

МЕТОД ОБРАБОТКИ ПЕРВИЧНЫХ ДАННЫХ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ РАСТВОРОВ КАУЧУКОВ ПРОМЫШЛЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ ДЛЯ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО РАСЧЕТА ИХ ФРАКЦИОННЫХ СОСТАВОВ

И. А. Хаустов, В. К. Битюков, Р. А. Романов,
А. А. Маслов, А. С. Дворникова

*Кафедра информационных и управляющих систем, haustov_ia@mail.ru;
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных
технологий», Воронеж, Россия*

Ключевые слова: алгоритм автоматизированной обработки данных; гель-проникающая хроматография; фракционный состав полимера; математическое моделирование; синтетический каучук.

Аннотация: Рассмотрен алгоритмический метод и разработано программное обеспечение для обработки результатов гель-проникающей хроматографии, предназначенные для получения расширенных знаний о фракционном составе однородного полимера на примере анализа образца синтетического каучука марки СКДТ промышленного назначения. Под фракцией полимера в работе понимается часть полимера из общей массы, которая характеризуется свойством $M_i \leq M < M_i + \Delta M$. Актуальность разработки метода получения фракционного состава однородного полимера обуславливается применением полученных данных о фракционном составе для моделирования динамики процессов полимеризации, деструкции, деполимеризации, структурирования. Полученные данные могут быть использованы в качестве начальных и текущих значений, используемых для идентификации кинетических констант химических реакций. Метод основан на использовании первичных данных в виде оцифрованной хроматографической кривой при известных значениях калибровочных зависимостей и параметров уравнения Марка–Кунна–Хаувинка.

Введение

Одним из методов моделирования процессов полимеризации, деструкции, деполимеризации и структурирования при производстве синтетических каучуков, термоэластопластов, низкомолекулярных полимеров и других является оценка фракционного состава получаемых продуктов в динамике [1 – 3]. Результат математического моделирования – полное представление исследуемого процесса о фракционном составе синтезируемого полимера, форме молекулярно-массового распределения в динамике. На основе полученных данных проводится оценка статистических моментов распределения и других оценок, например, среднеквадратичного отклонения. В отличие от метода моментов, впервые предложенного профессором Подвальным С. Л. для описания химико-технологических процессов полимеризации [4] и эффективно использующегося сегодня [5 – 11], на основе которого проводится моделирование молекулярно-статистических моментов распределения, при моделировании фракционного состава можно получить дополнительные данные о модальности распределения, асимметрии и др.

Однако для идентификации кинетических констант химических реакций в рассматриваемой задаче требуется получение знаний как об исходном фракционном составе полимера, так и его составе в динамике. В этой связи разработка методов обработки информации для получения фракционного состава возможна на основе первичных данных о свойствах полимера, полученных с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ) и является актуальной задачей.

Практическая область применения разрабатываемых методов – применение полученных результатов в виде программного обеспечения для решения задачи оценки фракционного состава полимеров на любом этапе синтеза при наличии экспериментальных данных ГПХ.

Для получения математической модели рассматривается кинетическая схема химических реакций. Например, в работе [2] для реакции полимеризации кинетическая схема процесса без учета реакции инициирования представлена в следующем виде:



где M – молекула мономера; P_n – макромолекула полимера, n – количество молекул мономера в полимерной цепи; k – константа скорости роста макромолекул.

Математическое описание представляется в виде системы из N билинейных дифференциальных уравнений (для изотермического режима при отсутствии других значимых реакций) вида:

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} P_0(t) = -k M(t) P_0(t); \\ \dots \\ \frac{d}{dt} P_i(t) = -k M(t) P_i(t) + k M(t) P_{i-1}(t); \\ \dots \\ \frac{d}{dt} P_N(t) = k M(t) P_{N-1}(t), \end{cases} \quad (2)$$

с начальными условиями:

$$\begin{cases} P_0(0) = J_k; \\ P_i(0) = 0, \quad i = \overline{1, N}, \end{cases} \quad (3)$$

где $P_i(t)$, $M(t)$, J_k – концентрации i -й фракции полимера, мономера и катализатора соответственно, моль/л; N – количество фракций полимера.

Для оценки кинетических констант k требуется на основе ГПХ получить фракционный состав полимера как в начальный момент времени, так и в последующие.

Тематике обработки результатов гельпроникающей хроматографии посвящено достаточно много работ [12 – 23]. Методика обработки данных ГПХ изложена в ГОСТ Р ИСО 11344–2022 [12]. Результатом обработки данных является расчет среднестатистических молекулярных характеристик молекулярно-массового распределения. Часть работ посвящена разработке методов обработки данных при использовании мультidetекторных систем. Использование мультidetекторных систем позволяет определить не только ММР полимера, но и распределение по размерам, а в случае разветвленного полимера – идентифицировать его разветвленность [13, 14]. В работе [15] рассмотрен способ расчета молекулярно-массового распределения полимера на основе использования метода динами-

ческого светорассеяния. В [16] рассмотрены процедуры индивидуальной калибровки для определения молекулярной массы подобных групп полимеров. В ряде работ рассматривается применение метода ГПХ для анализа сополимеров, например, [17], где показаны композиционно-неоднородные сополимеры, представляющие собой набор макромолекул разного состава. Другая часть работ посвящена применению метода ГПХ для анализа белков растительного и животного происхождения, полисахаридов и др. [18 – 20]. В публикациях [21 – 23] рассматривается применение математических методов обработки хроматограмм в целях получения новых знаний или коррекции данных хроматограмм исследуемых объектов. В статье [21] исследована проблема нахождения приближенного решения некорректно поставленных задач, возникающих при обработке экспериментальных данных. Объектом исследования является обратная задача восстановления функции распределения активных центров по приближенным значениям экспериментальных гель-хроматограмм полимерных материалов. В публикациях [22, 23] рассмотрены методы корректировки ГПХ с учетом приборного уширения и размывания хроматограмм.

