

УДК 541(24+64):543.544

ДИАГРАММА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СИСТЕМАТИЧЕСКОЙ ПОГРЕШНОСТИ ПАРАМЕТРОВ ММР ПОЛИМЕРОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ КАЛИБРОВКИ СТАНДАРТНОГО ПОЛИМЕРА

© 1993 г. А. А. Савицкий, И. И. Скороходов

Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений
111123 Москва, шоссе Энтузиастов, 38

Поступила в редакцию 02.02.93 г.

Проанализирован вопрос о знаке и величине систематической погрешности, возникающей при использовании стандартной калибровки для оценки численных значений параметров ММР полимеров. Для эксклюзационноподобных полимеров такую оценку можно проводить исходя из их конформационных параметров: сегмента Куна и параметра K_θ . Результаты анализа обобщены в виде диаграммы, предполагающей в качестве стандартной полиэтилентерпентиловой калибровку, как наиболее часто применяемую для определения параметров ММР полимеров.

При исследовании полимеров методом ГПХ для количественной оценки параметров их ММР (средних ММ и полидисперсности) часто пользуются индивидуальной калибровкой, построенной по узкодисперсным фракциям стандартного полимера, например ПС. Для решения некоторых задач найденных таким образом относительных значений параметров ММР бывает достаточно. Однако широкое использование относительных значений ММ оправдано лишь в тех случаях, когда можно составить представление о величине систематических отклонений относительных значений от истинных, возникающих в результате применения стандартной калибровки для нахождения параметров ММР анализируемого полимера.

В настоящей работе изложен подход к решению этой проблемы, заключающийся в построении особой диаграммы, с помощью которой величина и знак систематических погрешностей относительных значений параметров ММР полимеров, эксклюзационноподобных выбранному стандарту, оценивают исходя из конформационных характеристик анализируемых полимеров: сегмента Куна A_s' и параметра K_θ' .

Построение диаграммы основано на уравнении, связывающем ММ двух эксклюзационноподобных полимеров:

$$\lg M' = \frac{2}{3} \lg \frac{K_\theta''}{K_\theta'} - \frac{2}{3} (E_s + \lg V_0'') (1 - r)^2 + (1 - r) \lg M_0'' + r \lg M'', \quad (1)$$

выведенном в работе [1] в предположении линейности индивидуальных калибровок и нелинейнологарифмических зависимостей характеристической вязкости полимеров от их ММ. Здесь K_θ'' – коэффициент в уравнении Марка–Куна–Хаувинка для θ -условий полимера, который выбран в качестве стандартного; M_0'' и V_0'' – соответственно ММ и гидродинамический объем стандартного полимера, отвечающие квази- θ -состоянию [2, 3]; E_s – критерий эксклюзационного подобия, характеризующий термодинамические свойства растворителя [1]; $r = \sqrt{1 - f}$, где $f \approx \lg (A_s''/A_s')^3/(E_s + \lg V_0'' + 1.303)$.

При наличии соответствующих данных уравнение (1) позволяет установить взаимное расположение индивидуальных калибровочных зависимостей анализируемого и стандартного полимеров и, следовательно, оценить возможные отклонения относительных значений параметров ММР анализируемого полимера от его истинных значений.

Представление о взаимных расположениях калибровок в зависимости от величины параметров K_θ и A_s , проще всего составить, проанализировав выражение для фактора Бенуа

$$\lg \left(\frac{M'}{M''} \right) = \frac{2}{3} \lg \frac{K_\theta''}{K_\theta'} - (1 - r) \left[\frac{2}{3} (E_s + \lg V_0'') (1 - r) + \lg N_0'' \right] \quad (2)$$

