

серий штриховых кривых, форма которых близка для всех исследованных систем. Зависимости  $x_t$  от  $\sqrt{t}$  для различных комбинаций полимер – растворитель (рис. 2), показывают, что во всех рассмотренных системах диффузия соответствует фикновской диффузии в полубесконечную среду. Анализ экспериментальных результатов, представленных на рис. 2, позволяет сделать вывод о том, что скорость диффузии 1 н. раствора  $HNO_3$  в рассмотренных ПА оказывается выше, чем у воды. Это свидетельствует о влиянии компонентов кислот на механизм переноса в ПА [5]. Интересно, что окись титана представляет дополнительное диффузионное сопротивление движению фронта воды, но увеличивает скорость переноса электролита. Последний эффект, по-видимому, обусловлен кислотно-основным взаимодействием кислоты и амфотерного наполнителя, что следует учитывать при конструировании защитных полимерных покрытий и наполненных материалов.

На основании приведенных на рис. 2 зависимостей можно оценить значения коэффициентов диффузии  $D \sim 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ , что согласуется с имеющимися литературными данными [5] (отсутствие явного вида зависимости  $A(c)$  не позволяет определить значения  $D$  точно).

Полученные результаты показывают, что интраскопия ЯМР в твердых телах применена к изучению процессов диффузии воды и электролитов в полимерах. Вместе с тем предложенный метод отражает пластифицирующее влияние диффундирующего вещества на полимерную матрицу, что дает возможность использовать его для исследования диффузионных параметров органических растворителей, пластификаторов и других агентов, изменяющих сегментальную подвижность полимера.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М., 1979.
2. Сороко Л. М. Интроскопия на основе ядерного магнитного резонанса. М., 1986.
3. Самойленко А. А., Артемов Д. Ю., Сибелльдина Л. А. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 11. С. 3082.
4. Слоним И. Я., Любимов А. Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М., 1966. С. 252.
5. Заиков Г. Е., Иорданский А. Л., Маркин В. С. Диффузия электролитов в полимерах. М., 1984.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
18.VI.1987

#### NMR-INTRASCOPY – A NEW METHOD OF STUDY OF DIFFUSION IN POLYMERS

Artemov D. Yu., Samoilenco A. A., Iordanskii A. L.,  
Sibel'dina L. A., Kosenko R. Yu.

#### Summary

Diffusion of water and electrolytes in polyamides has been studied using NMR-intrascopy method in solids. The advantages and outlooks of application of proposed technique are discussed.

УДК 541(64+24):543.544

#### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХРОМАТОГРАФА «МИЛИХРОМ» ДЛЯ АНАЛИЗА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Эстрин Я. И.

Описана модификация жидкостного микроколоночного хроматографа «Милихром» для его использования в качестве гель-хроматографа. Модификация заключается в замене стандартной колонки на колонку большего размера с полным объемом  $\sim 2,5$  мл. Колонка набивается сорбентом, обеспечивающим линейную калибровку. Приводятся результаты калибровки колонки, наполненной силианизированным сорбентом «Lichrospher Si 100» и результаты сравнительного измерения нескольких образцов полимеров.

ММР является одной из важнейших характеристик, во многом определяющей весь комплекс свойств полимера. В настоящее время основной способ анализа ММР – ГПХ, часто называемая эксклюзационная жидкостная хроматография. Поскольку знание ММР необходимо для контроля качества полимера как на стадии

его получения, так и на стадии переработки, существует настоятельная потребность оснащения заводских лабораторий жидкостными хроматографами, пригодными для проведения анализов такого рода. К сожалению, отечественная промышленность пока не освоила серийный выпуск приборов, пригодных для ГПХ. Микроколоночные хроматографы ХЖ-1309 производятся пока в совершенно недостаточном количестве. Жидкостный микроколоночный хроматограф «Милихром» не предназначен для ГПХ, так как по ряду параметров не обеспечивает необходимые метрологические характеристики.

