

нофункциональных примесей за счет взаимодействия стабаксола с концевыми карбоксильными группами олигоефира [8] и циклического ацетала при синтезе поли-бутиленгликольадипинатов [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Беленский Б. Г., Вахтина И. А., Тараканов О. Г. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 9, с. 2116.
2. Вахтина И. А., Окунева А. Г., Техриц К., Тараканов О. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 471.
3. Вахтина И. А., Петракова Е. А., Кнопп Х., Гладковский Г. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2388.
4. Беленский Б. Г., Ганкина Э. С. Тонкослойная хроматография полимеров. Л.: ИВС АН СССР, 1970, с. 4.
5. Вахтина И. А., Петракова Е. А., Пенцель У., Тараканов О. Г. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1571.
6. Шеллард Э. Количественная хроматография на бумаге и в тонком слое. М.: Мир, 1971, с. 150.
7. Вахтина И. А., Окунева А. Г., Тараканов О. Г. Пласт. массы, 1980, № 2, с. 4.
8. Окунева А. Г., Хлысталова Т. К., Кожокина И. И., Страхов В. В. Пласт. массы, 1980, № 7, с. 23.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
4.V.1981

DETERMINATION OF AMOUNT OF MONOFUNCTIONAL COMPONENTS IN OLIGOESTERS BY THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY

Vakhtina I. A., Shirokora G. V., Okuneva A. G.

Summary

The application of the chromatography in thin layers of silica gel to the determination of monofunctional impurities in hydroxyl-containing oligoesters is described. The optimal conditions permitting to determine impurities with the accuracy 25-30% of the quantity being determined at their content in oligoester being equal to 1-5% are found. At the chromatographation in the toluene - ethanol system on silica gel the adsorption is shown to proceed with the participation of end hydroxyl groups. The length of glycol chain determining the concentration of ester bonds does not affect practically the chromatographic behaviour of oligoesters.

УДК 541(64+24):543.544

СОЧЕТАНИЕ ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФА С АВТОМАТИЧЕСКИМ ВИСКОЗИМЕТРОМ. ГРАДУИРОВКА ПО МОЛЕКУЛЯРНЫМ МАССАМ ПОЛИМЕРА С УЧЕТОМ ПРИБОРНОГО УШИРЕНИЯ

Taganov N. G.

Разработана новая градуировочная процедура в гель-проникающей хроматографии, основанная на применении дискретных данных автоматического вискозиметра, используемого в качестве дополнительного детектора элюируемого вещества на выходе из колонок. Градуировка проводится с учетом приборного уширения и допускает ее ограниченное применение для разветвленных полимеров и сополимеров. Проведен анализ возможностей метода для оценки ММР линейных и разветвленных гомо- и сополимеров.

В последние годы в литературе значительно возрос интерес к использованию автоматического вискозиметра как дополнительного детектора в ГПХ [1-4]. Это связано с найденной в работах Бенуа и сотр. [5] универсальной градуировочной зависимостью в ГПХ в координатах произведение характеристической вязкости на молекулярную массу полимера - элюентный объем его выхода из гель-хроматографических колонок. Эта зависимость одна и та же как для линейных полимеров различной природы, так и для сополимеров и разветвленных полимеров. Поэтому данные о характеристической вязкости фракций полимера, получаемые на выходе из ГПХ-колонок, наряду с концентрационной элюентной кривой, вообще говоря,

позволяют рассчитать характеристики ММР исследуемого образца полимера, не прибегая к независимым методам определения средних ММ.

Однако имеющее место в ГПХ размытие фронта элюирируемого вещества при прохождении через колонки (приборное уширение) и связанная с ним неопределенность в отнесении получаемого значения характеристической вязкости к соответствующему элюентному объему значительно усложняют расчет ММР.

В настоящей работе исследуются вопросы корректного применения дискретных данных автоматического вискозиметра для градуировки ГПХ и оцениваются возможности использования такого подхода для определения ММР разветвленных полимеров и сополимеров.

