

УДК 541(64+24):543.544

КОРРЕКТНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА СОПОЛИМЕРОВ И СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДВУХ ДЕТЕКТОРОВ

© 1996 г. Г. В. Лукьянчиков*, Т. Н. Прудская**, Б. М. Прудков*, В. В. Киреев*

* Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

** Научно-исследовательский институт пластических масс им. Г.С. Петрова
111024 Москва, Перовский пр., 35

Поступила в редакцию 01.11.95 г.

Методом ГПХ с использованием ультрафиолетового и рефрактометрического детекторов исследованы образцы сополимера бутадиена со стиролом и смесей ПС с ПБ или с ПДМС. Обнаружены существенные отклонения от линейности зависимостей коэффициентов чувствительности для обоих детекторов от состава сополимера или полимерной смеси. Однако отношение этих коэффициентов строго соответствует рассчитанному по уравнениям, полученным из аддитивной модели. Найдены области составов, в которых относительная ошибка в определении состава методом ГПХ существенно возрастает, что обусловлено гиперболическим характером зависимости отношения коэффициентов чувствительности обоих детекторов от состава. Предложен новый подход к оценке приемлемости метода и корректности полученных данных для любой конкретной хроматографической системы и природы сополимеров.

Метод ГПХ с применением двух детекторов (ГПХ-ДД) позволяет определять состав сополимера или полимерной смеси и строить кривые распределения по составу для сополимера. Метод был впервые теоретически обоснован в 1967 г. [1] и получил широкое практическое применение. В качестве детекторов используют сочетание в основном рефрактометрического с ультрафиолетовым [2–8], инфракрасным [9, 10], пиролитическим [11, 12], денситметрическим [13, 14] детекторами, двух УФ-детекторов с разной длиной волны [15]. Однако развитие метода ГПХ-ДД выявило ряд особенностей, которые необходимо учитывать при интерпретации результатов.

Было обнаружено [5], что соотношение сигналов двух детекторов для чистого ПС, которое должно быть постоянно для всех объемов удерживания, фактически не постоянно. Это объясняли наличием соединительного капилляра между двумя детекторами, что приводит к сдвигу и изменению формы хроматографического сигнала.

Вместе с тем оказалось [6], что кривая распределения по составу, полученная методом ГПХ-ДД, отличается от полученной методом препартивной ГПХ с последующим анализом фракций пиролитической газовой хроматографией. Данные результаты были объяснены нелинейностью концентрационной зависимости площади сигнала детектора в области малых концентраций.

Кроме того, подвергается критике [16] применение УФ-детектора из-за нелинейности коэффициента экстинкции сополимера от его состава.

И, наконец, в работе [17] ставят под сомнение саму возможность построения кривых распределения по составу. Математическое моделирование показывает, что при интерпретации данных необходимо учитывать коэффициент корреляции между ММР и кривой распределения по составу, который в общем случае неизвестен.

В настоящей работе исследована корректность определения общего состава сополимеров или полимерных смесей методом ГПХ с применением двух детекторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были сополимеры стирола с бутадиеном и полимерные смеси ПС с ПБ и ПС с ПДМС. В качестве гомополимеров использовали ПС с $M_n = 3.2 \times 10^4$ ($M_w/M_n = 1.03$) и $M_n = 9.5 \times 10^4$ ($M_w/M_n = 1.05$) (фирма "Waters", США). ПБ с $M_n = 2.5 \times 10^4$ и $M_w/M_n = 1.4$ получен анионной полимеризацией на калийорганическом катализаторе. ПДМС имел $M_n = 10.1 \times 10^4$ и $M_w/M_n = 1.31$. Статистические сополимеры бутадиена со стиролом получали методом анионной полимеризации на калийорганическом катализаторе при исходном мольном соотношении мономеров 90 : 10 (1), 75 : 25 (2), 48 : 52 (3), 89 : 11 (4), 66 : 34 (5), 30 : 70 (6). Растворы гомополимеров ($c = 2$ мг/мл) смешивали в определенных пропорциях для получения модельных смесей, из которых методом разбавления готовили серию растворов с заданными концентрациями. Пробы од-

ной серии вводили случайным образом, в течение одного дня при постоянных условиях.

