

УДК 678.01:53

ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЖИДКИХ ОЛИГОМЕРОВ

В. Б. Коган, М. Д. Федотова

В настоящее время газо-жидкостная хроматография (ГЖХ) широко применяется для разделения и количественного анализа сложных смесей, образованных не только летучими компонентами, но и соединениями, имеющими высокий молекулярный вес. При этом нелетучие соединения, например полимеры, переводятся путем пиролиза в летучие вещества, последующий хроматографический анализ которых позволяет проводить идентификацию полимеров [1].

В литературе [2] имеется сообщение о возможности применения ГЖХ для идентификации полимеров, не подвергая последние пиролизу. Полимеры различного молекулярного веса использовали в качестве неподвижной жидкой фазы и идентифицировали с помощью известных летучих веществ. В настоящей работе изучено применение этого метода для исследования жидкых олигомеров с функциональными концевыми группами. Если такие олигомеры наносить в качестве неподвижной жидкой фазы, то взаимодействие летучего вещества с макромолекулами складывается из взаимодействия с основными звеньями цепи полимера и концевыми функциональными группами. Чем больше относительное содержание последних в молекуле полимера, тем больше относительный вклад взаимодействия летучего вещества с концевыми группами. Оценить интенсивность взаимодействия летучих веществ с молекулами олигомеров целесообразно путем определения их удельных удерживаемых объемов. Удельный удерживаемый объем удобно использовать при сравнении удерживания различных веществ, так как он дает возможность исключить такие переменные, как скорость газа-носителя, длина хроматографической колонки и количество неподвижной жидкой фазы. Таким образом, удельный удерживаемый объем какого-либо летучего вещества является только функцией температуры и природы неподвижной фазы. При использовании в качестве неподвижной жидкой фазы полимеров различных молекулярных весов удельные удерживаемые объемы одних и тех же летучих веществ при постоянной температуре будут изменяться.

В качестве объектов исследования в работе были выбраны жидкие олигомеры (\bar{M}_n составляли от 500 до 5000) полипропиленгликоля полидиэтиленгликольадипината, содержащие концевые OH-группы, а также полисульфидные олигомеры (тиоколы), содержащие концевые SH-группы.

Экспериментальная часть

Среднечисловой молекулярный вес олигомеров рассчитывали по относительному содержанию OH- и SH-групп.

Исследуемые олигомеры наносили на диатомитовый кирпич ИНЗ-600 или пористый тefлон (оба носителя имели зернение 0,25—0,5 мм) в качестве неподвижной жидкой фазы. Количество наносимого олигомера составляло 15—20% от веса твердого носителя. Вес насадки, загруженной в хроматографическую колонку, определяли взвешиванием колонки до и после наполнения с точностью до 0,01 г.

Использовали обычную хроматографическую установку с детектором по теплопроводности со спиральной колонкой длиной 2 м, внутренним диаметром 4 мм. Колонку и детектор помещали в воздушный термостат, температуру в котором поддерживали постоянной с точностью до $\pm 0,1^\circ$. Скорость газа-носителя (гелия) 20—40 мл/мин. В качестве летучих компонентов использовали кетоны, спирты, эфиры, углеводороды, амины и в одинаковых условиях (температура, твердый носитель и газ-носитель) определяли их удельные удерживаемые объемы при использовании в качестве неподвижных жидких фаз полипропиленгликоляй, полидизтиленгликольадипинатов и тиоколов различных молекулярных весов.

Удельный удерживаемый объем, а также поправки на перепад давления и температуру рассчитывали по уравнениям, принятым в литературе [5].

Обсуждение результатов

Рассчитанные удельные удерживаемые объемы некоторых летучих веществ в полипропиленгликолях, полидизтиленгликольадипинатах и тиоколах различных среднечисловых молекулярных весов приведены в табл. 1—3.

Таблица 1

**Удельные объемы удерживания некоторых летучих веществ в полипропиленгликолях различного молекулярного веса
(76,8°, носитель — пористый тефлон)**

Молекулярный вес	Удельный объем удерживания, мл/г											
	н-гептан	циклогексан	бензол	метиловый спирт	этиловый спирт	пропиленовый спирт	ацетон	метил-этилкетон	метил-ацетат	дизопропиленовый спирт	диэтиламин	вода
529	54,75	50,00	104,80	57,76	84,37	200,00	42,93	87,33	44,80	42,85	61,55	118,21
1008	56,08	50,63	106,16	47,75	67,61	163,50	39,28	78,30	39,08	37,40	51,15	78,31
1420	57,33	51,21	106,80	42,33	66,22	148,37	34,81	72,79	37,35	36,45	48,35	63,94
2340	60,00	54,62	107,50	36,92	53,64	135,55	31,86	69,15	35,22	33,83	46,53	53,20
3950	64,57	56,80	108,62	35,25	49,44	128,21	30,52	67,37	33,76	32,70	45,02	47,18

(Жидкая неподвижная фаза во всех случаях составляла 15% от веса носителя.)

