

УДК 541.64:543.51

ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИБУТАДИЕНОВ

Цветковский И. Б., Шляхтер Р. А.

На основании данных по удерживанию нефункциональных, а также моно- и бифункциональных гидроксилсодержащих полибутадиенов с $M=600-7000$ на силикагеле АСК и силохроме С-3 получены зависимости изменения свободной энергии ΔF при адсорбции от содержания полярного компонента (1,2-дихлорэтан, *n*-бутанол) в бинарном элюенте. Показано, что экспериментальные данные в целом согласуются с выводами молекулярно-статистической теории хроматографии макромолекул. Сделан вывод о целесообразности использования широкопористых адсорбентов при фракционировании по типам функциональности полимеров с широким ММР.

В последние годы жидкостная хроматография получила широкое распространение в полимерной химии как метод исследования ММР, распределения по типам функциональности (РТФ), распределения по составу, а также как способ очистки полимеров и получения гомогенных фракций.

Вслед за серией экспериментальных исследований, посвященных определению возможностей этого метода и установлению основных закономерностей хроматографического поведения макромолекул [1-6], были разработаны теоретические основы распределения макромолекул в системе растворитель — пористый адсорбент [7-13]. Одним из принципиальных результатов этой теории явилась концепция единого механизма жидкостной хроматографии макромолекул, в рамках которой адсорбционное и эксклюзионное разделения рассматриваются как реализация различных сторон одного и того же процесса.

Несмотря на наличие ряда экспериментальных данных, в общем соглашающихся с выводами молекулярно-статистической теории хроматографии макромолекул, вопрос о степени ее адекватности (в особенности для случая низкомолекулярных полимеров) сохраняет свою актуальность. В связи с этим целью данной работы явилось изучение хроматографического поведения низкомолекулярных полибутадиенов, как не имеющих функциональных групп (нефункциональные), так и содержащих одну (монофункциональные) или две (бифункциональные) концевые гидроксильные группы, и сопоставление полученных результатов с выводами теории. Выбор полибутадиенов в качестве объектов был обусловлен несколькими причинами, в том числе, простотой их химического строения и возможностью получения как нефункциональных, так и гидроксилсодержащих образцов различной ММ, обладающих идентичной структурой углеводородной цепи. Кроме того, широкое практическое применение этого класса олигомеров для получения высокомолекулярных соединений придает особую важность разработке методов их разделения и анализа.

В работе использовали нефункциональные, моно- и бифункциональные гидроксилсодержащие полибутадиены с $M=600-7000$, полученные методом анионной полимеризации. Все образцы препартивно фракционировали по методу, описанному в работе [14], с целью выделения максимально однородных по ММ фракций. Коэффициент полидисперсности M_w/M_n полученных фракций, определенный методом ГПХ, не превышал 1,05. Функциональность фракций гидроксилсодержащих образцов, которую контролировали спектрофотометрически по поглощению в области 3600 см^{-1} , отличалась от целочисленной не более чем на 5%. Среднечисленные ММ изменили эбулиоскопическим методом.

В качестве адсорбентов использовали силикагель АСК и силохром С-3. После измельчения и выделения фракций с размером частиц 45-100 мкм адсорбенты обра-

Основные характеристики адсорбентов и колонок

Параметр	Значение параметра для	
	АСК	С-3
Удельная поверхность, м ² /г *	470	130
Удельный объем пор, мл/г **	0,90	1,50
Средний диаметр пор, нм **	12	66
Масса адсорбента в колонке, г	6,48	4,72
Объем растворителя в колонке, мл	11,79	13,20
Объем удерживания ПС с $M=2 \cdot 10^6$, мл ***	6,09	6,44
Объем удерживания нафталина, мл ***	11,28	12,35
Объем удерживания нефункциональных полибутидienов в критической точке, мл	11,23	12,31

* Определено по методу [15]. ** Данные изготовителя. *** Элюент 1,2-дихлорэтан.

батывали последовательно горячей HCl (1:1) и 30%-ной H₂O₂, затем промывали дистиллированной водой до pH 6, высушивали при 105° и выдерживали в течение 6 ч при 200°. Активность адсорбентов контролировали по методу работы [15] и поддерживали постоянной с точностью до 0,02 ед. Эталонными веществами при определении активности служили стирол, нафталин и фенантрен. Основные характеристики адсорбентов приведены в таблице.

