

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:543.544

УЧЕТ ПРИБОРНОГО УШИРЕНИЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПРОТОЧНЫХ АБСОЛЮТНЫХ ДЕТЕКТОРОВ В ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Таганов Н. Г.

Теоретически исследованы вопросы интерпретации данных гель-проникающей хроматографии с использованием проточного лазерного нефелометра или вискозиметра непрерывного действия, принцип работы которого основан на регистрации перепада давления на калиброванном капилляре, в качестве дополнительного детектора элюата. Разработаны корректирующие градуировочные процедуры, определяющие зависимость ММ полимера от элюентного объема с учетом влияния размытия фронта элюируемого вещества на показания этих детекторов. Проведен модельный анализ погрешностей в определении функции ММР и средних ММ полимеров, связанных с неучетом приборного уширения. Исследованы возможности применения проточных абсолютных детекторов для определения ММР разветвленных полимеров из данных гель-проникающей хроматографии.

Гель-проникающая хроматография нашла в последние полтора десятилетия широкое применение для исследования ММР полимеров. Это связано с относительной простотой метода, хорошей воспроизводимостью результатов, широким диапазоном применимости по ММ исследуемого полимера и главное с тем, что ГПХ наиболее полно (по сравнению с другими методами) отражает ММР полимеров.

Последние успехи в становлении метода ГПХ как прецизионного абсолютного метода определения ММР полимеров связаны с разработкой и применением абсолютных молекулярно-массовых детекторов элюата, таких, как проточный лазерный нефелометр [1, 2] и проточные вискозиметры дискретного [3–6] и непрерывного [7, 8] типов. С помощью первого из них можно получать прямую информацию о ММ «выходящих» из гель-хроматографа фракций полимера. Другие позволяют получать такую же информацию, исходя из сопоставления значений характеристических вязкостей фракций полимера с универсальной градуировочной зависимостью в ГПХ, приведенной в работах [9, 10]. Применение этих детекторов снимает одну из основных проблем интерпретации данных ГПХ в терминах ММР полимеров – проблему молекулярно-массовой калибровки гель-хроматографа.

Однако имеющееся в ГПХ статистическое размытие фронта элюируемого вещества при прохождении через гель-хроматографические колонки (приборное уширение) приводит к тому, что гель-хроматографическая информация о ММР связана с реальной концентрационной гель-хроматограммой посредством интегрального уравнения Фредгольма первого рода [11]

$$F(v) = \int_{-\infty}^{+\infty} w(y) G(v, y) dy, \quad (1)$$

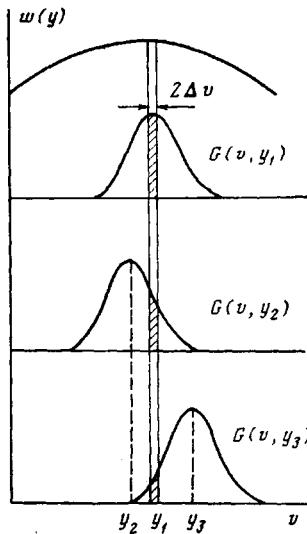
где $F(v)$ – реальная гель-хроматограмма; $G(v, y)$ – функция приборного уширения (концентрационная кривая выхода макромолекул с гидродинамическим объемом, соответствующим элюентному объему y), $w(y)$ – скорректированная на приборное уширение гель-хроматограмма, представляющая собой гель-хроматограмму в случае отсутствия приборного уширения, т. е. при $G(v, y) = \delta(v-y)$ ($\delta(x)$ – дельта-функция Дирака). Статистическое размытие приводит также к тому, что через регистрационную ячейку проточного абсолютного детектора одновременно проходит смесь макромолекул с различными гидродинамическими объемами и регистрируемое значение ММ является средним значением, определяемым ММР этой смеси, т. е. приборное уширение искажает также и получаемую с помощью проточных абсолютных детекторов градуировочную зависимость, и применение ее без соответствующей коррекции может приводить к ошибочным результатам.

