0	1,29
	ПС 196,0	9,945	200,0	193									
	ПС 111,0	9,830	111,0	111									
	ПС 20,5	7,780	20,8	20									
	ПС 34,5	7,250	36,0	33									
II	ПС 111,0	7,790	111,0	111	158,6	52,3	3,03	164,0	40,0	4,1	157,0	55,8	2,77
	ПС 196,0	7,865	200,0	193									
	ПС 402,0	7,945	411,0	329									
III	ПС 20,5	3,171	20,8	20	28,3	24,8	1,14	28,6	22,9	1,25	28,1	24,6	1,14
	ПС 34,5	3,050	36,0	33									
IV	ПС 196,0	3,102	200,0	193	350,2	262,0	1,34	359,0	231,0	1,55	340,0	257,0	1,32
	ПС 451,0	3,152	498,0	404									

Таблица 2

Сравнительное определение средних ММ нескольких блок-сополимеров по исправленным данным ГПХ и независимым (осмометрия) измерениям

Блок-сополимер	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$ (осмометр)	Средние ММ, рассчитанные по хроматограмме			Исправленные средние ММ		
		$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n
ПС – ПБ	342,1	606,0	306,8	1,96	552,0	338,0	1,63
ПС – ПБ	95,7	111,2	80,3	1,38	95,0	94,0	1,01
ПБ – ПС	42,0	54,2	38,6	1,41	51,0	41,0	1,24
ПБ – ПС – ПБ	60,9	73,0	53,9	1,36	61,0	60,5	1,07
ПС – ПБ	123,1	177,8	107,3	1,66	152,0	125,0	1,22
ПС – ПБ	139,0	186,1	121,7	1,53	159,0	143,0	1,11
ПС*	94,2	114,2	79,7	1,43	101,0	92,3	1,09

* ПС — полимер — предшественник для двух предыдущих сополимеров.

метить, что и для блок-сополимеров нет необходимости в предварительном расчете средних ММ по хроматограммам. Следует лишь воспользоваться для определения M_p блок-сополимера вместо формулы (14) формулой (5) работы [9].

Таким образом, разработанный метод позволяет достаточно просто проводить коррекцию на приборное уширение средних ММ полимеров, полученных с помощью ГПХ. Этот метод, очевидно, особенно эффективен при определении средних ММ полимеров с узким унимодальным ММР, причем в обоих случаях при предварительном расчете \bar{M}_{w0} и \bar{M}_{n0} по хроматограммам и без него получают практически совпадающие результаты.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 IX 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Небедов, Кандидатская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1973.
2. L. H. Tung, J. Appl. Polymer Sci., 10, 375, 1966.
3. S. Balke, A. Hamielec, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1381, 1969.
4. D. D. Novikov, N. G. Taganov, G. V. Corovina, S. G. Entelis, J. Chromatogr., 53, 117, 1970.
5. А. И. Смирнов, А. М. Дунин-Барковский, Курс теории вероятностей, «Наука», 1968.
6. Л. З. Виленчик, Б. Г. Беленький, М. А. Александров, Л. С. Рейфман, Высокомолек. соед., A18, 946, 1976.

7. Л. З. Виленчик, В. И. Колегов, Б. Г. Беленький, Ж физ. химии, 46, 1114, 1972.
8. H. Benoit, Z. Grubisic, P. Rempp, D. Decker, J. G. Zilliox, J. Chim. Phys., 63, 1507 1966.
9. В. В. Нестеров, Е. В. Чубарова, В. Д. Красиков, Л. Д. Туркова, Б. Г. Беленький, Высокомолек. соед., A20, 2320, 1978.

**THE DETERMINATION OF AVERAGE MOLECULAR MASS
AND OF SHULTZ'S INHOMOGENEITY COEFFICIENTS
FOR NARROW DISPERSED POLYMERS USING GEL PERMEATION
CHROMATOGRAPHY WITH THE ACCOUNT OF AN INSTRUMENT
WIDENING AND WITHOUT EMPLOYMENT OF COMPUTERS**

Nesterov V. V., Chubarova Ye. V., Vilenchik L. Z.

Summary

An approach to the interpretation of gel permeation chromatography data to determine average molecular parameters of polymers has been elaborated taking into account an instrument widening. The approach is based on the usage of logarithmically normal function as an approximation of molecular-mass distribution of narrow dispersed standards, and at the existense of a linear molecular-mass calibrating dependence his realization does not need any computers. The approach was proved on the example of mechanical blends of standard polystyrenes and on a number of block copolymers

УДК 541.64:542.952

**ПРИНЦИПЫ АНАЛИЗА БИНАРНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
«ОСОБЫХ» СИСТЕМ ПЕРВОГО РОДА**

Мягченко В. А., Куренков В. Ф.

Проанализированы различные модели классических и «особых» систем первого рода, для которых отношения активностей r_A и r_B зависят от состава исходной мономерной смеси. Для построения интегральных кривых распределения по составу для «особых» систем первого рода разработаны два новых метода. В первом методе, используя диаграммы составов, подсчитывали состав сополимера и степень конверсии ϕ для участков; во втором методе использовали аналитическое выражение для $(1-\phi)$ на каждом участке. Было показано, что такие характеристики сополимеров, как положение, ширина, форма интегральных кривых распределения по составу, приложимость и неприложимость принципа экстраполяции, анализ экспериментальных данных в координатах уравнения Файнемана – Росса позволяют четко зафиксировать отличие «особых» систем первого рода от классических систем.

Критический анализ большого числа работ по сополимеризации позволяет сделать выводы о том, что основные закономерности синтеза для подавляющего большинства исследованных систем существенно сложнее закономерностей, характерных для классических систем [1]. Уже одно это предопределяет необходимость всестороннего учета топологических особенностей процесса сополимеризации. И дело не только в том, что без знания топологических особенностей сополимеризации нельзя достаточно аргументированно подойти к оценке механизма и таких важнейших параметров процесса, как скорости отдельных стадий, средняя молекулярная масса и средний состав макромолекул для различных полимеризационных инкрементов. Не менее существенным является и то, что сам аппарат исследования сополимеризации обязательно должен учитывать топологические особенности процесса. Наиболее наглядно это прослеживается при переходе от классических к «особым» системам [2]. В связи со сказанным актуальными представляются исследования по сопоставительному анализу конкретных моделей с целью установления наиболее чувствительных (критериальных) параметров, позволяющих зафиксировать различия между классическими и «особыми» системами. Несмотря на очевидную теоретическую и практическую значимость работ по сопоставительному анализу классических и «особых» систем сожалению нужно констатировать, что публикации по этим вопросам единичны и касаются главным образом анализа «особых» систем второго рода [2–4].