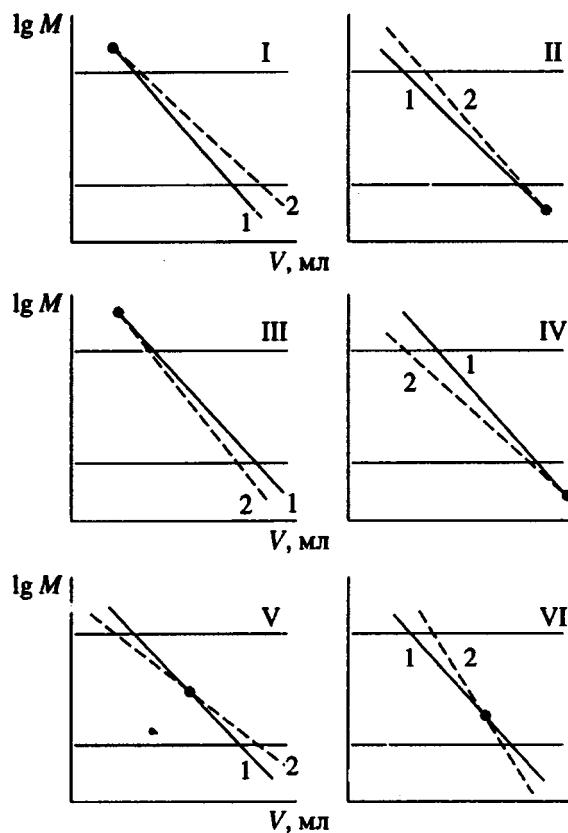


Рис. 1. Возможные относительные расположения калибровочных прямых стандартного (1) и анализируемого полимера (2). Пояснения в тексте.

($N_0'' = M''/M_0''$ – число “квазисегментов” в цепи стандартного полимера соответствующей ММ) и выражение

$$\lg N_0^* = \frac{(2/3) \lg(K_0''/K_0')}{(1-r)} - \frac{2}{3}(E_s + \lg V_0'') (1-r), \quad (3)$$

где N_0^* – число “квазисегментов” в цепи стандартного полимера, соответствующей точке пересечения калибровочных зависимостей, т.е. фактор Бенуа в этом случае должен быть равен единице.

Из выражений (2) и (3) следует, что при выбранной хроматографической системе взаимное положение калибровочных прямых стандартного и анализируемого полимеров будет определяться отношениями их конформационных параметров. Если $A_s'' = A_s'$ ($f = 0$), то при любых значениях K_0 калибровочные прямые располагаются параллельно друг другу. В остальных случаях калибровки должны пересекаться, причем возможны шесть различных вариантов пересечения. Такое количество вариантов может получиться, если на калибровочной прямой выделить рабочую область элюируемых ММ, ограничив ее снизу зна-

чением такой ММ, чтобы $N_0'' = 1$, а сверху значением такой ММ, чтобы $N_0'' = 10^3$ (для ПС можно считать, что M_0 равно $\sim 10^3$ [2]).

Значения фактора Бенуа (при некоторых K_0 и A_s) во всей рабочей области ММ могут быть больше единицы. Это указывает на то, что калибровочная прямая анализируемого полимера располагается выше стандартной калибровки, причем при $N_0^* > 10^3$ точка пересечения будет располагаться выше, а при $N_0^* < 1$ – ниже рабочей области ММ (рис. 1,I и рис. 1,II соответственно). В обоих случаях использование калибровочной зависимости стандартного полимера будет приводить к систематическому занижению значений параметров ММР исследуемого полимера. На рис. 1,III и 1,IV приведены противоположные по смыслу варианты положения двух калибровочных прямых, когда значения фактора Бенуа во всей рабочей области ММ меньше единицы. Как видно, в этих случаях использование стандарта должно приводить к завышенным значениям параметров ММР исследуемого полимера. Наконец, может оказаться так, что калибровочные прямые пересекаются внутри рабочей области ММ ($1 < N_0^* < 10^3$), тогда стандартная калибровка должна давать либо завышенные, либо заниженные результаты (рис. 1,V и 1,VI).