Поэтому в общем случае задача определения ММР полимеров из данных ГПХ в сочетании с данными одного из абсолютных детекторов разделяется на три самостоятельных задачи: 1) определение функции приборного уширения; 2) решение интегрального уравнения (1) относительно $w(y)$; 3) коррекция на приборное уширение молекулярно-массовой градуировочной зависимости. Первые две задачи являются традиционными задачами интерпретации данных ГПХ, и в настоящее время имеет-

ся целый ряд методов их решения. Так, функция приборного уширения может быть определена из сопоставления гель-хроматограмм исходного образца полимера и его фракции, полученной при гель-хроматографировании [12] или методом оборачивания потока [13], а скорректированная гель-хроматограмма – одним из численных методов решения уравнения (1) [14–16]. Что же касается третьей задачи (коррекции на приборное уширение градуировочных зависимостей, получаемых из данных абсолютных молекулярно-массовых детекторов ГПХ), то, за исключением случая использования дискретного автоматического вискозиметра [17], она остается нерешенной.

В настоящей работе исследуются вопросы корректного применения данных проточного лазерного нефелометра и вискозиметра непрерывного действия, используемых в качестве дополнительных к дифференциальному рефрактометру детекторов ГПХ для определения молекулярно-массовой градуировки, и оцениваются

Рис. 1. Влияние приборного уширения на состав смеси макромолекул с различными гидродинамическими объемами в регистрационной ячейке детектора. $w(y)$ – скорректированная гель-хроматограмма, $G(v, y_k)$ – концентрационная кривая выхода макромолекул с гидродинамическим объемом, соответствующим элюентному объему y_k . Доля макромолекул, вымываемых с объемом y_k ,вшедшая в ячейку детектора (интервал элюентных объемов $[y_k - \Delta v, y_k + \Delta v]$), пропорциональна произведению $w(y_k)G(y_k, y_k)$ ($k=1, 2, 3$)



погрешности в определении средних молекулярных масс и ММР полимеров, связанные с применением данных этих детекторов без учета приборного уширения. Изучаются также вопросы применения этих детекторов для определения ММР разветвленных полимеров.

Проточный лазерный нефелометр. Молекулярно-массовый анализ полимеров с помощью проточного нефелометра основан на применении техники малоуглового рассеяния света растворами полимеров. Вопросы устройства такого детектора, регистрации сигнала и пересчета первичных данных в соответствующие значения средневесовых ММ смеси макромолекул, находящихся в регистрационной ячейке, изложены в работе [2]. Поэтому здесь мы подробно остановимся только на вопросах использования сведений, получаемых в результате ГПХ-анализа с двумя детекторами (дифференциальным рефрактометром и проточным лазерным нефелометром), для проведения молекулярно-массовой градуировки.

Исходные данные, полученные при ГПХ-анализе, представляют собой концентрационную гель-хроматограмму ($F(v)$) и зависимость средневесовой ММ смеси макромолекул в регистрационной ячейке проточного нефелометра от элюентного объема ($\bar{M}_w(v)$). При этом за счет приборного уширения при $v=y$, (рис. 1) в регистрационную ячейку попадают не только макромолекулы, имеющие гидродинамический объем, соответствующий элюентному объему вымывания y_1 , но также и другие макромолекулы с большими и меньшими гидродинамическими объемами. Связь между скорректированными гель-хроматограммами фракции полимера, находящейся в ячейке в момент времени, соответствующий элюентному объему вымывания v , и всего образца, полученная в работе [12], имеет следующий вид:

$$w(v, y) = w(y)G(v, y), \quad (2)$$

где $w(v, y)$ – скорректированная на приборное уширение гель-хроматограмма фракции, вымываемой с объемом v . $G(v, y)$ – нормированная функция

$$\int_{-\infty}^{+\infty} G(v, y) dv = 1 \quad (3)$$

Регистрируемое в этот момент значение $\bar{M}_w(v)$ может быть выражено посредством соотношения, определяющего средневесовую ММ соответствующей фракции поли-

$$\bar{M}_w(v) = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} w(v, y) M(y) dy}{\int_{-\infty}^{+\infty} w(v, y) dy}, \quad (4)$$

где $M(y)$ – скорректированная на приборное уширение молекулярно-массовая градуировка. Подставляя $w(v, y)$ из уравнения (2) в соотношение (4) и используя формулу (1), получим уравнение

$$F(v) \bar{M}_w(v) = \int_{-\infty}^{+\infty} w(y) M(y) G(v, y) dy, \quad (5)$$

в которое входят только характеристики всего полимерного образца.

