

## ЛИТЕРАТУРА

1. Петрова И. Н. Машины для испытания текстильных волокон. М.: ЦНИИТЭИлер-пром, 1968, с. 67.
2. Демина Н. В. Методы физико-механических испытаний химических волокон, нитей и пленок. М.: Легкая индустрия, 1969, с. 64.
3. Петрова И. Н. Новые приборы для исследования процесса растяжения текстильных нитей. М.: Моск. дом науч.-техн. пропаганды, 1966, с. 33.
4. Логинов В. Н. Электрические измерения механических величин. М.: Энергия, 1976, с. 23.
5. Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коврига В. В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978, с. 196.

Научно-исследовательский физико-технический  
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
12.I.1981

## TECHNIQUE OF THE DETERMINATION OF PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF SINGLE ULTRA-THIN POLYMER FIBERS

Zakhar'yan A. A., Petryanov-Sokolov I. V.

### Summary

The tensile testing machine for the study of physico-mechanical properties of single ultra-thin polymer fibers is described. The technique of performing the experiment is proposed.

УДК 541(64+24):543.544

## МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЙ АНАЛИЗ ОЛИГОМЕРОВ С ПОМОЩЬЮ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЭКСКЛЮЗИОННОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Нефедов П. П., Куренбин О. И., Жмакина Т. П.,  
Лазарева М. А., Беленький Б. Г.

Предложен новый алгоритм расчета ММР и средних молекулярно-массовых характеристик олигомеров на основе экспериментальных данных, полученных методом высокоеффективной эксклюзионной хроматографии для случая, когда хотя бы часть хроматограмм разделяется на индивидуальные пики. Хорошее соответствие экспериментальной и рассчитанной хроматограмм свидетельствует о хорошем качестве применяемого алгоритма и позволяет использовать хроматографию высокого разрешения как масс-спектрометрический метод при определении основных молекулярно-массовых характеристик олигомеров.

Одним из наиболее современных методов исследования ММР и других видов полидисперсности олигомеров является гель-проникающая или эксклюзионная жидкостная хроматография (ЭЖХ) [1-8]. Расчету ММР из хроматограмм обязательно предшествуют процедуры коррекции этих хроматограмм на приборное уширение, основные способы которых изложены в работах [9, 10]. При этом особенно важно знать, какова форма пика полимер- или олигомеромолога  $G(V, V_p)$ , выходящего с удерживаемым объемом  $V_p$ , и как  $G(V, V_p)$  зависит от степени полимеризации  $P$  и соответственно от  $V_p$ . Обзоры методов коррекции даны в работах [3, 7, 8].

Информативность метода ЭЖХ существенно повышается при использовании высокоеффективных хроматографических колонок. Соединенные последовательно в серию, эти колонки образуют хроматографические системы с эффективностью  $N \geq 10\,000$  теоретических тарелок. Осуществляемая на таких системах ЭЖХ называется высокоеффективной или ВЭЖХ. При ВЭЖХ вся хроматограмма олигомера или хотя бы ее часть разделена на соответствующие олигомеромологам отдельные пики. Отличительная особенность ВЭЖХ состоит в том, что экспериментальная хроматограмма позволяет непосредственно наблюдать дискретный характер ММР олигомеров и по соотношению пиков на хроматограмме определять вид ММР. Использование этой особенности ВЭЖХ лежит в основе всех известных хроматографических методов определения ММР олигомеров [8-17].

Впервые ВЭЖХ для исследования ММР и состава полностью разделенных олигомерных смесей была применена в работах [11, 12]. К сожалению, экспериментально не всегда возможно достичь полного разделения всех без исключения олигомеромологов. В условиях ВЭЖХ предельно высокого разрешения (без использования ре-

цикла) удается добиться хорошего разделения (коэффициент разделения  $K_R \geq 1$ ) для олигомеромологов со степенью полимеризации  $P \leq 20$  [18]. В обычных условиях получаемые для олигомеров хроматограммы имеют вид, представленный на рис. 1 (взятое из работы [17]), и поэтому возникает необходимость применения аналитических или графических процедур разбиения хроматограмм на пики, соответствующие индивидуальным олигомеромологам [13–17].

В основе этих процедур лежит подтверждаемое экспериментом предположение, что хроматограммы олигомеромологов разных степеней полимеризации  $P$  имеют гауссову форму [9, 10], т. е.

$$G(V, V_p) = A_p \exp \left\{ -\frac{(V-V_p)^2}{2\sigma_p^2} \right\} = \frac{\Gamma_p}{\sqrt{2\pi}\sigma_p^2} \left\{ -\frac{(V-V_p)^2}{2\sigma_p^2} \right\}, \quad (1)$$

где  $\Gamma_p$ ,  $A_p$  и  $\sigma_p$  – соответственно площадь, максимальная ордината и стандартное отклонение пика олигомеромолога со степенью полимеризации  $P$ , выходящего с удерживаемым объемом  $V_p$ .

