

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:543.51

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ОЛИГОМЕРОВ

Э. С. Ганкина, М. Д. Вальчихина, Б. Г. Беленький

Рассмотрен механизм тонкослойной хроматографии олигомеров, связанный с различной адсорбционной активностью концевых групп и центральных звеньев, характеризуемых их адсорбционной энергией.

Тонкослойная хроматография (ТХС) олигомеров представляет большой интерес как с точки зрения анализа важнейшего класса полимерных веществ, так и с точки зрения особенностей адсорбционной хроматографии полифункциональных соединений с различной химической структурой концевых и центральных звеньев высокомолекулярной цепочки. В литературе описана ТХС многих классов олигомеров: полиолов [1-11], полиэфиров [12-16], полиолефинов [17], полиамидов [18]. В большей части работ показана возможность разделения олигомеров, различающихся числом и строением концевых групп. В ряде работ [6, 7, 10, 11, 14] продемонстрирована независимость хроматографического поведения олигомеров от их ММ, когда различия  $R_f$  определяются только числом присутствующих в олигомерах функциональных групп. Это позволяет организовать чрезвычайно важный вид анализа олигомеров — их функциональность [19], — который отвечает за качество получаемых из олигомеров высокополимеров — полиуретанов и др. В то же время в случае замещенных полиоксиэтиленов показано [9], что эти соединения удается разделять по ММ с выделением отдельных полимергомологов — до двенадцати — пятнадцатимера. В работе [9] показано, что эффективность разделения полиолов по молекулярной массе связана с типом заместителя, блокирующего гидроксил концевых звеньев. Чем гидрофобнее заместитель (на самом деле, по-видимому, чем объемистее углеводородный радикал заместителя), тем с большей эффективностью разделяется олигомер на отдельные полимергомологи.

Таким образом, представляет интерес рассмотреть механизм ТХС олигомеров с тем, чтобы определить условия разделения олигомеров по ММ и функциональности и рассмотреть эти закономерности для различных классов олигомеров. Особенности адсорбции олигомеров связаны с наличием концевых функциональных групп. Эти концевые звенья, как правило, превосходят по адсорбционной активности центральные звенья олигомера, и изменение свободной энергии олигомера при адсорбции связано главным образом с изменением свободной энергии адсорбирующихся концевых групп. Понятно, что чем больше различия в адсорбционной активности центральных и концевых звеньев, тем меньше вклад центральных звеньев в изменение свободной энергии адсорбции и, следовательно, тем более слабо должна проявляться ММ зависимость  $R_f$  олигомера при адсорбционной ТХС.

Рассмотрим эти закономерности ТХС олигомеров подробнее. Если пренебречь изменением конфигурационной энтропии олигомера при адсорбции, то изменение свободной энергии  $\Delta F$  при адсорбции олигомера связано только с энергетическими изменениями при адсорбции концевых групп  $\varepsilon_k$  и центральных звеньев —  $\varepsilon_c$  \*

$$|\Delta F| = n |\varepsilon_k| + (N-n) |\varepsilon_c|,$$

где  $N$  — число мономерных звеньев в олигомере,  $n$  — число концевых групп. Можно распространить понятие критической адсорбционной энергии  $\varepsilon^0$  [20] (когда энтропийные потери полимерного звена при адсорбции в точности равны его энергетическим приобретениям) на олигомеры. В этом случае критическую энергию  $\varepsilon^0$  следует относить только к центральным звеньям олигомера. Тогда в зависимости от соотношения  $\varepsilon^0$  и  $\varepsilon_c$  будут иметь место три случая ММ зависимости  $\Delta F$  (зависимости  $\Delta F$  от числа звеньев олигомера  $N$ )

$$|\varepsilon_c| > |\varepsilon^0|, \quad |\Delta F| = n |\varepsilon_k| + (N-n) |\varepsilon_c| \quad (1)$$

$$|\varepsilon_c| < |\varepsilon^0|, \quad |\Delta F| = n |\varepsilon_k| - (N-n) |\varepsilon_c| \quad (2)$$

$$|\varepsilon_c| = |\varepsilon^0|, \quad |\Delta F| = n |\varepsilon_k| \quad (3)$$

\*  $\varepsilon$  включает изменение энталпии и энтропии полимерного звена при адсорбции.

В первом случае имеется положительная ММ зависимость  $\Delta F$  (и, следовательно, отрицательная ММ зависимость  $R_f$  олигомера), во втором случае — отрицательная зависимость  $\Delta F$  и положительная зависимость  $R_f$  от ММ олигомерной молекулы и в третьем случае — отсутствие ММ зависимости  $\Delta F$  и  $R_f$ . Здесь ТСХ может быть использована для определения функциональности  $n$  олигомера. Следует отметить, что при отсутствии функциональных групп ( $n=0$ ) должна наблюдаться только зависимость (1), поскольку при зависимости (2) все олигомеры будут двигаться с фронтом растворителя.