Уравнение (5) можно использовать для определения искомой скорректированной молекулярно-массовой градуировки $M(v)$. Действительно, решая с помощью соответствующих численных методов [14–16] уравнение (5) относительно произведения $w(y) M(y)$ и уравнение (1) относительно $w(y)$, а затем деля первое уравнение на второе, мы получим функцию $M(y)$.

Заметим, что из уравнения (5) следует, что средневесовая ММ полимера может быть правильно определена без коррекции на приборное уширение. Проинтегрировав правую и левую части уравнения (5) по v от $-\infty$ до $+\infty$ и учитывая нормированность функции приборного уширения, получим

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(v) \bar{M}_w(v) dv = \int_{-\infty}^{+\infty} w(y) M(y) dy, \quad (6)$$

откуда, поскольку площади под кривыми $F(v)$ и $w(y)$ равны между собой, следует, что значения \bar{M}_w , полученные без коррекции и с корректировкой на приборное уширение, совпадают. Правда, этот результат можно было бы предсказать заранее, так как значения средневесовых ММ и весовых долей фракций полимерного образца однозначно определяют его \bar{M}_w . Что же касается значений других средних молекулярных масс и функции MMP, то они не могут быть правильно определены без соответствующей коррекции.

Для оценки степени искажения MMP и значений средних молекулярных масс, связанных с неучетом приборного уширения, рассмотрим следующий модельный пример. Пусть $F(v)$ и $G(v, y)$ описываются нормированными функциями Гаусса

$$F(v) = \sqrt{A/\pi} \exp \{-A(v-v_0)^2\} \quad (7)$$

$$G(v, y) = \sqrt{h/\pi} \exp \{-h(v-y)^2\}, \quad (8)$$

где h – фактор приборного разрешения в ГПХ [11], $A < h$, а истинная молекулярно-массовая градуировка

$$M(v) = D_1 e^{-D_2 v}, \quad (9)$$

где D_1 и D_2 – постоянные коэффициенты. Тогда из уравнения (1) для функции $w(y)$ получим следующее выражение:

$$w(y) = \sqrt{\frac{Ah}{\pi(h-A)}} \exp \left\{ -\frac{Ah}{h-A}(y-v_0)^2 \right\}, \quad (10)$$

а нескорректированная градуировочная зависимость по уравнению (5) запишется как

$$\bar{M}_w(v) = D_1 \exp \left\{ \frac{h-A}{4h^2} D_2^2 - \frac{A}{h} D_2 v_0 - \frac{h-A}{h} D_2 v \right\}. \quad (11)$$

Выражения для скорректированных (\bar{M}_k) и нескорректированных (\bar{M}_k^*) средних ММ будут иметь следующий вид:

$$\bar{M}_k = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} w(y) M^{k-1}(y) dy}{\int_{-\infty}^{+\infty} w(y) M^{k-2}(y) dy} = D_1 \exp \left\{ (2k-3) \frac{D_2^2(h-A)}{4Ah} - D_2 v_0 \right\} \quad (12)$$

$$\bar{M}_k^* = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} F(v) \bar{M}_w^{k-1}(v) dv}{\int_{-\infty}^{\infty} F(v) \bar{M}_w^{k-2}(v) dv} = D_1 \exp \left\{ \frac{h-A}{4h^2} D_2^2 + (2k-3) \frac{D_2^2(h-A)^2}{4Ah^2} - D_2 v_0 \right\}, \quad (13)$$

где \bar{M}_k и \bar{M}_k^* при $k=1$ соответствуют среднечисленной молекулярной массе, при $k=2$ – средневесовой, при $k=3$ – средней и т. д.

Вычисленные по уравнениям (12) и (13) значения \bar{M}_k и \bar{M}_k^* при коэффициенте полидисперсности полимера, изменяющемся от 1 до 4, представлены в таблице. При вычислениях использовали значения градиуровочных параметров ГПХ, близкие к реальным: $h=0,04 \text{ см}^{-6}$, $D_2=0,1 \text{ см}^{-3}$, $D_1=10^9 \text{ г/моль}$, $v_0=100 \text{ см}^3$. Как видно из таблицы, неучет приборного уширения приводит к завышению значения \bar{M}_n и занижению \bar{M}_z и средних ММ более высоких порядков. Причем относительная ошибка в \bar{M}_n и \bar{M}_z растет с увеличением полидисперсности образца.