Дискретный автоматический вискозиметр определяет время истечения через капилляр фракций полимера, получаемых при сливе сифона (детектора объема элюента в ГПХ) на выходе из колонок. Значения характеристической вязкости фракций рассчитываются по методу, описанному в работе [6]. При этом концентрация полимера во фракции определяется по формуле

$$c_i = \frac{G}{V_c} \cdot \frac{\int_{v_{i-1}-v_{\Pi}}^{v_i-v_{\Pi}} F(v) dv}{\int_{-\infty}^{v_3} F(v) dv}, \quad (1)$$

где $F(v)$ — гель-хроматограмма образца полимера; c_i — концентрация i -ой фракции; G — масса вводимой пробы полимера; V_c — объем элюента, сливаемый при заполнении сифона; v_{i-1} и v_i начальный и конечный элюентные объемы отбора i -ой фракции; v_3 — объем соединительного капилляра между кюветой рефрактометра и сифоном.

Для определения средней ММ i -ой фракции (M_i) необходимо сопоставить получаемое значение характеристической вязкости $[\eta]_i^*$ с неким эффективным элюентным объемом этой фракции $v_i^{*\Phi}$. Искомое значение M_i тогда определится следующим образом:

$$M_i = f(v_i^{*\Phi}) / [\eta]_i^*,$$

где $f(v)$ — универсальная градуировочная зависимость

$$[\eta]M = f(v) \quad (2)$$

Однако из-за приборного уширения гель-хроматограмма фракции, а вместе с ней и ММР весьма неоднозначно связаны с диапазоном элюентных объемов ее сбора (рис. 1). Более того, в общем случае задача определения $v_i^{*\Phi}$ в явном виде не может быть решена корректно. Тем не менее, не определяя $v_i^{*\Phi}$ в явном виде, можно построить градуировку по ММ полимера используя вычислительную схему, аналогичную рассмотренной в работе [7], при градуировке ГПХ по набору фракций полимера с известными значениями характеристической вязкости.

Градуировочная процедура заключается в поиске зависимости

$$M = g(v), \quad (3)$$

если каким-либо образом получена универсальная градуировочная зависимость вида (2), при которой вычисленные из данных ГПХ характеристические вязкости фракций полимера совпадают с их значениями, определенными из данных автоматического вискозиметра.

Как известно [8], в ГПХ связь между регистрируемой концентрационной кривой $F(v)$ и информацией о ММР $w(y)$ задается следующим интегральным уравнением:

$$F(v) = \int_{-\infty}^{+\infty} w(y) G(v, y) dy, \quad (4)$$

где $G(v, y)$ — функция приборного уширения, представляющая собой концентрационную кривую выхода макромолекул с гидродинамическим объемом, соответствующим элюентному объему y ; $w(y)$ — скорректированная на приборное уширение гель-хроматограмма, которая соответствует гипотетическому случаю

$$G(v, y) = \delta(v - y),$$

где $\delta(x)$ — δ -функция Дирака.

Связь между скорректированными гель-хроматограммами фракции и исходного образца полимера, полученная в работе [9], имеет следующий вид:

