

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXIV

1982

№ 6

УДК 541(64+24) : 543.544

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ МИКРОКОЛОНОЧНОЙ ЭКСКЛЮЗИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*Кевер Е.Е., Беленъкий Б.Г., Ганкина Э.С.,
Виленчик Л.З., Куренбин О.И., Жмакина Т.Н.*

Использование микроколоночной эксклюзионной хроматографии (МЭХ) для исследования ММР полимеров представляется чрезвычайно перспективным. Малые расходы сорбента (~ 50 мг) и растворителя ($\sim 50-100$ мкл) помимо значительного удешевления анализа позволяют использовать любые, в том числе труднодоступные и особо чистые растворители, обеспечивают полную токсическую и пожарную безопасность метода. В работе [1] на примере разделения смеси ПС-стандартов показана возможность получения высокоэффективных систем в МЭХ (диаметр колонок 0,6 мм), не уступающих традиционному варианту эксклюзионной хроматографии полимеров (диаметр колонок 4,0 мм).

Цель настоящей работы — создание простой, надежной и точной системы МЭХ для определения ММР полимеров.

Эксперименты проводили на микроколоночном хроматографе МСФП-3 Новосибирского института органической химии СО АН СССР. Для повышения воспроизводимости удерживаемых объемов (времен удерживания) был изготовлен шприцевой насос из нержавеющей стали с объемом камеры 300 мкл с прецизионно калиброванным плунжером диаметром 4 мм. Привод на микрометрическом винте обеспечивал постоянную объемную скорость подачи растворителя с точностью до 0,5% (воспроизводимость удерживаемых объемов $\sim 0,1$ мкл). Колонки изготавливали из фторопластовых капиллярных трубок с внутренним диаметром 0,6–0,65 мм и наружным — 15 мм. Использовали фильтры из пористого титана диаметром 0,7 мм (диаметр пор 5 мкм). Колонки заполняли микросферическими силикагелевыми сорбентами Лихросфер Si-100 (диаметр пор 100 Å) (I) и Лихросфер Si-1000 (диаметр пор 1000 Å) (II)¹ из водной суспензии, приготовленной на ультразвуковом диспергаторе, по методике работы [2] со скоростью 67 мкл/мин (при этом давление повышалось до 7–8 МПа). Для повышения эффективности колонок сорбенты дополнительно фракционировали седиментационным методом и для работы использовали фракции с диаметром частиц 7 ± 1 мкм. Высота, эквивалентная теоретической тарелке для полученных колонок, составляла ≈ 35 мкм. Было установлено отсутствие концентрационной зависимости удерживаемых объемов ПС до концентрации $c=4$ мг/мл для $M_w=10^4$ и $c=1$ мг/мл для $M_w=8,67 \cdot 10^6$. Пробы полимера при анализе вводили в меньших концентрациях. В работе [1] было показано, что композиция сорбентов I и II позволяет эффективно разделять ПС в диапазоне $M=10^3-2 \cdot 10^6$.

Для увеличения точности интерпретации хроматограмм в ММР полимеров был разработан алгоритм, реализуемый с помощью ЭВМ и позволяющий определять композицию сорбентов, приводящую к линейной калибраторской зависимости времен удерживания t , а следовательно, и коэффици-

¹ Для Лихросфера Si-100 $\rho=\rho_{100}=1,2$ см³/г, для Лихросфера Si-1000 $\rho=\rho_{1000}=0,8$ см³/г.

ентов распределения Kd от логарифма молекулярной массы $\lg M$

$$C_1 - C_2 \lg M = Kd, \quad (1)$$

где C_1 и C_2 — калибровочные коэффициенты.

В основе этого алгоритма лежит поиск коэффициентов калибровочной зависимости (1) и весовых долей в композиции каждого из используемых сорбентов k_j , состоящий в минимизации квадрата разности

$$\sum_i \left[(C_1 - C_2 \lg M_i) - \sum_j k_j \frac{t_{ij} - t_0}{t_p} \right]^2 = \varepsilon (C_1, C_2, k_j) \quad (2)$$

