

ность $f(x)$ и $u(f)$ [5–9]. Для более полного описания процесса разрушения полимера влияние всех этих факторов следует рассматривать совместно.

Авторы выражают глубокую благодарность С. Н. Журкову и А. И. Слуцкеру за интерес к работе и обсуждение ее результатов.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
26 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, В. Е. Корсуков, Физика твердого тела, 15, 2071, 1973.
2. С. Н. Журков, В. С. Куксенко, Механика полимеров, 1974, № 5, 792.
3. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974, стр. 560.
4. А. Д. Чевычелов, Механика полимеров, 1967, № 1, 8.
5. Ю. Я. Готлиб, А. В. Добродумов, А. М. Ельяшевич, Ю. Е. Светлов, Физика твердого тела, 15, 801, 1973.
6. А. В. Добродумов, А. М. Ельяшевич, Физика твердого тела, 15, 1891, 1973.
7. Ю. Я. Готлиб, Ю. Е. Светлов, Физика твердого тела, 15, 2732, 1973.
8. В. П. Тамуж, П. В. Тихомиров, Механика полимеров, 1973, № 2, 227.
9. В. Р. Регель, В. П. Тамуж, Механика полимеров, 1977, № 3, 458.
10. Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов, Е. В. Полианчик, Докл. АН СССР, 215, 1157, 1974.
11. А. И. Губанов, В. А. Кособукин, Механика полимеров, 1974, № 5, 922.

УДК 541.64:543.544

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕВЫХ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП НА УДЕРЖИВАЕМЫЕ ОБЪЕМЫ ОЛИГОМЕРОВ В ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Кузаев А. И.

В основе ГПХ метода определения средних молекулярных масс и молекулярно-массового распределения полимеров и олигомеров, как известно, лежит линейная зависимость между объемами удерживания V_r и гидродинамическими объемами макромолекул, которая в координатах $V_r - \lg(M[\eta])$ является универсальной для всех типов полимеров [1]. Так как для каждого полимеромологического ряда существует определенная зависимость размеров молекул от молекулярной массы, то и величины их V_r линейно зависят от $\lg M$ [2]. Указанные закономерности строго соблюдаются лишь при отсутствии адсорбционных взаимодействий между разделяемыми веществами и насадкой хроматографической колонки. В противном случае эффективность разделения может нарушаться и механизм разделения становится чисто адсорбционным [3–5].

С другой стороны, при хроматографии олигомеров с функциональными группами наличие последних может оказывать влияние на размеры молекул и тем самым на величины V_r , что в конечном счете будет сказываться на точности определения параметров ММР олигомеров [6]. Однако в литературе до настоящего времени нет количественных данных по влиянию типа концевых групп олигомеров на их удерживаемые объемы в ГПХ. Данное сообщение посвящено экспериментальной проверке влияния концевых гидроксильных групп на удерживаемые объемы парафинов, спиртов, гликолей, диглицидиловых эфиров и ряда ароматических соединений в гель-хроматографии.

Исследования проводили на хроматографе фирмы «Уотерс», снабженном стирогелевыми колонками с пористостью 200, 500 и 1000 Å при 25°. Элюент – ТГФ, скорость его подачи 1 мл/мин. Использовали вещества марки х.ч., их чистоту контролировали в процессе ГПХ-анализов. Характеристики использованных соединений будут приведены в соответствующих местах текста.

На рис. 1 представлены зависимости величин V_R для парафинов нормального строения от C_5H_{12} до $C_{24}H_{50}$, спиртов от метанола до n -деканола и диолов от этиленгликоля до 1,10-декандиола от величин их степеней полимеризации P . Указанные ряды можно представить как бесфункциональные полиметилены (парафины), моно-(спирты) и бифункциональные по

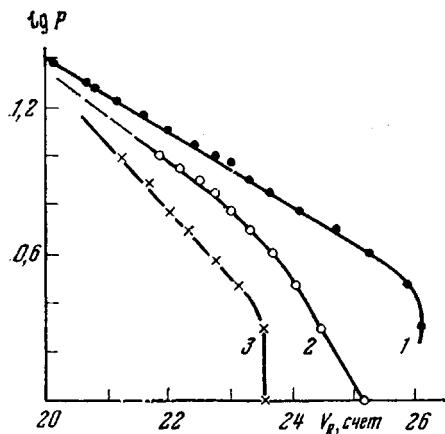


Рис. 1. Зависимость удерживаемых объемов парафинов (1), спиртов (2) и гликолей (3) от числа углеводородных звеньев в цепи P . Один счет везде соответствует 5 мл

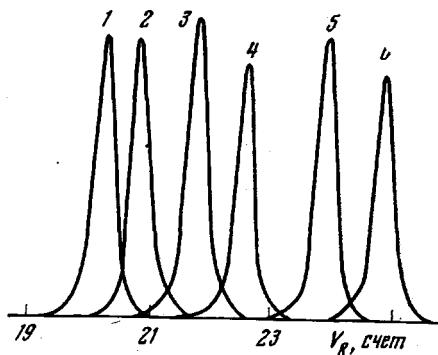


Рис. 2. Хроматограммы бес- (1), моно- (2) и бифункционального (3) диглицидиловых эфиров бисфенола А, гидрохинона (4), фенола (5) и ксиола (6)

концевым гидроксилам (гликоли) с мономерным звеном $-\text{CH}_2-$. Видно, что по мере увеличения числа гидроксилов в молекулах объемы удерживания их при одинаковых P и ММ снижаются, т. е. возрастают их размеры. Наблюдаемый сдвиг уменьшается с ростом степени полимеризации и при $P=25-30$ происходит нивелирование.