Все растворители перед использованием пропускали через колонку, заполненную высушенным при 200° силикагелем АСК. Чистоту растворителей контролировали рефрактометрически.

Хроматографирование образцов проводили на металлической колонке длиной 30 см и внутренним диаметром 0,8 см при 296±1 К. Скорость элюирования составляла 0,65 мл/мин. Образцы вводили в колонку в виде 1,5%-ных растворов в *n*-гексане или в тетрахлорметане с помощью петли объемом 0,1 мл. Состав элюента на однажды заполненной колонке изменяли только в сторону повышения содержания полярного компонента. Детектирование осуществляли с помощью транспортного детектора, описанного в работе [16].

Величины $\Delta F/kT$ рассчитывали по уравнению

$$-\frac{\Delta F}{kT} = \ln k_d = \ln \frac{V_r - V_0}{V_s},$$

где k_d – коэффициент межфазного распределения, V_r – объем удерживания, V_0 – объем подвижной фазы, V_s – объем неподвижной фазы. За объем неподвижной фазы (вслед за авторами работ [11, 17]) принимали поровый объем адсорбентов $V_{\text{пс}}$, который определяли как разность между объемом удерживания, отвечающим критическим условиям (см. ниже), и объемом удерживания ПС с $M=2 \cdot 10^6$ в отсутствие адсорбции. При этом в соответствии с работой [18] полагали, что поры обоих адсорбентов не доступны для молекул ПС. Тогда $V_0 = V_{\text{пс}}$.

Для расчета величин $\Delta F/kT$ использовали средние между двумя параллельными определениями значения удерживаемых объемов, различие между которыми не превышало 1%. Погрешность определения величин $\Delta F/kT$ при этом составляла $\sim \pm 0,03$.

На рис. 1 показаны зависимости изменения свободной энергии при адсорбции нефункциональных полибутидienов от состава бинарного растворителя на силикагеле и силохроме. Состав элюента характеризовали логарифмом мольной доли более активного его компонента (1,2-дихлорэтана), которая в первом приближении пропорциональна энергии взаимодействия растворителя с адсорбентом [15]. Тогда $-\lg N_2$ может рассматриваться как мера взаимодействия образца с адсорбентом в данном растворителе.

На рис. 1 наблюдаются критические точки, отвечающие переходу от области адсорбции к области эксклюзии, в которых происходит инверсия порядка элюирования макромолекул по ММ. Из молекулярно-статистической теории хроматографии макромолекул [9, 11, 13] следует, что в критической точке независимо от ММ $\Delta F=0$, $k_d=1$. Тогда $V_{\text{кр}}=V_0+V_s=V_t$, т. е. объем удерживания, отвечающий критическим условиям, должен быть равен общему объему растворителя в колонке. Действительно, данные, приведенные в таблице, показывают, что $V_{\text{кр}}$ на обоих адсорбентах хорошо совпадает с объемом удерживания нафталина V_r^n в отсутствие сорбции, а некоторое отличие последнего от V_t , по-видимому, связано с

наличием на поверхности адсорбента адсорбированного слоя растворителя [15].

Существование критических точек и равенство $V_{\text{кр}}$ и V_r^* означает, что молекулы полибутиадиенов вплоть до $M=7000$ способны проникать в поры обоих адсорбентов. Однако этот вывод противоречит данным работы [19], в которой при адсорбции полибутиадиенов в статических условиях наблюдали уменьшение доступности пор силикагеля АСК для молекул с $M>1000$. Причина этого противоречия, вероятно, заключается в неравновесности процесса адсорбции макромолекул. Из литературных данных известно, что равновесие при адсорбции полимеров на пористых адсорбентах устанавливается крайне медленно [20]. Можно предположить,

