

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541(64+24):543.544

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ С ПОМОЩЬЮ
ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА ОСНОВЕ ВЯЗКОСТНЫХ
КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ**

Литвинова Л. С., Ганкина Э. С., Беленький Б. Г.

Предложен простой метод определения ММ полимеров на основе концентрационных зависимостей вязкости в тонкослойной хроматографии. Получена универсальная зависимость длины хроматографической зоны полимера при движении зоны полимера с фронтом элюента и фиксированном количестве полимера от характеристической вязкости $[\eta]$ для разных классов полимеров. Разработанный метод позволяет определять $[\eta]$, используя в качестве калибровочных реперных образцов охарактеризованные полимеры любого типа. Погрешность определения $[\eta]$ составляет $\sim 10\%$.

Использование тонкослойной хроматографии для определения ММ и ММР полимеров описано в ряде статей [1, 2]. Оно основано на применении адсорбционной [1] или осадительной [2] тонкослойной хроматографии и требует для своего осуществления калибровки по узкодисперсным стандартам или широкому образцу полимера с известным ММР [3] и применения сканирующего денситометра для количественного анализа. Все это делает определение ММР таким методом громоздким, требующим значительного времени, а также наличия образцов исследуемых полимеров с известным ММР. В результате этот метод значительно проигрывает по сравнению с популярным методом ГПХ и определение ММ и ММР полимеров с помощью тонкослойной хроматографии не получило распространения.

Тем не менее использование тонкослойной хроматографии в производственном контроле ММ и ММР полимеров вследствие крайней простоты и дешевизны этого метода (без сканирующего анализа) остается замечательной перспективой. Однако для его осуществления требуется создать такой вариант методики, где не было бы необходимости в узкодисперсных калибровочных стандартах и дорогостоящей сканирующей технике количественного анализа.

Решению этого вопроса посвящена настоящая статья.

В основу предлагаемого способа определения ММ положено явление изменения длины хроматографической зоны l в зависимости как от наносимого количества, так и от ММ полимера при хроматографировании в элюенте, в котором взаимодействие макромолекул с поверхностью адсорбента отсутствует (т. е. в условиях ГПХ). Ранее на существование такой зависимости для ПС, а также на факт искажения формы пятна при значительном увеличении паносимого количества полимера указывалось в работе [3]. Это явление изменения размеров и формы хроматографического пятна вследствие концентрационных или, как мы называли в работе [3], вязкостных эффектов было обнаружено и в колоночной ГПХ [4].

В работе использовали следующие полимеры: ПС «Waters Ass. Inc.» (США), ПММА «Scientific polymer product Inc.» (США), полизопрены (ПИ) «Chrompack» (Нидерланды), фракция ПВХ «Geon Co» (Япония), охарактеризованная в работе [5], поликарбонаты (ПК) и поли- α -метилстиролы (ПМСТ), синтезированные в ИВС АН СССР и охарактеризованные методом ГПХ. Характеристики полимеров приведены в табл. 1. Элюентами служили толуол (х. ч. для спектроскопии), ТГФ и метилэтилкетон (МЭК), очищенные по методикам, описанным в работах [9] и [10] соответственно.

Для приготовления тонкослойных пластин применяли следующие сорбенты: силикагель КСК с диаметром частиц $d_p=15$ мкм и диаметром пор $d_{\text{пор}}=100$ Å, силикагель СК ($d_p=10$ мкм, $d_{\text{пор}}=60, 120$ и 500 Å) и силасорб (ЧССР) ($d_p=10$ и 30 мкм, $d_{\text{пор}}=60$ Å).

На обезжиренную кипяченую в растворе детергента стеклянную пластину размерами 6×6 см наносили суспензию 750 мг узкофракционированного силикагеля в 2 мл дистиллированной воды с 8% (по весу) гипса. После высушивания на воздухе пластины активировали 30–40 мин при 120° . Толщина слоя составляла 0,5 мм.