ГПХ-эксперимент проводили с помощью высокоеффективной хроматографической системы, состоящей из жидкостного насоса (фирма "Knauer", Германия), двух колонок PL-gel Mixed-C (фирма "HPLC-technology", Великобритания) и Microgel 10⁴ (фирма "Chrompark", США), ультрафиолетового ("Lambda-Max", модель 480, фирма "Waters", США) и рефрактометрического (фирма "Milton Roy", США) детекторов в режиме on-line. Элюентом являлся свежеперегнанный хлороформ, скорость потока 1 мл/мин, объем вводимой пробы 200 мкл, температура 20°C, рабочая длина волны УФ-детектора 262 нм.

Сбор и обработку данных проводили с помощью ПК IBM и программного обеспечения PCLALLS (фирма "Milton Roy", США) и LGV-DUAL-v.2.4 (разработана одним из авторов).

В основе метода исследования состава сополимеров и смесей полимеров ГПХ с использованием двух детекторов лежат два основных момента: пропорциональность площади сигнала детектора S концентрации вещества c и пропорциональность вклада каждого компонента в общий сигнал детектора.

При рассмотрении системы, состоящей из компонентов a и b , для учета вклада каждого компонента в общий сигнал детектора, можно записать

$$S_{det} = S_a + S_b,$$

где S_{det} – общий сигнал детектора, S_a, S_b – вклад в него каждого компонента системы.

Из условия пропорциональности площади сигнала каждого компонента его концентрации следует, что

$$S_a = K_a c_a$$

$$S_b = K_b c_b$$

(c_a, c_b – концентрация каждого компонента в системе; K_a, K_b – коэффициенты чувствительности детектора к компоненту).

После выражения концентраций через массовое содержание одного из компонентов, например b ,

$$w_b = c_b / (c_a + c_b)$$

получаем уравнение, связывающее общий сигнал детектора с массовой долей данного компонента

$$K_{det} = S_{det} / c_0 = w_b (K_b - K_a) + K_a \quad (1)$$

Здесь c_0 – общая концентрация ($c_a + c_b$), K_{det} – коэффициент чувствительности детектора к сополимеру или полимерной смеси данного состава w_b .

При комбинации двух детекторов можно получить систему уравнений

$$K_{1det} = S_{1det} / c_0 = w_b (K_{1b} - K_{1a}) + K_{1a}$$

$$K_{2det} = S_{2det} / c_0 = w_b (K_{2b} - K_{2a}) + K_{2a}.$$

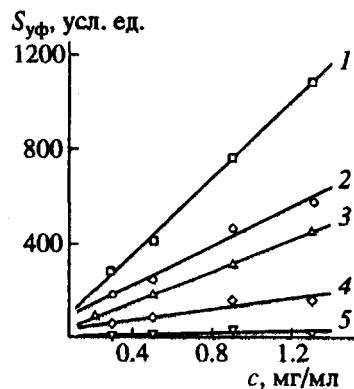


Рис. 1. Концентрационная зависимость площади сигнала УФ-детектора для ПС (1), ПБ (5) и их смесей массовым соотношением компонентов 4 : 1 (2), 1 : 1 (3) и 1 : 4 (4) соответственно.