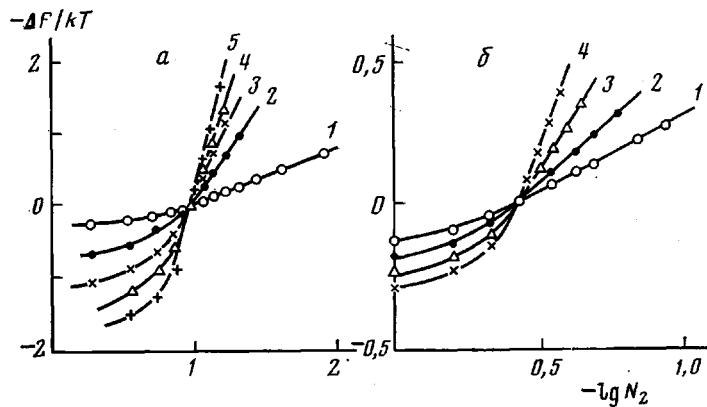


Рис. 1. Зависимость изменения свободной энергии от состава элюента при адсорбции нефункциональных полибутиадиенов на силикагеле АСК (а) и на силохроме С-3 (б). а – $M=600$ (1), 1500 (2), 3500 (3), 5200 (4) и 6100 (5). Элюент тетрахлорметан: 1,2-дихлорэтан; б – $M=700$ (1), 1900 (2), 4000 (3) и 7100 (4). Элюент *n*-гексан: 1,2-дихлорэтан

что в адсорбционной области при сравнительно небольших порах макромолекулы сорбируются преимущественно у их входных отверстий, не успевая диффундировать в глубь пор и препятствуя проникновению в них других молекул. По существу это равнозначно уменьшению эффективной величины V_r с увеличением размеров молекул. В пользу данного предположения свидетельствует приведенная на рис. 2 зависимость $\Delta F/kT$ от M на силикагеле, которая вместо предсказываемой теорией [13] линейности обнаруживает заметную кривизну. Следует отметить, что на силохроме, поры которого на порядок превосходят размер молекул, аналогичная зависимость линейна.

Данное предположение согласуется также с результатами работы [14], где показано уменьшение селективности адсорбционного разделения полибутиадиенов по ММ на силикагеле в области $M>1000$. При переходе из адсорбционной области ($-\Delta F>0$) в эксклюзионную область ($-\Delta F<0$) взаимодействие молекул с поверхностью ослабевает и уже не тормозит их проникновение в поры. Вблизи критической точки все пространство пор становится доступным для молекул.

В эксклюзионной области изменение свободной энергии макромолекул при их проникновении в поры адсорбента, согласно теории, определяется соотношением их среднеквадратичного радиуса $\langle \bar{r}^2 \rangle^{1/2}$ и диаметра пор D [7, 8]. Действительно, как видно из рис. 3, изменение величин $\Delta F/kT$, рассчитанных из объемов удерживания нефункциональных полибутиадиенов в 1,2-дихлорэтане, с ростом отношения $\langle \bar{r}^2 \rangle^{1/2}/D$ описывается единой для обоих адсорбентов зависимостью.

Ввиду значительно более высокой адсорбируемости гидроксилсодержащих образцов по сравнению с нефункциональными хроматографирование моно- и бифункциональных полибутиадиенов потребовало использования более полярного элюента, в качестве активного компонента которого был взят *n*-бутанол. Зависимости $\Delta F/kT$ от состава элюента для моно- и би-

функциональных полибутадиенов, приведенные на рис. 4, качественно совпадают с рассчитанными теоретически в работе [12] для случая малых энергий взаимодействия адсорбат — адсорбент. Эти зависимости, отвечающие монофункциональным молекулам, линейны во всем исследованном интервале значений $\lg N_2$ и характеризуются одинаковым наклоном, не зависящим от ММ. Аналогичные зависимости для бифункциональных молекул отличаются заметной кривизной.

Для гидроксилсодержащих образцов, как и для нефункциональных полибутадиенов в эксклюзионной области, $-\Delta F$ уменьшается с ростом ММ, что указывает на отсутствие адсорбционного взаимодействия их углеводородной цепи с поверхностью.