Из рассмотрения рис. 1 следует, что каким бы ни было взаимное расположение калибровочных зависимостей, максимальное расхождение между ними всегда должно наблюдаться на одной из границ рабочей области ММ. Это максимальное расхождение вполне можно принять за предельную величину систематической погрешности. Оценить абсолютное значение предельной систематической погрешности нетрудно по формуле

$$\left| \frac{M' - M''}{\sqrt{M'M''}} \right| \times 100\% = \left| \sqrt{B^*} - 1/\sqrt{B^*} \right| \times 100\% \quad (4)$$

(B^* – граничное значение фактора Бенуа при N_0'' , равном 1 или 10^3), выбирая в качестве окончательного результата наибольшее из двух значений, полученных для верхней и нижней границ рабочей области ММ.

Исходя из развитых соображений, нами были рассчитаны диаграммы K_0-A_s для систем ТГФ–ПС, хлороформ–ПС и толуол–ПС. Результаты расчетов показывают, что небольшие различия в термодинамическом качестве указанных растворителей не оказывают заметного влияния на вид диаграммы и во всех трех случаях они практически совпадают.

Такой обобщенный вариант диаграммы K_0-A_s представлен на рис. 2. Вертикальной прямой, проходящей через точку стандартного полимера – ПС ($K_0'' = 85 \times 10^{-5}$ дL/g [4] и $A_s'' = 20 \times 10^{-8}$ см [5]), и двумя линиями, полученными из выражения (3),

отвечающего пересечению калибровочных зависимостей на нижней (кривая а) и верхней (кривая б) границах рабочей области ММ, пространство диаграммы разделяется на шесть областей в соответствии с характером взаимного положения калибровочных зависимостей для ПС и анализируемого полимера (рис. 1). Можно отметить, что наибольшее систематическое занижение данных будет характерно для низкомолекулярных фракций в области I, а завышение – в области III. Завышенные результаты для высокомолекулярных фракций следует ожидать в области IV, а заниженные – в области II. Для областей V и VI, которые соответствуют пересечению калибровочных зависимостей в рабочей области ММ, оценить окончательный результат при использовании ПС-калибровки невозможно и для решения этого вопроса в каждом отдельном случае требуется специальное рассмотрение.

На диаграмму $K_\theta - A_s$ можно также нанести линии, ограничивающие части диаграммы, в которых абсолютное значение систематической погрешности, возникающей при использовании ПС-калибровки, не превышает некоторой заданной величины. На диаграмме рис. 2 с использованием выражений (2) и (4) нанесены для примера две такие замкнутые линии. Первая из этих линий, ближе расположенная к точке ПС, обозначает поле диаграммы, внутри которого максимальная погрешность не превышает 10%. Можно считать, что на этом участке сосредоточены значения K_θ и A_s , характеризующие полимеры, индивидуальные калибровки которых практически совпадают с полистирольной, а также что этот участок является седьмой областью, для которой не имеет значения любое взаимное положение калибровок. Вторая нанесенная на диаграмму кривая ограничивает поле, внутри которого максимальная погрешность не превышает 30%. В области диаграммы между рассматриваемыми кривыми (10 и 30%-ных погрешностей) сосредоточены значения конформационных параметров, характеризующих полимеры, индивидуальные калибровки которых имеют среднюю степень отклонения от ПС-калибровки. Для полимеров с параметрами K_θ и A_s , лежащими за пределами кривой 30%-ной погрешности, использование ПС-калибровки для количественного определения параметров ММР полимеров представляется проблематичным.