Таблица I
Характеристики исследуемых полимеров

Образец, №	$M_w \cdot 10^{-3}$	$\frac{M_w}{M_n}$	$M_v^* \cdot 10^{-3}$	Растворитель	$K \cdot 10^6$, дл/г	a	$[\eta]^{**}$, дл/г	Литература
Полистирол								
1	20,8	1,04	200	ТГФ	12,5	0,713	0,15	[6]
2	111	1,00	111	ТГФ	12,5	0,713	0,49	[6]
3	200	1,04	199	ТГФ	12,5	0,713	0,75	[6]
4	498	1,23	483	ТГФ	12,5	0,713	1,41	[6]
5	867	1,12	853	ТГФ	12,5	0,713	2,12	[6]
6	2610	1,31	2509	ТГФ	12,5	0,713	4,57	[6]
7	83	1,66	77	ТГФ	12,5	0,713	0,38	[6]
8	278	2,03	251	ТГФ	12,5	0,713	0,88	[6]
9	200	1,04	199	МЭК	30,5	0,6	0,46	[7]
10	200	1,04	199	Толуол	13,4	0,710	0,77	[7]
Полиметилметакрилат								
11	60,6	1,82	54,8	ТГФ	12,8	0,69	0,24	[6]
12	75	1,04	74,5	ТГФ	12,8	0,69	0,29	[6]
Поликарбонат								
13	36,4	2,32	29,6	ТГФ	4,9	0,67	0,49	[6]
14	50,2	2,78	39,7	ТГФ	4,9	0,67	0,59	[6]
Полизопрен								
15	32,5	1,04	32,3	ТГФ	17,7	0,735	0,36	[8]
16	109	1,06	108,4	ТГФ	17,7	0,735	0,89	[8]
Поливинилхлорид								
17	75	1,21	73,4	ТГФ	16	0,77	0,89	[6]
Поли-α-метилстирол								
18	97	1,09	95,8	Толуол	7,06	0,744	0,36	[7]
19	610	1,15	600	Толуол	7,06	0,744	1,40	[7]

* Рассчитана по формуле $M_v = \sqrt{\frac{(1-a)}{M_n} \cdot M_w^{(1+a)}}$.

** Рассчитана по формуле $\eta = KM_v^a$.

Растворы полимеров с концентрацией 0,5—5 мг/мл (ошибка взвешивания миллиграммовых навесок полимера составляла $\pm 0,005$ мг) в соответствующих растворителях (ПС, ПВ, ПИ, ПМСТ в четыреххлористом углероде, ПММА в хлороформе, ПК в смеси хлороформ — четыреххлористый углерод, взятые в соотношении 1:2, ПВХ в ТГФ) наносили калиброванным капилляром (1 или 2 мк) на расстоянии 1 см от края пластины в количестве 1—24 мкг в пятне и хроматографировали восходящим способом с пробегом элюента 4—4,5 см. После высушивания в термостате при 100—120° пластиинки проявляли путем опрыскивания слоя 1,6%-ным раствором $KMnO_4$ в концентрированной серной кислоте с последующим нагреванием при 180° в течение 10 мин. Все исследованные полимеры детектировались в виде черных пятен на светлом фоне. Длину хроматографических пятен определяли с помощью измерительной лупы с ценой деления 0,1 мм.

Исследовали влияние различных факторов на длину и форму хроматографического пятна на тонкослойной пластинке.

Было показано, что диаметр стартового пятна (1,4 и 2,4 мм, если вещество в пятне распределено равномерно), длина пробега элюента (45 и 80 мм), расстояние между стартовыми пятнами (от 6 до 2 мм), температура опыта (12, 25 и 50° для ПС с $M_w = 200 \cdot 10^3$, элюент — ТГФ) не влияют на длину пятна. Однако ряд факторов сильно сказывается на длине и форме хроматографической зоны полимера.

