

УДК 541.64:543.544

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ СПОСОБНОСТИ  
БУТИЛМЕТАКРИЛАТНЫХ ГЕЛЕЙ**

***С. Б. Макарова, Е. А. Гукасова, А. И. Кузнецов,  
С. П. Давтян***

Методом сусpenзионной полимеризации синтезированы гидрофобные гели на основе бутилметакрилата и триэтиленгликольдиметакрилата в присутствии и без *n*-гептана. Проведено гель-хроматографическое исследование полученных гелей, определены значения пределов проницаемости, коэффициентов распределения, оценена разделяющая способность. Показана пригодность полученных гелей для жидкостной ситовой хроматографии олигомеров.

В последнее время широкое распространение для анализа полимеров получил метод ГПХ [1]. Эффективность ГПХ при определении ММР полимеров определяется типом пористых материалов, используемых в качестве насадок разделительных колонок. К таким насадкам предъявляется ряд требований, касающихся объема и размера пор и гранул, химической, механической и термической стойкости. Кроме того, материал насадки не должен проявлять адсорбционной активности по отношению к разделяемым соединениям.

В качестве носителей для колонок ГПХ предложено использовать полистиролдивинилбензольные гели [2, 3], сополимеры метилметакрилата с гликольдиметакрилатом [4, 5], ПВА, спитый дивиниловым эфиром бутандиола [5], полиуретановые гели [6], а также макропористые силикагели, кремнеземы [7, 8] и пористые стекла [9]. Существенным недостатком последних является сильное адсорбционное взаимодействие между матрицей геля и разделяемыми макромолекулами, что затрудняет интерпретацию хроматографических данных или даже приводит к задержке анализируемых соединений в колонке.

В представленной работе описано получение и приведены данные гель-хроматографического исследования гелей на основе бутилметакрилата (БМА) и триэтиленгликольдиметакрилата (ТГМ-3).

Для обеспечения в хроматографической колонке четкого разделения и минимального сопротивления току элюента гели готовили в виде сферических гранул методом сусpenзионной полимеризации. В качестве дисперсионной среды для получения сферических гранул использовали 10%-ный водный раствор растворимого крахмала. Концентрация защитного коллоида и скорость перемешивания являются значительными факторами, влияющими на величину частиц. Синтез проводили в круглодонной колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником, трубкой для подачи инертного газа. При синтезе гранульного геля был применен ступенчатый подъем температуры от 50 до 85° в зависимости от количества спивающего агента (ТГМ-3) и инициатора (ДАК); время реакции варьировали от 5 до 8 час.; выход гранульного сополимера – 95%. Сополимер отмывали теплой дистиллированной водой, сушили, рассевали по фракциям (для ситовой хроматографии использовали гели с размером зерен 40–90 и 90–150 мкм), экстрагировали от следов гомополимера и непрореагировавших мономеров и вновь высушивали. В случае синтеза в присутствии инертного разбавителя – *n*-гептана, полученный сополимер обрабатывали паром для удаления разбавителя.

Набухание в органических растворителях определяли в градуированном цилиндре. Величину набухаемости определяли как отношение объема слоя набухшего геля к весу воздушно-сухого образца.

Хроматографические опыты проводили на стеклянных колонках с диаметром 20 и высотой 500 мм, а также гель-хроматографе ХЖ-1302 с диаметром колонки 8 и высотой 1200 мм\*. В качестве элюентов использовали ТГФ, толуол, которые перед применением очищали перегонкой.

В работе использовали полиоксиэтиленгликоли (ПОЭГ) фирмы «Schuchardt», имеющие величины отношения  $M_w/M_n < 1,05$ , и монодисперсные образцы ПС с  $M_w/M_n < 1,10$ . Элюционные кривые снимали при  $20^\circ$  и скорости элюирования 1 мл/мин.