из которой следует зависимость

$$S' = \frac{w_b (K_{1b} - K_{1a}) + K_{1a}}{w_b (K_{2b} - K_{2a}) + K_{2a}}, \quad (2)$$

где индексы 1 и 2 относятся к разным детекторам, а S' равно отношению сигналов детекторов S_{2det}/S_{1det} или отношению наклонов коэффициентов чувствительностей детекторов K_{1det}/K_{2det} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Компенсация двух отклонений

Применение метода ГПХ для исследуемых на-ми полимеров дало неожиданные результаты. Из рис. 1 видно, что для смесей ПС и ПБ разного со-става концентрационные зависимости для УФ-де-тектора линейны. Аналогичные по характеру за-висимости были получены также и для рефракто-метрического детектора и для сополимеров бутадиена со стиролом разного состава для обоих детекторов (на рисунке не показаны).

Для проверки линейности зависимости K_{det} от w_b (уравнение (1)), экспериментально были иссле-дованы зависимости наклонов от массового со-держания компонента в смеси полимеров или в сополимере с известным значением w_b . Однако проведенные эксперименты показали (рис. 2), что в большинстве случаев указанная зависи-мость нелинейна для обоих детекторов как для полимерных смесей, так и для сополимеров (по-следние на рисунке не показаны). Более того, ха-рактер этих зависимостей от опыта к опыту меня-ется. Такие отклонения наблюдали и авторы [6], отметившие, что они превышают стандартные отклонения от прямой линии.

Однако несмотря на эти отклонения, метод позволяет получать достоверные результаты. В табл. 1 приведены экспериментальные данные по определению состава сополимеров методом

Таблица 1. Содержание звеньев бутадиена w_b в сополимерах со стиролом по данным различных методов

Образец, №	Значение w_b (мол. %) по данным			
	ГПХ-ДД	ЯМР	ИК	УФ
1	41	37	46	36
2	81	—	77	—
3	56	53	66	59.4
4	37	—	51	—
5	77	78	—	—
6	91	93	—	—

ГПХ-ДД и другими методами. Кроме этого, сравнение составов полимерных смесей, полученных смешением растворов гомополимеров, также показывает применимость метода (табл. 2): в широком диапазоне составов, независимо от природы образца, наблюдается хорошее соответствие заданных и экспериментальных данных. Отдельное

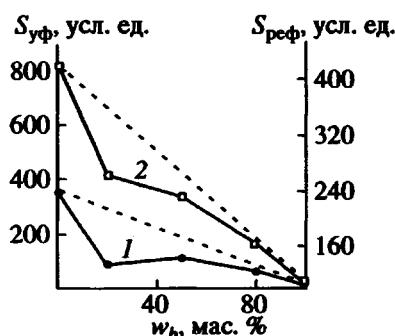


Рис. 2. Зависимости коэффициента чувствительности УФ- (1) и рефрактометрического (2) детекторов от содержания ПБ w_b для его смесей с ПС.

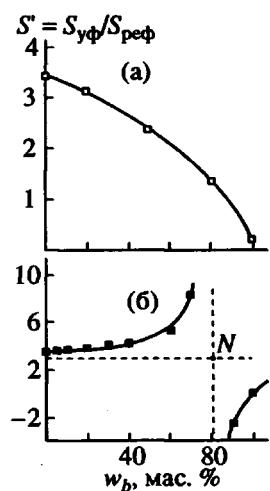


Рис. 3. Экспериментальные (точки) и рассчитанные по уравнению (2) (сплошные линии) зависимости отношения площадей сигнала УФ- и рефрактометрического детекторов от содержания ПБ (а) и ПДМС (б) в их смесях с ПС. Точка пересечения штриховых линий N – центр гиперболы.

увеличение относительной ошибки δ не является случайным и рассмотрено ниже.

Для объяснения такого соответствия мы исследовали зависимость отношения площадей сигнала разных детекторов. Проведенные эксперименты на смесях ПС и ПБ (или ПС + ПДМС), а также сополимерах стирола с бутадиеном показали, что полученные значения составов хорошо соответствуют вычисленным по уравнению (2) (рис. 3).

На нескольких сериях экспериментов нами показано, что зависимость S' от w_b практически одинакова для смесей гомополимеров и сополимеров одного химического состава в данном растворителе и для использованного оборудования. Результаты нескольких экспериментальных серий, проведенных в разное время, являются вполне воспроизводимыми (рис. 4).