ММ полимера и его концентрация в пробе. Для всех указанных в табл. 1 полимеров длина хроматографической зоны l увеличивается с ростом ММ и количества ПС в пятне. Зависимости длины зоны от количества полимера и его ММ представлены на рис. 1. Видно, что положение кривых определяет не только ММ полимера. Так, кривые для полимеров с близкой ММ (ПК и ПММА) сильно различаются между собой (кривые 14 и 11). Суть различия заключается в размерах макромолекул, которые определяют характеристическую вязкость указанных полимеров в данном растворителе: 0,59 для ПК и 0,24 для ПММА. Все это подтверждает, что наблюдаемые кон-

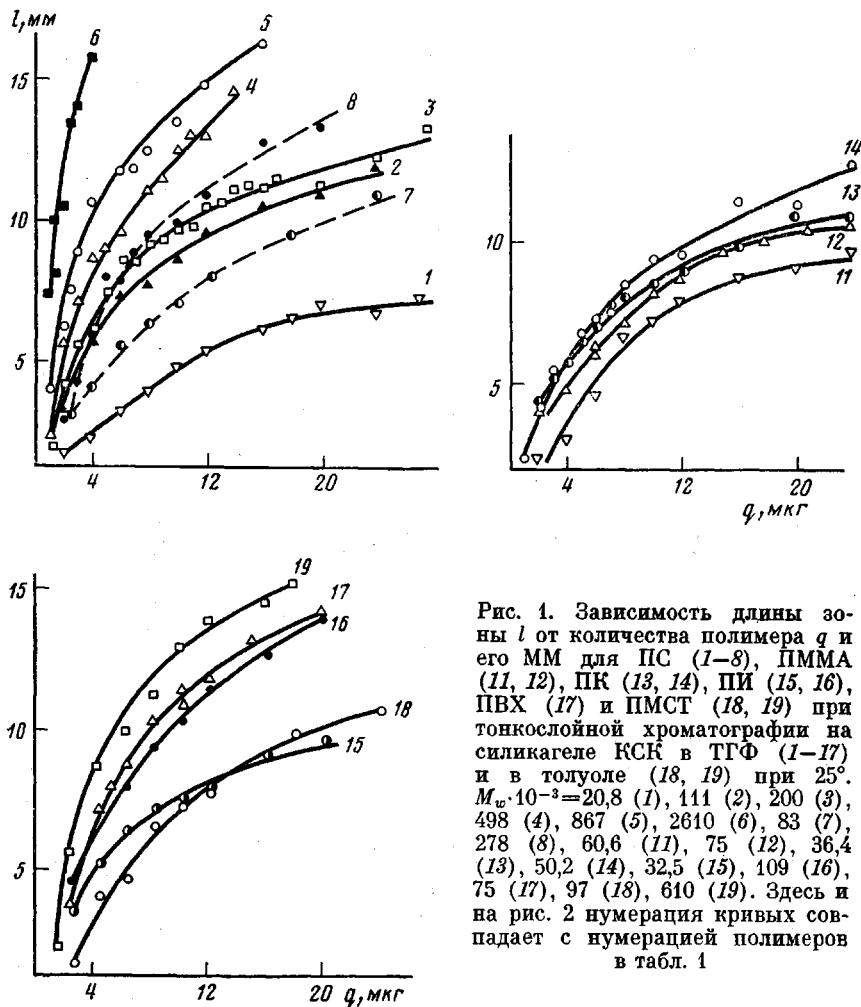


Рис. 1. Зависимость длины зоны l от количества полимера q и его ММ для ПС (1–8), ПММА (11, 12), ПК (13, 14), ПИ (15, 16), ПВХ (17) и ПМСТ (18, 19) при тонкослойной хроматографии на силикагеле КСК в ТГФ (1–17) и в толуоле (18, 19) при 25°. $M_w \cdot 10^{-3} = 20,8$ (1), 111 (2), 200 (3), 498 (4), 867 (5), 2610 (6), 83 (7), 278 (8), 60,6 (11), 75 (12), 36,4 (13), 50,2 (14), 32,5 (15), 109 (16), 75 (17), 97 (18), 610 (19). Здесь и на рис. 2 нумерация кривых совпадает с нумерацией полимеров в табл. 1

центрационные молекулярно-массовые эффекты связаны с вязкостью раствора полимера в хроматографической зоне, которая, как известно, определяется ММ и концентрацией полимерного раствора. Следует обратить внимание на то, что индекс полидисперсности также влияет на вид зависимости l от q (кривые 3 и 8).