В рассматриваемом здесь случае наряду со значениями средних молекулярных масс можно в явном виде получить и выражения для функций ММР с учетом приборного уширения и без него. Соответствующие выражения будут иметь следующий вид:

$$W(M) = w(v(M)) \left(\frac{dM(v)}{dv} \right)^{-1} = \frac{1}{D_2 M} \sqrt{\frac{Ah}{\pi(h-A)}} \exp \left\{ - \frac{Ah}{(h-A)D_2^2} \ln^2 \frac{M}{M_0} \right\}, \quad (14)$$

$$W^*(M) = F(v^*(M)) \left(\frac{d\bar{M}_w(v)}{dv} \right)^{-1} = \frac{h\sqrt{A/\pi}}{D_2 M (h-A)} \times \\ \times \exp \left\{ - \frac{Ah^2}{(h-A)^2 D_2^2} \left(\ln \frac{M}{M_0} - \frac{h-A}{4h^2} D_2^2 \right)^2 \right\}, \quad (15)$$

где $W(M)$ и $W^*(M)$ – массовые функции ММР, полученные соответственно с учетом и без учета приборного уширения; $v(M)$ и $v^*(M)$ – соответственно обратные функции

Сравнение значений средних ММ и полидисперсности полимера, получаемых из данных проточного лазерного нефелометра и проточного вискозиметра (при $\alpha=1$ и $\alpha=0,5$), без коррекции на приборное уширение со скорректированными

Способ определения	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	\bar{M}_{z+1}	\bar{M}_w / \bar{M}_n	$\Delta(\bar{M}_w / \bar{M}_n), \%$
Скорректировано на приборное уширение	45400	45400	45400	45400	1,0	–
Проточный лазерный нефелометр	45400	45400	45400	45400	1,0	0
Проточный вискозиметр, $\alpha=1$	35358	59295	96112	158462	1,65	65
Проточный вискозиметр, $\alpha=0,5$	39444	52255	69227	91711	1,33	33
Скорректировано на приборное уширение	43287	47616	52377	57615	1,1	–
Проточный лазерный нефелометр	45693	47616	49620	51709	1,04	6
Проточный вискозиметр, $\alpha=1$	33712	57922	99517	170982	1,72	56
Проточный вискозиметр, $\alpha=0,5$	37608	54069	77735	111760	1,44	31
Скорректировано на приборное уширение	39818	51764	67293	87481	1,3	–
Проточный лазерный нефелометр	43336	51764	61830	73854	1,19	9
Проточный вискозиметр, $\alpha=1$	31011	61071	120269	236851	1,97	52
Проточный вискозиметр, $\alpha=0,5$	34595	58332	98357	165844	1,69	30
Скорректировано на приборное уширение	32103	64205	128411	256821	2,0	–
Проточный лазерный нефелометр	35689	64205	115507	207800	1,80	11
Проточный вискозиметр, $\alpha=1$	25002	74157	219956	652411	2,97	48
Проточный вискозиметр, $\alpha=0,5$	27891	71969	185705	479181	2,58	29
Скорректировано на приборное уширение	22700	90800	363200	1452800	4,0	–
Проточный лазерный нефелометр	25458	90800	323854	1155079	3,57	12
Проточный вискозиметр, $\alpha=1$	17679	103959	611327	3594875	5,83	47
Проточный вискозиметр, $\alpha=0,5$	19722	101557	522956	2692909	5,15	29