$$w_i(y) = w_0(y) \int_{v_{i-1}-v_{\Pi}}^{v_i-v_{\Pi}} G(v, y) dv, \quad (5)$$

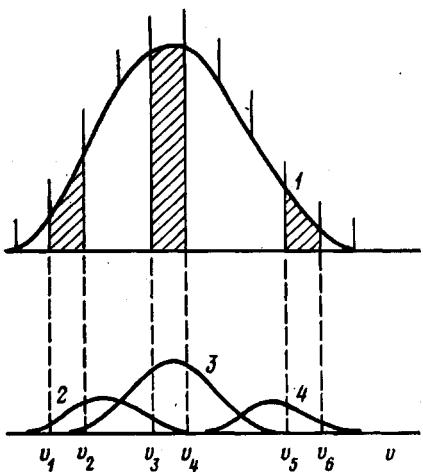


Рис. 1

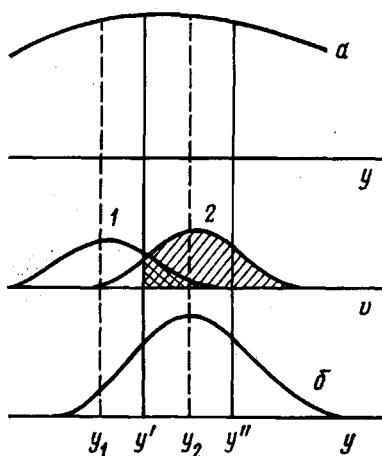


Рис. 2

Рис. 1. Сравнение гель-хроматограмм исходного образца полимера (1) и его фракций (2–4), поступающих в автоматический вискозиметр. Гель-хроматограммы 2–4 соответствуют фракциям, собираемым в интервалах элюентных объемов (v_1, v_2), (v_3, v_4) и (v_5, v_6); $v_{\text{п}}=0$

Рис. 2. Соотношение между скорректированными гель-хроматограммами исходного образца полимера $w_0(y)$ (а) и его фракции $w_i(y)$ (б), собираемой в интервале элюентных объемов (y', y''). Функции $G(v, y_1)$ (1) и $G(v, y_2)$ (2) – элюентные кривые вымывания макромолекул с гидродинамическими объемами, соответствующими элюентным объемам y_1 и y_2 . Заштрихованные площади под кривыми $G(v, y_1)$ и $G(v, y_2)$ пропорциональны доле соответствующих макромолекул, вошедших во фракцию

$$S_k = \int_{y'}^{y''} G(v, y_k) dv \quad (k=1, 2); \quad v_{\text{п}}=0$$

где $w_i(y)$ и $w_0(y)$ – скорректированные на приборное уширение гель-хроматограммы i -й фракции и исходного образца (рис. 2).

Значение характеристической вязкости образца полимера из данных ГПХ определяется следующим уравнением:

$$[\eta]^{\tau} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} [\eta](v) w(v) dv}{\int_{-\infty}^{+\infty} w(v) dv}, \quad (6)$$

где $[\eta](v)$ – зависимость характеристической вязкости полимера от элюентного объема. Зависимость $[\eta](v)$ выражается через искомую градуировочную зависимость (3) и универсальную градуировочную зависимость (2) следующим образом:

$$[\eta](v) = f(v) / g(v) \quad (7)$$

Подставляя в уравнение (6) функцию $[\eta](v)$ из уравнения (7) и выражение для скорректированной гель-хроматограммы $w_i(y)$ из уравнения (5), получим для теоретического значения характеристической вязкости i -й фракции полимера

$$[\eta]_{i,\tau} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{w_0(y) f(y)}{g(y)} \int_{v_{i-1}-v_{\text{п}}}^{v_i-v_{\text{п}}} G(v, y) dv dy}{\int_{-\infty}^{+\infty} F(v) dv}$$

Таким образом, $[\eta]_{i,\tau}$ выражается как интеграл от известных функций ($f(y)$ и $G(v, y)$) предполагаются независимо определенными, а $w_0(y)$ определяется решением уравнения (4) и искомой градуировочной зависимости.

Задача определения градуировочной зависимости сводится к выбору модельной функции $g(v, c_1, \dots, c_n)$ для ее описания (c_1, \dots, c_n – параметры модели) и определению набора значений параметров c_1, \dots, c_n соответствующего минимальному зна-

чению функционала

$$\Phi(c_1, \dots, c_n) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{[\eta]_{i,t}^T}{[\eta]_{i,t}^S} - 1 \right)^2 \quad (8)$$

При этом число независимых параметров модели n должно быть меньше числа фракций полимера N . Минимизацию функционала (8) можно проводить по итерационной схеме, описанной в работе [7].

Рассмотрим, каковы возможности применения получаемой по описанной выше схеме градуировочной зависимости для определения ММР линейных и разветвленных гомо- и сополимеров.

