

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

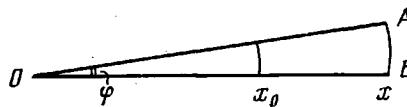
Самарин А. Ф., Штаркман Б. П.

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

по мере продвижения в более широкую часть кюветы уменьшается. Поправку на секториальное разбавление в настоящее время вводят, умножая кажущуюся концентрацию на коэффициент $k_c = (x/x_0)^2$ [1–5], где x и x_0 – расстояния от оси вращения ротора до движущегося слоя и мениска соответственно (рисунок).

Выражение для поправочного коэффициента было выведено для слоя раствора конечной толщины Δx , в котором одинаковые макромолекулы движутся с различными скоростями, так как находятся на разном расстоянии (от x до $x+\Delta x$) от оси вращения и поэтому подвергаются действию разных по величине центробежных сил. В итоге объем этого слоя будет увеличиваться не только за счет секториального разбавления, обусловленного исключительно формой кюветы, но и за счет разности скоростей. Последнее обстоятельство никак не связано с формой кюветы; являясь явно приводящим, оно влияет на результат теоретического анализа и приводит к ошибке. Исключить эту ошибку и отыскать выражение для поправки на секториальное разбавление – цель данной статьи.



Расчет секториального разбавления

Проведем анализ процесса секториального разбавления строже. Пусть макромолекулы монодисперсного полимера одинаковой конформации и ориентации в пространстве относительно пересекающих их силовых линий центробежного поля расположены в кювете так, что их центры тяжести находятся на одинаковом расстоянии от оси вращения, а толщина движущегося слоя равна размеру макромолекулы в направлении движения¹. При таких условиях высота слоя, равная высоте вкладыша кюветы, и его толщина неизменны, меняется лишь третий элемент слоя – длина дуги $l=AB=\pi\phi x/180$, где ϕ – угол сектора в градусах (рисунок). Поэтому и концентрация макромолекул, обратно пропорциональная объему движущегося слоя V , изменяется только за счет длины дуги. Если в ходе седиментации радиус кривизны цилиндрической поверхности, на которой находятся макромолекулы, возрастает от x_0 до x , то концентрация уменьшится в $V/V_0=l/l_0=x/x_0$ раз. Следовательно, поправочный коэффициент на секториальное разбавление $k_c=x/x_0$. Разумеется, эту поправку следует вводить и в других методах ультрацентрифугирования, где определяется распределение массы вещества по длине кюветы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 435.
2. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978, с. 141.
3. Нефедов П. П., Лавренко П. Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л.: Химия, 1979, с. 19.
4. Svedberg T., Pedersen K. O. The Ultracentrifuge. Oxford: Clarendon Press, 1940.
5. Fujita H. Mathematical Theory of Sedimentation Analysis. N. Y.: Acad. Press, 1962; Foundations of Ultracentrifugal Analysis. N. Y.: Wiley Intersci. Publ., 1975.

Поступила в редакцию
8.VIII.1983

CORRECTION FOR SECTORIAL DILUTION IN THE VELOCITY SEDIMENTATION METHOD

Samarin A. F., Shtarkman B. P.

Summary

As a result of more rigorous analysis of the sedimentation process the new expression for correction coefficient for sectorial dilution has been derived: $k_s=x/x_0$, where x and x_0 are the distances from the axis of rotor rotation to moving layer and to meniscus.

¹ Рассмотрение слоя с бесконечно малой толщиной менее наглядно, хотя конечный результат тот же.