Для иллюстрации возможностей предлагаемой диаграммы $K_\theta - A_s$, на нее нанесены точки четырех полимеров, эксклюзационнодобных ПС. Положение этих точек сразу же показывает, что ПС-калибровку безусловно можно использовать при нахождении параметров молекулярно-массового распределения ПВА ($K_\theta = 93 \times 10^{-5}$ дл/г [6] и $A'_s = 17.4 \text{ \AA}$ [5]), с некоторыми оговорками можно применять при исследовании ПММА ($K'_\theta = 59 \times$

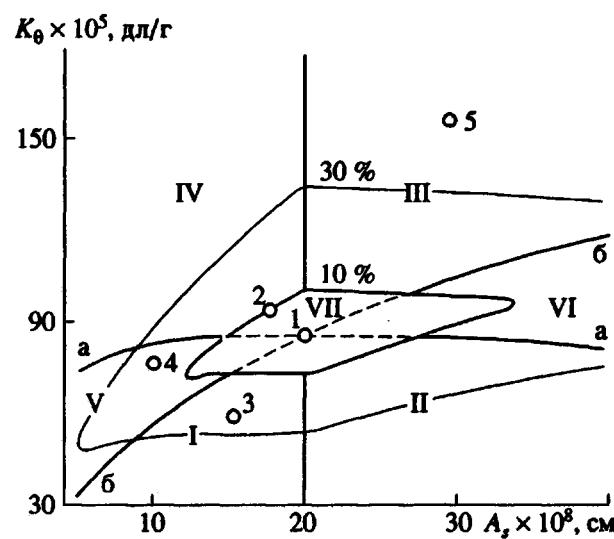


Рис. 2. Диаграмма $K_\theta - A_s$ для оценки знака систематической погрешности и ее максимальной абсолютной величины при использовании ПС-калибровки для определения параметров ММР эксклюзационнодобных полимеров: 1 – ПС, 2 – ПВА, 3 – ПММА, 4 – ПДМС и 5 – ПВХ. Пояснения в тексте.

$\times 10^{-5}$ дл/г [7] и $A'_s = 15.1 \text{ \AA}$ [5]) и ПДМС ($K'_\theta = 76 \times 10^{-5}$ дл/г [8] и $A'_s = 10 \text{ \AA}$ [9]) и, по-видимому, вряд ли целесообразно использовать при исследовании ПВХ ($K'_\theta = 156 \times 10^{-5}$ дл/г [10] и $A'_s = 29.6 \text{ \AA}$ [5]).

Таким образом, подобная диаграмма позволяет осмысленно сделать выбор в пользу применения ПС-калибровки для нахождения параметров ММР анализируемого полимера или же непосредственно перейти к его индивидуальной калибровке при помощи уравнения связи (1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Савицкий А.А., Скороходов И.И. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 3. С. 143.
- Савицкий А.А., Скороходов И.И. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 9. С. 669.
- Савицкий А.А., Скороходов И.И. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 8. С. 613.
- Wagner H.L. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. No. 4. P. 1101.
- Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. С. 286.
- Matsumoto M., Ohyanagi Y. // J. Polym. Sci. 1961. V. 50. P. 1.
- Chinai S.N., Bondurant C.W. // J. Polym. Sci. 1956. V. 22. No. 102. P. 555.
- Shultz G.V., Haug A. // Z. Phys. Chem. 1962. B. 34. S. 328.
- Твердохлебова И.И., Суткевич О.И., Поляков Ю.П., Гусельников Л.Е., Матвеичев П.М., Башкирова С.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 362.
- Sata M., Koshiishi Y., Asahina M. // J. Polym. Sci. B. 1963. V. 1. No. 5. P. 233.

The Diagram for Determination of Systematic Error of Parameters of Polymer MMD Found from the Particular Calibration of Standard Polymer

A. A. Savitskii and I. I. Skorokhodov

*State Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Hetero-Organic Compounds,
Sh. Entusiastov 38, Moscow, 111123 Russia*

Abstract – We examined the sign and the value of the systematic error occurring if the standard calibration is used for the numerical evaluation of MMD parameters of polymers. Such evaluation for the polymers with the exclusion similarity can be performed using their conformational parameters: the Kuhn segment and K_θ -parameter. The results of the analysis are represented as the diagram for which polystyrene calibration extensively employed in determination of MMD parameters of polymer was taken as the standard calibration.