Несмотря на достаточно глубокую проработку тематики исследований по обработке данных ГПХ, оценке фракционного состава гомогенного полимера уделялось недостаточно внимания.

Развитие методов обработки данных ГПХ для оценки фракционного состава полимера связано прежде всего с появлением высокоскоростных вычислительных систем и возможности моделировать динамику химических реакций высокомолекулярных соединений на основе обработки больших данных.

Исходные данные

На рисунке 1 и в таблице 1 представлены примеры обработки данных в результате ГПХ.

В таблице 1 приведены результаты промежуточного расчета, полученные при использовании системы хроматографического анализа Breeze; отражены численные значения результатов анализа: столбец 2 – молекулярная масса полимера, которая рассчитывается на основе параметров уравнения, задающего калибровочную кривую, в столбце 3 – то же, только в логарифмических координатах, 4 – объем истечения элюента (в других системах это может быть время истечения), в столбце 5 – площадь участка дифференциального молекулярно-массового распределения, в 6 – значение весовых долей полимерных макромолекул, отнесенные к величине интервала молекулярной массы в логарифмических координатах, 7 – массовая доля полимера, прошедшая через хроматографическую колонку [24].

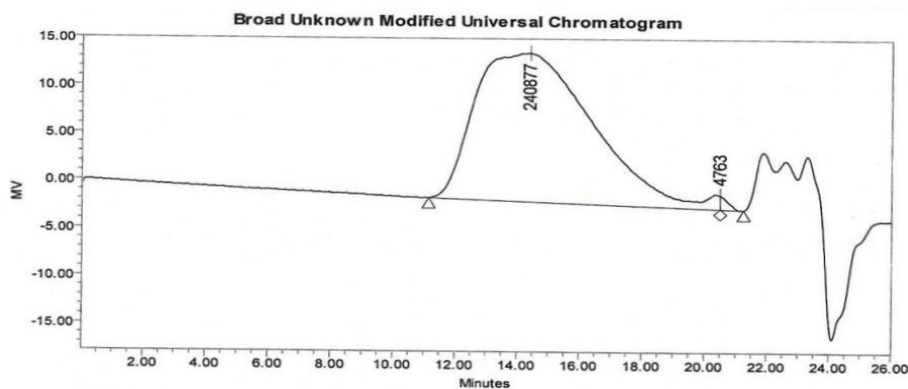


Рис. 1. Пример гель-хроматограммы анализа полимера

Результаты гелепроникающей хроматографии образца полимера

№ п/п	Slice MW (Daltons)	Slice log MW	Slice Volume, mL	Slice Area	dwt/d , $\log M$	Cumulative, %	Slice $[\eta]$, dl/g	Outside Vo-Vt
1	1750330	6,243120	11,933	41022	0,095501	1,000	9,691671	No.
2	1462839	6,165197	12,114	41022	0,161321	2,000	8,558528	No.
3	1297419	6,113080	12,240	41022	0,219178	3,000	7,875608	No.
4	1180832	6,072188	12,340	41022	0,267783	4,000	7,378122	No.
...	
<i>n</i>								

Broad Unknown Modified Universal Peak Table

Distribution Name	Mv (Daltons)	K (dl/g)	alpha	Intrinsic Viscosity (dl/g)	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)
1	296957	0.000457000	0.693000	2.451885	98544	342620	240877	734303	1168103
2	4048	0.000457000	0.693000	0.144457	3992	4058	4763	4118	4173

Broad Unknown Modified Universal Peak Table

	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw	K (dl/g)	alpha	Intrinsic Viscosity (dl/g)
1	3.476817	2.143199	3.409322	0.000457000	0.693000	2.451885
2	1.016326	1.014889	1.028521	0.000457000	0.693000	0.144457

Рис. 2. Пример результатов ГПХ с полученными значениями молекулярных характеристик

Пример результатов ГПХ с полученными значениями молекулярных характеристик представлен на рис. 2, где *Polydispersity* – коэффициент полидисперсности; *K* и *alpha* – константы зависимости Марка–Кунна–Хаувинка; *Intrinsic Viscosity* – значение характеристической вязкости фракций полимера.

Поскольку узлы разбиения молекулярно-массового распределения неравностоящие (см. табл. 1), то информацию о фракционном составе полимера получить напрямую, не применяя специальную математическую обработку данных, не представляется возможным.

Разработка алгоритма

Задача расчета молекулярно-статистических характеристик по результатам ГПХ обуславливается необходимостью получить по ним фракционный состав полимера [1]. Данные оценки фракционного состава используются для получения и идентификации математических моделей процессов полимеризации, структурирования, деструкции, деполимеризации [1 – 3]. При этом расчетные данные среднечисленной, средневзвешенной и других молекулярных масс используются для их сравнения с числовыми оценками, полученными в процессе ГПХ. Таким образом, алгоритм получения оценок этих характеристик непосредственно связан с расчетом фракционного состава полимера, который представляет собой распределение количества полимера по молекулярной массе. В данном случае рассмат-

ривается дискретное распределение. Под фракцией полимера, будем понимать часть полимера из общей массы, которая характеризуется свойством $M_i \leq M < M_i + \Delta M$.