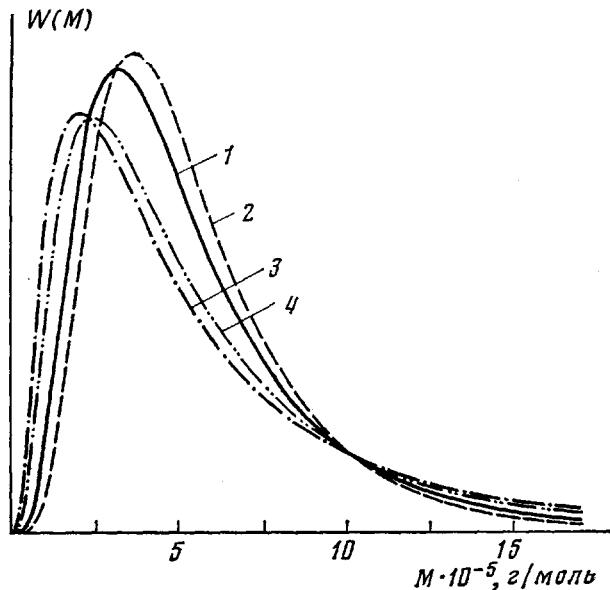


Рис. 2. Массовые функции ММР модельного образца полимера с $M_w/M_n=1.5$: 1 – с коррекцией на приборное уширение, 2 – без коррекции, в случае градуировки по данным проточного лазерного нефелометра, 3, 4 – без коррекции, в случае градуировки по данным проточного вискозиметра, для жесткоцепного ($\alpha=1$) и гибкоцепного ($\alpha=0.5$) полимеров соответственно

от $M(v)$ и $\bar{M}_w(v)$, $M_0=D_1 e^{-D_2 v_0}$. Рассчитанные по уравнениям (14) и (15) функции ММР представлены на рис. 2 (кривые 1 и 2). Как видно из рисунка, неучет приборного уширения приводит к заужению ММР и к сдвигу его в сторону больших значений ММ.

Вискозиметр непрерывного действия. Общие принципы действия вискозиметрического детектора, основанного на измерении перепада давления на калиброванном капилляре, изложены в работах [7, 8]. В этом разделе статьи, как и в предыдущем ее разделе, остановимся только на проблеме коррекции получаемых вискозиметрических данных на приборное уширение с целью построения молекулярно-массовой градуировки.

В отличие от случая проточного нефелометра, применение вискозиметрического детектора основано на эмпирической универсальной калибровочной зависимости

$$[\eta](v) M(v) = g(v) \quad (16)$$

и требует предварительной градуировки прибора. Такая калибровка может быть проведена, например, с помощью полистирольных градуировочных стандартов фирмы «Waters», имеющих узкое ММР [19]. Остальные исходные данные для построения корректной молекулярно-массовой градуировки при использовании проточного вискозиметрического детектора представляют собой концентрационную гель-хроматограмму ($F(v)$) и зависимость характеристической вязкости смеси макромолекул, вымываемых с элюентным объемом v , от этого объема.

Скорректированная на приборное уширение гель-хроматограмма смеси макромолекул, вымываемых с элюентным объемом v , характеризующая ММР этой смеси, будет связана со скорректированной гель-хроматограммой всего полимерного образца уравнением (2). Поэтому регистрируемое значение характеристической вязкости ($[\tilde{\eta}](v)$) может быть выражено через исконную скорректированную зависимость характеристической вязкости от элюентного объема посредством следующего соотношения:

$$[\tilde{\eta}](v) = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} w(v, y) [\eta](y) dy}{\int_{-\infty}^{+\infty} w(v, y) dy}, \quad (17)$$

где $[\eta](y)$ – скорректированная на приборное уширение зависимость характеристической вязкости от элюентного объема. Уравнение (17) является следствием аддитивности вязкости разбавленных растворов полимеров.

Из уравнения (17) можно получить аналогичное уравнению (5) соотношение

$$F(v)[\tilde{\eta}](v) = \int_{-\infty}^{+\infty} w(y)[\eta](y)G(v,y)dy, \quad (18)$$

которое совместно с уравнениями (1) и (16) можно использовать для определения скорректированной молекулярно-массовой градуировки. Для этого надо численно решить уравнение (18) относительно произведения $w(y)[\eta](y)$ и уравнение (1) относительно $w(y)$. Разделив первое решение на второе, мы получим скорректированную на приборное уширение зависимость $[\eta](v)$. Далее, разделив на $[\eta](v)$ универсальную градуировочную зависимость (16), определим искомую молекулярно-массовую градуировку.

