

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541(64+24):543.544

ПРИМЕНЕНИЕ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ  
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОЛИГОАРИЛАТОВ

Вахтина И. А., Тихонова Т. З., Тараканов О. Г.

Описаны и обсуждены методические особенности применения тонко-  
слойной хроматографии для исследования молекулярных характеристик  
олигоарилатов. Построена калибровочная кривая.

Тонкослойную хроматографию как метод, не требующий сложного аппаратного  
оборудования и обладающий высокой чувствительностью и быстротой, применяют для  
анализа ММР полимеров и олигомеров. Ее можно использовать и для контроля про-  
мышленных процессов.

Цель данной работы – разработка методики тонкослойной хроматографии при-  
менительно к олигоарилатам и анализ молекулярных характеристик олигоарилатов,  
особенно их низкомолекулярных компонентов, которые, как известно, вносят суще-  
ственный вклад в физико-механические свойства изделий.

Исследовали олигоарилаты, полученные поликонденсацией фенолфталеина (ФФ)  
с дихлорангидридом терефталевой кислоты. Средняя  $M \sim 3000$ .

Использовали хроматографию в тонких слоях силикагеля, который закрепляли  
на пластинках гипсом (5% от веса силикагеля) или крахмалом (2,5%). Качество  
разделения остается одинаковым, но преимущество использования пластинок с крах-  
малом в том, что слой получается более прочным и, кроме того, суспензию сили-  
кагеля с крахмалом можно приготовить в большом количестве и хранить длительное  
время. Подъем растворителя по пластинкам с крахмалом в качестве связующего про-  
исходит на 18% по времени быстрее, чем на таких же пластинках с гипсом. Эмуль-  
сию с крахмалом готовили, как рекомендовано в работе [1].

Были опробованы силикагели КСК-1, КСК-2, КСС и КСМ со средним радиусом  
пор 185, 62, 34 и 11 А соответственно. Лучшее разделение получено на силикагелях  
КСК-2 и КСС. При размере пор 11 А разделения практически нет: вместо отдельных  
пятен, соответствующих разной ММ, получаются размытые от старта полосы. Это  
можно объяснить недоступностью для адсорбции поверхности внутри пор ввиду их  
малого радиуса. На самом крупнопористом силикагеле получают пятна с размы-  
тыми краями, и четкое разделение удалось получить лишь для низкомолекулярных  
фракций.

Проверяя влияние толщины слоя на качество хроматографирования, выяснили,  
что лучшее разделение достигается на слоях адсорбента 200–300 мкм. При более  
толстых слоях только для низкомолекулярных фракций коэффициент разделения  
больше 1. Наблюдаемые на пластинках со слоями 100–80 мкм размыт и искажение  
пятен можно объяснить, по-видимому, тем, что при наливании слоя на пластинки  
вручную при тонких слоях ухудшается равномерность распределения адсорбента по  
пластинке.

Характеристика фракций образца б

Фракции (по рис. 2)	$V_R$ , счет	Рассчитанная ММ	$R_f$
0	—	3674	0,60
0	—	3200	0,56
1	25,1	2726	0,52
2	25,9	2252	0,48
3	27,2	1778	0,43
4	28,6	1304	0,38
5	29,0		
6*	30,4	—	—
7	31,8	830	0,31
8			

\* Фракция широкая, тонкослойная хроматография не показала преобладания  
какого-либо полимер-гомолога, и расчет не проводили.