Линейные гомополимеры. В случае линейных гомополимеров ограничения применения такой градуировочной зависимости связаны лишь с интервалом элюентных объемов, в которых она получена. Этот интервал ограничен координатами максимумов скорректированных гель-хроматограмм крайних значимых фракций полимера. Для расширения этого интервала можно либо использовать для градуировки образец полимера с очень широким ММР, либо проводить градуировку сразу по набору образцов полимера с различными молекулярными массами. В последнем случае уравнение (8) перепишется в виде

$$\Phi(c_1, \dots, c_n) = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{N_j} \left(\frac{[\eta]_{j,i}^T}{[\eta]_{j,i}^S} - 1 \right)^2,$$

где m – число образцов полимера, использованных для градуировки; N_j – число фракций в j -ом образце; $[\eta]_{j,i}^T$ и $[\eta]_{j,i}^S$ – соответственно теоретические и экспериментальные значения характеристической вязкости i -ой фракции j -ого образца.

В случае линейных гомополимеров применение автоматического вискозиметра требуется лишь для определения градуировочной зависимости. Далее ММР исследуемых образцов полимера можно рассчитывать из данных ГПХ, не прибегая к измерению характеристической вязкости их фракций.

Разветвленные гомополимеры. Здесь в принципе нельзя говорить о единой градуировочной зависимости для различных образцов полимера. Для каждого образца имеется свое соотношение между линейными и имеющими одно, два и т. д. ветвлений макромолекулами одного гидродинамического объема. Поэтому значение ММ, соответствующей какому-либо элюентному объему, зависит от того, каким образом этот полимер получен, и в общем случае для двух различных образцов разветвленного полимера ММ не совпадают. Поэтому при ГПХ-анализе разветвленного гомополимера необходимо для каждого образца в отдельности определять градуировочную зависимость, которая является его индивидуальной характеристикой.

Другой особенностью ГПХ-анализа разветвленных полимеров является усредненный характер получаемых из градуировочной зависимости значений ММ, связанных с элюентными объемами. Причем это не обусловлено наличием приборного уширения (усредненный характер значений $M(v)$ остается и после коррекции гель-хроматограммы на приборное уширение). Значение $w(v)$ складывается из значений относительных концентраций различных типов макромолекул (линейных, имеющих одну боковую ветвь, две и т. д.). Поэтому значение M при заданном v , получаемое из градуировки, является средней молекулярной массой всех макромолекул, имеющих гидродинамический объем, соответствующий данному v . Как показано в работе [10], это значение M по характеру усреднения совпадает со среднечисленной ММ.

Действительно, обозначив массовые доли разного числа разветвленных макромолекул, имеющих гидродинамический объем, соответствующий объему вымывания v , через w_i ($i=0, 1, 2, \dots$; $i=0$ соответствует линейным макромолекулам, $i=1$ макромолекулам, имеющим один, $i=2$ – два центра ветвления и т. д.), а соответствующие им ММ и значения характеристической вязкости – через M_i и $[\eta]_i$ соответственно, из условия универсальной градуировочной зависимости можно записать

$$M_i [\eta]_i = \bar{M} [\bar{\eta}] = f(v), \quad (9)$$

где \bar{M} и $[\bar{\eta}]$ – соответствующие средние значения ММ и характеристической вязкости. $[\bar{\eta}]$ выражается через w_i и $[\eta]_i$ следующим образом:

$$[\bar{\eta}] = \sum_i w_i [\eta]_i \quad (10)$$

Подставив $[\eta]_i$ из уравнения (9) в уравнение (10), можно получить

$$\bar{M} = \frac{1}{\sum_i \frac{w_i}{M_i}},$$

что совпадает с определением среднечисленной ММ.

Поэтому получаемое из данных ГПХ и автоматического вискозиметра ММР разветвленных полимеров даже при корректном учете всех явлений, связанных с приборным уширением, является лишь приближением к истинному ММР. При этом \bar{M}_n разветвленного полимера совпадает с истинным, а значения \bar{M}_w и средних молекулярных масс более высоких порядков занижены (\bar{M}_n полимерного образца однозначно определяется через весовые доли и значения \bar{M}_n его фракций).

Сополимеры. Все сказанное выше о применении сочетания ГПХ с автоматическим вискозиметром для охарактеризованием ММР разветвленного полимера относится и к нерегулярным сополимерам (регулярные сополимеры с точки зрения вопросов интерпретации данных ГПХ ничем не отличаются от линейных гомополимеров). Действительно, в общем случае одна и тот же гидродинамический объем могут иметь сополимеры, отличающиеся по составу вошедших в них сомономеров, чередованием звеньев и, следовательно, ММ. Наблюдающееся обычно в сополимерах различие в соотношении звеньев мономера в макромолекулах с различными ММ приводит к необходимости проводить градуировку ГПХ отдельно для каждого исследуемого образца.

