

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541(64+24)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА НОВОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Тениников М. Б., Горбунов А. А., Скворцов А. М.

Экспериментально проверен новый метод хроматографического определения полидисперсности полимеров в условиях ГПХ, не требующий предварительной калибровки по стандартам. Метод основан на использовании только хроматограммы исследуемого образца и может применяться для определения полидисперсности новых синтезированных полимеров. Для проверки метода полистирольные стандарты предварительно смешивали в определенной пропорции, что позволяло заранее точно рассчитать их полидисперсность, а затем снимали их хроматограммы. Проведенная проверка показала, что новый метод позволяет вполне удовлетворительно определять полидисперсность полимеров.

До настоящего времени для определения полидисперсности полимеров методом ГПХ требовалось проводить предварительную калибровку по стандартам [1, 2]. Для этого необходимо было иметь хорошо охарактеризованные узкодисперсные фракции исследуемого полимера. Только сняв зависимость удерживаемого объема V_R от молекулярной массы M таких стандартов, можно было приступить к исследованию образцов данного полимера неизвестной полидисперсности. При исследовании полимеров, для которых стандарты отсутствуют, в качестве калибровки использовали кривые, снятые для других стандартов — обычно для полистиролов или дексранов.

В работах [3, 4], был предложен новый метод определения параметра полидисперсности \bar{M}_z/\bar{M}_w , не требующий проведения предварительной калибровки. Для определения полидисперсности по этому методу достаточно знать только первый и второй моменты хроматограммы исследуемого образца, т. е. коэффициент распределения K и ширину хроматограммы σ_v . Возможность такой процедуры связана с тем, что в методе ГПХ имеется практически универсальная зависимость крутизны калибровочной кривой $\psi = \partial K / \partial \ln M$ от коэффициента распределения K , т. е. «внутренний стандарт» [3]. Зависимость $\psi = \psi(K)$ можно рассчитать теоретически или измерить экспериментально заранее.

В работе [3] показано, что для модели Касасса, используемой для описания ГПХ [5], справедливо соотношение

$$\psi(K) \approx \begin{cases} (1 - K)/2 & \text{при } K > 0,5 \\ K \ln \left(\frac{8}{\pi^2 K} \right) & \text{при } K < 0,5 \end{cases} \quad (1)$$

Универсальное соотношение (1) получено для модели гауссовых цепей и, следовательно, справедливо только в идеальных растворителях. Для хороших растворите-

Характеристики полистирольных стандартов

Смесь, №	Состав смеси (об. %) при $M_i \cdot 10^{-3}/K_i$									
	2,4 —	4,0 0,80	10,0 0,55	20,8 0,40	34,0 0,245	36,0 0,227	51,0 0,152	54,0 0,123	60,0 0,111	11,1 0,037
1	—	—	—	—	—	—	40	40	20	—
2	—	—	—	—	—	—	—	20	30	50
3	—	—	—	—	20	20	20	20	10	10
4	—	—	20	20	10	10	10	10	10	10
5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

тей величину $\psi(K)$ следует умножить на коэффициент $\frac{2}{3}(a+1)$, где a — показатель степени в соотношении Марка — Куна — Хаувинка. В дальнейшем для пропорции мы будем считать растворитель близким к идеальному. Пользуясь хроматограммой и соотношением (1), полидисперсность определяют по формуле

$$\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w} \approx 1 + V_p^{-2} \left(\frac{\sigma_V}{\psi(K)} \right)^2, \quad (2)$$

где V_p — объем пор сорбента в используемой хроматографической колонке, а σ_V — ширина хроматограммы (σ_V^2 — ее второй момент).

Цель настоящей работы состояла в экспериментальной проверке справедливости соотношения (2). Для этого узкодисперсные полистирольные стандарты смешивали в некоторых известных пропорциях, что позволяло заранее точно рассчитать \bar{M}_z и \bar{M}_w каждой смеси. Затем такие смеси (образцы) пропускали через хроматограф и определяли их K и σ_V , предварительно исключив приборное уширение хроматограмм. По коэффициентам распределения K по соотношению (1) находили $\psi(K)$. Затем по формуле (2) определяли $(\bar{M}_z/\bar{M}_w)_e$ и сравнивали его с точным значением.