$$k_j = m_j / \sum_j m_j, \quad \sum_j k_j = 1$$

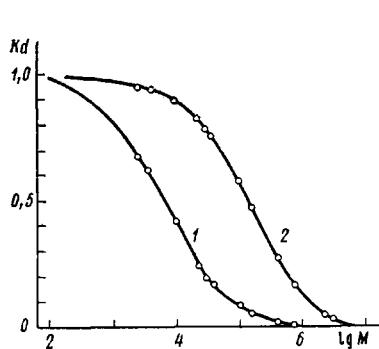


Рис. 1

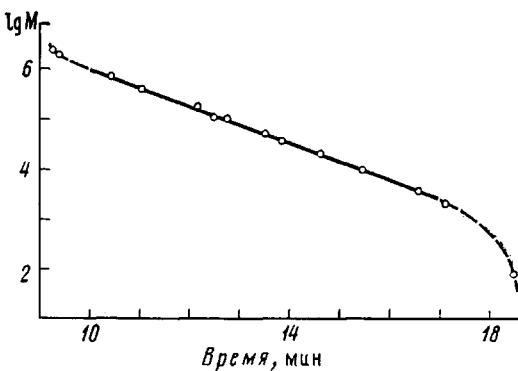


Рис. 2

Рис. 1. Калибровочные зависимости на сорбентах I (1) и II (2) для ПС в дихлорметане

Рис. 2. Зависимость времен удерживания от логарифма молекулярной массы ПС-стандартов. Колонка диаметром 0,6 мм, длиной 330 мм со смесью сорбентов I и II. Элюент — дихлорметан, скорость потока 4,6 мкл/мин, объем пробы 0,3 мкл, концентрация 1 мг/мл

Здесь индекс i относится к узкодисперсным калибровочным полимерным стандартам, M_i — молекулярная масса i -го стандарта, а индекс j нумерует сорбенты используемых композиций, m_j — вес j -го сорбента в композиции, t_{ij} — время элюции i -го стандарта на j -м сорбенте, t_0 — время элюции неудерживаемого компонента ($Kd=0$), t_p — время элюции полностью удерживаемого компонента ($Kd=1$).

В отличие от алгоритма, предложенного ранее в работе [3], в уравнениях (2) используются калибровочные зависимости Kd от $\lg M_i$ ПС-стандартов

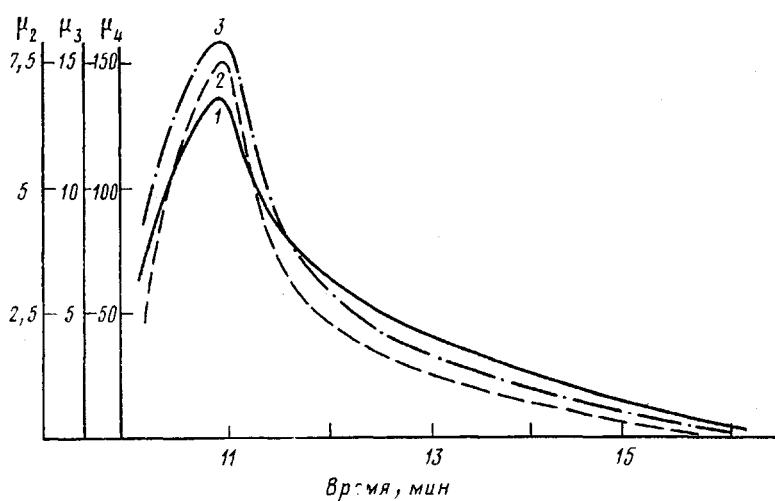
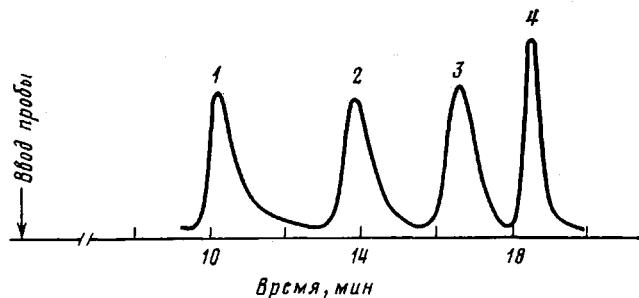
$$Kd_i = f(\lg M_i) \quad (3)$$

(рис. 1). Найденные таким образом весовые доли k_j корректируются с учетом удельной пористости ρ_j каждого сорбента

$$k_j^{\text{кор}} = \frac{k_j / \rho_j}{\sum_j k_j / \rho_j}, \quad \sum_j k_j^{\text{кор}} = 1 \quad (4)$$

Величины $k_j^{\text{кор}}$ полностью определяют искомую композицию.