Для оценки погрешностей в определении ММР и средних молекулярных масс, связанных с применением данных проточного вискозиметра без соответствующей коррекции на приборное уширение, обратимся к рассмотренному выше модельному примеру. Пусть K и α будут коэффициенты уравнения Марка – Куна – Хаувинка ($[\eta](v)=KM^\alpha(v)$) для исследуемого полимера, тогда для универсальной калибровки

$$g(v)=KD_1^{\alpha+1}\exp\{-(\alpha+1)D_2v\}, \quad (19)$$

а для $[\tilde{\eta}](v)$ из уравнения (18)

$$[\tilde{\eta}](v)=KD_1^\alpha\exp\left\{\frac{h-A}{4h^2}\alpha^2D_2^2-\frac{A}{h}\alpha D_2v_0-\frac{h-A}{h}\alpha D_2v\right\} \quad (20)$$

Далее, полагая $[\tilde{\eta}](v)\bar{M}(v)=g(v)$ ($\bar{M}(v)$ – молекулярно-массовая градуировка без коррекции на приборное уширение), из уравнений (19) и (20) получим следующее выражение для $\bar{M}(v)$:

$$\bar{M}(v)=D_1\exp\left\{-\frac{h-A}{4h^2}\alpha^2D_2^2+\frac{A}{h}\alpha D_2v_0-\frac{h+\alpha A}{h}D_2v\right\} \quad (21)$$

Выражения для средних ММ и функции ММР, определяемые непосредственно из данных ГПХ без коррекции, будут иметь вид

$$\bar{M}_k=D_1\exp\left\{-\frac{h-A}{4h^2}\alpha^2D_2^2+(2k-3)\frac{h-A}{4h^2}\alpha^2D_2^2-D_2v_0\right\} \quad (22)$$

$$W(M)=\frac{h\sqrt{A/\pi}}{(h+\alpha A)D_2M}\exp\left\{-\frac{Ah^2}{(h+\alpha A)^2D_2^2}\left(\ln\frac{M}{M_0}+\frac{h-A}{4h^2}\alpha^2D_2^2\right)^2\right\} \quad (23)$$

Рассчитанные по уравнению (22) значения средних ММ для гибкоцепных ($\alpha=1/2$) и жесткоцепных ($\alpha=1$) полимеров представлены в таблице. Как видно из таблицы, неучет приборного уширения приводит к занижению значений \bar{M}_n и завышению \bar{M}_w и средних ММ более высоких порядков. При этом относительная ошибка в определении средних молекулярных масс значительно выше, чем в случае использования проточного нефелометра. Кроме того, максимальное отклонение наблюдается при значениях полидисперсности, близких к единице. Степень отклонения нескорректированных значений средних ММ от истинных тем выше, чем большее значение экспоненты в уравнении Марка – Куна – Хаувинка.

Рассчитанные по уравнению (23) функции ММР полимеров для двух значений параметра α представлены на рис. 2 (кривые 3, 4). Как видно из рисунка, неучет приборного уширения в случае использования проточного вискозиметра приводит к уширению ММР и к сдвигу его в сторону меньших значений ММ. Более высокие значения параметра α приводят к увеличению эффекта.

Применение универсальных детекторов для определения ММР разветвленных полимеров из данных ГПХ. Анализ ММР разветвленных полимеров методом ГПХ усложняется наряду с общими трудностями интерпретации данных ГПХ еще двумя обстоятельствами. Во-первых, это – необходимость построения индивидуальной молекулярно-массовой градуировки для каждого отдельного образца разветвленного полимера, так как различные образцы могут иметь разные степени разветвленности и распределения узлов ветвления по макромолекулам, что может привести к различию в соотношениях между ММ и гидродинамическим объемом макромолекул. Поэтому необходимо применение универсальных молекулярно-массовых детекторов. Во-вторых, поскольку разветвленные полимеры представляют собой смесь линейных и разветвленных макромолекул, один и тот же гидродинамический объем, а следовательно, и элюентный объем вымывания, будут иметь макромолекулы с различной ММ. Это приводит к тому, что получаемые из скорректированной молекулярно-массовой градуировки значения ММ являются ее средними значениями. В зависимости от того, каков характер этого усреднения, рассчитанные из данных

ГПХ значения средних ММ и функции ММР разветвленных полимеров будут иметь различную степень достоверности.