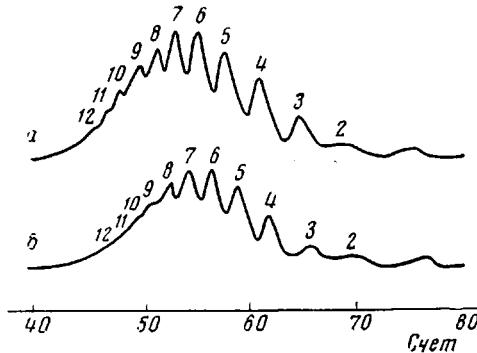


Рис. 1. Экспериментальные хроматограммы олигостирольного стандарта с  $M_n=600$ , полученные на системе из двух хроматографических колонок 1200×8 мм, упакованных S-Gel-232 (элюент ТГФ, комнатная температура, скорость подачи элюента 30 мл/ч) с использованием спектрофотометрического ( $\lambda=259$  нм) (а) и рефрактометрического детектора (б). Цифры над хроматограммами –  $P$  олигомеромологов; на оси абсцисс – удерживаемые объемы в отн. ед. (1 отн. ед.=2,5 мл) [17]

Таким образом, получаемая на самопишущем потенциометре хроматограмма олигомера  $F(V)$  может быть достаточно точно представлена суперпозицией гауссовых кривых  $G(V, V_p)$  пиков олигомеромологов [9].

$$F(V) \approx \sum_{P=1}^{P_{\max}} G_p(V, V_p), \quad (2)$$

где  $1 < P < P_{\max}$  – диапазон изменения степеней полимеризации олигомеромологов в образце.

Особенностью ВЭЖХ является возможность проведения молекулярно-массовой калибровочной процедуры по положению максимумов разрешившихся пиков известных  $P$  или молекулярных масс  $M$  [8, 14, 17, 19].

Для ВЭЖХ зависимость удерживаемого объема  $V$  от  $\lg P$ , называемая калибровочной зависимостью, имеет плавный вид и обычно легко интерполируется полиномом невысокой степени вида

$$V = \sum_{i=0}^n C_i (\lg P)^i, \quad (3)$$

где  $C_i$  – коэффициенты калибровочной зависимости, а  $1 \leq n \leq 4$ . Для уточнения  $C_i$  в работе [19], например, предложен оригинальный способ калибровки по предварительно полученным фракциям олигомера. Таким образом, хроматограмма высокого разрешения обеспечивает самокалибровку колонок для олигомеров данного типа, и для анализа его ММР нет необходимости в специальной калибровочной процедуре [14].

Различие известных методов [13–17] заключается в способах отыскания решения уравнения (2) относительно  $\Gamma_p$ . Процедуры отличаются также способами проверки правильности получаемой информации. В работах [13, 15] сопоставляются среднечисленные молекулярные массы  $\bar{M}_n$ , определенные с помощью ВЭЖХ и независимым методом. Дополнительной проверкой в процедурах [14, 16, 17] служит приведение в соответствие расчетных и экспериментальных хроматограмм. Для этой цели лучше всего подходит метод наименьших квадратов, применение которого для совмещения расчетных и экспериментальных хроматограмм ВЭЖХ олигомеров подробно описано в работе [20]. В работах [13, 14, 19] при расчетах средних молекулярных масс и ММР олигомеров учитывается зависимость чувствительности детектора (например, дифференциального проточного рефрактометра) от степени полимеризации олигомеромологов [21].

В данной статье нами более подробно, чем в работе [14], излагается процедура расчета ММР олигомеров по данным ВЭЖХ. На примере хорошо изученного образца олигостирола исследуются факторы, влияющие на корректность определения с помощью предлагаемого метода расчета таких параметров ММР олигомеров, как степень полимеризации разных усреднений ( $\bar{P}_n$ ,  $\bar{P}_w$ ,  $\bar{P}_z$ ), средние молекулярные массы ( $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_z$  и т. д.) и их отношения, характеризующие полидисперсность олигомерных образцов.

ВЭЖХ олигостирольного стандарта фирмы «Pressure Chemical» (США) с  $\bar{M}_n=600$  проводили при комнатной температуре на системе из двух хроматографических колонок, изготовленных из нержавеющей стали. В качестве сорбента использовали узкую фракцию (диаметр пор 25–32 мм) стиролдивинилбензольного геля S-Gel-232 (Институт макромолекулярной химии, Прага, ЧССР). Колонки упаковывали по методу [11]. Скорость элюирования составляла 30 мл/ч. Хроматограммы регистрировали двумя последовательно соединенными проточными детекторами: ультрафиолетовым спектрофотометром ( $\lambda=259$  нм) и дифференциальным рефрактометром (рис. 1). Удерживаемые объемы контролировали с помощью терmostатируемого капельного индикатора расхода.

В качестве элюента применяли обезвоженный, освобожденный от перекисей, свежепереганий в присутствии металлического натрия ТГФ. Для идентификации олигомергомологов стирола использовали этилбензол, который при калибровочной процедуре рассматривался как олигомер с  $P=1$ .