Из таблиц видно, что удельные удерживаемые объемы неполярных соединений (н-гептана, н-гексана, циклогексана и др.) несколько возрастают с увеличением молекулярного веса нанесенных в качестве неподвижной жидкой фазы олигомеров, а удельные удерживаемые объемы полярных соединений (воды, спиртов, кетонов, эфиров и др.) при тех же условиях зна-

Таблица 2

**Удельные объемы удерживания некоторых летучих веществ в полидизтиленгликольадипинатах различных молекулярных весов
(80°, носитель — диамитовый кирпич)**

Молекулярный вес	Удельный удерживаемый объем, мл/г					
	ацетон	метил-этилкетон	метиловый спирт	пропиленовый спирт	н-гептан	циклогексан
380	37,78	61,08	62,61	143,66	9,46	11,73
810	35,83	59,03	55,47	110,40	9,95	12,80
1460	32,62	56,28	42,19	99,54	10,84	13,82
2360	31,22	54,59	40,03	93,26	11,92	14,14

чительно уменьшаются с увеличением молекулярного веса олигомеров. Наибольшее изменение удерживаемых объемов с увеличением молекулярного веса олигомеров обнаруживают вода и спирты. Это объясняется тем, что взаимодействие воды и спиртов с исследуемыми олигомерами происходит за счет образования водородных связей между водородом концевых — OH- и SH-групп олигомеров и кислородными атомами спиртов и воды, а также между водородом гидроксила воды и спиртов и эфирным кислородом оли-

томеров. По мере увеличения \bar{M}_n олигомеров относительное содержание концевых функциональных групп на единицу веса олигомеров уменьшается, взаимодействие спиртов и воды с олигомерами ослабевает и удерживаемые объемы спиртов и воды уменьшаются.

Уменьшение удельных удерживаемых объемов кетонов, эфиров и аминов с увеличением молекулярного веса олигомеров при тех же условиях менее значительно, чем уменьшение удельных объемов удерживания спиртов и воды. Это объясняется тем, что водородная связь между кислородом кетонов и эфиров, азотом аминов и водородом концевых групп олигомеров значительно слабее, чем для спиртов и воды. Большие удельные удерживаемые объемы бензола по сравнению с удельными удерживаемыми объе-

Таблица 3

Удельные объемы удерживания некоторых летучих веществ в тюколях различных молекулярных весов
(80°, носитель — диатомитовый кирпич)

Молекулярный вес	Удельный объем удерживания, мл/г						
	диоксан	ацетон	метилэтил кетон	н-гептан	метил-ацетат	метиловый спирт	н-гексан
570	157,14	33,55	52,73	10,60	35,75	42,00	5,98
2360	146,35	32,36	51,13	11,94	35,22	39,57	6,21
3140	133,30	28,50	47,37	12,10	33,75	33,13	6,53
4500	131,28	25,45	45,89	12,48	32,04	26,28	6,84

мами циклогексана (т. кип. 80,7°) в полипропиленгликолях следует объяснить тем, что полярные олигомеры индуцируют в бензole диполь и взаимодействие его с неподвижной фазой происходит за счет индукционных сил. В данном случае главным фактором, определяющим величину удельного удерживаемого объема летучего вещества, является не температура кипения, а число ненасыщенных связей в молекуле.

Из приведенных результатов видно, что наибольшую зависимость величины удельного удерживаемого объема от \bar{M}_n одигомеров, нанесенных в качестве неподвижной жидкой фазы, обнаруживают полярные летучие вещества — вода и спирты. Это дает возможность использовать воду и спирты для идентификации исследуемых олигомеров по молекулярному весу путем определения удельного удерживаемого объема, например этилового спирта, при использовании олигомера с неизвестным молекулярным весом в качестве неподвижной жидкой фазы.

Как известно, основными методами фракционирования полимеров являются дробное растворение, дробное осаждение, распределение между двумя несмешивающимися жидкостями, осадительная и распределительная хроматография и др. Большинство методов фракционирования основано на различии во взаимодействии молекул полимера, имеющих разные молекулярные веса, с растворителями. Наиболее трудной задачей при фракционировании является подбор растворителей, который обычно производится опытным путем.

Предложенный метод исследования полимеров может быть использован для подбора растворителей при фракционировании полимеров. Очевидно, что для этой цели следует применять вещества, растворимость в которых членов рассматриваемого полимер-гомологического ряда в наибольшей степени зависит от молекулярного веса. Так как растворимость и определяемые хроматографическим методом удерживаемые объемы взаимосвязаны, следует выбирать летучие соединения, обнаруживающие наибольшую зависимость удельных удерживаемых объемов от \bar{M}_n полимеров, нанесенных в качестве неподвижной жидкой фазы. При этом, учитывая растворимость полимеров в летучих веществах, в качестве растворителей

следует выбирать вещества, взаимодействие которых с полимером ослабевает с увеличением молекулярного веса последнего (т. е. летучие вещества, удельный удерживаемый объем которых уменьшается с увеличением \bar{M}_n полимера), а в качестве осадителя — вещества, взаимодействие которых с полимерами различного молекулярного веса одинаково или увеличивается с ростом \bar{M}_n полимера.