При использовании проточного нефелометра в качестве дополнительного детектора элюата в ГПХ скорректированное значение ММ по характеру усреднения совпадает со средневесовой ММ. Поэтому определяемое ММР разветвленных полимеров даже при корректном учете всех явлений, связанных с приборным уширением, является лишь приближением к истинному ММР. Значения \bar{M}_n будут завышены, а значения \bar{M}_z и средних ММ более высоких порядков – заниженными. Что же касается значения \bar{M}_w , то оно должно совпадать с истинным и, более того, его можно определять без какой-либо коррекции на приборное уширение.

При использовании проточного вискозиметра в сочетании с универсальной калибровкой для определения молекулярно-массовой градуировки разветвленных полимеров, как было показано ранее [17, 20], значение скорректированной ММ, соответствующей элюентному объему v , является среднечисловой ММ смеси разветвленных макромолекул, имеющих гидродинамический объем, соответствующий этому значению v . Поэтому применение вискозиметрического детектора позволяет правильно определять только \bar{M}_n разветвленных полимеров. Значения средних ММ более высоких порядков будут занижены.

Все сказанное выше относится к ГПХ нерегулярных сополимеров. При этом задача определения их ММР усложняется еще и необходимостью детектирования неоднородности состава сополимера во фракциях с различной ММ.

Таким образом, применение абсолютных детекторов в ГПХ, хотя и расширяет возможности метода, не позволяет избежать сложностей в интерпретации данных, связанных с наличием приборного уширения. Неучет приборного уширения может привести к очень значительному искажению результатов, особенно в случае вискозиметрического детектора.

Что же касается ГПХ разветвленных полимеров, то применение проточного нефелометра и вискозиметра позволяет корректно определять соответственно их средневесовую и среднечисловую ММ, в то время как совместное применение этих детекторов делает возможной оценку средних ММ более высоких порядков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cantow H.-J., Siefert E., Kuhn R. Chem. Engng Technol., 1966, v. 38, № 10, p. 1032.
2. Quano A. C., Kaye W. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1974, v. 12, № 6, p. 1151.
3. Goedhart D., Opschoor A. J. Polymer Sci. A-2, 1972, v. 8, № 7, p. 1227.
4. Grubisic-Gallot Z., Picot M., Gramain Ph., Benoit H. J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, № 11, p. 2931.
5. Servotte A., DeBruille R. Makromolek. Chem., 1975, v. 176, № 1, p. 203.
6. Park W. S., Graessley W. W. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1977, v. 15, № 1, p. 71.
7. Quano A. C. J. Polymer Sci. A-1, 1972, v. 10, № 7, p. 2169.
8. Quano A. C., Horne D. L., Gregges A. R. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1974, v. 12, № 2, p. 307.
9. Grubisic Z., Rempp P., Benoit H. J. Polymer Sci. B, 1967, v. 5, № 9, p. 753.
10. Cantow M. J., Porter R., Johnson J. F. J. Polymer Sci. A-1, 1967, v. 5, № 5, p. 987.
11. Tung L. H. J. Appl. Polymer Sci., 1966, v. 10, № 3, p. 375.
12. Taganov N. G., Novikov D. D., Korovina G. V., Entelis S. G. J. Chromatogr., 1972, v. 72, p. 1.
13. Tung L. H., Moore J. C., Knight G. W. J. Appl. Polymer Sci., 1966, v. 10, № 9, p. 1261.
14. Chang K. S., Huang R. Y. M. J. Appl. Polymer Sci., 1969, v. 13, № 7, p. 1459.
15. Ishige T., Lee S.-I., Hamielec A. E. J. Appl. Polymer Sci., 1971, v. 15, № 7, p. 1607.
16. Pierce P. E., Armonas J. E. J. Polymer Sci. C, 1968, v. 21, № 1, p. 23.
17. Таганов Н. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 2005.
18. Hamielec A. E., Ray W. H. J. Appl. Polymer Sci., 1969, v. 13, № 6, p. 1319.
19. Таганов Н. Г., Коровина Г. В., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2385.
20. Hamielec A. E., Quano A. C. J. Liq. Chromatogr., 1978, v. 1, № 1, p. 111.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
27.XI.1981

ACCOUNT OF INSTRUMENTAL BROADENING AT THE USE OF CONTINUOUS ABSOLUTE DETECTORS IN GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY

Taganov N. G.