Предполагаемая нами процедура расчета ММР олигомеров может быть условно разделена на три этапа: 1) представление экспериментальной хроматограммы как суммы гауссовых пиков отдельных олигомергомологов; 2) коррекция соотношения площадей пиков на зависимость от  $P$  чувствительности детектора к концентрации; 3) собственно определение ММР и характеризующих его средних молекулярно-массовых параметров. Ниже мы приводим логическую последовательность выполнения операций, формулы расчета и указываем на те предположения и приближения, которыми мы пользовались для определения окончательных результатов.

На первом этапе хроматограмма олигомера  $F(V)$  представляется как суперпозиция гауссовых кривых (гауссианов)  $G(V, V_p)$ . Каждый гауссиан характеризуется тремя величинами: положением максимума  $V_p$ , стандартным отклонением  $\sigma_p$  и амплитудой  $A_p$ . Нахождение этих величин для полностью разрешенных пиков ( $K_R \geq 1$ ) не представляет труда. В случае частично или полностью перекрывающихся пиков задача отыскания  $V_p$ ,  $\sigma_p$  и  $A_p$  резко усложняется, так как вклад в эти величины вносят соседние пики.

Менее всего перекрывание влияет на  $V_p$ , поэтому мы ограничились поиском  $\sigma_p$  и  $A_p$ , а величины  $V_p$  определяли методом последовательных приближений, принимая за начальное приближение калибровочную зависимость  $V_p = V(\lg P)$ . Последняя определялась по полностью и частично разрешенным пикам на хроматограмме (см., например, рис. 1). Полученные таким образом последовательность точек, хорошо ложащихся на кривую, описываемую полиномом второй степени вида

$$V = C_1 + C_2 \lg P + C_3 (\lg P)^2 \quad (4)$$

Для спектрофотометра  $C_1 = 76,383$ ,  $C_2 = -9,602$ ,  $C_3 = -1,246$ , а для рефрактометра  $C_1 = 77,831$ ,  $C_2 = -9,573$ ,  $C_3 = -1,250$ . Эти коэффициенты определялись методом наименьших квадратов [22]. Полученные зависимости (4) позволяли определить  $V_p$  и для неразрешившихся пиков высокомолекулярной части олигомера и определить  $P_{\max} = 16$ .

Поиск  $\sigma_p$  при ВЭЖХ облегчается тем обстоятельством, что на хроматограмме пики низкомолекулярных олигомергомологов (хотя бы двух) разрешаются так, что для них с достаточной степенью точности можно экспериментально определить  $\sigma_p$ . В нашем случае пик, идентифицируемый как димер (рис. 1), имел  $\sigma_p = 1,0 \pm 0,1$  отн. ед. и выходил при  $V_p = 70,5$  отн. ед.

Для того, чтобы выяснить истинный вид зависимости  $\sigma_p$  от  $P$ , на первом этапе предполагается, что при ВЭЖХ  $\sigma = \text{const}$  (см., например, работу [12]) или имеется простейшая (линейная) зависимость  $\sigma_p$  от  $V_p$

$$\sigma_p = \sigma_0 + (\sigma_2 - \sigma_0) \frac{V_p - V_2}{V_2 - V_0}, \quad (5)$$

где в нашем случае  $V_0 = 40,5$ ,  $V_2 = 70,5$  отн. ед.,  $\sigma_0$  – варьируемая в процессе счета величина стандартного отклонения пика олигомергомолога, выходящего с  $V = 40,5$  отн. ед.

При каждом  $\sigma_0$ , регулирующем угол наклона (рис. 3, а), задача сводится к определению амплитуд гауссианов  $A_p$ . Поиск  $A_p$  осуществляется, как и в работе [20], методом наименьших квадратов, т. е. путем минимизации невязки

$$\Delta = \sum_{\alpha=1}^k \left[ \sum_{p=1}^{P_{\max}} G_p(V_\alpha, V_p) - F(V_\alpha) \right]^2, \quad (6)$$

где индексом  $\alpha$  отмечены выбранные на хроматограмме  $F(V)$  точки, в которых добиваются наилучшего совпадения с рассчитываемой кривой, а  $k$  – число таких точек. В нашем случае  $k = 500$ .

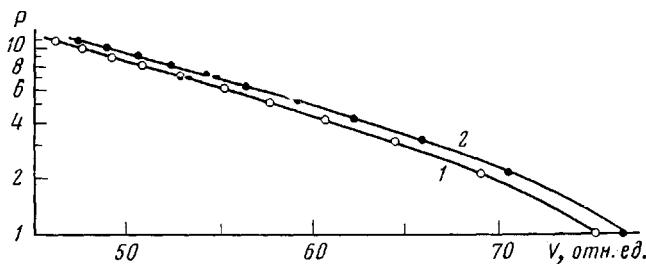


Рис. 2. Экспериментальные зависимости  $V$  от  $P$  (в логарифмическом масштабе) для олигомергомологов олигостирола в условиях, указанных в подписи к рис. 1, при использовании спектрофотометрического (1) и рефрактометрического (2) детекторов

