

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979, с. 288.
2. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1964, с. 186.
3. Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1974, с. 245.
4. Калиткин Н. Н. Численные методы. М.: Наука, 1978, с. 512.
5. Крылов В. И., Бобков В. М., Монастырский П. И. Вычислительные методы. М.: Наука, 1976, т. 1, с. 303.
6. Валишин А. А., Панчук И. И., Бартенев Г. М. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 187.

Ленинградский филиал
Научно-исследовательского института
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
7.V.1983

METHOD OF CALCULATION OF PARAMETERS OF DISCRETE SPECTRA OF RELAXATIONAL PROCESSES IN POLYMER MATERIALS

Novikov I. A., Chizhik A. I., Shabes S. V., Tarasov A. A.

Summary

A method of calculation of parameters of discrete spectra of relaxation times based on the principle of regularization is proposed. The method permits to calculate the exact amount of relaxational processes and decreases the error of determination of parameters of spectra. Two variants of the method are worked out: with smoothing of input data and without smoothing. The advantages of proposed method are confirmed on mathematical models and by treatment of experimental data.

УДК 541.64:543(544+51)

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ОЛИГОМЕРОВ ПОЛИАЛКИЛЕНТЕРЕФТАЛАТОВ МЕТОДАМИ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И МАСС-СПЕКТРОСКОПИИ

*Прудскова Т. Н., Гурьянова В. В., Плешкова А. П.,
Павлов А. В., Адорова И. В., Файдель Г. И.*

Методами адсорбционной хроматографии и ГПХ в изократическом и градиентном режимах исследованы ММР и распределение по типам функциональности олигомеров полибутилентерефталата – продуктов переэтерификации диметилтерефталата 1,4-бутандиолом. Показано, что в смеси существует ряд соединений, в том числе диметилтерефталат, моно- и дигидроксибутилтерефталаты и олигобутилентерефталаты. Результаты хроматографического анализа подтверждены прямой идентификацией компонентов анализируемой смеси методом масс-спектрометрии полевой десорбции.

При проведении двустадийных процессов получения полиалкилентерефталатов кинетика второй стадии процесса – поликонденсации, а также молекулярно-массовые характеристики и свойства конечного полимера в существенной мере определяются составом олигомерных продуктов первой стадии процесса и их распределением по типам функциональности [1].

В настоящее время для анализа состава олигомерных продуктов широко используют метод жидкостной хроматографии [2–5]. При этом в ряде случаев возникают серьезные трудности, связанные с идентификацией исследуемых соединений. Эффективный метод идентификации нелетучих, термолабильных олигомерных соединений – масс-спектрометрия полевой десорбции (МСПД) [6]. Однако эффективность МСПД для прямого анализа олигомерных смесей показана на ограниченном круге веществ (например, ПС [7], полипропиленгликоле [8]).

Литературные данные по исследованию олигомеров полибутилентерефталата (ПБТ) крайне немногочисленны [9, 10].

В настоящей работе проведено изучение молекулярно-массовых характеристик олигобутилентерефталатов и природы их концевых функциональных групп с применением методов жидкостной хроматографии и МСПД.

В работе исследовали образцы олигобутилентерефталатов, синтезированных пе-реэтерификацией диметилтерефталата (ДМТ) 1,4-бутандиолом (БД) при 180° в

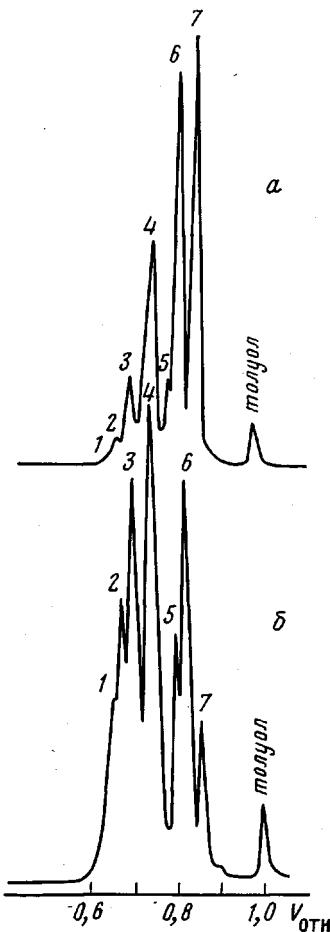


Рис. 1

Рис. 1. Хроматограммы продуктов взаимодействия ДМТ с БД при исходном мольном соотношении мономеров 1:1 через 10 (а) и 50 (б) мин после начала синтеза. Пики соответствуют олигомерам с $n=4$ (1), 3 (2), 2 (3), 1 (4) и структурам (II)-0 (5), (I)-0 (6) и ДМТ (7). Сорбент – микрогель с размером пор 50, 100, 500 Å, элюент – хлороформ, УФ-детектор с $\lambda=254$ нм