В случае работы с лабораторными гель-хроматографическими колонками ПОЭГ вводили в виде 5%-ного раствора. При снятии хроматограмм на гель-хроматографе ПС и ПОЭГ вводили в виде 0,5–1%-ного раствора. Концентрацию выводящего из-

Таблица 1

Набухаемость в органических растворителях гелей, полученных при различных соотношениях мономеров и *n*-гептана

Гель, №	Состав смеси, вес.%			Набухаемость (мл/г) в		
	БМА	ТГМ-3	<i>n</i> -гептан	акетоне	толуоле	ТГФ
1	96	4	—	3,6	5,5	5,0
2	98	2	—	4,9	7,0	7,2
3	99	1	—	6,1	8,3	9,0
4	60	40	—	2,3	2,3	2,2
5	75	25	50	3,2	4,2	3,8
6	75	25	60	4,3	5,1	5,2
7	75	25	80	4,0	5,2	4,9
8	60	40	50	2,9	3,6	3,2
9	60	40	70	3,3	3,2	2,7

колонки раствора измеряли интерферометрическим методом. Оценку гель-хроматографической способности полученных пористых сополимеров проводили по пределам проницаемости разделяемых ПОЭГ и ПС, коэффициенту распределения  $K_p$  [4, 10], тангенсу угла наклона зависимости  $\ln M$  от  $V_e(D_2)$  [8, 11], где  $M$  – молекулярная масса стандарта,  $V_e$  – элюентный объем.

Сополимеризацию БМА и ТГМ-3 проводили при различных исходных соотношениях мономеров. В соответствии с терминологией, принятой в работе [4], если органическая фаза при гранульной полимеризации состоит из моновинильного соединения, дивинильного соединения и инициатора, полученный полимерный продукт называется гомогенно-спищтым. Для таких гелей величина пор определяется количеством дивинильного соединения. Для получения гомогенно-спищтого сополимера БМА с ТГМ-3 были взяты 40, 4, 2, 1 вес.% ТГМ-3 от исходной мономерной смеси. Синтезированные гели набухали в органических растворителях (табл. 1). С повышением количества дивинильного соединения в исходной смеси мономеров набухаемость полученного сополимера уменьшается и, следовательно, увеличивается количество матрицы геля, необходимое для наполнения колонки.

На рис. 1 представлена гель-хроматограмма ПОЭГ на геле, синтезированном с 1 вес.% ТГМ-3 (гель 3, табл. 1). Как видно, наблюдается четкое разделение ПОЭГ с  $M$  от  $4 \cdot 10^3$  до 62. Пределы проницаемости определяли графическим путем по зависимости логарифма молекулярной массы разделяемых ПОЭГ и ПС от элюентного объема. Уменьшение количества спищающего агента не приводит к значительному увеличению верхнего предела проницаемости, что иллюстрируется зависимостью, представленной на рис. 2, a (кривые 1, 2). Рабочая область гелей (кривые 1–3) лежит в диапазоне молекулярных масс  $4 \cdot 10^3$  – 62, для геля, полученного с большой долей спищающего агента (кривая 4), диапазон разделяемых молекулярных масс составляет  $6 \cdot 10^2$  – 62.  $K_p$  для гелей, полученных сополимеризацией БМА с различным содержанием ТГМ-3, представлены в табл. 2. Для

\* Авторы выражают благодарность Ю. А. Эльтекову и А. А. Назанскому за помощь в снятии хроматограмм на хроматографе ХЖ-1302.

гелей с 4, 2 и 1 вес. % ТГМ-3 значения коэффициентов распределения практически одинаковы; для геля, полученного с 40 вес. % ТГМ-3,  $K_p$  значительно снижается.

Мерой разделяющего действия геля является наклон прямой в координатах  $\lg \bar{M} - V_3$ .

Значения  $D_2$  для гелей БМА, содержащих 4, 2, 1 и 40 вес. % ТГМ-3, составляют 0,08, 0,07, 0,06 и 0,10 соответственно. Лучшее разделение (наименьшее значение  $D_2$ ) наблюдается для геля, синтезированного с 1 вес. % ТГМ-3.

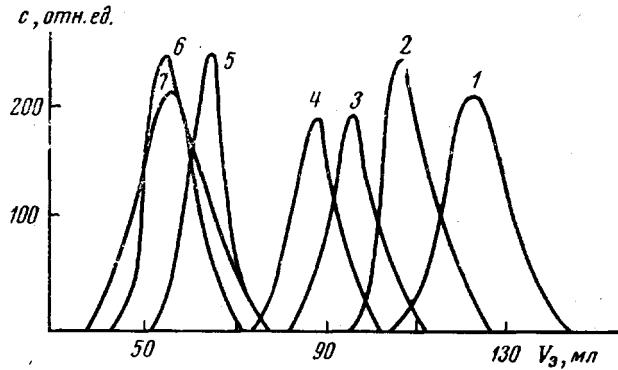


Рис. 1. Гель-хроматограммы ПОЭГ на полибутилметакрилатном геле, полученному с 1 вес. % ТГМ-3:

1 — этиленгликоль с  $M_n = 62,5$ ; 2 — триэтенгликоль с  $M_n = 150$ ;  
3—7 — ПОЭГ с  $M_n = 400, 600, 2000, 4000$  и  $15\,000$  соответственно;  
здесь же на рис. 2 колонка —  $20 \times 500$  мм; элюент — ТГФ

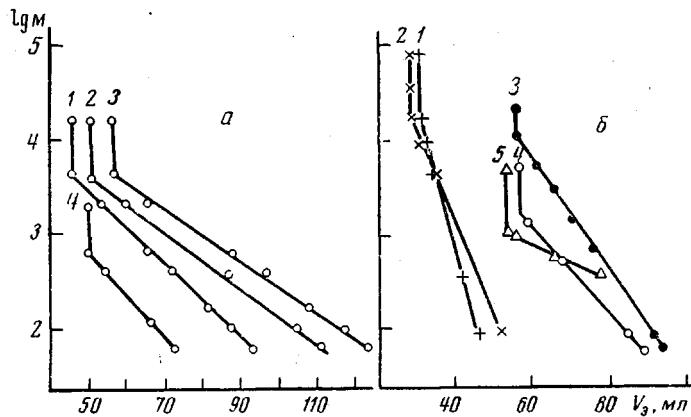


Рис. 2. Зависимость между логарифмом молекулярной массы и объемом элюента для полибутилметакрилатных гелей:

а — содержащих 4 (1), 2 (2), 1 (3) и 40 вес. % ТГМ-3 (4);  
б — синтезированных с 25 вес. % ТГМ-3 и 50 (1), 60 (2) и 80 вес. %  
n-гептана (3); 40 вес. % ТГМ-3 и 50 (4) и 70 вес. % n-гептана (5);  
хроматограммы для 1, 2 сняты на ХЖ-1302; колонка —  $8 \times 1200$  мм,  
элюент — толуол

С целью повышения предела проницаемости гелий БМА были созданы пористые материалы на этой же основе путем сополимеризации БМА и ТГМ-3 в присутствии неполимеризующегося (инертного) разбавителя.

В качестве инертных разбавителей применяли алифатические углеводороды, эфиры, высшие спирты [2, 4, 12]. Макропористые сополимеры, полученные в среде растворителей, в которых сополимеры не набухали, представляли собой высокодисперсные конденсационные структуры [13, 14]. Образование таких структур обусловлено тем, что образующийся сополимер оказывается нерастворимым и ненабухающим в жидкой фазе полимеризующейся системы. Такая система становится метастабильной и

из нее самопроизвольно выделяются частицы новой фазы, из которых в результате их срастания и переплетения формируется высокодисперсная полимерная структура.

Нами в качестве инертного разбавителя при сополимеризации БМА с ТГМ-3 был использован *n*-гептан. Выбранные соотношения мономеров и инертного разбавителя представлены в табл. 1. По сравнению с гомогенно-спицтыми гелями набухаемость в органических растворителях для гелей, полученных в присутствии *n*-гептана, снижается (табл. 1).

На рис. 2, б (кривые 1–3) представлены зависимости  $\lg \bar{M} - V$ , для гелей, полученных на основе БМА с 25 вес.% ТГМ-3 и 50, 60, 80% *n*-гептана (от веса мономеров).

Рабочая область гелей (кривые 1–3) находится в пределах  $\bar{M}_n = (2-1) \cdot 10^4 - 62$ . Увеличение количества *n*-гептана в мономерной смеси до 80 вес.% приводит к получению геля, показывающего более низкий верхний предел проницаемости (кривая 3) по сравнению с гелями, синтезированными в присутствии 50, 60 вес.% *n*-гептана (кривые 1, 2).

Дальнейшее увеличение количества гептана в исходной смеси мономеров приводит к получению механически непрочных гранул.