В общем виде алгоритм получения фракционного состава представлен следующими действиями:

1) в качестве первичных данных используются данные ГПХ – результаты детекции концентрации полимера в зависимости от времени его истечения (рис. 3) По оси ординат размерность в милливольтгах – результат детекции, например, рефрактометрическим датчиком, значения косвенно связаны с концентрацией полимера; по оси абсцисс – время истечения элюента. Для получения этих значений в цифровом виде используются программы для оцифровки графиков. Конечный результат – двумерный массив данных $\{Y_i, t_i; i = \overline{1, m}\}$, m – число узлов оцифровки (см. рис. 3);

2) на втором этапе проводится корректировка ГПХ с учетом ухода нуля линии $Y = Y - Y_k$, где $Y_k = a + b \cdot t$ (см. рис. 3, а). На рисунке 3, б, получена откорректированная ГПХ;

3) на следующем этапе проводится интегрирование данных ГПХ, количественная оценка площади подынтегральной кривой принимается за 100%. В данном случае используется численный метод, например, метод трапеций

$$S = \int_{t_n}^{t_k} Y(t) dt \approx \sum_{i=1}^{m-1} \left(\frac{Y_i + Y_{i+1}}{2} \right) \Delta t_i, \quad (4)$$

где Δt_i – интервал интегрирования на i -м узле;

4) переход в метрику $\lg(M)$ осуществляется по данным калибровочной зависимости Бенуа с учетом широко известного уравнения Марка–Кунна–Хаувинка [14]:

$$\lg(M(V)) = \frac{f(V) + \lg(K)}{1 + \alpha}, \quad (5)$$

$$f(V) = \sum_{k=0}^n a_k V^k, \quad (6)$$

где a_k – параметры степенного многочлена калибровочной зависимости, уникальные для хроматографических колонок одного типа применительно для каждой пары «полимер – растворитель»; n – порядок полинома.

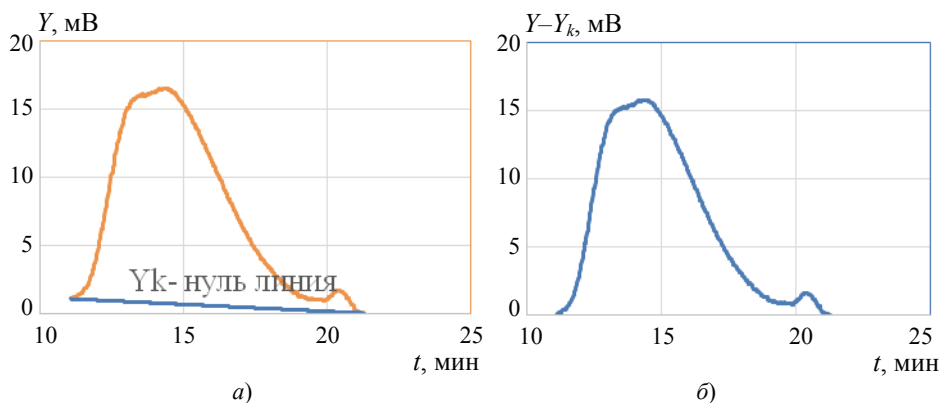


Рис. 3. Результаты детекции концентрации полимера в зависимости от времени его истечения:

а – корректировка нуля линии; б – откорректированная ГПХ с учетом ухода нуля линии

Поскольку скорость прокачки элюента через хроматографическую колонку постоянна и равна 1 мл/мин для рассматриваемых хроматографических систем, то в зависимостях (5), (6) можно использовать в качестве аргумента функций время истечения вместо объема истечения, то есть $t \equiv V$ с точки зрения их численных оценок.

5) переход в метрику молекулярных масс

$$M_i = 10^{\lg(M(V_i))}, \quad i = \overline{1, m}; \quad (7)$$

6) расчет интерполяционных коэффициентов семейства $(m - 1)$ линейных функций $Y_i(M)$, определенных на интервалах $[M_i, M_{i+1}] \forall i = \overline{1, m - 1}$;

7) расчет количества фракций полимера $N = \frac{M_{\max}}{\Delta M}$. Разметка оси молекулярных масс через одинаковые интервалы ΔM , получение межтабличных значений $Y(M_j)$, формирование множества $\{Y_j, M_j; j = \overline{1, N + 1}\}$;

8) обратный переход к логарифмической системе координат по оси абсцисс. Получение оценок $\lg(M_j)$;

9) оценка времени истечения элюента t_j в узлах новой разметки, $f: M \rightarrow T$, где $M = \{M_j; j = \overline{1, N + 1}\}$, $T = \{t_j; j = \overline{1, N + 1}\}$ – множества, характеризующие время истечения элюента для соответствующей молекулярной массы; f – итеративная процедура обработки данных, связанная с решением $N + 1$ нелинейных уравнений $\varphi(t_j) = 0$, где $\varphi(t_j) = \sum_{k=0}^n a_k(t_j)^k - \lg(M_j)$, $\forall j = \overline{1, N + 1}$;

10) расчет доли W_j j -й фракции на интервале молекулярных масс $[M_j, M_{j+1}]$, $\forall j = \overline{1, N}$,

$$W_j = \frac{(Y_j + Y_{j+1})(t_{j+1} - t_j)}{\sum_{r=1}^N (Y_r + Y_{r+1})(t_{r+1} - t_r)}. \quad (8)$$

На рисунке 4 представлен график, характеризующий фракционный состав образца каучука СКДТ, количество фракций 8958, дискретность фракционирования $\Delta M = 500$.