Термодинамическое качество растворителя. Поскольку в основе исследуемого феномена лежат вязкостные концентрационные эффекты, должна существовать зависимость длины хроматографической зоны от термодинамического качества растворителя (характеризуемого константой a в уравнении Марка – Куна). На рис. 2 представлена зависимость l от q для ПС с $M_w \cdot 10^{-3} = 200$ в толуоле, МЭК и ТГФ. Действительно, с улучшением термодинамического качества растворителя (увеличением $[\eta]$) в ряду МЭК < ТГФ < толуол длина пятна увеличивается.

Размер зерна, диаметр пор адсорбента и толщина его слоя на пластинке. На рис. 3 представлена хроматограмма ПС с $M_w = 20,8 \cdot 10^3$, $498 \cdot 10^3$ и $2,6 \cdot 10^6$ на силикагеле «силасорб» с диаметром пор 60 Å и размером зерна 10 и 30 мкм. Видно, что на некоторых хроматограммах пятно полимера состоит из двух частей: более окрашенной и слабо окрашенной («хвоста»). При этом с увеличением диаметра зерна уменьшается длина зоны, которая, однако, увеличивается с ростом ММ. Длина слабо окрашенных «хвостов» растет с увеличением d_p , в особенности у низкомолекулярного ПС ($M_w \cdot 10^{-3} = 20$). Если первый эффект имеет вязкостную природу, то эффект образования «хвостов», очевидно, определяется неравновесными процессами (растворением, взаимодействием с внутренней поверхностью адсорбента, внутренней массопередачей для низкомолекулярного ПС, для которого доступны все поры адсорбента), которые проявляются сильнее при больших скоростях элюции, возникающих при увеличении d_p адсорбента. Влияние размера пор на длину пятна демонстрирует рис. 4, где изображены хроматограммы ПС с $M_w \cdot 10^{-3} = 498$ на силикагеле СК с размером пор 60, 120 и 500 Å. Видно, что с увеличением диаметра пор длина пятен уменьшается и растет их ширина. Возможное объяснение этому феномену лежит в диффузионном размывании зон с участием поровой структуры адсорбента. Следует отметить, что увеличение толщины слоя от 0,2 до 0,5 мм приводит к уменьшению l для ПС с $M_w \cdot 10^{-3} = 498$ ($q=2$ мкг), от 7 до 5,3 мм, так как равносильно уменьшению концентрации полимера в пятне.

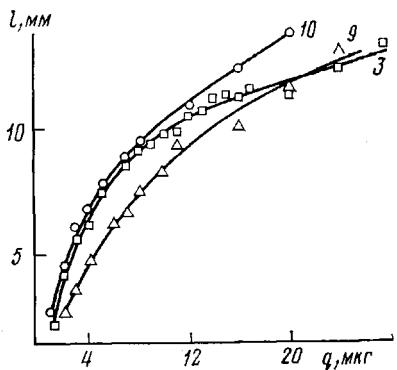


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость длины l от количества полимера q для ПС с $M_w \cdot 10^{-3} = 200$ в ТГФ (3), МЭК (9) и толуоле (10) на силикагеле КСК

Рис. 3. Тонкослойные хроматограммы в ТГФ ПС с $M_w \cdot 10^{-3} = 20,8$ ($q=4, 8, 12, 16, 20$ и 24 мкг) (а), 498 ($q=1, 2, 3, 4, 5, 6 \text{ мкг}$) (б) и 2600 ($q=1, 2, 3, 4, 5, 6 \text{ мкг}$) (в) на силикагеле ЧССР с $d_p = 10$ (1) и 30 мкм (2)

Рис. 4. Тонкослойные хроматограммы в ТГФ ПС с $M_w \cdot 10^{-3} = 493$ ($q=1, 2, 3, 4, 5, 6 \text{ мкг}$) на силикагеле СК с $d_{\text{воп}} = 60$ (а), 120 (б) и 500 (в) \AA