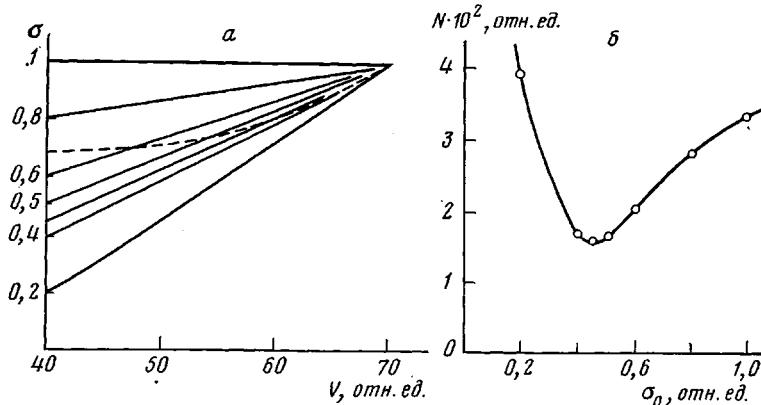


Рис. 3. Иллюстрации к процедуре поиска зависимости  $\sigma = \sigma(V_P)$ : а — некоторые из предполагаемых (сплошные линии) и соответствующая эксперименту (штриховая линия) зависимости; б — зависимость величины невязки  $N$ , вычисленной по формуле (6), от  $\sigma_0$ , определяющей величины  $\sigma_P$  в формуле (5)

Эта задача равносильна решению системы из  $P_{\max}$  линейных уравнений, которую коротко можно записать в векторной форме

$$BA = E \quad (7)$$

Здесь  $A = \{A_j\}$  — вектор, составленный из искомых амплитуд,  $B = \{B_{ji}\}$  — симметричная матрица ( $P_{\max} \times P_{\max}$ ), элементы которой

$$B_{ji} = \sum_{\alpha=1}^k X_{j\alpha} X_{\alpha i}, \quad (8)$$

$$X_{j\alpha} = \exp \left\{ -\frac{(V_\alpha - V_j)^2}{2\sigma_j^2} \right\}, \quad (9)$$

$E = \{E_j\}$  — вектор, компоненты которого

$$E_j = \sum_{\alpha=1}^k F(V_\alpha) X_{j\alpha} \quad (10)$$

Решая систему (7) методом Гаусса [23], можно при сделанных выше предположениях определить все параметры гауссианов, которыми аппроксимируются пики полимергомологов. Примеры сопоставления правой и левой частей соотношения (5) при  $\sigma_0 = \sigma_2$  и  $\sigma_0 = 0,2$  даны на рис. 4. Варьируя параметр  $\sigma_0$  в уравнении (5), можно найти зависимость невязки  $\Delta$  от  $\sigma_0$ , вид которой приведен на рис. 3, б. Из этого рисунка видно, что, несмотря на выраженный минимум при  $\sigma_0 = 0,45$ , суммарная невязка на всю хроматограмму  $\Delta$  остается значительной. Это проявляется в расхождении экспериментальных и расчетных хроматограмм, хотя и менее выраженным, чем при  $\sigma_0 = \sigma_2$  и  $\sigma_0 = 0,2$ . В то же время, как видно из рис. 4, например, при  $\sigma_0 = 0,2$  участок экспериментальной хроматограммы, относящийся к олигомергомологу с  $P = 5$ , хорошо совпадает с участком расчетной хроматограммы. При  $\sigma_0 = 0,4$  совпадают участки для  $P = 7$ , при  $\sigma_0 = 0,45$  — для  $P = 8$  и т. д.

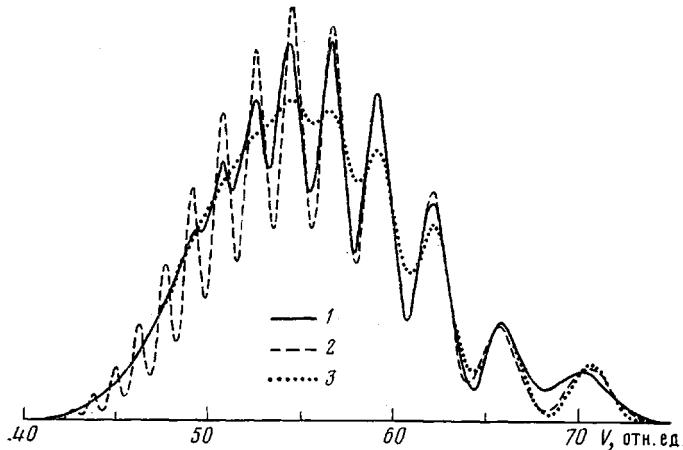


Рис. 4. Экспериментальная (1) и рассчитанные по формулам (5) и (6) хроматограммы для  $\sigma_0=0,2$  (2) и  $1,0$  (3)

Перебирая таким образом  $\sigma_0$ , мы определили области  $\Delta V$  вблизи  $V_P$ , где участки  $F(V)$  и  $\sum_{P=1}^{P_{\max}} G_P(V, V_P)$  хорошо согласуются друг с другом. Последовательность ве-

личин  $\sigma_P$ , определенная с помощью квадратичной интерполяции нелинейной функции  $\sigma_P$  от  $V_P$ , отмечена на рис. 3, а пунктирной линией. Приведенные на рис. 3 и 4 результаты служат для разъяснения принципов выбора логической последовательности в алгоритме поиска зависимости  $\sigma_P$  от  $V_P$ , который производился в рамках единой программы на первом этапе счета.