Как известно, фракционирование низкомолекулярных полимеров по функциональности обычно проводят в условиях отсутствия сорбции цепи

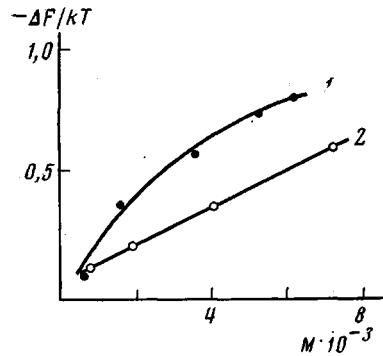


Рис. 2

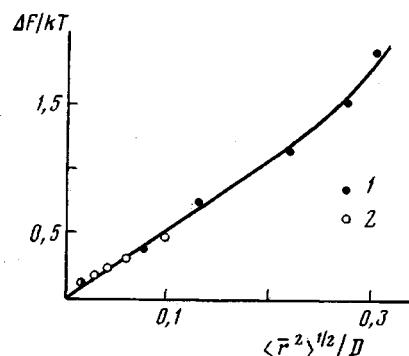


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость изменения свободной энергии от молекулярной массы при адсорбции нефункциональных полибутадиенов (по данным рис. 1): 1 — ACK, $-\lg N_2 = 1,10$; 2 — C-3, $-\lg N_2 = 0,65$

Рис. 3. Изменение свободной энергии молекул полибутадиенов при проникновении в поры адсорбентов в зависимости от отношения среднеквадратичного радиуса молекул к диаметру пор: 1 — ACK, 2 — C-3. Элюент 1,2-дихлорэтан

[3, 6]. Тогда из рис. 4, а, б очевидно, что при анализе полимеров, обладающих ММР, предпочтительно использование широкопористых (менее селективных по отношению к ММ в эксклюзионной области) адсорбентов. Эффективность разделения в этом случае будет выше вследствие меньшего уширения хроматографических пиков, обусловленного полидисперсностью по ММ фракций различной функциональности. Этот вывод отличается от вывода, сделанного в работе [12], так как авторы указанной работы при оценке оптимальной пористости адсорбента исходили только из его селективности по отношению к функциональным группам, не учитывая влияния ММР на уширение хроматографических пиков.

Следует отметить, что при хроматографировании как нефункциональных, так и гидроксилсодержащих полибутадиенов количественное вымывание образца из колонки при сохранении пригодной для обработки формы хроматограмм возможно лишь при $k_d \leq 3$. При снижении полярности элюента удерживание резко возрастает, причем хроматографические пики становятся размытыми, трудно детектируемыми, а при дальнейшем уменьшении содержания в элюенте активного компонента исчезают совсем. В связи с этим экспериментальное определение вида зависимости $\Delta F/kT$ от $\lg N_2$ в области $-\Delta F/kT > 1$ оказывается невозможным. Имеющиеся данные не позволяют установить, соответствует ли подобный характер изменения ΔF с возрастанием энергии взаимодействия адсорбат — адсорбент предсказанию теории или является следствием необратимой адсорбции макромолекул.

Ограниченнность интервала значений k_d элюируемых фракций в хроматографическом анализе полимеров может привести к неполному извлечению образца из колонки. С другой стороны, повышение полярности

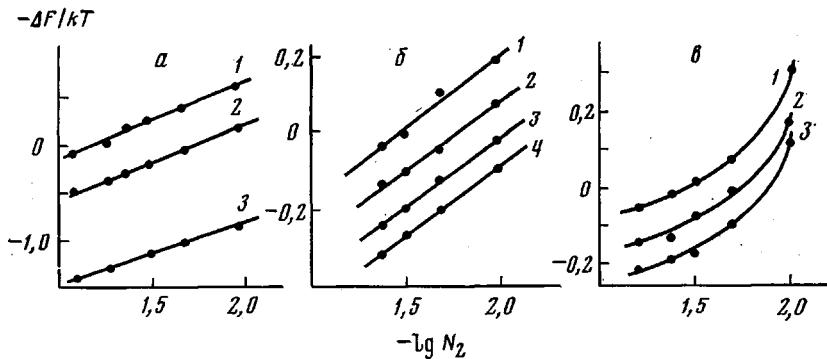


Рис. 4. Зависимость изменения свободной энергии от состава элюента при адсорбции монофункциональных (а, б) и бифункциональных (в) полибутиадиенов на силикагеле АСК (а), силохроме С-3 (б, в). а – $M=600$ (1), 1300 (2) и 6000 (3); б – $M=600$ (1), 1300 (2), 2800 (3) и 3800 (4); в – $M=800$ (1), 2600 (2) и 3800 (3). Элюент тетрахлорметан : *n*-бутанол