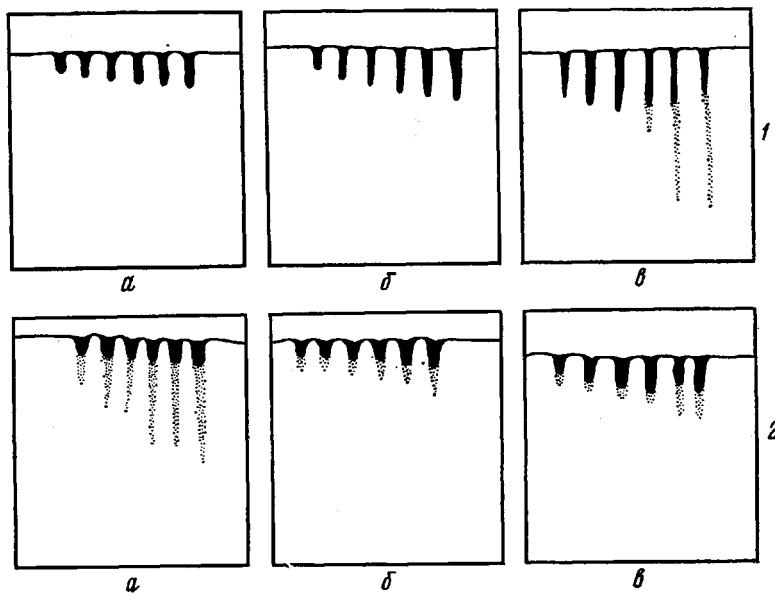


Рис. 3

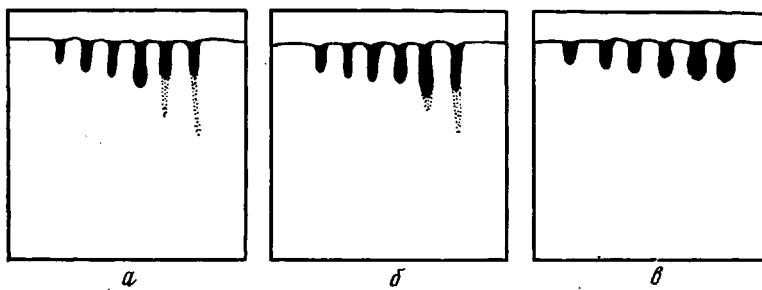


Рис. 4

Расстояние стартовой зоны от линии погружения тонкослойной пластинки в растворитель. При тонкослойной хроматографии длина хроматографической зоны зависит не только от эффектов, происходящих при движении вещества (полимера) по пластинке, но и от скорости растворения полимера в начальной (стартовой) зоне. Это явление можно наблюдать при нанесении стартовых зон ПС разной ММ по диагонали пластиинки. В этом случае различается время воздействия элюента на стартовую зону (рис. 5). Видно, что с увеличением высоты стартовой точки, т. е. с уменьшением времени воздействия элюента па полимер в стартовом пятне на хроматограмме появляются «хвосты». При этом для низкомолекулярного ПС растворение

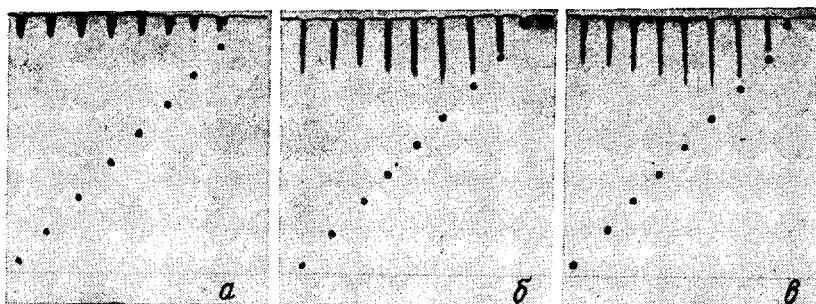


Рис. 5. Тонкослойные хроматограммы в ТГФ на силикагеле КСК ПС с $M_w \cdot 10^{-3} = 20,8$ ($q=8$ мкг) (а), 498 ($q=4$ мкг) (б) и 2600 ($q=1$ мкг) (в). Образцы ПС нанесены по диагонали пластиинки