Рис. 2. Зависимости $\lg M$ олигостиролов (I) и олигобутилентерефталатов (II) от относительного удерживаемого объема $V_{\text{отн}}$: точки соответствуют экспериментально определенным значениям $V_{\text{отн}}$ для ДМТ (I) и структур (I)-0 (2), (II)-0 (3) и (II)-2 (4). А – экспериментальные пики, Б – предполагаемые структуры с $n=1-4$. Условия хроматографирования, как на рис. 1

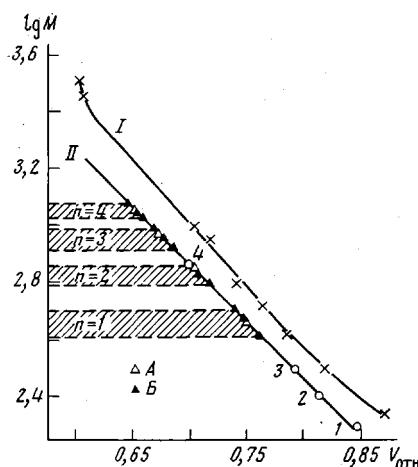


Рис. 2

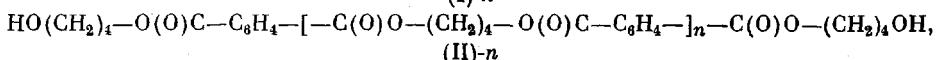
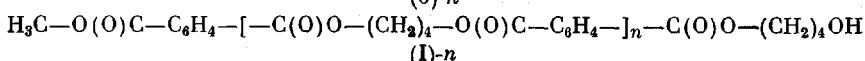
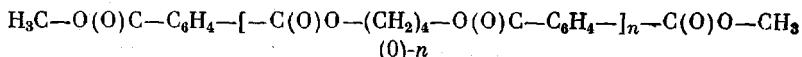
расплаве. Для оценки молекулярно-массовых характеристик продуктов реакции и изучения их распределения по типам функциональности использовали высокоеффективную жидкостную хроматографию в эксклюзионном и адсорбционном режимах. Исследования проводили на жидкостном хроматографе высокого давления фирмы «Спектра-Физикс» модель СП-8700 со спектрофотометрическим детектором с длиной волны 254 нм.

Для анализа молекулярно-массовых характеристик использовали три стирагелевые колонки ($0,46 \times 25$ см) с размером пор 50, 100 и 500 Å. Растворителем служил пегранийный хлороформ. Коррекцию значений удерживаемых объемов V проводили с использованием внутреннего стандарта – толуола. Для определения распределения по типам функциональности использовали колонку ($0,46 \times 25$ см), наполненную силикагелем «Лихросорб Si-60». Анализ проводили в градиентном режиме с применением смеси растворителей ТГФ + гептан. Объем вводимой пробы в обоих случаях составлял 10 мкл, концентрация пробы 0,1 г/дл, 20°. Для идентификации пиков на хроматограммах использовали индивидуальные вещества – ДМТ, ди-(β -гидроксибутил)терефталат и тример с гидроксибутиловыми концевыми группами, синтезированный по методике работы [11].

Как известно, в большинстве случаев в ГПХ наблюдается линейная зависимость между удерживаемыми объемами растворителя и логарифмом ММ. Проверку линейности калибровочной зависимости для данной хроматографической системы проводили с помощью стандартных образцов ПС с $M_w/M_n \leq 1,1$ (фирмы «Waters») и ММ в интервале значений 600–3000.

Масс-спектры полевой десорбции получены на масс-спектрометре с двойной фокусировкой M80A («Хитачи», Япония) с комбинированным источником ионов (полевая десорбция – полевая ионизация – электронный удар) и с системой обработки данных. Использовали вольфрамовый эмиттер диаметром 10 мм, активированный бензонитрилом. На эмиттер наносили микрошлипцием 1 мкг образца, растворенного в хлороформе. Масс-спектры получали при потенциале на эмиттере 62 кВ, ускоряющем напряжении 3 кВ, при разрешении $M/\Delta M \sim 2000$ (10% перекрывание) и при температуре источника ионов 30°. Ток эмиттера изменялся от 0 до 50 мА со скоростью 5 мА/мин.