На рис. 1 показаны хроматограммы подобных бесфункциональных олигомеров полистирола и поли- $\alpha$ -метилстирола, где четко проявляются ММ зависимости (1). Вполне понятно, что в случае бесфункциональных олигомеров ММ зависимости  $R_f$

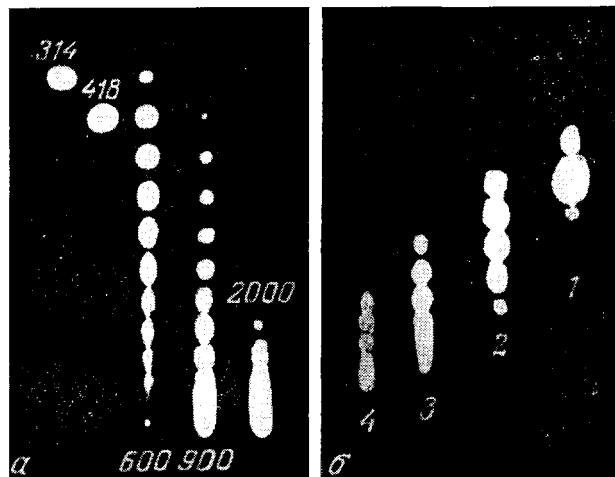


Рис. 1. ТСХ полистиролов с  $M_n=308^*$ ,  $410^*$ ,  $600$ ,  $900$ ,  $2000$  в системе циклогексан — бензол (14 : 3) (a), фракций поли- $\alpha$ -метилстиролов (б):

1 — тетрамер, 2 — гексамер, 3 — октамер, 4 — декамер в системе четыреххлористый углерод — гептан (2 : 1) на силикагеле НСК. (Тример и тетрамер стирола получены на рециркуляционном гель-хроматографе с колонками Waters 500, 250 и 100 Å из ПС с  $M_n=600$ .)

будут проявляться наиболее сильно. Когда же олигомер содержит функциональные группы, по мере увеличения различий  $\epsilon_k$  и  $\epsilon_a$  ММ зависимость  $R_f$  будет ослабляться. Представляет интерес реализовать в эксперименте все три типа рассмотренных выше ММ зависимостей  $R_f$  у олигомеров, содержащих функциональные группы, например полиолов.

На рис. 2 показана ТСХ полиоксиэтилена  $M_n=300$ ,  $400$  и  $600$  в хроматографических системах, где наблюдаются ММ зависимости  $R_f$  (1) — (3). Следует обратить внимание на соответствие полимергомологов в полиоксиэтиленах разной ММ. Лунообразная форма хроматографических пятен связана со своеобразным проявлением при ТСХ влияния концентрационных эффектов на адсорбируемость полиолов. Как известно, при выпуклой изотерме адсорбции с увеличением концентрации  $R_f$  увеличивается. Следовательно,  $R_f$  боковых крыльев хроматографического пятна, где концентрация вещества уменьшается, будет меньше, чем  $R_f$  центральной части зоны полимера. В результате хроматографическое пятно приобретает своеобразную форму с резко очерченным «носиком», значение  $R_f$  которого относительно  $R_f$  крыльев пятна может быть использовано для количественного анализа (как показано в работе [11], существует линейная зависимость  $\Delta R_f$  от количества вещества в пятне олигомера). Отметим, что при замещении гидроксильных концевых групп полиоксиэтилена менее адсорбционно активными группами получение положительной ММ зависимости  $\Delta F$  адсорбции (и, следовательно, отрицательной ММ зависимости  $R_f$ ) облегчается.

Если же взять олигомеры со слабоадсорбционно-активными центральными звеньями, например полидиметилсилоксандиолы, то без блокирования концевых групп не удается получить высокоэффективное разделение этих олигомеров по ММ (рис. 3). Вполне понятно, что заблокировав концевые гидроксили (например, остатком динитробензойной кислоты), легко осуществить только ММ зависимость (2), когда по мере увеличения числа слабоадсорбирующихся силоксановых звеньев в олигомере его  $R_f$  растет.