Наконец, на завершающей стадии первого этапа корректировалась калибровочная зависимость  $V_P$  от  $\lg P$  (4), выбранная нами вначале в качестве первого приближения. В качестве второго приближения принималась зависимость вида (4), скорректированная на небольшие отклонения максимумов пиков экспериментальной и рассчитанной с использованием калибровочной зависимости первого приближения хроматограмм. Эта процедура повторялась в цикле заданное число раз. В результате было замечено, что вторая и все остальные корректировки практически не оказывают влияния на рассчитываемую хроматограмму. Поэтому при расчетах мы ограничивались только одной корректировкой.

Окончательные результаты расчета по первому этапу представлены на рис. 5. Экспериментальная и расчетная хроматограммы практически не отличаются одна от другой во всей области удерживаемых объемов, за исключением  $P=2$  и 3, что можно, по-видимому, объяснить наличием в образце низкомолекулярной примеси.

На втором этапе получали концентрационный профиль для расчетной хроматограммы с учетом зависимости чувствительности детекторов от степени полимеризации. При этом мы полагали, что мольная экстинкция при  $\lambda=259$  нм не зависит от  $P$ , а зависимость инкремента показателя преломления  $\partial n/\partial c$  от  $P$  описывается линейным уравнением [21]

$$\partial n/\partial c = D_1 - D_2 P^{-1}, \quad (11)$$

где  $D_1 = \partial n/\partial c = 0,22$  высокомолекулярного ПС в ТГФ<sup>1</sup>, а  $D_2 = 0,77$  определяли из условия прохождения зависимости (11) при  $P=1$  через величину  $\partial n/\partial c \approx 0,17$  (этанол).  
в ТГФ).

Значение  $C(V)$  в точках  $k$  получали как суперпозицию скорректированных гауссианов по формуле

$$C(V) = D_1 \sum_{P=1}^{P_{\max}} [G(V, V_P) / (\partial n/\partial c)_P] \quad (12)$$

Подобным же образом корректировались пропорциональные ординатам площади пиков  $\Gamma_P$ , которые соответствуют весовым долям олигомергомологов в общей массе олигомера, т. е. дифференциальному весовому ММР.

На третьем завершающем этапе найденные площади гауссианов использовались для расчета дифференциальных и интегральных распределений по степеням полимеризации (ММР) различных типов [24].

<sup>1</sup> Ввиду того что в качестве источника света в рефрактометре использовалась лампа накаливания, приведенное значение  $D_1=0,22$  лишь приближенно характеризует систему ТГФ-ПС без учета дисперсии  $\partial n/\partial c$ .

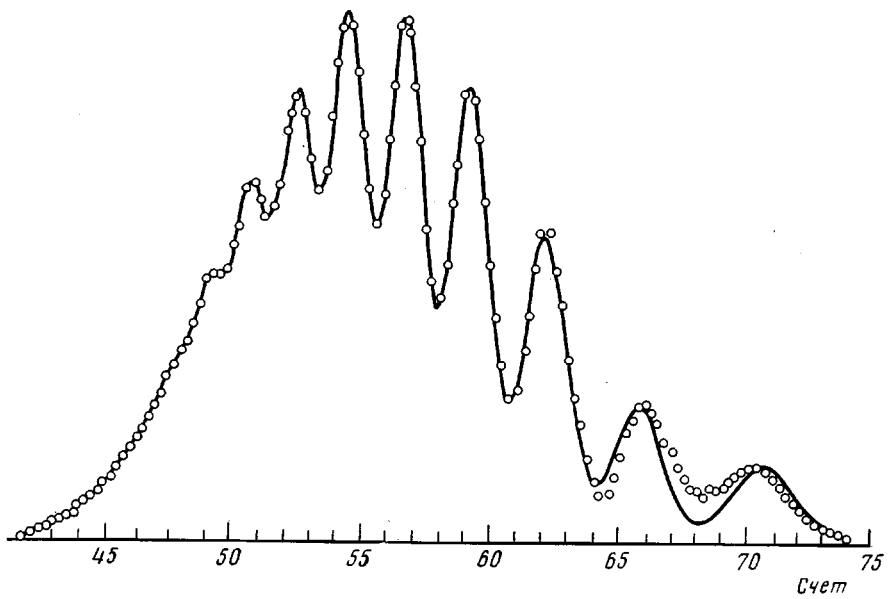


Рис. 5. Совмещенные хроматограммы олигостирола  $M_n=600$ : точки – экспериментальная хроматограмма, сплошная линия – суперпозиция гауссианов, рассчитанная по формуле (6)