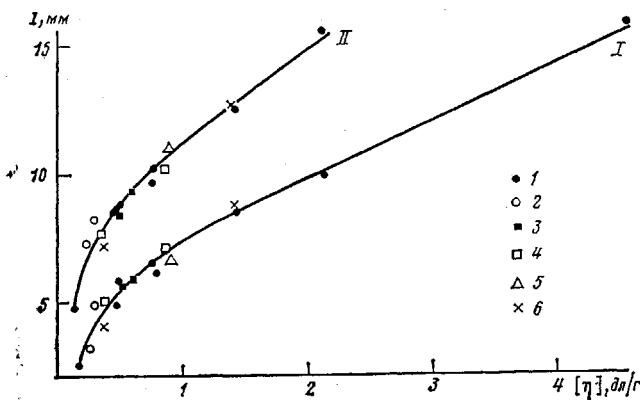


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость длины зоны l от $[\eta]$ для ПС (I), ПММА (2), ПК (3), ПИ (4), ПВХ (5) и ПМСТ (6) при фиксированном $q=4$ (I) и 10 мкг (II).

Рис. 7. Хроматограмма ПС с $M_w \cdot 10^{-3} = 200$

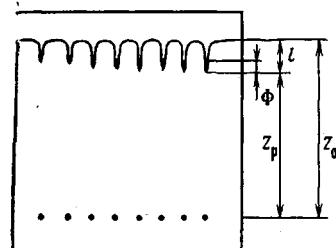


Рис. 7

наступает сразу же при достижении растворителем стартовой зоны и l почти не зависит от высоты стартовой зоны.

С другой стороны, начиная с некоторой величины пробега элюента (>3 см) длина хроматографической зоны l не зависит от расстояния фронта элюента от стартовой зоны.

Проведенные исследования показывают, что если соблюдать определенные условия, а именно использовать адсорбционно-активный элюент (ТГФ), иметь достаточный пробег растворителя (4–5 см), определенный размер зерна адсорбента (10–15 мкм) и работать в ограниченном диапазоне концентраций (4–12 мкг), можно с хорошей воспроизводимостью наблюдать зависимость l от ММ и концентрации полимера в пробе. При этом если зафиксировать количество полимера q в стартовом пятне, то наблюдаемую хроматографическую картину можно связать с вязкостной характеристикой полимера, в качестве которой удобно использовать характеристическую вязкость $[\eta]$.

На рис. 6 представлена зависимость l от $[\eta]$ для всех исследованных полимеров. Полученная универсальная зависимость позволяет использовать обнаруженный нами феномен для определения $[\eta]$, а следовательно, и ММ полимера, при этом в качестве калибровочных реферных полимерных образцов достаточно иметь только ПС. В этих экспериментах тонкослойная хроматографическая пластиинка действует как аналог капиллярного вискозиметра, что дает нам основание назвать этот вариант хроматографии полимеров «вискозиметрической тонкослойной хроматографией» полимеров. Таким образом, для определения $[\eta]$ какого-либо полимера по предлагаемому методу необходимо нанести на пластиинку фиксированное количество полимера $q=4–12$ мкг из раствора с концентрацией 0,5–5 мг/мл, определить длину зоны (средне-арифметическое значение из 5–10 определений) после хроматографирования в элюенте при $R_f^1=1$ по калибровочной зависимости l от $[\eta]$ (аналогично представленной на рис. 6), построенной, например, для того же количества q ПС разной ММ, определить $[\eta]$ исследуемого образца.

¹ R_f — отношение расстояния центра пятна от точки старта к расстоянию фронта растворителя от старта.

Оценим погрешность в определении $[\eta]$ этим методом на примере ПИ с $M_w \cdot 10^{-3} = 31$ и ПМСТ с $M_w \cdot 10^{-3} = 610$ для $q = 4$ и 10 мкг.

Результаты представлены в табл. 2 для различного числа N параллельных измерений.

На основании представленных данных можно сделать вывод, что для низкомолекулярного образца погрешность уменьшается с увеличением q , а для высокомолекулярного полимера она практически не зависит от величины q . Таким образом, если использовать значения l при $q \geq 10$ мкг для полимеров с $M < 500 \cdot 10^3$ и значения l при $q = 4 - 12$ мкг для полимеров с $M = 500 \cdot 10^3 - 10^6$ (для полимеров с $M \geq 10^6$ можно использовать только значения l при $q \leq 4$ мкг), то погрешность в определении $[\eta]$ составляет $\sim 10\%$, что в 2 раза превышает погрешность определения $[\eta]$ с помощью капиллярного вискозиметра.