Следует предположить, что при взаимодействии ДМТ с БД образуются следующие соединения – олигомеры:



где n – число повторяющихся звеньев.

Условно олигомеры будем обозначать двумя цифрами: первая, в скобках, соответствует определенному типу концевых групп (0), (I) и (II), вторая обозначает число звеньев n .

На рис. 1 представлены гель-хроматограммы продуктов реакции переэтерификации ДМТ бутандиолом при исходном мольном соотношении мономеров 1:1. По оси x абсцисс указаны относительные удерживаемые объемы $V_{\text{отн}}$, по оси y ординат – интенсивность сигнала УФ-детектора, пропорциональная концентрации вещества в смеси. Полученные данные указывают на наличие в анализируемой смеси низкомолекулярных и олигомерных продуктов. Пики 5–7 были идентифицированы по индивидуальным веществам соответственно как соединение (II)-0, (I)-0 и ДМТ. Удерживаемый объем, соответствующий пику 3, совпадает с удерживаемым объемом для олигомера (II)-2.

Для определения ММ олигомерных соединений необходимо установить калибровочную зависимость между удерживаемыми объемами и значениями ММ олигомеров. Зависимость $\lg M=f(V)$ для олигомерных ПС с $M=600$ –3000 имеет линейный характер (рис. 2, кривая I). Очевидно, что линейность калибровочной зависимости должна соблюдаться в этой области ММ для данной хроматографической системы и для других олигомеров.

По данным ГПХ-анализа индивидуальных соединений (ДМТ, (I)-0, (II)-0 и (II)-2), установлены калибровочную зависимость для олигокапилентерефталатов, имеющую вид $\lg M=A+BV_{\text{отн}}=5,65-3,92V_{\text{отн}}$ (рис. 2, кривая II).

Полученная градиуровочная зависимость позволила идентифицировать экспериментально наблюдаемые хроматографические пики при $V_{\text{отн}}=0,750$, 0,705 и 0,675. Очевидно, что пик 4 соответствует смеси олигомеров (0)-1, (I)-1, (II)-1, пик 3 – (0)-2, (I)-2, (II)-2, пик 2 – (0)-3, (I)-3, (II)-3, пик 1 – (0)-4, (I)-4, (II)-4.

Так как метод ГПХ позволяет оценить лишь средние ММ разделяемых веществ, для дальнейшей идентификации функциональности олигомерных гомологов использовали адсорбционную жидкостную хроматографию.

Для подбора оптимальных условий разделения олигомеров по функциональности было исследовано их элюционное поведение в зависимости от энергии адсорбционного взаимодействия элюента и олигомеров с силикагелем. Использовали следующие смеси растворителей: хлороформ:этанол=98:2 (об.%) (A) [12]; ТГФ:гептан:уксусная кислота=40:59:1 (Б) [11]; ТГФ:гептан=40:60 (В).

Смесь В применяли в качестве элюента исходя из энергии адсорбционного взаимодействия функциональных групп олигомеров и растворителя с сорбентом с использованием таблиц Снайдера [13].

На рис. 3 представлены хроматограммы анализируемых продуктов реакции переэтерификации ДМТ бутандиолом. Видно, что при использовании смеси А не достигается необходимой эффективности разделения олигомеров типа (0) и (I). Применение элюента Б может вызывать коррозию металлических частей прибора. В случае использования смеси В разделение веществ удовлетворительно, однако велика продолжительность анализа, составляющая ~1 ч. Идентификация продуктов будет описана ниже. Кроме того, недостатками изократического разделения смесью В является неполное разделение хроматографических зон, регистрируемых в начале хроматограммы, низкая чувствительность обнаружения и размывание последних пиков. Это связано с различной адсорбционной активностью исследуемых компонентов. С целью устранения указанных недостатков использовали градиентное элюирование с применением бинарного элюента типа В.

Была изучена эффективность разделения продуктов переэтерификации от скорости изменения состава подвижной фазы, т. е. изменение состава подвижной фазы в зависимости от времени разделения (рис. 4).