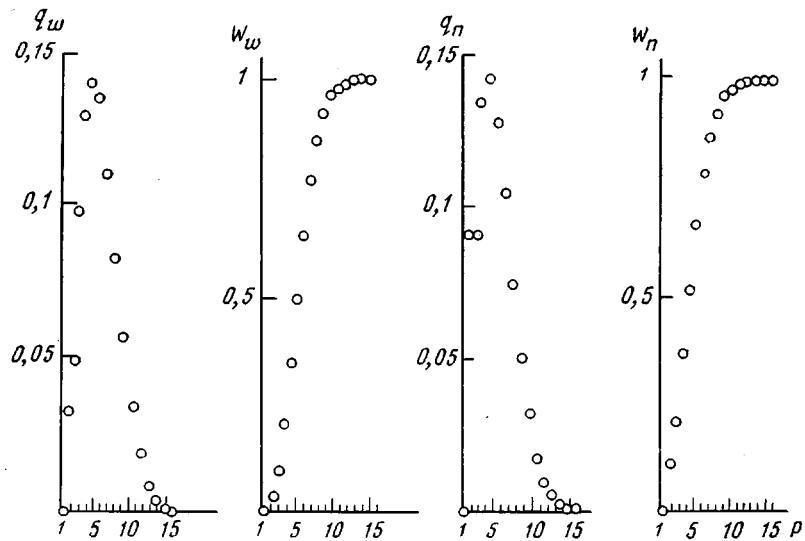


Рис. 6. Различные ММР олигостирола, полученные с использованием формул (13) – (16)

Дифференциальное весовое

$$q_w(P) = \Gamma_P / \sum_{P=1}^{P_{\max}} \Gamma_P \quad (13)$$

Интегральное весовое

$$W_w(P) = \sum_{P=1}^P \Gamma_P / \sum_{P=1}^{P_{\max}} \Gamma_P \quad (14)$$

Дифференциальное численное

$$q_n(P) = (\Gamma_P/P) / \sum_{P=1}^{P_{\max}} (\Gamma_P/P) \quad (15)$$

Таблица 1

Результаты расчетов средних молекулярных параметров олигостирола с  $\bar{M}_n=600$  из хроматограмм, полученных на рефрактометрическом и спектрофотометрическом ( $\lambda=259$  нм) детекторах

Детектор	$\bar{P}_n$	$\bar{P}_w$	$\bar{P}_z$	$P_{z+1}$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_z$	$M_{z+1}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w}$	$\frac{M_{z+1}}{\bar{M}_z}$
Рефрактометр	5,62	6,63	7,63	8,45	584	695	793	879	1,19	1,14	1,11
Спектрофотометр	5,54	6,71	7,72	8,58	576	698	803	892	1,21	1,15	1,11

Таблица 2

Сравнение средних степеней полимеризации и молекулярных масс, полученных для олигостирольного стандарта при использовании  $V = 77,831 - 9,573 \cdot \lg P - 1,25(\lg P)^2$  и различных  $\sigma_0$

Характеристики	Опыт, №					
	1	2	3	4	5	6
$\sigma_0$	0,2	0,4	0,45	0,5	0,8	1,0
$\bar{P}_n$	5,56	5,63	5,63	5,63	5,65	5,66
$\bar{P}_w$	6,61	6,68	6,68	6,68	6,68	6,68
$\bar{P}_z$	7,53	7,62	7,62	7,62	7,60	7,59
$P_{z+1}$	8,35	8,45	8,44	8,44	8,41	8,40
$\bar{M}_n$	578	585	586	586	587	588
$\bar{M}_w$	687	695	695	695	695	695
$\bar{M}_z$	784	792	792	792	791	790
$M_{z+1}$	869	878	878	878	875	873
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	1,189	1,187	1,186	1,186	1,183	1,181
$\bar{M}_z/\bar{M}_w$	1,141	1,140	1,140	1,140	1,137	1,136
$M_{z+1}/\bar{M}_z$	1,108	1,108	1,108	1,108	1,107	1,105

#### Интегральное численное

$$W_n(P) = \sum_{P=1}^P (\Gamma_P/P) / \sum_{P=1}^{P_{\max}} (\Gamma_P/P) \quad (16)$$

Полученные для изученного образца ММР представлены на рис. 6. Это дискретные ММР, характеризующие образец не в непрерывном, а в дискретном спектре значений  $P$ .