Приведенный материал свидетельствует о том, что несмотря на отклонение от линейности зависимостей $K_{det} = f(w_b)$ для каждого детектора, существует "механизм компенсации" этих отклонений. Данный факт является очень важным, поскольку сразу становится очевидной невозможность применения одного детектора для определения состава при использовании аддитивной модели. Кроме того, он указывает на существование неких факторов, которые не учитывает линейная модель (уравнение (1)) и от которых зависят коэффициенты чувствительности.

Подобная нелинейность для УФ-детектора описана в литературе [16] и объяснена эффектом уменьшения (гипохромизм) или усиления (гиперхромизм) УФ-поглощения из-за влияния на коэффициент экстинции температуры, растворителя и микроструктуры полимера, а также внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Нелинейность зависимости показателя преломления от состава для низкомолекулярных двойных систем давно описана в монографии [18], причем автор отмечает, что линейность – скорее идеальный случай, а не общее правило. Поэтому если принимать во внимание нелинейность сигнала только одного из детекторов, то определение состава будет некорректным, что справедливо отмечали многие авторы. Однако "механизм компенсации", в основе которого для использованных нами детекторов лежит универсальная связь между показателем преломления и поглощением света в растворах [18], позволяет с успехом применять метод ГПХ-ДД.

Ясно также, что отклонения от линейности обусловлены взаимодействиями между компонентами системы – элюентом, примесями в нем и двумя разными по химическому составу звеньями. Но в наших экспериментах пока не удалось выяснить, чем определяются отклонения: неконтролируемыми примесями в элюенте или структурой изучаемого образца. Если последнее имеет место, то возникает возможность существенно увеличить количество информации, получаемой методом ГПХ-ДД.

Относительная ошибка определения состава методом ГПХ-ДД

Из полученных результатов выявляется существование областей составов, в которых относительная ошибка значительно увеличивается (табл. 2). Для выяснения их источника был проведен математический анализ выражения (2), который показывает, что оно является уравнением типа

$$y = k/x,$$

т.е. гиперболой с центром координат в точке N и коэффициентом k

$$k = \frac{K_{2b}K_{1a} - K_{2a}K_{1b}}{(K_{2b} - K_{2a})^2}$$

После простейших преобразований уравнения (2) можно получить выражение

$$S = \frac{k}{w_b - w_N} + S_N, \quad (3)$$

где $w_N = K_{2b}/(K_{2a} - K_{2b})$ и $S_N = (K_{1a} - K_{1b})/(K_{2a} - K_{2b})$ — координаты центра гиперболы.

Уравнение (3) показывает, что зависимость $S = f(w_b)$ нелинейна. Данные авторов статей [3, 4] свидетельствуют о линейности такой зависимости, однако это скорее удачное исключение, чем общий факт. Особенно интересным и наглядным случаем является экспериментально построенная и рассчитанная по коэффициентам чувствительности зависимость $S' = f(w_b)$ для смесей ПС и ПДМС. На рис. 3б виден разрыв функции при 81%-ном содержании ПДМС в смеси с ПС.

Характер рассматриваемой зависимости предполагает существование нескольких участков с разным наклоном dS/dw_b . На первом участке наклон кривой велик, поэтому доля погрешности измерения и вычисления величины S' в общей ошибке мала. На втором участке доля первой ошибки постепенно возрастает и по мере движения в сторону с меньшим наклоном начинает определять общую ошибку. В связи с этим результаты определения w_b на втором участке становятся некорректными. Величина w_b в областях с очень малым наклоном может либо существенно завышаться или занижаться, либо принимать нереальные значения — отрицательные или больше единицы.