В настоящей работе описана модификация «Милихрома», позволяющая использовать его в режиме эксклюзионной хроматографии, т. е. в качестве гель-хроматографа. Анализ характеристик прибора показывает, что основными препятствиями его применения в эксклюзионном режиме являются малая величина рабочего объема колонки ( $V_p$  — объем пор сорбента), составляющая  $\sim 80$  мкл, а также недостаточная эффективность колонок, составляющая максимально  $\sim 5000$  теоретических тарелок. В то же время конструкция узла ввода пробы и детектора обеспечивают очень малое внеколоночное размывание, что является несомненным достоинством прибора. Для ГПХ необходимы колонки с эффективностью  $\geq 10\,000$  теоретических тарелок. Для достижения достаточной точности измерений нужно, чтобы величина невоспроизводимости элюентных объемов  $\Delta V$  была  $<0,5\%$  от величины  $V_p$ . Поскольку «Милихром» обеспечивает  $\Delta V$  на уровне 2–5 мкл, величина  $V_p$  должна быть  $>500$  мкл. Увеличив длину колонки, можно одновременно увеличить и  $V_p$ , и эффективность. Так как максимальные значения элюентных объемов  $V_R$  в эксклюзионном режиме не превышают  $V_0 + V_p$  (где  $V_0$  — «межчастичный» объем) и с учетом запаса на «хвосты» хроматограммы, максимальный полный объем колонки  $V$  должен быть не более объема шприца, т. е.  $\sim 2500$  мкл с тем, чтобы вся хроматограмма уложилась в полный объем шприца (учитывая, что  $V_0 \approx 0,42 \cdot V$ ). Этим условиям удовлетворяет колонка длиной  $\sim 200$  и диаметром 4 мм. Колонку большей длины и меньшего диаметра трудно изготовить, к тому же такая колонка имела бы слишком большое сопротивление.

Таблица 1

**Элюентные объемы стандартных образцов**  
(Элюент диоксан, 200 мкл/мин, 25°)

$M_{\text{пик}} \cdot 10^{-3}$	$V_R$ , мкл	$\Delta V$ , %	$M_{\text{пик}} \cdot 10^{-3}$	$V_R$ , мкл	$\Delta V$ , %
полистиролы					
470	1033	0,20	165 72a	1037	— 0,10
	1037			1103	
	1030			1105	
110	1037	0,20	72b 54a	1116	— 0,20
	1041			1123	
73,5	1051	0	54b 25a	1127	— — 0,05
	1051			1135	
	1051			1236	
34,5	1136	0,30	25b	1237	— — 0,20
	1143			1245	
	1143			1243	
20,5	1265	0,20	10,3a	1240	0,07
	1259			1418	
	1263			1420	
9,8	1429	0,10	10,3b	1424	0,40
	1423			1428	
	1426			1670	
3,55	1657	0,10	3,95a	1674	0,10
	1656			1692	
	1654			1686	
0,4	1943	0,10	3,90b 2,47a	1789	0,15
	1943			1791	
	1946			1017	
(бензол)	1991	0,25	2,42b	1015	0,05
	2002			—	
	2003			—	

Примечание. Образцы полибутиденинов с индексом «а» — монофункциональные с концевой группой OH, с индексом «б» — бесфункциональные.

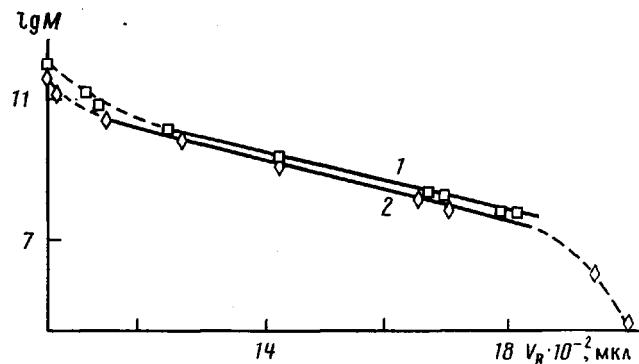


Рис. 1. Калибровочные кривые для ПБ (1) и ПС (2)

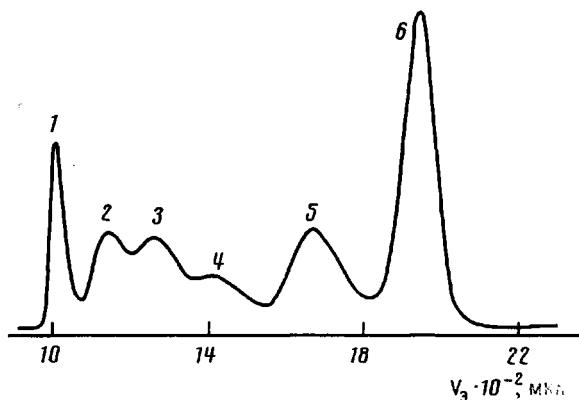


Рис. 2. Хроматограмма смеси ПС-стандартов.  $M \cdot 10^{-3} = 470$   
(1); 34,5 (2); 20,5 (3); 9,8 (4); 3,55 (5) и 0,4 (6)