Для подтверждения достоверности оценок фракционного состава, используя (9), (10), получены расчетные данные молекулярно-массовых параметров в сравнении с результатами ГПХ:

$$M_w = \sum_{r=1}^N (W_r M_r); \quad (9)$$

$$M_n = \frac{1}{\sum_{r=1}^N \left(\frac{W_r}{M_r} \right)}. \quad (10)$$

Результаты расчета среднечисленной M_n и средневзвешенной M_w молекулярных масс полимера следующие: по данным ГПХ – 98544 и 342620 соответственно; полученные после обработки ГПХ, используя данные о фракционном составе в сравнении с данными ГПХ – 102157 и 335347.

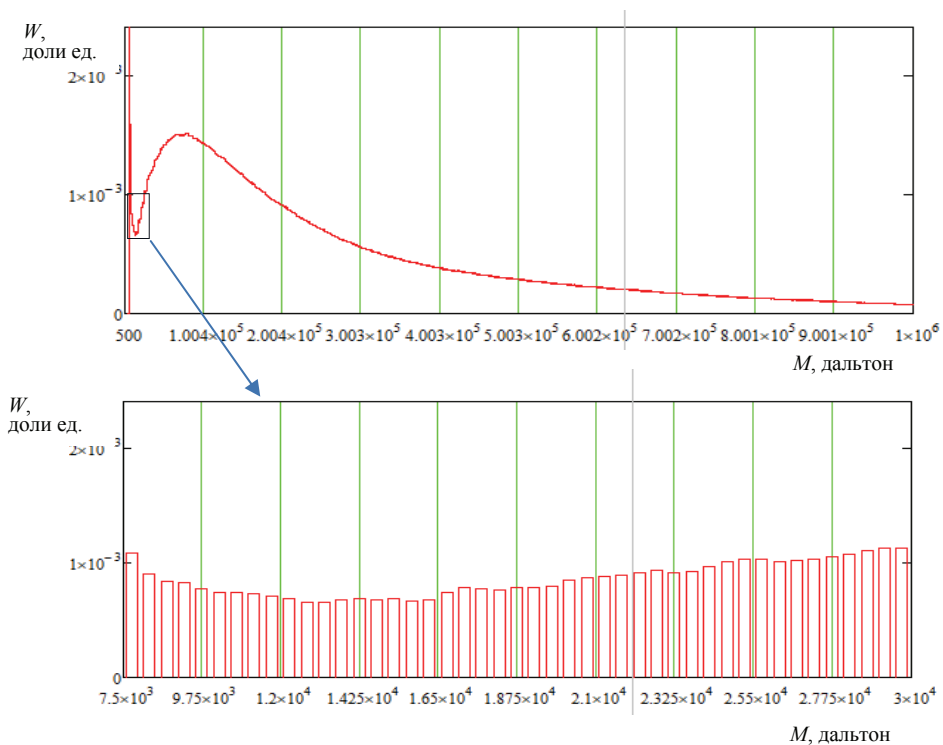


Рис. 4. Расчетный фракционный состав образца каучука СКДТ

Средняя относительная приведенная погрешность расчета обоих средних молекулярных масс составила менее 1 %.

Программная реализация

По результатам проведенных теоретических и экспериментальных исследований зарегистрировано программное приложение (ПП) [25]. Скриншот экранного интерфейса ПП показан на рис. 5.

По кнопке «Открыть файл» загружаются оцифрованные данные ГПХ. После загрузки данных отображаются график экспериментальной кривой и содержание файла (табличная часть слева (см. рис. 5, а) и график «Исходные данные» (см. рис. 5, б). В левой области (см. рис. 5, а) предусмотрен ввод коэффициентов калибровочной зависимости, а также табличные значения средних молекулярных масс. По кнопке «Первоначальная обработка» проводится корректировка нулевой линии и заполняется табличная часть скорректированными данными (график «Первоначальная обработка» (см. рис. 5, б)). В правой области задается интервал разметки молекулярных масс. При нажатии на кнопку «Рассчитать» происходит расчет фракционного состава по разработанному алгоритму. В нижней части интерфейса выводится степень совпадения экспериментальных и расчетных данных (см. рис. 5, б).

Заключение

В результате проведенного исследования разработан эффективный метод обработки данных гелепроникающей хроматографии образцов синтетических каучуков промышленного назначения, а также алгоритмическое и программное обеспечение. Представлен алгоритм, позволяющий на основе первичных данных ГПХ напрямую получать оценку фракционного состава в широком диапазоне молекулярных масс по первичным данным ГПХ.