Зависимость предельной ошибки в определении w_b можно получить после дифференцирования уравнения (3) и перехода к предельным величинам. Действительно,

$$\frac{\Delta w_b}{\Delta S'} \approx \frac{dw_b}{dS'} = -\frac{k}{(S' - c_s)^2}$$

Отсюда, используя $\delta_{w_b} = \Delta w_b/w_b$ и $\delta_{S'} = \Delta S'/S'$, мож-

Таблица 2. Содержание гомополимера w_b (ПБ или ПДМС) в смеси с ПС, найденное методом ГПХ-ДД

задано	найдено	Относительная ошибка δ_{w_b} , %
		ПС + ПДМС
5	1.6	218
10	12.8	28.3
20	23.8	19.0
30	32.8	9.4
40	40	0
60	59.2	1.27
70	70.9	1.30
80	80.3	0.04
90	90.9	1.01
ПС + ПБД		
20	23.6	18.0
50	52.3	4.6
80	80.5	0.6
100	99.7	0.3

но получить

$$\delta_{w_b} = \delta_{S'} \frac{-kS'}{(S' - c_s)^2 w_b} \quad (4)$$

Величина ошибки $\delta_{S'}$ определяется в основном точностью проведения базовой линии при вычислении площади пика для каждого из детекторов. В меньшей степени величина ошибки может зависеть от метода интегрирования при вычислении площади пика, а также шумом базовой линии при изучении растворов с очень малой концентрацией вещества.

На рис. 5 показаны рассчитанные по уравнению (4) зависимости предельных относительных ошибок от состава для различных хроматографических систем и полимеров, вычисленных по коэффициентам чувствительности, которые взяты

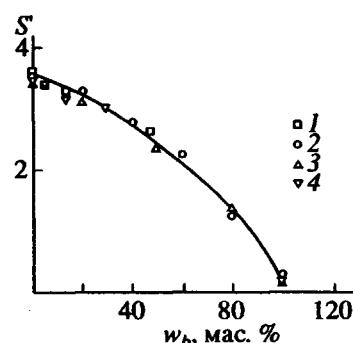


Рис. 4. Зависимость отношения площадей сигнала УФ- и рефрактометрического детекторов от содержания бутадиена для сополимеров стирола с бутадиеном (1, 2) и смесей ПС с ПБД (3, 4). Точки 1 и 2 (3 и 4) соответствуют результатам экспериментальных серий, проведенных в разное время.

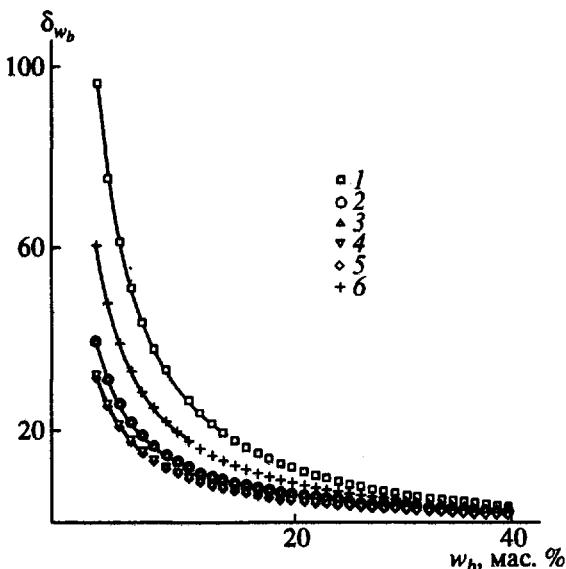


Рис. 5. Изменение предельной относительной ошибки в определении состава смеси ПС с ПДМС (1), ПС с ПБ (2) и сополимеров бутадиена со стиролом (3–6). Кривые 3–6 построены по результатам работ [2–4, 7] соответственно.

из литературы и получены в наших исследованиях при $\delta_s = 1\%$. Видно, что зависимости для систем ПС + ПБ и ПС + ПДМС существенно различаются. Ясно, что для смеси ПС + ПДМС в выбранных нами хроматографических условиях можно получить только некорректные результаты для составов, содержащих менее 20% ПДМС.