Изложенные выше результаты показывают, что особенности ТСХ олигомеров связаны с соотношением адсорбционной активности концевых и центральных звеньев. Изменяя соответствующим подбором разделительных систем эти соотношения, удает-

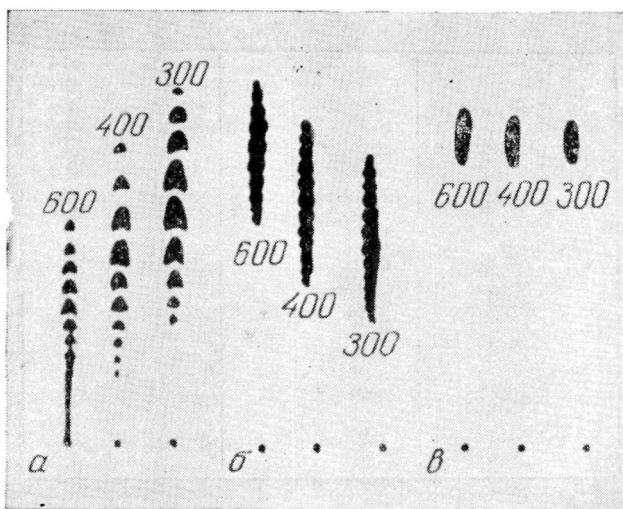


Рис. 2

Рис. 2. ТСХ полиоксиэтилена  $M_n=300, 400$  и  $600$  на силикагеле КСК в системе пиридин – вода (0,1 : 10) (а), на окси алюминия в системе хлороформ – этанол (10 : 1) (б), на силикагеле КСК в системе хлороформ – пиридин (5 : 7) (в)

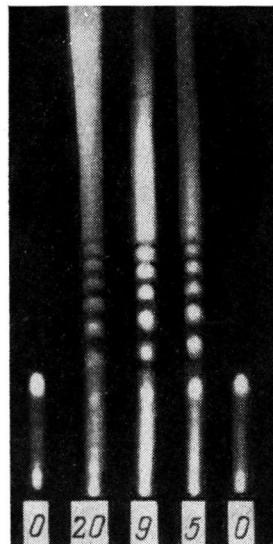


Рис. 3

Рис. 3. ТСХ 3,5-динитробензоатов полидиметилсилоксандиолов с  $n=0,5, 9, 20$  на силикагеле КСК с введением в слой 0,075% флюоресцена в системе бензол – этилацетат (10 : 0,1) двукратно (люминесцентная фотография)

ся осуществить варианты ТСХ при отсутствии ММ зависимости  $R_f$  с разделением олигомеров по функциональности и с положительной и отрицательной ММ зависимостью  $R_f$ . Последние два варианта ТСХ могут быть использованы для определения ММР олигомеров.

Авторы благодарят Л. И. Макарову и А. Ф. Подольского за предоставленные образцы полидиметилсилоксандиолов и поли- $\alpha$ -метилстиролов и П. П. Нефедова за изготовление три- и тетрамера стирола.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
17 VII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Burger, Z. analyt. Chem., 196, 259, 1963.
2. И. А. Вахтина, П. А. Окунев, О. Г. Тараканов, Ж. аналит. химии, 21, 630, 1966.
3. K. Bürger, Z. analyt. Chem., 224, 421, 1967.
4. L. Favretto, G. Pertoldi Marietta, L. Favretto Gabrielli, J. Chromatogr., 46, 255, 1970.
5. T. Salvage, Analyst, 95, 363, 1970.
6. И. А. Вахтина, Р. И. Хренова, О. Г. Тараканов, Ж. аналит. химии, 28, 1625, 1973.
7. И. А. Вахтина, О. Г. Тараканов, Р. И. Хренова, Высокомолек. соед., А16, 2598, 1974.
8. M. S. J. Dallas, M. F. Stewart, Analyst, 92, 634, 1967.
9. L. Favretto, L. Favretto Gabrielli, G. Pertoldi Marietta, J. Chromatogr., 66, 167, 1972.
10. W. A. Manenkskii, J. Appl. Polymer Sci., 14, 1189, 1970.
11. Б. Г. Беленький, И. А. Вахтина, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., А17, 1116, 1975.
12. K. Koninshi, S. Yamaguchi, Analyt. Chem., 38, 1755, 1966.
13. S. Hayano, N. Nihongi, T. Asahara, Tenside, 5, 80, 1968.
14. K. Kondo, M. Miyazaki, M. Hori, M. Hattori, Japan Analyst, 16, 419, 1967.
15. Th. Pye, U. Wuntue, Plaste und Kautschuk, 15, 274, 1961.
16. V. A. Dorman-Smith, J. Chromatogr., 29, 265, 1967.
17. М. Т. Брык, А. С. Шевляков, О. Б. Крезуб, Высокомолек. соед., Б10, 893, 1968.
18. Y. Kobayashi, J. Chromatogr., 24, 447, 1966.
19. С. Г. Энтелис, В. В. Евреинов, А. П. Кузнецов, В кн.: Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 201.
20. E. A. Di Marzio, F. L. McCrackin, J. Chem. Phys., 43, 539, 1965.