Другой особенностью сополимеров, значительно затрудняющей применение ГПХ для анализа их ММР, является неоднозначная связь показаний рефрактометра, обычно применяемого в качестве детектора концентрации элюируемого вещества в ГПХ, с концентрацией сополимера. Различие в составах макромолекул сополимера с различными ММ может приводить к искажению гель-хроматограмм. Поэтому при ГПХ-анализе сополимеров необходимо или применение какого-либо абсолютного детектора концентрации (например, дениситометра [11]), или одновременное применение двух или более (в случае тер- и более сополимеров), различных детекторов, по которым которых можно восстановить концентрационную ГПХ-кривую.

Таким образом, сочетание ГПХ с автоматическим вискозиметром для определения ММР полимеров хотя и расширяет возможности метода ГПХ, но не позволяет избежать искажений ММР разветвленных полимеров и сополимеров, что связано с занижением получаемых значений \bar{M}_w и средних ММ более высоких порядков. Это означает, что получаемая информация о ММР в этих случаях нуждается в дополнительной коррекции, учитывающей распределение по ММ различных макромолекул с одинаковыми гидродинамическими объемами. Такой учет, по-видимому, с той или иной степенью точности может быть проведен исходя из теоретических соображений о связи размера клубка макромолекулы с числом центров ветвления (в случае разветвленного полимера) или с различием в составах звеньев мономера (в сополимерах) и из оценки вклада той или иной «формы» макромолекулы в общую долю макромолекул, обладающих одним и тем же гидродинамическим объемом.

Существенным является также корректный учет приборного уширения при использовании дискретных данных автоматического вискозиметра для градуировки ГПХ, предлагаемый в данной работе. Пренебрежение учетом приборного уширения, особенно в случае полимеров с узким распределением, может приводить к абсолютно бессмысленным результатам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Doedhart D., Opschoor A. J. Polymer Sci. A-2, 1970, v. 8, № 7, p. 1227.
2. Grubisic-Gallot Z., Picot M., Gramain Ph., Benoit H. J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, № 11, p. 2931.
3. Servotte A., DeBruille R. Makromolek. Chem., 1975, v. 176, № 1, p. 203.
4. Park W. S., Graessley W. W. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1977, v. 15, № 1, p. 71.
5. Grubisic Z., Rempp P., Benoit H. J. Polymer Sci. B, 1967, v. 5, № 9, p. 753.
6. Solomon O. F., Cuta I. Z. J. Appl. Polymer Sci., 1962, v. 6, № 24, p. 683.
7. Таганов Н. Г., Коровина Г. В., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 2385.
8. Tung L. H. J. Appl. Polymer Sci., 1966, v. 10, № 3, p. 375.
9. Taganov N. G., Novikov D. D., Korovina G. V., Entelis S. G. J. Chromatogr., 1972, v. 72, p. 1.
10. Hemielec A. E., Quano A. C. J. Liq. Chromatogr., 1978, v. 1, № 1, p. 111.
11. Gallot Z. In: Liquid chromatography of polymers and related materials. II./Ed. Cazes J. N. Y.—Basel—Marcel Dekker Inc., 1980, p. 113.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
1.VII.1981

COMBINATION OF GEL CHROMATOGRAPH WITH AUTOMATIC VISCOSIMETER, GRADING ACCORDING MOLECULAR MASSES OF POLYMER TAKING INTO ACCOUNT THE INSTRUMENTAL BROADENING

Taganov N. G.

Summary

The new grading procedure in gel permeation chromatography has been worked out on the basis of application of discrete data of automatic viscosimeter used as an additive detector of eluate at the exit from columns. Grading is performed taking into account the instrumental broadening and can be used with some limitations for branched polymers and copolymers. The possibilities of the method for the evaluation of MMD of linear and branched homo- and copolymers are analysed.