Таким образом, построение зависимостей $\delta_{w_b} = f(w_b)$ позволяет не только выявить интервалы составов, в которых применение метода приводит к некорректным результатам в выбранных хроматографических условиях, но и дает "систему координат" для сравнения эффективности разных хроматографических систем. Кроме того, становится возможной оптимизация метода для решения конкретных задач: меняя элюент или тип детекторов, можно изменить положение ги-

перболы и уменьшить или исключить ошибку, обусловленную малой величиной наклона dS/dw .

Авторы выражают благодарность Б.И. Нахмановичу за предоставленные образцы сополимеров стирола, бутадиена и полибутадиена, а также Я.Г. Урману за проведение ЯМР-исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Owens E.G., Cobler I.J. // Proc. of 4th Intern. Seminar on GPC. Miami Beach, 1967. P. 160.
- Adams H.E. // Separation Sci. 1971. V. 6. № 2. P. 259.
- Stojanov C., Shirazi Z.H., Audu T.O.K. // Chromatographia. 1978. V. 11. № 2. P. 63.
- Stojanov C., Shirazi Z.H., Audu T.O.K. // Chromatographia. 1978. V. 11. № 5. P. 274.
- Bressau R. // Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials II / Ed. by Cazes J. Delamare X. New York; Basel: Dekker, 1980. P. 73.
- Mori S., Suzuki T. // J. Liq. Chromatogr. 1981. V. 4. № 10. P. 1685.
- Gores F., Kilz P. // Chromatography of Polymers / Ed. by Provder Th. Washington: Am. Chem. Soc., 1993. P. 122.
- Chromatographic Characterization of Polymers. Hyphenated and Multidimensional Techniques / Ed. By Provder Th. Washington: Am. Chem. Soc. 1995.
- Mirabella F.M., Barrall E.M., Johnson J.F. // J. Appl. Polym. Sci. 1975. V. 19. P. 2131.
- Mori S. // J. Chromatogr. 1978. V. 157. P. 75.
- Нестеров В.В., Красиков В.Д., Чубарова Е.В., Туркова Л.Д., Ганкина Е.С., Беленький Б.Г. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2320.
- Mori S. // J. Chromatogr. 1980. V. 194. P. 163.
- Gallot Z. // Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials II / Ed. by Cazes J., Delamare X. New York; Basel: Dekker, 1980. P. 113.
- Trathnigg B. // Prog. Polym. Sci. 1995. V. 20. P. 615.
- Zimina T.M., Kever J.J., Melenevskaya E.Yu., Sell A.F. // J. Chromatogr. 1992. V. 593. P. 233.
- Fang T.R., Kennedy J.P. // Polym. Bull. 1983. V. 10. P. 90.
- Ogava T. // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 23. P. 3515.
- Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1974. С. 23.

Correctness of the Determination of Composition of Copolymers and Polymer Blends by Gel Permeation Chromatography with Double Detector

G. V. Luk'yanchikov*, T. N. Prudskova**, B. M. Prudskov*, and V. V. Kireev*

* Mendeleev University of Chemical Engineering, Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

** Research Institute of Plastics, Perovskii pr. 35, Moscow, 111024 Russia

Abstract—A butadiene-styrene copolymer and PS blends with PB and PDMS were studied by gel permeation chromatography (GPC) using ultraviolet and refractometric detectors. The plots of sensitivity coefficients versus the copolymer or blend composition for both detectors exhibit considerable deviations from linearity. However, the ratios of these coefficients strictly follow the behavior calculated by equations based on the additive model. The composition domains are established in which the relative error of the composition determination by GPC markedly increases as a result of hyperbolic dependence of the relative sensitivity coefficients of both detectors on the composition. A new approach to assessment of the applicability of the method and the correctness of data obtained using any particular chromatographic system for copolymers of arbitrary nature is suggested.