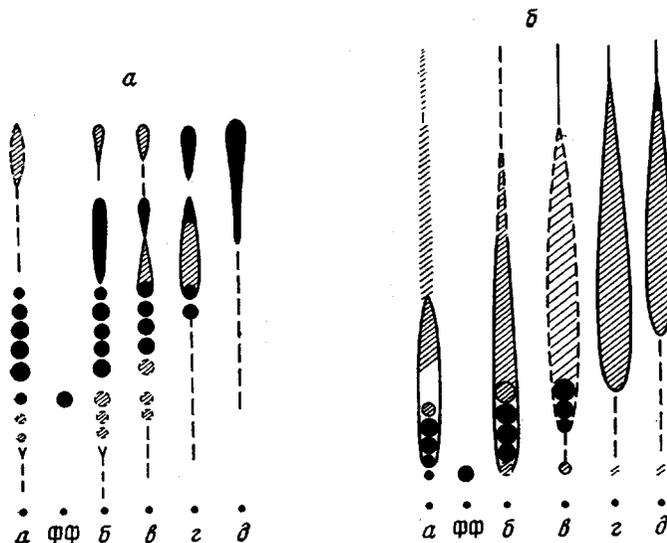


Рис. 1. Тонкослойные хроматограммы олигоарилатов в системах растворителей хлороформ : толуол : этанол = 40 : 7 : 1 (а) и хлороформ : этилацетат : этанол = 40 : 20 : 1 (б)

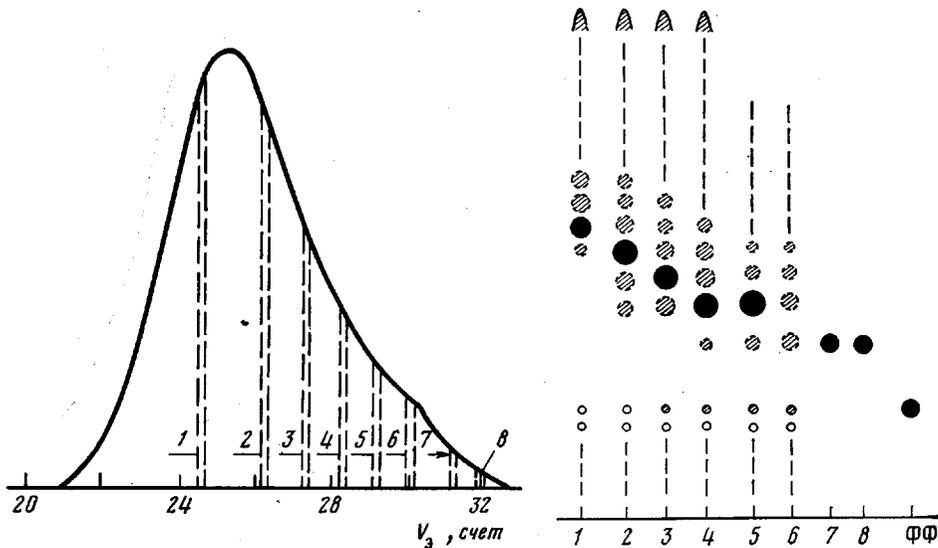


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Гель-хроматограмма образца б.  $V_3$  здесь и далее даны в номерах счетов. 1 счет = 5 мл. Штриховые линии — зоны отбора фракций, цифры — номера фракций. Промежуточные фракции не исследовали

Рис. 3. Тонкослойные хроматограммы фракций образца б в системе растворителей хлороформ : толуол : этанол = 40 : 7 : 1

Размер зерна адсорбента в хроматографии, как известно, определяет качество разделения. Для олигоарилатов не удалось достичь четкого разделения на силикагелях с размером зерна более 15–20 мкм. Приведенные ниже хроматограммы получены на силикагеле с размером зерна 10–15 мкм.

Олигоарилаты наносили на пластинку в количестве 0,8 мг из раствора в хлороформе калиброванным капилляром. Проявляли хроматограммы 10%-ным раствором NaOH с последующим прогреванием в течение 10 мин при 110°. Олигоарилаты и ФФ проявляются в виде малиновых пятен на белом фоне. Чувствительность 0,0002 мг. При использовании в качестве элюента систем растворителей хлороформ : толуол : этанол = 40 : 7 : 1 и хлороформ : этилацетат : этанол = 40 : 2 : 1 (по объему) происходит разделение олигомера на ряд индивидуальных компонентов, длина пробега которых по пластинке увеличивается с возрастанием ММ. Это согласуется с теорией адсорбционного поведения функциональных олигомеров, согласно которой при пре-