Таблица 2

Оценка погрешности эксперимента

Полимер	$M_w \cdot 10^{-3}$	q , мкг	N	l , мм		$[\eta]$, дL/g			расчет
				\bar{l}^*	σ	$[\eta]^*$	σ^{**}		
ПИ	31	4	20	4,9	0,5	0,40	0,08	0,36	
ПИ	31	10	31	7,1	0,2	0,31	0,03	0,36	
ПМСТ	610	4	36	8,7	0,3	1,45	0,10	1,40	
ПМСТ	610	10	29	12,8	0,6	1,36	0,14	1,40	

* \bar{l} и $[\eta]$ — средние арифметические значения длины пятна l и характеристические вязкости.

** σ — стандартное отклонение соответствующих величин.

Таким образом, предлагаемый метод анализа при наличии готовых хроматографических пластин чрезвычайно прост, не требует специального оборудования, не требует высококвалифицированных исполнителей и занимает мало времени. Его можно рекомендовать как для лабораторных, так и производственных анализов.

Теоретические основы метода. Теория предлагаемого метода должна учитывать следующие экспериментальные факты: длина хроматографической зоны l зависит как от ММ полимера, так и его концентрации в пробе; начиная с определенной длины пробега элюента от нее не зависит длина хроматографической зоны l ; хроматографические зоны имеют U-образную форму с вершиной, где сосредоточена основная масса полимера, и боковыми границами, параллельными направлению движения зоны, которые соединяются с фронтом элюента (рис. 7); при этом нижний край зоны полимера заострен; в определенных условиях боковые границы зоны могут сливаться; тогда от вершины пятна к фронту элюента тянется жгут, длина которого и принимается за длину зоны l ; при фиксированной концентрации полимера в пробе существует универсальная зависимость l от $[\eta]$, независимая от природы полимера (рис. 6); величина l не зависит от пористости адсорбента, но связана с шириной межчастичного канала d_p (рис. 3); при этом, когда поры проницаемы для макромолекул, «хвост» полимерной зоны увеличивается.

Исходя из вязкостной природы обсуждаемого эффекта нетрудно объяснить форму хроматографической зоны. Движение зоны полимера с током растворителя замедляется, так как поток элюента в пределах зоны движется вследствие вязкого сопротивления с меньшей скоростью, чем в промежутках между зонами. При этом, обтекая с двух сторон полимерную зону, элюент увлекает более разбавленный раствор полимера на периферии зоны и формирует тем самым U-образную зону с острым носиком у вершины, где сосредоточена основная масса полимера, и боковыми краями, которые под напором движущегося между зонами потока элюента могут сливаться (рис. 7). При этом ширина зоны связана с ММ полимера, т. е. с диффузионным размыванием. В этих условиях гидродинамические поля вокруг зон полимера не взаимодействуют друг с другом даже при достаточно близком расположении пятен и хроматографическая картина практически не зависит от расстояния между ними.

Движение жидкости на тонкослойной пластинке происходит за счет смачивания адсорбента (капиллярных сил) и контролируется гидродинамическим сопротивлением слоя в соответствии с законом Дарси. Если нанести на пластинку пробу вязкой жидкости или вещества, образующего с элюентом вязкий раствор, то движение элюента в зоне пятна замедлится вследствие возрастания гидродинамического сопротивления. В принципе, это может служить способом измерения вязкости раствора.

Длина пробега элюента z_0 и хроматографической зоны (длиной Φ) z_p определяется соотношением [11]

$$z_0^2 = 2\zeta \frac{t}{\eta_0} \quad (1)$$

$$z_p^2 = 2\zeta \frac{t}{\eta_0 + 2\eta_p \frac{\Phi}{z_p}}, \quad (2)$$

где ζ — структурно-гидродинамический коэффициент; η_0 и η_p — вязкость элюента и полимерного раствора; t — время эксперимента.