При хроматографии диглицидилового эфира бисфенола А, основного компонента эпоксидиановых смол, и его аналогов с одним и двумя раскрытыми циклами, как видно из рис. 2, также наблюдается значительный сдвиг в область меньших значений V_R , связанный с наличием гидроксильных групп на концах молекул. Авторами работы [7] по исследованию ММР эпоксидных смол методом ГПХ обнаруженное явление объяснялось эффектами сольватации OH-групп молекулами ТГФ, используемого в качестве элюента. Справедливость высказанного предположения нами подтверждена результатами по ГПХ индивидуальных соединений, отличающихся функциональными группами, но имеющих примерно одинаковые размеры.

В таблице приведены характеристики и параметры удержания ряда индивидуальных соединений, не содержащих или имеющих одну, две или три OH-группы. Видно, что при близких значениях ММ и, следовательно, размеров в рядах толуол — фенол — гидрохинон, ксиол — бензохинон — гидрохинон, ксиол — *o*-метоксифенол — пирокатехин — пирогаллол и нафталин — нафтол — дигидрооксинафталин объемы удерживания существенно снижаются по мере увеличения числа гидроксильных групп в молекулах. Для последнего ряда, а также рядов фенол — пирокатехин — пирогаллол и бензол — фенол — гидрохинон (рис. 3) соблюдается линейная зависимость между ММ и V_R . Однако наклон указанных прямых значительно ниже такового для зависимости замещенных производных бензола (рис. 3, кривая I). Приведенные результаты однозначно свидетельствуют об уве-

Параметры элюирования соединений с различными функциональными группами

Образец, №	Вещество	Функциональная группа		ММ	V_R , счет	L , Å	L^a , Å
		формула	число				
1	Бензол	—	—	78	25,95	3,69	3,69
2	Толуол	CH ₃ —	1	92	25,55	4,91	4,91
3	Мезитилен	CH ₃ —	3	120	24,95	6,13	6,13
4	Трифенилбензол	Фенилен	3	306	22,73	13,60	13,60
5	Фенол	HO—	1	94	23,85	6,08	8,22
6	Пирокатехин	HO—	2	110	22,95	6,08	8,22
7	Резорцин	HO—	2	110	22,53	8,47	12,75
8	Гидрохинон	HO—	2	110	22,05	8,47	12,75
9	Пирогаллол	HO—	3	126	25,75	4,80	4,80
10	Нафталин	—	—	128	25,66	5,91	5,91
11	Бромнафталин	Br	1	207	23,52	8,19	10,33
12	Нафтол	HO—	1	144	22,20	11,58	15,86
13	Дигидрооксинафталин	HO—	2	160	24,73	6,17	6,17
14	Бензохинон	O=	2	108	24,75	6,13	6,13
15	Ксиол	CH ₃ —	2	106	23,65	6,08	8,22
16	o-Метоксифенол	OCН ₃ —, HO—	1	124	26,25	1,10	1,10
17	Азот	—	—	32	26,20	1,21	1,21
18	Кислород	—	—	18	24,60	1,90	6,64
19	Вода	HO—	1	—	—	—	—

личении эффективных размеров молекул, содержащих OH-группы, за счет ассоциации последних молекулами ТГФ.

Простой учет увеличения размеров прибавлением величины ММ тетрагидрофурана к ММ гидроксилсодержащих макромолекул эпоксидных смол, проведенный в работе [7], не может дать точной корреляции, так как эффективный размер в ГПХ циклической молекулы ТГФ ниже, чем линейной молекулы соответствующего химического состава. Поэтому нами

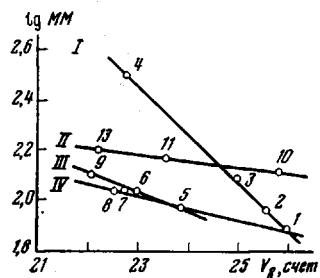


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости удерживаемых объемов замещенных бензолов (I), нафталинов (II), фенолов (III) и ряда бензоль-фенол-гидрохинон (IV) от их молекулярных масс. Номера точек соответствуют номерам, приведенным в таблице

Рис. 4. Универсальная зависимость между объемом удержания и логарифмом эффективной длины цепи для парафинов (I), спиртов (II), гликолов (III) и соединений (IV), номера которых приведены в таблице

проведен другой способ корреляции, основанный на вычислении эффективных размеров цепей L исходя из строения и длины химических свя-