Summary

The problems of the interpretation of data of GPC with the use of continuous laser-nephelometer or viscosimeter of continuous action registering the pressure difference in the calibrated capillary as an additive eluate detector have been theoretically studied.

The fine graduation procedures were worked out for the determination of the dependence of MM of a polymer on the elution volume taking into account the effect of broadening of the front of eluate on indications of these detectors. The model analysis of errors in the determination of MMD functions and MM of polymers related with the negligration of instrumental broadening was accomplished. The possibilities to apply the continuous absolute detectors to the determination of MMD of branched polymers from the GPC data were studied.

УДК 541.64:536.7

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОГО МИКРОМЕТОДА ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ ПОЛИМЕР – КРИСТАЛЛИЗУЮЩИЙСЯ ПЛАСТИФИКАТОР

Головин В. А., Лотменцев Ю. М., Ершов С. М., Демченко М. Д.

Описана методика и приведены результаты, подтверждающие возможность использования интерференционного микрометода для определения растворимости в полимерах кристаллизующихся пластификаторов при температурах ниже температуры плавления пластификатора.

В последнее время интерференционный микрометод получил широкое распространение для исследования аморфного расслоения в системах полимер – пластификатор [1]. В то же время этот метод может быть использован для исследования фазовых равновесий кристаллического типа.

В литературе описаны попытки использования интерференционного микрометода для исследования фазовых равновесий при кристаллизации солей из водных растворов [2], для чего в измерительную ячейку помещали монокристалл исследуемого вещества, где он вступал в контакт с растворами различной концентрации. Существенным ограничением данной методики является то, что для предотвращения объемной кристаллизации в растворе исследования необходимо проводить при сравнительно небольших степенях переохлаждения. Кроме того, определенную трудность представляет обеспечение контакта между гранями монокристалла и поверхностью полупрозрачных стекол.

В связи с тем, что в присутствии кристалла в гомогенных переохлажденных полимерных растворах, как правило, наблюдается быстрое распространение фронта кристаллизации в объеме, ограничивающее возможность исследования кинетики процесса установления граничной концентрации, исследования целесообразно проводить, используя непрерывную область растворов переменного состава. В этом случае кристаллизация пластификатора возможна и будет наблюдаться только в области растворов, пересыщенных при данной температуре, а концентрация на границе раздела между областью растворов пластификатора в полимере и двухфазной областью, содержащей кристаллы пластификатора, должна соответствовать равновесной растворимости кристаллического пластификатора в полимере при данной температуре.

В этой связи цель данной работы – изучение возможности использования интерференционного микрометода для исследования кристаллического расслоения и исследования с его помощью процесса установления граничной концентрации в ходе кристаллизации пластификатора в пластифицированных системах переменного состава.

Исследования проводили на системе 2,4-динитротолуол (ДНТ) – СКН-26-1 (бутадиеннитрильный карбоксилированный каучук с содержанием групп COOH 1%, $\bar{M}_n = 4 \cdot 10^4$). Пластификатор очищали двукратной перекристаллизацией из спирта; его $T_{пл} = 343$ К.

Описание экспериментальной установки и методика обсчета интерферограмм приведены в работе [3].

В соответствии с вышеизложенным предварительно проводили совмещение компонентов в интерференционной ячейке при $T > T_{пл}$ индивидуального ДНТ, что позволяло получить непрерывную область растворов переменного состава с концентрацией от чистого ДНТ до чистого полимера. Полученный образец охлаждали до выбранной температуры исследования ($T < T_{пл}$), после чего введением затравки в зону переохлажденного пластификатора инициировали процесс кристаллизации. При этом происходила кристаллизация пластификатора, находящегося как вне, так и внутри области растворов переменного состава.

$T_{пл}$ пластификатора в системах СКН-26-1 – ДНТ определяли с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии [4] при скоростях нагревания 1,5 град/мин.

Полученные по описанной методике кривые распределения концентрации пластификатора в зоне контакта пластифицированного полимера с двухфазной областью, содержащей кристаллы пластификатора, приведены на рис. 1.