При сравнении полученных результатов можно сделать вывод о том, что при скорости подъема градиента 4 об.% ТГФ/мин (рис. 4, а) разрешается лишь средняя часть хроматограммы, олигомеры (0)-го типа выходят с фронтом растворителя, а бифункциональные олигомеры не разделяются. Уменьшение скорости подъема градиента до 1,5 об.% ТГФ/мин, улучшает разрешение пиков. Оптимальной является скорость подъема градиента 1 об.% ТГФ/мин, при этом состав элюента меняется от 40 до 60 об.% ТГФ, при изменении скорости подачи элюента от 1 до 1,5 мл/мин, начиная с 14 мин.

Использование градиентного элюирования смесью В по сравнению с изократическим позволило вдвое сократить время анализа, устранил затягивание зон, обеспечить хорошую чувствительность обнаружения последних пиков.

Идентификация веществ с помощью индивидуальных соединений показала, что пики 1, 7, 13, 15 соответствуют ДМТ (II)-0, (I)-0 и олигомеру (II)-2. Идентификацию

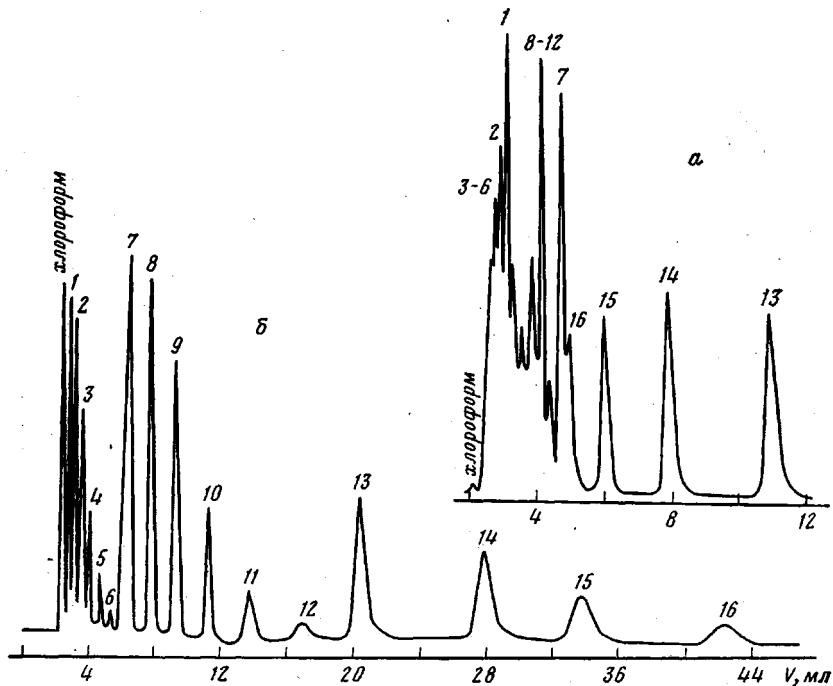


Рис. 3. Разделение продуктов взаимодействия ДМТ с БД на силикагелевой колонке Si-60 при использовании в качестве элюента смеси А (а) и В (б). Пики соответствуют n -мерам (0)-0 (1), (0)-1 (2), (0)-2 (3), (0)-3 (4), (0)-4 (5), (0)-5 (6) и олигомерам типа (I) (7-12) и (II) (13-16)

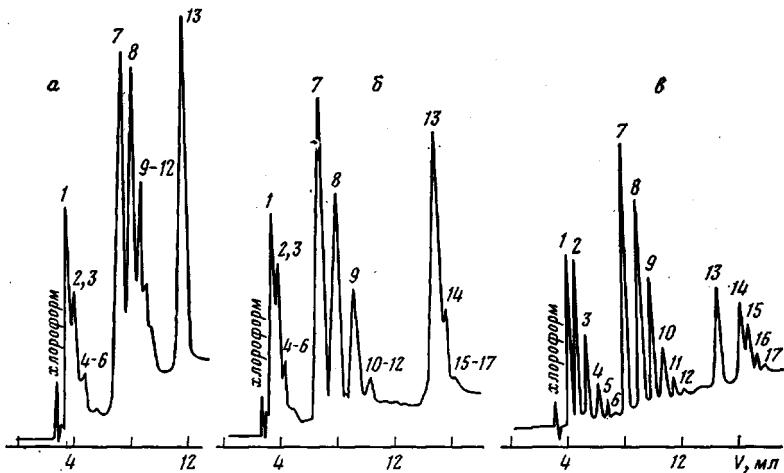


Рис. 4. Хроматограммы продуктов реакции взаимодействия ДМТ с БД при использовании градиентного элюирования смесь В при скорости изменения градиента 4 (а), 1,5 (б) и 1 об. % ТГФ/мин (в). Сорбент – силикагель Si-60. Пояснения в тексте