Открыть файл

№	v, ml	y, mV
1	11.076752	-1.9126311
2	11.104169	-1.9126311
3	11.131586	-1.8996161
4	11.159003	-1.7937985
5	11.186419	-1.7855008

№	X	Y
1	11.076752	0
2	11.104169	0.00283340040351
3	11.131586	0.01868180080702
4	11.159003	0.12733280121053
5	11.186419	0.13846379826938
6	11.213836	0.10947949867289

№	W	M
1	0.0	4483897.19492809
2	6.08527814061535	4483397.19492809
3	2.43411125624499	4482897.19492809
4	3.04263907030509	4482397.19492809
5	4.25969469842644	4481897.19492809
6	5.47675032654865	4481397.19492809

Задать интервал разметки оси молекулярных масс: 500

Коэффициенты зависимости

a1: 23.36461680
a2: -2.90171478
a3: 0.16224108
a4: -0.00329454
e: 0.00001

Средневзвеш. ММ: 342620
Среднечисл. ММ: 98544

Площадь подинтегральной кривой: 69.347926269179
Коричество интервалов разметки: 8958

а)

Исходные данные

Первоначальная обработка

Начало интервала: 1 Конiec интервала: 345

Фракционный состав

Средневзвеш. ММ (рас) = 345347.033 Средневзвеш. ММ (экс) = 0.99210349 Среднечисл. ММ (рас) = 102157.049 Среднечисл. ММ (экс) = 0.96463240

б)

Рис. 5. Скриншот ПИ «Получение фракционного состава полимера по результатам обработки гель-проникающей хроматографии»

Алгоритм позволяет рассчитывать фракционный состав, при условии, что задан шаг фракционирования по молекулярным массам, учитывая, что он остается постоянным на всем рассматриваемом диапазоне изменения молекулярной массы. Для выполнения алгоритма, кроме исходного графика ГПХ, в качестве начальных данных требуется информация о параметрах калибровочной зависимости и зависимости Марка–Кунна–Хаувинка. Однако не все системы ГПХ предоставляют такие данные (например, в результатах ГПХ компании Knauer представлена неполная информация). Вариант получения оценок фракционного состава может быть связан с дальнейшими исследованиями, направленными на модернизацию представленного в работе алгоритма.

Список литературы

1. Математическое моделирование синтеза термоэластопластов с учетом реакции иницирования и влияния вязкости среды на порядок реакции / В. К. Битюков, С. Г. Тихомиров, И. А. Хаустов, М. Л. Моторин // Системы управления и информационные технологии. – 2011. – № 3.2. – С. 216 – 220.
2. Моделирование и контроль параметров качества в процессах растворной полимеризации : монография / В. К. Битюков, С. Г. Тихомиров, В. Ф. Лебедев [и др.]. – Воронеж : ВГУИТ, 2011. – 292 с.
3. Дискретное математическое описание процесса термоокислительной деструкции полимеров в растворе / В. К. Битюков, С. Г. Тихомиров, И. А. Хаустов [и др.] // Каучук и резина. – 2014. – № 6. – С. 44 – 47.
4. Подвальный, С. Л. Моделирование промышленных процессов полимеризации / С. Л. Подвальный. – М. : Химия. 1979. – 350 с.
5. Подвальный, С. Л. Моделирование промышленных процессов полимеризации на основе метода моментов / С. Л. Подвальный // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2015. – Т. 11, № 1. – С. 11 – 16.
6. Барабанов, А. В. Структурное моделирование непрерывных процессов многоцентровой полимеризации / А. В. Барабанов, С. Л. Подвальный // Системы управления и информационные технологии. – 2008. – № 2.2(32). – С. 216 – 218.
7. Дорофеев, Д. В. Автоматизированная система управления технологическим процессом полимеризации бутадиен-стирольного синтетического каучука с применением математической модели контроля качественных показателей в режиме реального времени / Д. В. Дорофеев // Информационные технологии моделирования и управления. – 2009. – № 1(53). – С. 115 – 119.
8. Решение обратной кинетической задачи для процесса полимеризации бутадиена на каталитической системе $TiCl_4 - Al(I-C_4H_9)_2Cl$ / Э. Н. Абдулова, Э. Р. Гиззатова, С. И. Спивак, Ю. Б. Монаков // Вестник Башкирского университета. – 2009. – Т. 14, № 2. – С. 373 – 376.
9. Математическое моделирование процесса полимеризации бутадиена на неодимовых металлокомплексных каталитических системах / А. М. Гумеров, И. М. Давлетбаева, Т. А. Юсупов [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 9. – С. 291 – 299.
10. Математическое моделирование процесса полимеризации 1,3-бутадиена на неодимсодержащем катализаторе с учетом полицентровости и передачи цепи на полимер в реакторе периодического действия / Г. В. Мануйко, И. И. Салахов, Г. А. Аминова [и др.] // Теоретические основы химической технологии. – 2010. – Т. 44, № 2. – С. 151 – 161.
11. Подвальный, С. Л. Методы решения прямой и обратной кинетических задач в зависимости от сложности химической системы / С. Л. Подвальный, А. М. Белянин, А. В. Плотников // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2012. – Т. 8, № 5. – С. 18 – 21.