Оказалось, что новый метод позволяет вполне удовлетворительно определять полидисперсности различных смесей и, следовательно, может быть использован как экспресс-метод оценки молекулярно-массовой неоднородности новых полимеров.

Методика эксперимента. Эксперименты проводили на жидкостном хроматографе высокого давления фирмы «Джаско» (Япония) со спектрофотометрическим детектором с длиной волны $\lambda=254$ нм. Использовали колонку фирмы ЛКБ (Швеция) $7,5 \times 600$ мм, заполненную сорбентом SW-3000 фирмы «Тоуа-Сода» (Япония). Сорбент представлял собой частицы пористого модифицированного кремнезема размером 10 мкм с диаметром пор ~ 15 нм. В качестве исследуемого полимера брали полистирольные стандарты $M=2 \cdot 10^3 - 1,1 \cdot 10^5$ фирмы «Вотерс» (США) и НПО ВНИИ Метрологии им. Д. И. Менделеева (СССР). Элюентом служил перегнанный тетрагидрофуран. Объем пробы (петли дозатора) составлял 20 мкл, концентрация образцов в пробе 1–2 мг/мл, скорость элюции 1 мл/мин; температура комнатная. Равновесность процесса и эксклюзивный характер хроматографии проверяли постоянством объемов удерживания при изменении скорости элюции от 0,3 до 2 мл/мин при варьировании температуры от 10 до 50°. Эффективность хроматографической колонки составляла $\sim 12 \cdot 10^3$ теоретических тарелок по толуолу.

Сигнал с детектора (спектрофотометра) подавался на ЭВМ «Искра 226» и обрабатывался в режиме «on line» по программе «LC-121A» ИБХ АН СССР (Москва), усовершенствованной под задачи хроматографии полимеров.

Коррекцию на приборное уширение осуществляли методом «возвратного потока» (методом Танга [6]). Для этого в момент достижения половинного значения объема удерживания колонку переворачивали, в результате чего направление потока менялось на противоположное. Благодаря этому ширина хроматограммы не зависела от ММР образца и определялась только приборным уширением. Для всех исследованных образцов приборное уширение оказалось в диапазоне (σ_V) приб. $\approx 0,19 - 0,22$ мл.

Исследуемые образцы готовили путем смешивания полистирольных стандартов в заранее выбранных пропорциях. Характеристики стандартов и приготовленных смесей приведены в таблице. \bar{M}_z и \bar{M}_w смесей рассчитывали по известным формулам [2]

$$\bar{M}_w = \sum f_i M_i$$

$$\bar{M}_z = \frac{\sum f_i M_i^2}{\sum f_i M_i},$$

где M_i — молекулярные массы смешируемых стандартов, f_i — их весовые (или объемные) доли в смеси.

и приготовленных из них смесей

Характеристики, рассчитанные исходя из состава смеси			Характеристики исследуемых образцов (смесей), измеренные экспериментально			
\bar{M}_z	\bar{M}_w	$\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w}$	K	σ_V	$\psi(K)$	$\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w}$
54,2	52,1	1,04	0,14	0,65	0,25	1,04
93	84,5	1,10	0,09	0,766	0,20	1,08
61,1	52,2	1,17	0,16	0,964	0,262	1,075
61,3	40,6	1,51	0,29	2,49	0,298	1,38
64	38	1,67	0,35	3,60	0,294	1,8