остальных веществ проводили следующим образом: полагая, что серия пиков 1–6, 7–12, 13–18 относятся соответственно к типам олигомеров (0), (I) и (II), препартивно, используя аналитические колонки, выделяли соединения, соответствующие каждому пику, и снимали их гель-хроматограммы. Значения удерживаемых объемов точно совпадали со значениями $V_{уд}$ для рассчитанных ММ олигомеров определенного типа, а смесь трех олигомеров с различными концевыми группами, препартивно выделенная при адсорбционном анализе, имела значение удерживаемого объема при гель-хроматографическом анализе, совпадающее с экспериментальной гель-хроматограммой исследуемой в работе смеси олигомеров.

Из экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что разделение происходит не только за счет взаимодействия с матрицей сорбента концевых функциональных групп, но и функциональных групп, содержащихся в олигомерной цепи. Это приводит к разделению по ММ в каждой серии олигомеров с различными концевыми функциональными группами.

Таблица 1

Характеристические ионы в масс-спектрах полевой десорбции смеси олигомеров ПБТ

Тип олигомера	<i>n</i>	Брутто-формула	<i>M</i>	(M+H)+	(M+Na)+
				<i>m/z</i>	
(0)	0 (ДМТ)	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194	195	—
	1	C ₂₂ H ₂₂ O ₈	414	415	437
	2	C ₃₄ H ₃₄ O ₁₁	634	635	657
	3	C ₄₆ H ₄₆ O ₁₆	854	855	877
	4	C ₅₈ H ₅₈ O ₂₀	1074	1075	1097
	5	C ₇₀ H ₇₀ O ₂₄	1294	1295	1317
(I)	0	C ₁₃ H ₁₆ O ₅	252	253	—
	1	C ₂₅ H ₂₈ O ₉	472	473	495
	2	C ₃₇ H ₄₀ O ₁₃	692	693	715
	3	C ₄₉ H ₅₂ O ₁₇	912	913	935
	4	C ₆₁ H ₆₄ O ₂₁	1132	1133	—
	5	C ₇₃ H ₇₆ O ₂₅	1352	1353	—
(II)	0	C ₁₆ H ₂₂ O ₆	340	341	—
	1	C ₂₈ H ₃₄ O ₁₀	530	531	553
	2	C ₄₀ H ₄₀ O ₁₄	750	751	773
	3	C ₅₂ H ₅₈ O ₁₈	970	971	993

Таблица 2

Результаты количественного определения состава продуктов реакции ДМТ с бутандиолом

Тип концептивных групп	Состав продуктов (вес.%) при <i>n</i>					
	0	1	2	3	4	5
(0)	6,1	6,7	4,7	1,6	0,6	0,13
(I)	12,6	11,8	7,7	3,5	1,3	0,3
(II)	14,0	11,9	8,4	4,1	1,7	1,0

Таблица 3

Сравнение результатов, полученных при различных методах анализа продуктов переэтерификации ДМТ бутандиолом через 50 мин после начала синтеза

Метод анализа	<i>M_n</i>	Содержание метоксильных групп, мол. %	Содержание бутоксильных групп, мол. %
Химический *	—	6,3	6,8
Парофазная осмометрия	385	—	—
ГПХ	420	—	—
Адсорбционная жидкостная хроматография	— — —	1,95 (ДМТ) 1,55 (I)-0 3,35 (<i>n</i> -меры)	2,00 (БД) 0,85 (I)-0 2,06 (<i>n</i> -меры)
		$\Sigma = 6,85$	$\Sigma = 6,45$

* Данные по химическому анализу любезно предоставлены Н. А. Хачапуридзе.

Для прямой идентификации олигомерного состава реакционной смеси первой стадии синтеза ПБТ использовали метод МСПД.