Повышение доли спивающего агента до 40 вес.% в присутствии 50, 70 вес.% *n*-гептана (кривые 4, 5) приводит к уменьшению верхнего предела проницаемости до  $\bar{M}_n = (1,5-1) \cdot 10^3$ . Коэффициенты распределения

Таблица 2

$K_p$  в ТГФ для ПОЭГ на гелях БМА

Вещество	ММ	Содержание ТГМ-3, вес.%			
		4	2	1	40
Этиленгликоль	62,5	1	1	1	1
Дизиленгликоль	106	0,85	0,89	0,90	0,70
Триэтиленгликоль	150	0,73	0,91	0,80	—
ПОЭГ	400	0,56	0,60	0,60	0,17
»	$6 \cdot 10^2$	0,41	—	0,47	0,004
»	$2 \cdot 10^3$	0,17	0,13	0,13	0
»	$4 \cdot 10^3$	0	0	0	0

Таблица 3

$K_p$  для гелей БМА, модифицированных *n*-гептаном

Вещество	ММ	Содержание ТГМ-3 и <i>n</i> -гептана в исходной смеси, вес.%			
		25; 50		25; 60	
		$K_p$ в толуоле	$K_p$ в ТГФ	$K_p$ в толуоле	$K_p$ в ТГФ
<i>n</i> -Гептан	100	1	1	—	—
ПС	$5 \cdot 10^3$	0,25	0,19	—	—
»	$10^4$	0,11	0,11	—	—
»	$2 \cdot 10^4$	0	0	—	—
Этиленгликоль	62,5	—	—	1	1
Дизиленгликоль	106	—	—	0,73	0,90
ПОЭГ	$6 \cdot 10^2$	—	—	0,36	0,36
»	$10^3$	—	—	0,28	—
»	$1,5 \cdot 10^3$	—	—	0,27	0,07
»	$3 \cdot 10^3$	—	—	0,18	—
»	$6 \cdot 10^3$	—	—	0,09	0
»	$10^4$	—	—	—	—
»	$2 \cdot 10^4$	—	—	0	—

для ПОЭГ и ПС на гелях БМА, полученных в среде *n*-гептана, представлены в табл. 3, из которой видно, что для гелей, полученных с 25 вес. % ТГМ-3 и 50, 60 вес. % *n*-гептана, наблюдается увеличение коэффициента распределения для высокомолекулярных стандартов по сравнению с гелями, синтезированными с 25 вес. % ТГМ-3 и 80 вес. % *n*-гептана; 40 вес. % ТГМ-3 и 50 вес. % *n*-гептана; однако разделяющая способность последних, определяемая коэффициентом  $D_2$ , лучше. (Значения  $D_2$  для гелей, представленных в табл. 3, составляют 0,35; 0,25; 0,10; 0,09.)

Таким образом, как показали данные жидкостной ситовой хроматографии, гидрофобные гели, синтезированные на основе БМА с ТГМ-3 в присутствии и без инертного разбавителя, обладают верхними пределами проницаемости в диапазоне  $\bar{M}_n = 2 \cdot 10^4 - 10^5$ . Гели обладают хорошей разделяющей способностью, что выражено в низких значениях  $D_2$ .

Полученные гели БМА могут быть рекомендованы в качестве носителей для гель-хроматографического разделения олигомеров.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт химических реактивов  
и особо чистых химических веществ  
Отделение института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
3 V 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Дегерман, Гель-хроматография, «Мир», 1970.
2. J. C. Moore, J. Polymer Sci., A2, 835, 1964.
3. С. Б. Макарова, Е. В. Егоров, Химич. пром-сть, 1972, № 5, 24.
4. W. Heitz, H. Winau, Makromolek. Chem., 131, 178, 1970.
5. W. Heitz, H. Ullner, H. Hocke, Makromolek. Chem., 98, 42, 1966.
6. А. И. Кузнецов, С. Д. Колесникова, А. А. Брикенштейн, Высокомолек. соед., A17, 1327, 1975.
7. H. W. Kohlschutter, K. Unger, R. Vogel, Makromolek. Chem., 96, 1, 1966.
8. Т. А. Романова, Ю. А. Эльтеков, Коллоидн. ж., 36, 905, 1974.
9. П. П. Неведов, Диссертация, 1972.
10. К. Олтгел, Д. Мур, Фракционирование полимеров, «Мир», 1971.
11. D. D. Novikov, N. V. Taganov, V. V. Korovina, S. E. Entelis, J. Chromatogr., 53, 117, 1970.
12. И. Сейдл, Я. Малински, К. Душек, Пласт. массы, 1963, № 12, 7.
13. Т. К. Бруцкус, К. М. Саллададзе, Э. А. Уварова, Е. И. Люстгартен, Коллоидн. ж., 34, 672, 1972.
14. Т. К. Бруцкус, К. М. Саллададзе, М. А. Федцова, Н. Б. Галицкая, И. Г. Стебенева, Коллоидн. ж., 36, 643, 1974.