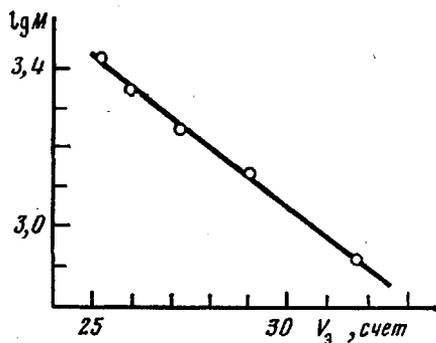


Рис. 4. Калибровочная зависимость, построенная по фракциям образца б

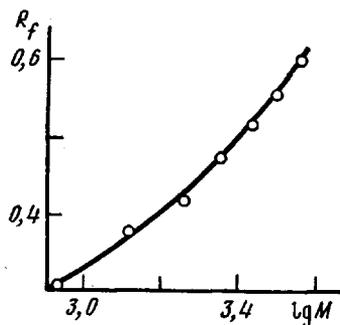


Рис. 5. Зависимость  $R_f$  от  $\lg M$

валирующей адсорбции по концевым группам по мере увеличения числа неадсорбируемых центральных звеньев в олигомергомолах их адсорбция уменьшается [2, 3].

Из рис. 1 видно, что более четкое разделение в первой системе. Хроматографические пятна, проявляющиеся в виде следов и расположенные ниже пятен ФФ, — предположительно примеси, содержащиеся в исходном сырье. Как видно из хроматограмм, образцы олигоарилатов содержат разное количество низкомолекулярных компонентов. Так, в образце б отсутствуют молекулы со степенью поликонденсации менее 6.

На гель-хроматографе «Уотерс-200» провели препаративное фракционирование образца б по ММ, отбирая фракции объемом по 1 мл, как указано на рис. 2. Фракции высушивали и на гель-хроматографе снимали кривые элюирования, определяя по ним объемы элюирования в пике  $V_3$ , приведенные в таблице. Работали на системе из 4 колонок со стирогелями с проницаемостью 500,  $10^3$ ,  $10^4$  и  $10^5$  Å. Растворитель — хлороформ, рабочая температура  $30^\circ$ , скорость 1,2 мл/мин.

На рис. 3 приведены тонкослойные хроматограммы фракций. Штрихами обозначены пятна полимергомолов, проявившихся в виде следовых количеств. Для основных компонентов были рассчитаны ММ фракций, исходя из предположения, что разделение идет по полимергомолам, и зная, что ФФ берется при поликонденсации в избытке. Рассчитанные ММ приведены в таблице. Во фракции 1, кроме основного компонента — пентамера, на тонкослойной хроматограмме проявились в виде следов гекса- и гептамер, для которых были также рассчитаны ММ и определена длина пробега по пластинке. В таблице этим компонентам соответствуют нулевые фракции, так как они не были выделены ГПХ и их  $V_3$  не определены.

Была также построена калибровочная зависимость для ГПХ  $V_3$  от  $\lg M$  (рис. 4), где  $M$  — рассчитанная ММ фракции. Эта зависимость оказалась линейной, что подтверждает правильность предположения о разделении по полимергомолам при хроматографировании в тонких слоях.

Из данных тонкослойной хроматографии были рассчитаны значения параметра  $R_f$ , который характеризует положение вещества на пластинке;  $R_f$  рассчитывали как отношение длины пробега пятна по пластинке к расстоянию, пройденному по пластинке растворителем. Значения  $R_f$  приведены в таблице, а зависимость  $R_f$  от  $\lg M$  представлена на рис. 5. Она может быть использована для определения наличия низкомолекулярных компонентов в олиго- и полиарилатах посредством хроматографирования их в тонких слоях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография. М.: Мир, 1981, т. 1, с. 60.
2. Ганкина Э. С., Вальчихина М. Д., Беленький Б. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 1170.
3. Скворцов А. М., Жулина Е. В., Горбунов А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 820.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
17.V.1982

#### APPLICATION OF THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY TO STUDY OF MOLECULAR CHARACTERISTICS OF OLIGOARYLATES

*Vakhtina I. A., Tikhonova T. Z., Tarakanov O. G.*

#### Summary

The methodical features of application of thin-layer chromatography to the study of molecular characteristics of oligoarylates are described and discussed. The calibration curve is presented.