В спектре МСПД образца переэтериката имеются пики, соответствующие ионам протонированных молекул (квазимолекулярные ионы), которые составляют три гомологических ряда с гомологической разностью 220 *m/z*, отвечающих олигомерным наборам трех типов (табл. 1).Это отнесение было подтверждено смещением соответствующих пиков на 200 *m/z* в спектре ПБТ за счет образования кластерных ионов (M+Na)⁺ после добавления Na₂CO₃ в раствор образца в хлороформе. Влияние добавок неорганических солей на МСПД обсуждали ранее [14].

Таким образом, нами впервые проведена прямая идентификация олигомеров ПБТ методом МСПД. Полученные данные полностью подтверждают результаты хроматографического анализа.

Используя метод жидкостной хроматографии, с учетом коэффициентов экстинкции индивидуальных соединений и олигомеров рассчитали количественный состав продуктов переэтерификации ДМТ бутандиолом, образующихся в исследуемых условиях синтеза (табл. 2), и сравнили с результатами, полученными другими методами (табл. 3). При этом оказалось, что отклонения в значениях не превышают 5–10%. Следует отметить, что изменение соотношения мономеров может приводить к иному качественному и количественному составу олигомеров вплоть до исчезновения какого-либо типа соединений.

Таким образом, удачное сочетание гель-хроматографического, адсорбционного методов анализа и МСПД позволяет исследовать распределение по ММ и типам функциональности сложной смеси олигомерных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Романов А. К., Евреинов В. В., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1482.
2. Кузнецов А. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1146.
3. Andrews J. D. Macromolecules, 1981, v. 14, № 5, p. 1603.
4. Кузнецов А. И., Ольхова О. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2174.
5. Теников М. Б., Нефедов П. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 461.
6. Mass Spectrometry/Ed. by Merritt Ch. N. Y: M. Dekker, 1979, Pt. A, p. 145.
7. Lattimer R. P., Harmon D. I., Hansen A. E. Anal. Chem., 1980, v. 52, № 12, p. 1808.
8. Matsuo T., Matsuda H., Katakuse I. Anal. Chem., 1979, v. 51, № 8, p. 1329.
9. East G. Polymer, 1982, v. 23, № 3, p. 323.
10. Facsko O. In: 2-nd Nat. Congr. Chem. Bucharest, 1981, Pt. 1, S. 1, p. 76.
11. Hässlin H. W., Droscher M. Makromolek. Chem., 1980, B. 181, № 2, S. 301.
12. Pul T., Wuncke K. Plaste und Kautschuk, 1969, № 4, S. 257.
13. Snyder L. R., Kirkland J. J. Introduction to Modern Liquid Chromatography. 2-nd ed. N. Y.: Wiley Interscience, 1979, p. 371.
14. Lehman W. D. Anal. Chem., 1982, v. 4, № 2, p. 299.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
29.VI.1983

STUDY OF COMPOSITION OF POLYALKYLENE TEREPHTHALATES OLIGOMERS BY LIQUID CHROMATOGRAPHY AND MASS-SPECTROSCOPY METHODS

Prudskova T. N., Gur'yanova V. V., Pleshkova A. P.,
Pavlov A. V., Adorova I. V., Faidel' G. I.

Summary

MMD and functionality types distribution of polybutylene terephthalate oligomers – products of reesterification of dimethyl terephthalate by 1,4-butanediol have been studied by adsorption chromatography and GPC methods. The presence of dimethyl terephthalate, mono- and dihydroxybutyl terephthalates, oligobutylene terephthalates and other compounds in the mixture is shown. The results of chromatographic analysis are confirmed by direct identification of components of analysed mixture by mass-spectrometry of field desorption method.

УДК 541.64:541.18

ПОПРАВКА НА СЕКТОРИАЛЬНОЕ РАЗБАВЛЕНИЕ В МЕТОДЕ СКОРОСТНОЙ СЕДИМЕНТАЦИИ

Самарин А. Ф., Штаркман Б. П.

В результате более строгого анализа процесса седиментации получено новое выражение для поправочного коэффициента на секториальное разбавление $k_c = x/x_0$, где x и x_0 – расстояние от оси вращения ротора до движущегося слоя и до мениска соответственно.

При пересчете седиментограмм, полученных методом скоростной седиментации, в кривые распределения по константам седиментации или по ММ вводятся различные поправки, в том числе и на секториальное разбавление. Необходимость последней вызвана тем, что внутренние боковые стенки кюветы расходятся под углом, а число макромолекул в движущемся слое не меняется и поэтому их концентрация