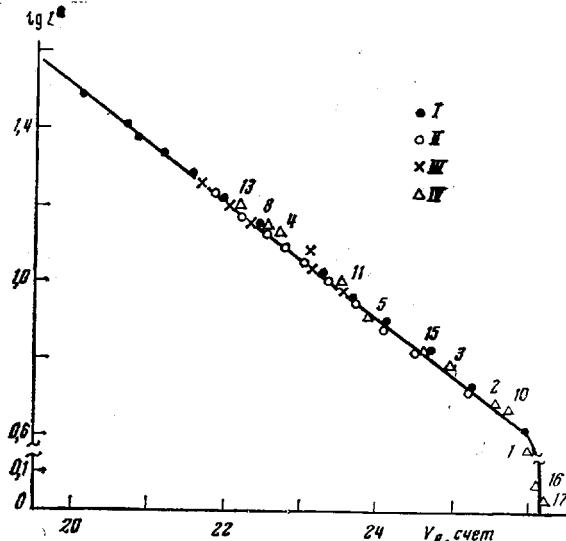


Рис. 4

зей. Принимая длину связи С—С в парафинах равной 1,55 Å; С—Н — 1,09 Å; С—О — 1,43 Å; О—Н — 0,96 Å; С=С — 1,34 Å и угол между С—С равным 109,5° по работе [8], нами рассчитаны эффективные длины исследованных соединений. Результаты приведены в таблице. Наблюдается хорошая корреляция между величинами V_r и $\lg L$ для всех соединений, не содержащих гидроксильных групп. Однако спирты, гликоли и фенолы не укладываются в полученную зависимость.

Поэтому для всех гидроксилсодержащих веществ были рассчитаны длины молекул с учетом образования водородной связи между ОН-группами и молекулами ТГФ. Принимая в соответствии с работой [9] угол между атомом С и водородной связью равным 104,4°, длины связей С—О и О...Н...О равными 1,43 и 2,97 Å соответственно, были рассчитаны длины сольватированных молекул (последняя колонка таблицы). С использованием этих значений удалось получить единую зависимость между объемами удерживания и эффективными линейными размерами цепи для парафинов, спиртов, гликолей и других исследованных соединений (рис. 4). Приведенная зависимость однозначно свидетельствует об ассоциации гидроксильных групп молекулами элюента с образованием слабой водородной связи. Можно отметить, что и молекулы воды элюируются в соответствии с установленной закономерностью.

Эффекты сольватации при ГПХ олигомеров с функциональными группами играют двоякую роль. Как видно из рис. 1, для каждого олигомерного ряда с определенным типом функциональности (бес-, моно- или бифункциональные по гидроксилам) требуется построение специальной калибровочной зависимости. В противном случае, как показывают расчеты, параметры их ММР могут отличаться от истинных до ±35–40% в зависимости от степени полимеризации (ошибки достигают 30, 20 и 10% при $P=5, 10$ и 15 соответственно). Значения параметров ММР, определяемых методом ГПХ, завышаются, если при обсчете хроматограмм бифункциональных диолов используется калибровка, построенная для бесфункциональных олигомеров, и занижаются при обратном случае. С этой точки зрения, установление единой и универсальной калибровочной кривой, представленной на рис. 4, полностью исключает ошибки при определении параметров ММР олигомеров с различными функциональными группами.

С другой стороны, как видно из представленных на рис. 2 гель-хроматограмм, существующие сдвиги в величинах V_r позволяют осуществлять разделение макромолекул, имеющих одну и ту же ММ, но разную функциональность. Обнаруженные закономерности были использованы нами для разработки методики исследования распределения по типам функциональности эпоксидных смол, заслуживающей самостоятельного рассмотрения. В заключение необходимо отметить, что влияние концевых гидроксильных групп на V_r в ГПХ олигомеров может и не ограничиваться только сольватационными эффектами. Поэтому дальнейшего развития заслуживают исследования по выяснению роли функциональных групп при изменении конформаций и размеров олигомерных молекул.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
27 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Z. Grubisic, P. Rempp, H. Benoit, J. Polymer Sci., B5, 753, 1967.
2. J. C. Moore, J. Polymer Sci., A2, 835, 1964.
3. А. И. Кузнецов, Г. А. Миронцева, О. М. Ольхова, С. Г. Энгелес, Ж. физ. химии, 48, 1235, 1974.
4. А. И. Кузнецов, Н. А. Афанасьев, В. А. Линде, Ж. физ. химии, 51, 2918, 1977.
5. А. И. Кузнецов, Гель-проникающая хроматография, Черноголовка, ИХФ АН СССР, 1974, стр. 35.
6. С. Г. Энгелес, В. В. Евреинов, А. И. Кузнецов, Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 201.
7. H. Batzer, S. A. Zahir, J. Appl. Polymer Sci., 19, 585, 1975.
8. M. X. Карапетьянц, С. И. Дракин, Строение вещества, «Высшая школа», 1970, стр. 124.
9. Дж. Пиментел, О. Мак-Келлан, Водородная связь, «Мир», 1964, стр. 231.