В качестве примера выбора растворителей для фракционирования полимеров приводим выбор растворителя и осадителя для фракционирования тиокола с мол. весом 1770. Из табл. 3 видно, что наибольшую зависимость удельных удерживаемых объемов от \bar{M}_n тиоколов обнаруживают диоксан и метиловый спирт. Так как тиоколы растворимы в диоксане и нерастворимы в спиртах, то в качестве растворителя при фракционировании был выбран диоксан; в качестве осадителя — *n*-гексан, так как тиоколы нерастворимы в углеводородах, и взаимодействие олигомеров разного молекулярного веса с углеводородами практически одинаково.

Таким образом, жидкие тиоколы можно фракционировать методом осадительной хроматографии, используя систему растворитель — осадитель: диоксан — *n*-гексан.

Например, жидкий тиокол ($\bar{M}_n = 1770$) наносили на инертный носитель — порошок молибденового стекла (размер частиц 0,2—0,25 мм). Исходное соотношение растворителя диоксана и осадителя — *n*-гексана в смеси составляло 1:4. Фракционирование проводили с использованием градиента температур (верх колонки 45°, низ — 15°). В результате фракционирования выделили 20 фракций с \bar{M}_n , равным 400—10 000. Средневесовой молекулярный вес \bar{M}_n , вычисленный из результатов фракционирования, оказался равным 3400; \bar{M}_n , определенный методом светорассеяния с учетом поправки на деполяризацию света, — 3500 *.

Поскольку полипропиленгликоли неограниченно растворимы в спиртах и ограниченно растворимы в воде, спирты могут быть выбраны в качестве растворителей, а вода в качестве осадителя при их фракционировании. Для фракционирования полипропиленгликолей использовали метод дробного экстрагирования из коацервата (фаза, богатая полимером). Углеводороды неограниченно растворяют полипропиленгликоли и не смешиваются с видно-спиртовыми экстрагирующими смесями, что и обусловило их выбор в качестве растворителей для образования коацервата. Таким образом, для фракционирования полипропиленгликолей методом экстрагирования из коацервата была выбрана система углеводород — спирт — вода.

Например, полипропиленгликоль с $\bar{M}_n = 815$, фракционировали в системе растворителей: бензол — метиловый спирт — вода. В результате фракционирования выделили 12 фракций со среднечисловыми молекулярными весами от 500 до 850. \bar{M}_n выделенных фракций рассчитывали по относительному содержанию гидроксильных групп; \bar{M}_n данного олигомера, вычисленный из результатов фракционирования, оказался равным 816.

Выводы

1. Показана возможность применения газо-жидкостной хроматографии для быстрой оценки взаимодействия молекул жидких олигомеров (полипропиленгликоли, полидиэтиленгликольадипинаты и тиоколы) с большим числом летучих веществ.

2. Показана возможность идентификации олигомеров по молекулярным весам и выбора эффективных растворителей для их фракционирова-

* Фракционирование тиоколов проводили во Всесоюзном научно-исследовательском институте синтетического каучука Р. А. Шляхтер и Т. П. Насонова, которым авторы приносят благодарность за предоставленную возможность использования полученных ими данных.

ния по данным об удельных удерживаемых объемах летучих веществ, определяемых методом газо-жидкостной хроматографии, при использовании в качестве неподвижной жидккой фазы исследуемых олигомеров.

Ленинградский технологический институт
целлюлозо-бумажной промышленности

Поступила в редакцию
9 XII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. C. E. Roland, A. F. Toyless, *Nature*, **189**, 222, 1961.
2. A. T. James, A. J. P. Martin, *Biochem. J.*, **50**, 679, 1952.
3. L. Sullivan, J. Lotz, C. Willingham, *Analyt. chem.*, **28**, 495, 1956.
4. В. Г. Березкин, В. П. Пахомов, В. Р. Алишоев, Л. Л. Стробинец, З. П. Маркович, Л. Н. Седов, Высокомолек. соед., **7**, 185, 1965.
5. Газовая хроматография, Тр. III Международного симпозиума по газовой хроматографии в Эдинбурге, изд-во «Мир», 1964, стр. 543.

USING OF GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY FOR STUDY OF LIQUID OLIGOMERS

B. V. Kohan, M. D. Fedotova

Summary

Interaction of volatile organic compounds with liquid oligomers (polypropyleneglycole, polydiethylene adipate and thiokoles) of molecular weight 500—5000 used as stationary phase on inert carrier has been studied. The highest dependence of specific detention volumes on molecular weight of the oligomers is discovered for alcohols and thus they can be used as standart for determination of molecular weight (on relative share of end —OH and —SH groups) by measuring specific detention volume of alcohol. On the other hand volatile compound with maximum dependence of specific detention volumes on molecular weight are effective solvents and precipitans at fractionation of the oligomers. Solvents and nonsolvents for fractionation of polypropyleneglycole and thiokoles have been found by means of gas-liquid chromatography.