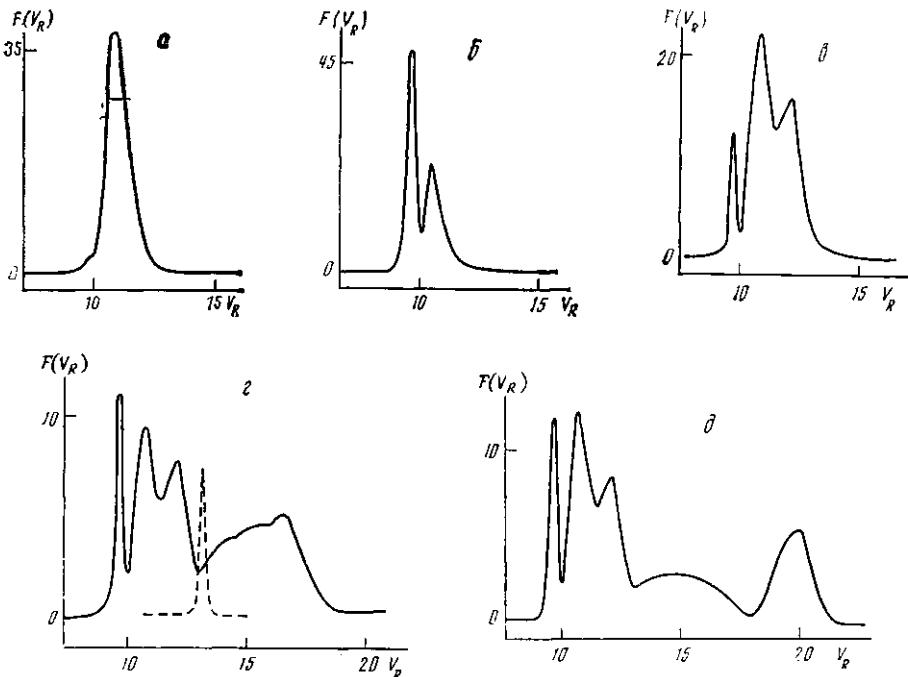


Рис. 1. Экспериментальные хроматограммы исследованных образцов (смесей 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г) и 5 (д)). Составы смесей указаны в таблице. Там же указаны первый K и второй σ_V моменты хроматограмм. На хроматограмме г штриховой линией показано приборное уширение, измеренное по методу Танга

Коэффициенты распределения определяли по формуле

$$K = \frac{V_R - V_0}{V_p}$$

Объем межчастичного пространства $V_0 = 9,0$ мл и объем пор $V_p = 13,45$ мл определяли по удерживаемым объемам полистирола с $M = 1,5 \cdot 10^6$ и толуола. Удерживаемые объемы V_R , V_0 и V_p рассчитывали как первые моменты соответствующих хроматограмм.

Определение полидисперсности образцов по коэффициенту распределения и ширине хроматограммы. В работе [4] соотношение (2) проверяли, используя литературные данные [7] для узкодисперсных декстранов с $\bar{M}_z/\bar{M}_w \approx 1,02-1,11$. В настоящей работе состав приготовленных смесей выбирался таким образом, чтобы полидисперсность образцов менялась в более широких пределах $\bar{M}_z/\bar{M}_w = 1,04-1,67$ (таблица).

На рис. 1 представлены хроматограммы смесей 1-5. Экспериментальные значения коэффициентов распределения K и ширин хроматограмм σ_V для всех исследованных смесей представлены в таблице. Там же приведены $\Phi(K)$, определенные по формулам (1) и значения $(\bar{M}_z/\bar{M}_w)_0$, вычисленные с помощью формулы (2).

Из таблицы видно, что полидисперсности смесей, найденные экспериментально из хроматограмм для всех образцов, оказались довольно близки к точным значениям \bar{M}_z/\bar{M}_w , рассчитанным заранее.

Отметим, что для процедуры определения полидисперсности нам совершенно не потребовались какие-либо предварительные значения о полимере.