12. ГОСТ Р ИСО 11344–2022. Каучуки и термоэластопласты. Определение молекулярно-массовых характеристик методом гель-проникающей хроматографии = Raw rubbers and thermoelastoplasts. Determination of the molecular-mass distribution by gel permeation chromatography. – Введ. 2023-07-01. – М. : Стандартинформ, 2022. – 24 с.
13. Беленький, Б. Г. Определение молекулярной массы, размера и разветвленности макромолекул с помощью двухдетекторной ГПХ. Использование ГПХ с рефрактометрическим детектором и многоугловым лазерным нефелометром (malls) / Б. Г. Беленький // Научное приборостроение – 2001. – Т.11, №1. – С. 3 – 14.
14. Свирский, К. Мультидетекторная гель-проникающая хроматография для анализа полимеров / К. Свирский // Аналитика. – 2013. – №5 – С. 70 – 75.
15. Клюбин, В. В. Измерение молекулярно-массового распределения полимеров методом динамического светорассеяния / В. В. Клюбин // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1995. – Т. 37, № 4. – С. 670 – 675.
16. Щепелина, О. А. Использование процедуры индивидуальной калибровки для определения молекулярной массы сополимера методом гель-хроматографии / О. А. Щепелина, О. И. Кропачева // Вестник Челябинского государственного университета. – 2004. – Т.4, № 1. – С. 32 – 36.
17. Экспресс-анализ сахаров методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / М. И. Соколов, Н. Д. Верзилина, О. Б. Рудаков [и др.] // Пищевая промышленность. – 2004. – №8. – С. 94 – 95.
18. Методические особенности определения молекулярно-массового распределения декстранов методом гель-проникающей (эксклюзионной) хроматографии в нормативной документации на лекарственные средства различных групп / Р. С. Смирнов, Е. В. Иванайнен, А. И. Лутцева [и др.] // Вестник Научного центра экспертизы средств медицинского применения. – 2017. – Т.7, № 1. – С. 3 – 8.
19. Разработка подходов к экспрессному анализу коллагеновых белков с применением метода гель-проникающей хроматографии / Е. В. Гераськина, Ю. Л. Кузнецова, Н. Б. Валетова [и др.] // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. – 2014. – № 4-1. – С. 164 – 168.
20. Боймирзаев, А. С. Стерическая эксклюзионная хроматография водорастворимых полисахаридов / А. С. Боймирзаев // Химия растительного сырья. – 2009. – № 2. – С. 19 – 28.
21. О проблеме решения обратной некорректной задачи в химической технологии полимеров: интерпретация гель-хроматограмм / Л. А. Бигаева, И. И. Латыпов, С. М. Усманов [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18, №3. – С. 86 – 92.
22. Таганов, Н. Г. Градуировка гель-хроматографа по молекулярным массам полимера с учетом приборного уширения / Н. Г. Таганов, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1980. – Т.22, № 10. – С. 2385 – 2389.
23. Метод обработки гель-хроматограмм с учетом размывания: аппроксимационный способ решения уравнения Фредгольма первого рода / Е. Н. Кислов, Э. Г. Зотиков, Н. Г. Подосенова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1978. – Т. 20, № 8. – С. 1910 – 1913.
24. Хаустов, И. А. Расчет фракционного состава полимера на основе данных ГПХ / И. А. Хаустов, Р. А. Романов, Р. А. Лыков // Проблемы и инновационные решения в химической технологии ПИРХТ-2022 : материалы Всероссийской конференции с международным участием. – Воронеж, 2022. – С. 490 – 493.
25. Программный комплекс «Получение фракционного состава полимера по результатам обработки данных гель-проникающей хроматографии» / И. А. Хаустов, Р. А. Романов, А. С. Дворникова // Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2024680996; правообладатель ФГБОУ ВО «ВГУИТ»; заявл. 05.08.2024 ; опублик. 04.09.2024, Бюл. № 9.

A Method for Processing Primary Data of Gel Permeation Chromatography of Industrial Rubber Solutions for Automated Calculation of their Fractional Compositions

I. A. Khaustov, V. K. Bityukov, R. A. Romanov, A. A. Maslov, A. S. Dvornikova

*Department of Information and Control Systems, khaustov ia@mail.ru;
Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia*

Keywords: algorithm of automated data processing; gel permeation chromatography; fractional composition of polymer; mathematical modeling; synthetic rubber.

Abstract: The paper considers an algorithmic method and develops software for processing the results of gel permeation chromatography designed to obtain advanced knowledge about the fractional composition of a homogeneous polymer using the example of an analysis of a sample of synthetic rubber of the SKDT brand for industrial purposes. The polymer fraction in the work is understood as a part of the polymer from the total mass, which is characterized by the property $M_i \leq M < M_i + \Delta M$. The relevance of the development of a method for obtaining the fractional composition of a homogeneous polymer is determined by the use of the obtained data on the fractional composition to simulate the dynamics of polymerization, destruction, depolymerization, and structuring processes. The obtained data can be used as initial and current values used to identify the kinetic constants of chemical reactions. The method is based on the use of primary data in the form of a digitized chromatographic curve with known values of calibration dependencies and parameters of the Mark–Kunn–Hauvink equation.

References

1. Bityukov V.K., Tikhomirov S.G., Khaustov I. A., Motorin M.L. [Mathematical modeling of the synthesis of thermoplastic elastomers, considering the initiation reaction and the effect of the viscosity of the medium on the order of the reaction], *Sistemy upravleniya i informacionnye tekhnologii* [Control systems and information technology], 2011, no. 3.2, pp. 216-220 (In Russ., abstract in Eng.)
2. Bityukov V.K., Tikhomirov S.G., Lebedev V.F., Khvostov A.A., Khaustov I.A. *Modelirovanie i kontrol' parametrov kachestva v processah rastvornoj polimerizacii* [Modeling and control of quality parameters in the processes of solution polymerization], Voronezh: VSUET, 2011, 292 p. (In Russ.)
3. Bityukov V.K., Tikhomirov S.G., Khaustov I. A., Motorin M.L. [Discrete mathematical description of the process of thermal oxidative degradation of polymers in solution], *Kauchuk i rezina* [Rubber and rubber], 2014, no. 6, pp. 44-47 (In Russ., abstract in Eng.)
4. Podval'nyj S.L. *Modelirovanie promyshlennykh processov polimerizacii* [Modeling of industrial polymerization processes], Moscow: Himiya, 1979, 350 p. (In Russ.)
5. Podval'nyj S.L. [Modeling of industrial polymerization processes based on the method of moments], *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of Voronezh state technical university], 2015, Vol. 11, no. 1, pp. 11-16 (In Russ., abstract in Eng.)
6. Barabanov A.V., Podval'nyj S.L. [Structural modeling of continuous multicenter polymerization processes], *Sistemy upravleniya i informacionnye tekhnologii* [Control