Исходя из этих соображений, была изготовлена колонка из нержавеющей стали длиной 205 мм с внутренним диаметром 4 мм ( $V=2,5$  мл). Штуцер ввода пробы и выходной штуцер конструктивно не отличаются от стандартных штуцеров «Милихрома», изменены лишь размеры. Для термостатирования колонка помещается в стеклянную рубашку с тубусами для циркуляции воды от термостата. Поскольку для нас представлялся интерес полимеры в интервале  $M=10^3-5 \cdot 10^4$ , в качестве сорбента был выбран «Lichrospher Si100» (размер частиц  $\sim 5$  мкм) [1]. Наполненная колонка имеет следующие характеристики:  $V_0=1035$  мкл,  $V_0+V_p=2000$  мкл, эффективность при скорости элюирования 200 мкл/мин составила 10 000 теоретических тарелок. С уменьшением скорости элюирования эффективность уменьшается. Для устранения возможных адсорбционных эффектов сорбент был силанизирован непосредственно в колонке пропусканием через нее гексаметилдисилазана при 95° в течение 10 ч со скоростью 5 мкл/мин.

В качестве элюента использовали диоксан, очищенный до содержания примесей  $<0,01\%$  (по ГЖХ) и имеющий поглощение при 210 нм не более 2 отн. ед./см. Диоксан такой чистоты не меняет оптические характеристики при комнатной температуре в течение по крайней мере 2 мес.

Хроматограммы записывали и обрабатывали на ЭВМ «Искра 226», подключенной к цифровому выходу хроматографа.

Калибровку колонки проводили по ПС стандартам фирмы «Waters», а также по образцам линейных полибутиленов (ПБ), охарактеризованных на гель-хроматографе «Waters GPC 200». Характеристики ПБ были уточнены по результатам анализа концевых групп ОН монофункциональных полимеров, содержащих  $<2\%$  бесфункциональной фракции. Концентрации растворов ПС составляли  $\sim 1$  мг/мл, растворов ПБ  $\sim 5$  мг/мл, объем пробы 8 мкл. Детектирование проводили при 210 нм. Температура колонки 25°, скорость элюирования 200 мкл/мин. В этих условиях максимальный разброс значений  $V_R$  для одного образца не превышал 6 мкл (табл. 1). Результаты калибровок приведены на рис. 1.

Как видно, линейный участок калибровки для ПС соответствует значениям  $M$  от  $\sim 2 \cdot 10^3$  до  $4,5 \cdot 10^4$ ; для ПБ верхний предел линейной калибровки  $\sim 3 \cdot 10^4$ , нижний предел не определен из-за отсутствия необходимых стандартов. Среднеквадратичное отклонение значений ММ для ПС на линейном участке 1,6%, по  $V_R$  3 мкл, для ПБ 6,5% и 15 мкл соответственно. Большие (по сравнению с ПС) ошибки в случае ПБ объясняются скорее всего меньшей точностью определения характеристик бесфункциональных ПБ-стандартов. Коэффициент приборного уширения составляет 1,01 (оп-

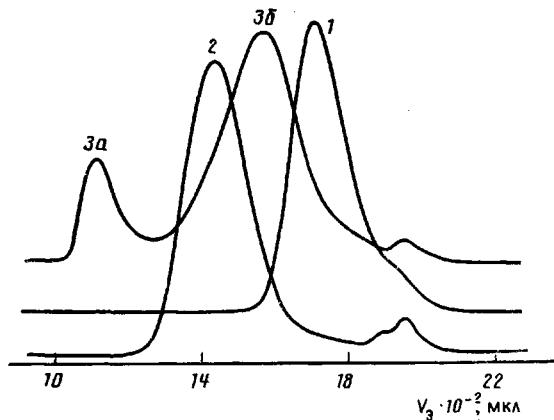


Рис. 3. Хроматограммы образцов ПС и ПБ (по табл. 2)

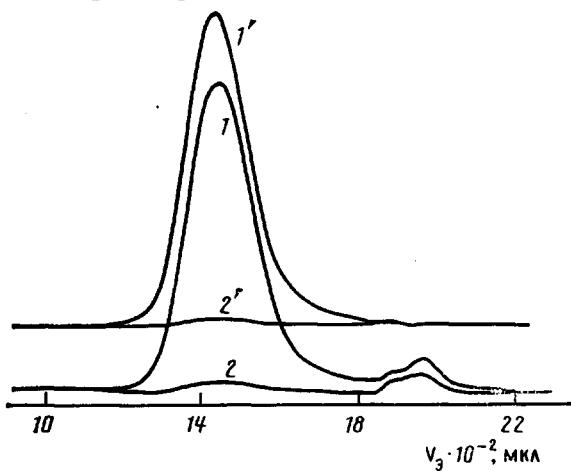


Рис. 4. Хроматограмма образца ПБ-2 до (1, 2) и после переосаждения (1', 2') в двухволновом режиме: 1, 1' – 210; 2, 2' – 220 нм

ределен по хроматограмме индивидуального вещества – бензола), поправка на асимметрию 1,05.