Степени полимеризации различных усреднений и соответствующие им средние молекулярные массы определяли по формулам

$$\bar{P}_k = \sum_{P=1}^{P=P_{\max}} \Gamma_P P^{k-1} / \sum_{P=1}^{P=P_{\max}} \Gamma_P P^{k-2} \quad (17)$$

$$\bar{M}_k = \sum_{P=1}^{P=P_{\max}} \Gamma_P (PM_0 + M_f) / \sum_{P=1}^{P=P_{\max}} \Gamma_P (PM_0 + M_f), \quad (18)$$

где  $P_{\max}$  — максимальная степень полимеризации, у которой  $\Gamma_P=0$  (в нашем случае  $P_{\max}=16$ ), величины  $k=1, 2, 3 \dots$  соответствуют  $\bar{P}_n, \bar{P}_w, \bar{P}_z \dots$  и  $\bar{M}_n, \bar{M}_w, \bar{M}_z \dots, M_0$  — молекулярная масса повторяющегося звена,  $M_f$  — молекулярная масса концевых функциональных групп.

В табл. 1 суммированы средние значения  $P, M$  и их отношений, полученные из хроматограмм (рис. 1). Из таблицы видно, что среднее значение  $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,2$ , т. е. олигостирольный стандарт довольно полидисперсен. Мы попытались проанализировать эту величину, зная, что образец синтезирован по анионному механизму. Согласно теории [24], ММР анионного полимера описывается распределением Пуассона

$$q_n(P) = \exp(P_n) \frac{\bar{P}_n^P}{P!}, \text{ для которого справедливо}$$

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1 + \frac{1}{\bar{P}_n} \quad (19)$$

Расчет по формуле (19) дает  $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,18$ , что в пределах 2% отклонения соответствует экспериментально полученной величине  $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,20$ . Из формулы (19) ясно, почему метод анионной полимеризации не позволяет получить низкомолекулярный полимерный стандарт узкого ММР, т. е. с  $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1$ .

Суммируя сказанное выше, следует напомнить, что предложенный метод определения ММР олигомеров может быть использован для анализа только в том случае, если олигомеры в исследуемой смеси линейны и отличаются друг от друга только числом мономерных звеньев. Это особенность всех методов [13-17, 19], базирующихся на самокалибровке ВЭЖХ по хроматограммам олигомеров высокого разрешения и определения  $V$  как функции  $\lg P$ .

Другая особенность нашего метода состояла в довольно точном определении зависимости  $c=c(V_P)$ , которая получалась в процессе приведения в соответствие правой и левой части уравнения (2).

Отметим в заключение, что эта процедура, по-видимому, не всегда обязательна. В табл. 2 приведены результаты расчета средних  $P$  и  $M$  для некоторых заданных значений  $\sigma_0$  в уравнении (5). Из сравнения столбцов таблицы видно, что максимальные различия расчетных величин не превышают 2%, хотя сходимость ординат расчетной и экспериментальной хроматограмм (рис. 3, б) существенно зависит от  $\sigma_0$ .

Авторы благодарят И. Чоупека и С. Покорного за предоставление для выполнения работы высокоэффективного сорбента S-Gel-232.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Spychaj T., Bledzki T. A.* Polymer-Tworzywa Wielkocząsteczkowe, 1975, v. 4, № 11, p. 525.
2. *Pokorný S.* Chem. listy, 1974, v. 68, № 10, p. 1027.
3. Евреинов В. В. В кн.: Гель-проникающая хроматография. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1974, с. 61.
4. Бомба К. В кн.: Современное состояние жидкостей хроматографии/Под ред. Киркленда. М.: Мир, 1974, 325 с.
5. Кузнецов А. И., Евреинов В. В., Энтелис С. Г. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Вып. 17. Киев: Наукова думка, 1975, с. 32.
6. Цветковский И. Б., Валуев В. И., Дмитриева Т. С., Шляхтер Р. А. Каучук и резина, 1975, № 1, с. 50.
7. Беленький Б. Г., Виленчик Л. З. В кн.: Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978, с. 139.
8. Нефедов П. П., Лавренко П. Н. В кн.: Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л.: Химия, 1979, с. 143-146.
9. Tung L. H. J. Appl. Polymer Sci., 1961, v. 10, № 2, p. 375; № 9, p. 1261.
10. Smith W. N. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 5, p. 639.
11. Heitz W., Couperek J. Makromolek. Chem., 1967, B, 104, S. 280.
12. Bombaugh K. J., Dark W. A., Levangie R. F. Separ. Sci., 1968, v. 3, p. 375.
13. Jewreinov W. W., Romanov A. K., Entelis S. G. J. Chromatogr., 1970, v. 53, № 1, p. 109.
14. Нефедов П. П., Краснова Т. П., Куренбин О. И., Лазарева М. А., Беленький Б. Г. В кн.: Анализ мономеров, полимеров, промежуточных продуктов и сопутствующих веществ. Саратов: СГУ, 1977, с. 76.
15. Mori J. J. Chromatogr., 1978, v. 156, p. 111.
16. Hawley S. W. Chromatographia, 1978, v. 11, № 9, p. 498.
17. Нефедов П. П., Жмакина Т. П., Лазарева М. А., Куренбин О. И., Подольский А. Ф., Зайцев Б. А., Храмова Г. И., Миловская Е. Б., Замойская Л. В., Беленький Б. Г. В кн.: Химия и физика высокомолекулярных соединений. Л.: ИВС АН СССР, 1979, с. 40.
18. Heitz W. J. Chromatogr., 1973, v. 83, № 2, p. 223.
19. Кузнецов А. И. Высокомолек. соед. А., 1980, т. 22, № 5, с. 1146.
20. Cooper D. R. J. Chromatogr., 1973, v. 80, № 2, p. 246.
21. Эскин В. Е. В кн.: Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1975, с. 121.
22. Худсон Д. В кн.: Статистика для физиков. М.: Мир, 1970, с. 146.
23. Фаддеев Д. К., Фаддеева В. Н. В кн.: Вычислительные методы линейной алгебры. М.-Л.: Наука, 1963, с. 80.
24. Френкель С. Я. В кн.: Введение в статистическую теорию полимеризации. М.: Наука, 1965, 268 с.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
29.I.1981