Экспериментальная калибровочная зависимость, связывающая t и $\lg M$, полученная на фторопластовой колонке с внутренним диаметром 0,6 мм, длиной 330 мм и эффективностью 9500 теор. тарелок, как и ожидалось,



оказалась линейной в диапазоне $3 \cdot 10^3 \leq M \leq 10^6$ и в пределах погрешности эксперимента ($\Delta t/t = 0,5\%$) совпала с рассчитанной из условия минимума функции $\varepsilon(C_1, C_2, k_j)$ (рис. 2).

Для получения из хроматограмм молекулярно-массовых характеристик полимерных образцов использовался четвертый уровень интерпретации хроматографических данных [4], на котором коррекция приборного уширения проводится с использованием распределений семейства Пирсона [5]. Выбор именно этого уровня интерпретации был вызван существенной асимметрией получаемых хроматографических пиков (рис. 3), что, по-видимому, связано с асимметричным размыванием хроматографической зоны в кювете детектора (о чем свидетельствовали результаты проведенных нами специальных исследований).

В соответствии с выбранным уровнем интерпретации экспериментальных данных помимо калибровки, показанной на рис. 2, использовали калибровки по высшим статистическим моментам хроматографических пиков (второму, третьему и четвертому), представленные на рис. 4. Линейность зависимости $\lg M$ от t обусловила экстремальный вид этих калибровок, характеризующийся одним максимумом, приходящимся на время удерживания компонента с $M_w = 2 \cdot 10^5$. Такой вид калибровочных кривых по высшим моментам предсказывался ранее в работе [4], но впервые был получен экспериментально именно в данной работе.

В качестве эталонного образца для апробирования метода МЭХ использовали широкий ПС-стандарт PS-706 (US National Bureau Standards) [6]. ММР этого образца, рассчитанное из хроматограммы с коррекцией на приборное уширение, а также найденные из него значения M_w и M_n хорошо согласуются с литературными данными. При этом воспроизводимость определения составляла $\sim 5\%$. Характеристики образца PS-706 приведены ниже.

ММ МЭХ	M_n	M_w
Данные работы [4]	$148 \cdot 10^3$ $136,5 \cdot 10^3$	$273 \cdot 10^3$ $(278 \pm 5) \cdot 10^3$

Таким образом, показана возможность применения МЭХ для анализа ММР полимеров с точностью, не уступающей традиционным вариантам эксклюзационной хроматографии, но при этом МЭХ позволяет уменьшить расход сорбента и элюента в ~ 100 раз и во столько же раз повысить чувствительность анализа.

Авторы благодарны М. Б. Ганицкому за помощь в создании усовершенствованного шприцевого насоса для МЭХ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кевер Е. Е., Ганкина Э. С., Беленъкий Б. Г. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 234.
2. Ishii D., Asai K., Hibi K., Jonokuchi T., Nagaya M. J. Chromatogr., 1977, v. 144, № 2, p. 157.
3. Виленчик Л. З., Куренбин О. И., Жмакина Т. П., Беленъкий Б. Г. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2801.
4. Беленъкий Б. Г., Виленчик Л. З. В кн.: Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978, с. 223.
5. Виленчик Л. З., Куренбин О. И., Чубарова Е. В., Жмакина Т. П., Нестеров В. В., Беленъкий Б. Г. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2804.
6. Osterhoudt H. W., Williams J. W. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 3, p. 1050.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13.X.1980

УДК 541.64:537.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСТРУКТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ, ПРОИСХОДЯЩИХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Рагимов Я. Г., Абасов С. А., Алигулиев Р. М.,
Хитеева Д. М., Эльмира Джалаал кызы

В работах [1, 2] сделан вывод о том, что процесс электрического разрушения полимеров происходит по химическим связям. Для подтверждения этого вывода необходимы прямые методы, дающие сведения о разрыве химических связей. Исходя из этого, в данной работе структурные изменения в ПЭ, происходящие при воздействии электрического поля, изучены методами ИК-спектроскопии, вискозиметрии и ДТА.

Пленку ПЭ толщиной $6 \cdot 10^{-5}$ м предварительно подвергали действию электрического поля напряженностью $2 \cdot 10^7$ В/м в течение 5, 10, 20, 35 и 60 ч в испытательной ячейке из цилиндрических металлических электродов диаметром 0,05 м, между которыми находилась испытуемая пленка. Чтобы по возможности исключить возникновение частичных разрядов между пленкой ПЭ и электродами, особенно в центральной части, обеспечивался максимально плотный контакт.