Для рассмотрения границ применимости обсуждаемого метода определения полидисперсности обратимся к рис. 2. На нем представлена связь между молекулярными массами M_i и коэффициентами распределения K_i полистирольных стандартов, часть которых использовалась для создания смесей. Зависимость приведена в координатах $\lg M_i$ от K_i , т. е. в виде калибровочной кривой. Как видно из сопоставления рис. 2 с таблицей, использованные для создания смесей стандарты находились в пределах $\lg M_i = 3,32-5,04$ и не выходили за рамки «предела исключения». Это требование сохраняется и для традиционных способов определения полидисперсности в ГПХ. Для образцов с очень широким ММР, выходящим за рамки рабочего интервала, часть фракций окажется на пределе исключения, вследствие чего ошибка в определении полидисперсности увеличится.

При экспериментальной проверке нового метода приготавливались смеси с самыми разными ММР, и их хроматограммы были достаточно сложной формы (рис. 1). Поэтому представляется, что новый метод определения полидисперсности полимеров можно использовать в лабораторной и заводской практике для экспресс-анализа новых синтезированных макромолекул.

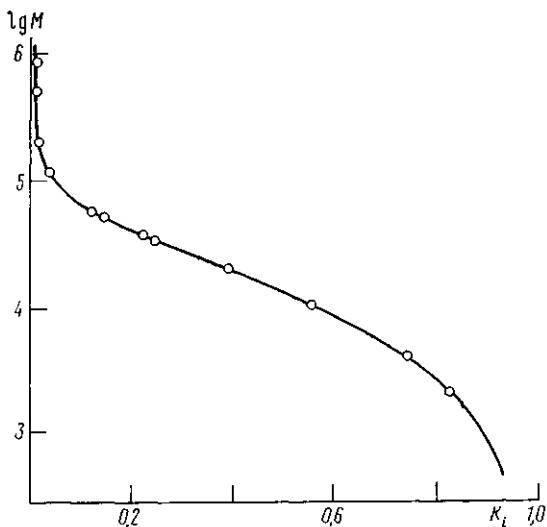


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения K_i полистирольных стандартов от логарифма их ММ (калибровочная кривая)

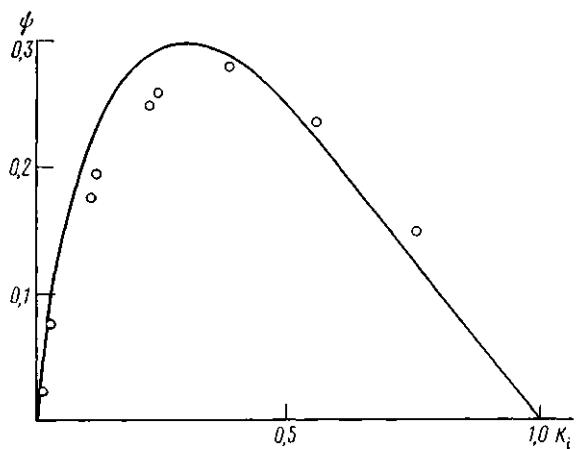


Рис. 3. Крутизна калибровочной кривой ψ в зависимости от коэффициента распределения K_i полистирольных стандартов. Точки получены численным дифференцированием рис. 2, сплошная кривая отвечает теоретической зависимости (1)

Итак, для определения полидисперсности по новому методу достаточно иметь лишь хроматограмму (точнее, два ее момента — K и σ_v), а вместо калибровочной зависимости использовать «внутреннюю калибровку», присущую методу ГПХ, т. е. соотношение (1). Разумеется, в случае исследования полимеров, для которых имеются хорошие стандарты, новый метод не имеет преимуществ перед традиционным, кроме, пожалуй, простоты обработки хроматографических данных. При анализе малоизвестных полимеров новый метод может оказаться весьма полезным.

Проверка универсальности «внутреннего стандарта» в ГПХ. В предыдущем разделе мы использовали универсальную зависимость $\psi(K)$ между наклоном калибровочной кривой и коэффициентом распределения — соотношение (1). Представляет интерес проверить зависимость (1) экспериментально.