На рис. 2 приведена хроматограмма смеси шести ПС-стандартов с  $M$  от 400 до  $4,7 \cdot 10^5$ , а на рис. 3 хроматограммы индивидуальных полимеров. На рис. 4 показаны хроматограммы образца ПБ, представленного кривой 2 на рис. 2, снятые на двух длинах волн (210 и 220 нм) до и после переосаждения, из которой видно, что пик в низкомолекулярной части принадлежит не полимеру, а примесям, имеющим сильное поглощение при 220 нм (видимо, антиоксидант), так как ПБ практически не поглощает при 220 нм. После переосаждения полимера этот пик на хроматограмме отсутствует. В табл. 2 приведены результаты определения ММР некоторых полимеров, которые показывают неплохое совпадение с результатами измерения на стандартном гель-хроматографе. Большие расхождения в параметрах первого пика бимодального образца связаны, очевидно, с тем, что  $V_R$  этого пика выходит за линейную область калибровки.

Продолжительность анализа в указанных выше условиях составляет  $\sim 15$  мин (включая набор элюента в шприц и ввод пробы), т. е. прибор может работать в качестве экспресс-анализатора. Расход элюента составляет 2–2,5 мл на образец, количество полимера, необходимое для анализа, 10–50 нг. Используя многоволновой режим детектирования, можно решать некоторые задачи, для которых обычно требуется многодетекторный прибор.

Таким образом, простой заменой стандартной колонки на колонку большего объема хроматограф «Милихром» может быть модифицирован в гель-хроматограф с вполне удовлетворительными характеристиками. Ограничения в его использовании в этом качестве могут быть связаны с возможностью УФ-детектирования конкретного полимера, а также с его растворимостью. Интервал определяемых ММ зависит, очевидно, лишь от используемого сорбента. Принципы подбора сорбентов и их комбинаций, позволяющих получить линейную калибровку в широком диапазоне ММ (до четырех и даже пяти порядков), описаны в литературе [2]. Эффективность колонки можно увеличить более качественной набивкой, использованием более мелко-

Таблица 2

## Результаты анализа ММР образцов ПС и ПБ

Образец *	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$M_{\text{пик}}$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$M_{\text{пик}}$
	измерено на «Миличроме»			по данным GPC-200		
Полистирол (1) **	2300	2690	2800	—	—	—
Полистирол ***	8630	9750	9490	—	—	—
Полибутадиен (2)	8600	9780	9610	9200	12 300	12 400
Полибутадиен (3) ****	6400 31 950 <hr/> 5640 6630 <hr/> 31 360 <hr/> 5740	10 600 32 030 <hr/> 6850 11 020 <hr/> 32 030 <hr/> 6900	— 34 700 <hr/> 6210 — <hr/> 33 000 <hr/> 6020	5420 46 900 <hr/> 4850 — <hr/> —	12 300 53 160 <hr/> 6676 — <hr/> —	— 51 500 <hr/> 5662 — <hr/> —

\* В скобках указан номер хроматограммы на рис. 3.

\*\* Номинальная ММ стандарты ПС фирмы «Waters» 2350 и \*\*\* — 9800.

\*\*\*\* Указаны параметры всей хроматограммы и двух пиков бимодального образца: в числителе — пика а, в знаменателе — пика б.

Примечание. Для ПБ (2) и ПБ (3) приведены данные двух параллельных опытов.

дисперсных сорбентов (например, с частицами 3 мкм) с более однородным распределением частиц по размерам по сравнению «Lichrospher». Замена колонки и ее подготовка к анализу требует не более 1 ч, поэтому один и тот же прибор можно эксплуатировать как в обычном варианте, так и в описанном здесь варианте хроматографа для ГПХ.

## ЛИТЕРАТУРА

- Стыскин Е. Л., Ициксон Л. Б., Брауде Е. В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М., 1986. С. 274.
- Виленчик Л. З., Куренбик О. И., Жмакина Т. П., Беленький Б. Г. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22, № 12. С. 2801.

Отделение Института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
22.IX.1987

### APPLICATION OF «MILICHROM» CHROMATOGRAPH FOR ANALYSIS OF MOLECULAR MASS DISTRIBUTION OF POLYMERS

Estrin Ya. I.

## Summary

Modification of the liquid micro-column chromatograph «Milichrom» for its usage as gel chromatograph is described. The standard column is changed by the larger column of the total volume ~2.5 ml filled with a sorbent providing the linear calibration. The results of calibration of the column filled with silanized sorbent «Lichrospher Si 100» and results of comparative measurement for several polymer samples are presented.