# MOLECULAR MASS ANALYSIS OF OLIGOMERS WITH THE AID OF HIGH-EFFECTIVE EXCLUSION LIQUID CHROMATOGRAPHY

*Nefedov P. P., Kurenbin O. I., Zhmakina T. P.,  
Lazareva M. A., Belen'kii B. G.*

## Summary

The new algorithm is proposed for the calculation of MMD and average molecular mass characteristics of oligomers from experimental data obtained by the method of high-effective exclusion chromatography when some part of chromatograms can be divided onto individual peaks. The good coincidence of experimental and calculated chromatograms proves the high quality of this algorithm and permits to use the high-resolution chromatography as the mass-spectrometric method for the determination of main molecular mass characteristics of oligomers.

УДК 541.64:542.954:543.544

## МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭПОКСИДНЫХ ДИАНОВЫХ СМОЛ

*Маслов В. А., Гродзов А. Г., Кутепов Д. Ф.*

Описана методика анализа состава низкомолекулярных эпоксидных диановых смол с помощью адсорбционной жидкостной хроматографии. Анализ проводили на хроматографе фирмы «Perkin-Elmer» с колонкой, заполненной цианэтилированным силикагелем. Достигнуто практическое полное разделение основных и примесных компонентов, содержащихся в эпоксидных смолах. Проведен анализ ряда образцов смол ЭД-22, ЭД-20 и ЭД-16, а также нескольких зарубежных смол, близких им по свойствам. Полученные данные по составу смол были сравнены с теоретическими, рассчитанными по теории равновесной конденсации Флори.

Одним из существенных факторов, влияющих на свойства отверженных эпоксидных полимеров, является состав исходных олигомеров. Определение этой характеристики необходимо при изучении и подборе смол для различных технологических процессов.

Среди существующих методов изучения состава олигомеров в настоящее время наибольшее распространение получила гель-проникающая хроматография (ГПХ) [1, 2]. Однако она имеет существенный недостаток: разделяя вещества по молекулярной массе, мало чувствительна к соединениям, обладающим приблизительно равной молекулярной массой, но имеющим различную природу или структуру. Этот недостаток ГПХ можно устранить, используя жидкостную адсорбционную хроматографию. Как отмечено в литературе [3], применение жидкостной хроматографии наиболее оптимально для разделения веществ с  $300 < M < 10\,000$ .

Цель настоящей работы – разработка методики определения состава эпоксидных олигомеров с помощью адсорбционной жидкостной хроматографии и анализ образцов промышленных смол.

Объектом исследования служили отечественные промышленные смолы ЭД-22, ЭД-20 и ЭД-16, а также ряд их зарубежных аналогов. Анализ проводили на жидкостном хроматографе «Perkin-Elmer», модель 601, с колонкой размером  $2,6 \times 260$  мм, заполненной цианэтилированным силикагелем зернением  $13 \pm 5$  мкм. Детектирование осуществляли с помощью УФ-детектора при  $\lambda = 278$  нм, соответствующей максимуму поглощения для эпоксидных олигомеров.

Выбор элюента играет большую роль при проведении анализа с помощью адсорбционной жидкостной хроматографии [4]. Прежде всего проба должна полностью растворяться в элюенте. Этому условию удовлетворяют растворители ацетон и ТГФ. Но так как при использовании их в чистом виде не наблюдалось разделения, необходимо было введение в элюент другого компонента, уменьшающего взаимодействие олигомер – растворитель. Таким компонентом выбран гептан. Однако смесь ацетона с гептаном имеет характерное УФ-поглощение в области 265 нм. Наиболее удобной системой растворителей явилась смесь ТГФ – гептан.

Предварительные опыты показали, что удовлетворительное разрешение как по основным компонентам, так и по примесям достигалось при соотношении ТГФ : гептан = 35 : 65. При меньшем содержании в элюенте ТГФ неоправданно увеличивалось время анализа, а при его большем количестве не достигалось хорошего разрешения по примесным компонентам эпоксидных смол. В табл. 1 приведены хроматографические характеристики отдельных пиков хроматограммы. Судя по коэффициенту разрешения, неудовлетворительное разделение достигалось лишь между компонентами  $X_{21}$  и  $n=2$ , а также между  $X_{32}$  и  $n=3$ , однако следует отметить, что компоненты