элюента с целью снижения k_d сильно сорбирующими части образца способно ухудшить разрешение его слабо сорбирующихся фракций. В связи с этим при адсорбционном хроматографическом разделении полимеров оказывается необходимым использование элюента переменного состава (градиентное элюирование). Основной проблемой, возникающей в этом случае, является определение оптимального профиля элюирования, обеспечивающего максимальную селективность на всем протяжении фракционирования наряду с количественным выходом образца из колонки. Решение данной задачи в свою очередь требует подробного изучения влияния природы и состава элюента на хроматографическое поведение макромолекул, а также оценки элюирующей способности различных растворителей при фракционировании полимеров.

В заключение необходимо подчеркнуть, что полученные данные могут служить подтверждением справедливости основных положений молекулярно-статистической теории жидкостной хроматографии полимеров (по крайней мере в области слабых взаимодействий адсорбат – адсорбент). Исключение составляет лишь случай адсорбции нефункциональных молекул на силикагеле, где, по-видимому, проявляется влияние кинетических факторов на межфазное распределение макромолекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов А. И., Энтелис С. Г. В кн.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Киев: Наукова думка, 1971, с. 92.
2. Кузнецов А. И. В кн.: Гель-проникающая хроматография. Черноголовка, ОИХФ АН СССР, 1974, с. 35.
3. Цветковский И. Б., Валуев В. И., Шляхтер Р. А., Тризна Н. Н., Дмитриева Т. С. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2609.
4. Беленький Б. Г., Ганкина Э. С., Теников М. Б., Виленчик Л. З. Докл. АН СССР, 1976, т. 231, № 5, с. 1147.
5. Ганкина Э. С., Вальчихина М. Д., Беленький Б. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 1170.
6. Валуев В. И., Цветковский И. Б., Шляхтер Р. А. В кн.: Карбоцепные полимеры. М.: Наука, 1977, с. 204.
7. Casassa E. F. J. Polymer Sci. B, 1967, v. 5, № 7, p. 773.
8. Casassa E. F., Tagami Y. Macromolecules, 1969, v. 2, № 1, p. 14.
9. Скворцов А. М., Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 1993.
10. Теников М. Б., Нефедов П. П., Лазарева М. А., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 3, с. 657.
11. Скворцов А. М., Беленький Б. Г., Ганкина Э. С., Теников М. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 678.
12. Скворцов А. М., Жулина Е. Б., Горбунов А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 820.
13. Горбунов А. А., Скворцов А. М. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1137.
14. Цветковский И. Б., Валуев В. И., Таужнянская О. А., Шляхтер Р. А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 9, с. 645.

15. Snyder L. R. Principles of Adsorption Chromatography. N. Y.: Marcel Dekker, 1968.
16. Колбин М. А., Васильева Р. В. Заводск. лаб. 1971, т. 37, № 7, с. 777.
17. Теников М. Б., Нефедов П. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 461.
18. Беленький Б. Г., Виленчик Л. З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.
19. Цветковский И. Б., Валуев В. И., Шляхтер Р. А., Стандничук Т. В. Коллоидн. ж. 1977, т. 39, № 5, с. 998.
20. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
21.VII.1981

LIQUID CHROMATOGRAPHY OF LOW-MOLECULAR POLYBUTADIENES

Tsvetkovskii I. B., Shlyakhter R. A.

Summary

The dependences of the change of free energy ΔF at adsorption on the content of polar component (1,2-dichloroethane, *n*-butanol) in binary eluent have been derived basing on the data about the retention of non-functional and mono- and bifunctional hydroxyl-containing polybutadienes with $M=600-7000$ on silica gel ACK and silochrom C-3. The experimental data were shown to be in agreement mostly with conclusions of molecular-statistical theory of chromatography of macromolecules. The expedience of the application of wide-porous adsorbents to the fractionation according the functionality types of polymers with the wide MMD was concluded.