systems and information technology], 2008, no. 2.2 (32), pp. 216-218 (In Russ., abstract in Eng.)

7. Dorofeev D.V. [Automated process control system for the polymerization of styrene-butadiene synthetic rubber using a mathematical model for monitoring quality indicators in real time], *Informacionnye tekhnologii modelirovaniya i upravleniya* [Information technologies of modelling and control], 2009, no. 1 (53), pp. 115-119 (In Russ., abstract in Eng.)

8. Abdulova E.N., Gizzatova E.R., Spivak S.I., Monakov Yu.B. [Solving the inverse kinetic problem for the butadiene polymerization process on the catalyst system $TiCl_4 - Al(i-C_4H_9)_2Cl$], *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of Bashkir University], 2009, vol. 14, no. 2, pp. 373-376 (In Russ., abstract in Eng.)

9. Gumerov A.M., Davletbaeva I.M., Yusupov T.A., Kalistratova V.V., Zaboristov V.N. [Mathematical modeling of butadiene polymerization process on neodymium metal complex catalytic systems], *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Herald of Kazan technological university], 2010, no. 9, pp. 291-299 (In Russ., abstract in Eng.)

10. Manujko G.V., Salahov I.I., Aminova G.A., Ahmetov I.G., D'yakonov G.S., Bronskaya V.V., Demidova E.V. [Mathematical modeling of 1,3-butadiene polymerization over a neodymium-based catalyst in a batch reactor with account taken of the multisite nature of the catalyst and chain transfer to the polymer], *Teoreticheskie osnovy himicheskoy tekhnologii* [Theoretical foundations of chemical engineering], 2010, vol. 44, no. 2, pp. 151-161 (In Russ., abstract in Eng.)

11. Podval'nyj C.L., Belyanin A.M., Plotnikov A.V. [Methods for solving direct and inverse kinetic problems depending on the complexity of the chemical system], *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of Voronezh state technical university], 2012, vol. 8, no. 5, pp. 18-21 (In Russ., abstract in Eng.)

12. GOST R ISO 11344–2022. *Kauchuki i termoelastoplasty. Opredelenie molekulyarno-massovykh harakteristik metodom gel'-pronikayushchej hromatografii* [Raw rubbers and thermoelastoplasts. Determination of the molecular-mass distribution by gel permeation chromatography]. Moscow: Standartinform, 2022, 24 p. (In Russ.)

13. Belenkii B.G. [Determination of molecular mass, size and branching by double-detector GPC. Using GPC with a refractometric detector and multiangle laser nephelometer (MALLS)], *Nauchnoe priborostroenie* [Scientific instrumentation], 2001, Vol. 11, no. 1, pp. 3-14 (In Russ., abstract in Eng.)

14. Svirskij K. [Multi-detector gel permeation chromatography for polymer analysis], *Analitika* [Analytics], 2013, no. 5, pp. 70-75 (In Russ., abstract in Eng.)

15. Klyubin V.V. [Determination of the molecular mass distribution of polymers by method of dynamic light scattering], *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [Polymer Science], 1995, Series A, vol. 37, no. 4, pp. 670-675 (In Russ., abstract in Eng.)

16. Shchepelina O.A., Kropacheva O.I. [Using an individual calibration procedure to determine the molecular weight of a copolymer by gel chromatography], *Vestnik Chelyabinskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of Chelyabinsk State University], 2004, vol. 4, no. 1, pp. 32-36 (In Russ., abstract in Eng.)

17. Sokolov M.I., Verzilina N.D., Rudakov O.B., Tolokonnikov V.I., Nikul'shin A.P., Polyanskij K.K. [Rapid analysis of sugars by high performance liquid chromatography], *Pishchevaya promyshlennost'* [Food industry], 2004, no. 8, pp. 94-95 (In Russ., abstract in Eng.)

18. Smirnov R.S., Ivanajnen E.V., Lutceva A.I., Vaganova O.A., Orlov D.A. [Methodological aspects of determining molecular mass distribution of dextrans by size-exclusion chromatography for various groups of medicines], *Vedomosti Nauchnogo centra ekspertizy sredstv medicinskogo primeneniya* [The bulletin of the scientific

centre for expert evaluation of medicinal products], 2017, vol. 7, no. 1, pp. 3-8 (In Russ., abstract in Eng.)

19. Geraskina E.V., Kuznecova Yu.L., Valetova N.B., Tarankova O.A., Matkivskaya Yu.O., Chukhmanov E.P., Astanina M.V., Semenycheva L.L. [Development of approaches to express analysis of the collagen proteins using the methods of size exclusion chromatography], *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N. I. Lobachevskogo* [Vestnik of Lobachevsky University of Nizhni Novgorod], 2014, no. 4-1, pp. 164-168 (In Russ., abstract in Eng.)