Такая проверка проводилась в работе [4] по литературным данным [8] для ГПХ декстранов на пористых стеклах с диаметром пор 8,4 и 22,7 нм. Оказалось, что экспериментальные значения $\psi(K)$ для обоих адсорбентов легли на единую зависимость, хорошо согласующуюся с соотношением (1).

Хорошее согласие с формулой (1) показали и экспериментальные данные [7] для узкодисперсных декстранов на сорбенте SW-3000, которые были проанализированы в работе [4].

Аналогичную процедуру проверки можно провести, используя калибровочную зависимость для полистирольных стандартов (рис. 2). Результаты численного дифференцирования калибровочной кривой приведены на рис. 3. Для сравнения там же сплошной линией показана теоретическая зависимость $\psi(K)$, построенная по фор-

мулам (1). Как видно из рис. 3, экспериментальные данные для полистирольных стандартов на сорбенте SW-3000 еще раз подтверждают наличие универсального внутреннего стандарта в ГПХ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беленский Б. Г., Виленчик Л. З. Хроматография полимеров. М., 1978.
2. Нефедов П. П., Лавренко П. П. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л., 1979.
3. Горбунов А. А., Скворцов А. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 920.
4. Горбунов А. А., Скворцов А. М., Теников М. Б. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1306.
5. Casassa E. F., Tagami Y. // Macromolecules. 1969. V. 2. № 1. P. 14.
6. Tung L. H. // J. Appl. Polymer Sci. 1966. V. 10. № 3. P. 375.
7. Leyboldt J. K., Frigon R. P., Henderson L. W. // J. Appl. Polymer Sci. 1984. V. 29. № 11. P. 3533.
8. Haller W. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 1. P. 202.

Ленинградский химико-фармацевтический
институт

Поступила в редакцию
6.VI.1988

EXPERIMENTAL CHECK OF A NEW METHOD OF DETERMINATION OF POLYMOLECULARITY OF POLYMERS

Tennikov M. B., Gorbunov A. A., Skvortsov A. M.

Summary

A new method of the chromatographic determination of polymolecularity of polymers in conditions of GPC not demanding the preliminary calibration on standards has been experimentally checked. The method is based on usage only of chromatograms of a sample under study and can be applied to determine polymolecularity of new synthesized polymers. To check the method the PS standards have been preliminary mixed in certain proportion (that permits to calculate precisely their polymolecularity) and then their chromatograms have been obtained. This check show the satisfactory results for polymolecularity determination.

УДК 541.64:535.3

ОБРАБОТКА АСИММЕТРИЧНЫХ ДИФФУЗИОННЫХ И СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ СДВИГОВЫХ ИНТЕРФЕРОГРАММ

Лавренко П. Н., Окатова О. В.

Предложен метод расчета дисперсии асимметричных кривых распределения градиента концентрации макромолекул в области седиментационной и диффузионной границ на основе диаграмм сдвигового интерферометра.

В явлениях седиментации и диффузии распределение макромолекул в направлении оси x регистрируется рефрактометрическими системами в виде распределения градиента показателя преломления, легко преобразуемого в распределение градиента концентрации $\partial c/\partial x$. Его дисперсию (особенно в случае несимметричных кривых) можно рассчитывать методом моментов (см., например, [1]). Ниже представлен метод расчета дисперсии распределения $\partial c/\partial x$ по форме полос интерферометра сдвигового типа, например интерферометра Лебедева [2], когда форма интерференционной кривой (в общем случае) является промежуточной между кривой распределения концентрации $c(x)$ и ее градиента $\partial c/\partial x$.

Известный метод характеристики ширины распределения градиента концентрации $\partial c/\partial x$ по смещениям x , метод моментов, заключается в использовании выражений [1]

$$\overline{\sigma^2} = (m_2/m_0) - (m_1/m_0)^2 \quad (1)$$

$$m_i = \int_{-\infty}^{\infty} |x - x_0|^i (\partial c / \partial x) dx \quad (2)$$