20. Bojmirzaev A.S. [Steric exclusive chromatography of water-soluble polysaccharides], *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja* [Chemistry of plant raw material], 2009, no. 2, pp. 19-28 (In Russ., abstract in Eng.)

21. Bigaeva L.A., Latypov I.I., Usmanov S.M., Nabiullin A.R., Shiyan D.A., Ulitin N.V. [On the problem of solving the inverse incorrect task in the chemical technology of polymers: interpretation of gel chromatograms], *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Herald of Kazan technological university], 2015, vol. 18, no. 3, pp. 86-92 (In Russ., abstract in Eng.)

22. Taganov N.G., Korovina G.V., Entelis S.G. [Calibration of gel chromatograph by molecular weight of polymer taking into account instrument broadening], *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [Polymer Science], 1980, Series A, vol. 22, no. 10, pp. 2385-2389 (In Russ., abstract in Eng.)

23. Kislov E.N., Zotikov E.G., Podosenova N.G., Ponomareva E.L., Budtov V.P. [Method for processing gel chromatograms taking into account erosion: approximation method for solving the Fredholm equation of the first kind], *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [Polymer Science], 1978, Series A, vol. 20, no. 8, pp. 1910-1913 (In Russ., abstract in Eng.)

24. Khaustov I.A., Romanov R.A., Lykov R.A. *Problemy i innovacionnye resheniya v himicheskoy tekhnologii PIRHT-2022: materialy vserossijskoj konferencii s mezhdunarodnym uchastiem* [Problems and innovative solutions in chemical technology PIRHT-2022: Proceedings of the All-Russian conference with international participation], Voronezh: VSUET, 2022, pp. 490-493 (In Russ., abstract in Eng.)

25. Khaustov I.A., Romanov R.A., Dvornikova A.S. [Software package "Obtaining the fractional composition of a polymer based on the results of processing gel permeation chromatography data"], Russian Federation, 2024, Certificate of registration of the computer program No. 2024680996 (In Russ.)

Methode der Primärdatenverarbeitung der gelpenetranten Chromatographie der Gummilösungen für industrielle Zwecke zur automatisierten Berechnung ihrer fraktionellen Zusammensetzungen

Zusammenfassung: Es ist eine algorithmische Methode betrachtet und eine Software zur Verarbeitung der Ergebnisse der gelpenetranten Chromatographie entwickelt, um am Beispiel der Analyse einer Probe von synthetischem Kautschuk der Marke SKDT für den industriellen Einsatz erweiterte Erkenntnisse über die fraktionierte Zusammensetzung des homogenen Polymers zu gewinnen. Unter dem Polymeranteil wird in dieser Arbeit ein Teil des Polymers aus der Gesamtmasse verstanden, der durch die Eigenschaft $M_i \leq M < M_i + \Delta M$ gekennzeichnet ist. Die Relevanz der Entwicklung der Methode zur Ermittlung der fraktionellen Zusammensetzung eines homogenen Polymers wird durch die Anwendung der erhaltenen Daten über die fraktionelle Zusammensetzung zur Modellierung der Dynamik der Prozesse der Polymerisation, des Abbaus, der Depolymerisation und der Strukturierung bestimmt. Die gewonnenen Daten können als Anfangs- und aktuelle Werte zur Ermittlung der

kinetischen Konstanten chemischer Reaktionen verwendet werden. Die Methode basiert auf der Verwendung von Primärdaten in Form einer digitalen chromatographischen Kurve mit bekannten Werten von Kalibrierungsabhängigkeiten und Parametern der Mark–Kunn–Houwink-Gleichung.

Procédé de traitement des données primaires de chromatographie par gel-pénétration des solutions de caoutchoucs industriels pour le calcul automatisé de leurs compositions fractionnaires

Résumé: Est examinée la méthode algorithmique. Est élaboré le logiciel pour traiter les résultats de la chromatographie pénétrante de gel, destiné à acquérir des connaissances avancées sur la composition fractionnée d'un polymère homogène à l'exemple de l'analyse d'un échantillon de caoutchouc synthétique de la marque SKDT à usage industriel. Sous la fraction de polymère dans l'article, on entend une partie du polymère de la masse totale, qui est caractérisée par la propriété $M_i \leq M < M_i + \Delta M$. La pertinence du développement d'une méthode pour obtenir la composition fractionnée d'un polymère homogène est due à l'utilisation des données obtenues sur la composition fractionnée pour modéliser la dynamique des processus de polymérisation, de destruction, de dépolymérisation, de structuration. Les données obtenues peuvent être utilisées comme valeurs initiales et actuelles utilisées pour identifier les constantes cinétiques des réactions chimiques. La méthode est basée sur l'utilisation de données primaires sous la forme d'une courbe chromatographique numérisée à des valeurs connues des dépendances d'étalonnage et des paramètres de l'équation de Mark–Kunn–Houwink.

Авторы: *Хаустов Игорь Анатольевич* – доктор технических наук, заведующий кафедрой информационных и управляющих систем; *Битюков Виталий Ксенофонтович* – доктор технических наук, профессор кафедры информационных и управляющих систем; *Маслов Александр Александрович* – кандидат технических наук, доцент кафедры информационных и управляющих систем; *Романов Роман Александрович* – старший преподаватель кафедры информационных и управляющих систем; *Дворникова Анна Сергеевна* – магистрант, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Воронеж, Россия.