Длина хроматографического пятна l выражается как

$$l = z_0 - z_p = z_0 \left(1 - \frac{z_p}{z_0} \right) \quad (3)$$

Определим z_p/z_0 , используя (1) и (2)

$$\frac{z_p}{z_0} = \left(\frac{1}{1 + \frac{2\eta_p - \Phi}{\eta_0} \frac{\Phi}{z_p}} \right)^{1/2} \quad (4)$$

Прибавим и отнимем от правой части выражения в знаменателе $2\Phi/z_p$ и заменим $(\eta_p - \eta_0)/\eta_0 c$ (c — концентрация полимера) на характеристическую вязкость $[\eta] = (\eta_p - \eta_0)/\eta_0 c$

$$\frac{z_p}{z_0} = \left(\frac{1}{1 + 2[\eta] \frac{\Phi}{z_p} c + 2 \frac{\Phi}{z_p}} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Заменим концентрацию c на количество полимера в пробе $q : c = kq$, где k — коэффициент квазидиффузионного размывания ($\sim t^{-1/2}$)

$$\frac{z_p}{z_0} = \left(\frac{1}{1 + 2[\eta] kq \frac{\Phi}{z_p} + 2 \frac{\Phi}{z_p}} \right)^{1/2} = \left[\frac{1}{1 + \frac{2\Phi}{z_p} ([\eta] kq + 1)} \right]^{1/2} \quad (6)$$

Подставим теперь выражение (6) в выражение (3)

$$l = z_0 \left\{ 1 - \left[\frac{1}{1 + 2 \frac{\Phi}{z_p} ([\eta] kq + 1)} \right]^{1/2} \right\} \quad (7)$$

Из уравнения (7) видно, что длина хроматографической зоны l связана с $[\eta]$ и q , увеличение которых приводит к росту l . Заменим $k \sim t^{-1/2}$ через z_0 , используя уравнение (1): $k \approx \alpha/z_0$, где α — коэффициент

$$l = z_0 \left\{ 1 - \left[\frac{1}{1 + 2 \frac{\Phi}{z_p} \left(\frac{\alpha [\eta] q}{z_0} + 1 \right)} \right]^{1/2} \right\} \quad (8)$$

Видно, что l относительно слабо зависит от z_0 . Уравнение (8) представляет универсальную зависимость l от произведения $[\eta]q$, позволяющую определять $[\eta]$ с помощью вискозиметрической тонкослойной хроматографии при фиксированных значениях q и z_0 .

Таким образом предполагаемая модель хроматографического процесса, где длина хроматографической зоны полимера на пластинке определяется вязкостными эффектами при движении полимерной зоны в каналах пористого слоя адсорбента подтверждается независимостью длины зоны от пробега элюента, как следует из формулы (8), универсальностью зависимости l от $[\eta]q$ и отсутствием влияния расстояния между стартовыми пятнами на l .

Тем не менее некоторые экспериментальные факты не объясняются этой моделью. Напомним, что в рамках модели десорбция полимера в стартовом пятне рассматривается как быстрый процесс. В действительности это не так. Десорбция полимера в высушенном слое на адсорбционно-активной подложке протекает в две стадии: набухание, т. е. отрыв макромолекул друг от друга, и собственно десорбция, т. е. отрыв макромолекул от поверхности адсорбента. Последний процесс кинетически более затруднен, и поэтому чем большая доля макромолекул связана непосредственно с адсорбентом, тем медленнее протекает процесс растворения (десорбции) полимера в стартовом пятне. Именно такая ситуация будет наблюдаться при увеличении скорости элюции, связанной с увеличением размера зерна адсорбента (рис. 3), увеличении соотношения радиуса пор и размера макромолекул (рис. 4) и изменении длины пробега элюента (рис. 5).

Авторы благодарят Куренбина О. И. и Виленчика Л. З. за помощь в расчете M_v и за обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беленький Б. Г., Ганкина Э. С. Докл. АН СССР, 1970, т. 194, № 3, с. 573.
2. Otoca E. P. Macromolecules, 1971, v. 3, № 3, p. 691.
3. Belen'kii B. G., Gankina E. S. J. Chromatogr., 1977, v. 141, № 1, p. 13.
4. Janča J., Pokorný S., Vilenčík L. Z., Belen'kii B. G. J. Chromatogr., 1981, v. 211, № 1, p. 39.

5. Janča J., Kroupova J., Pokorný S., Stehlíček J., Kalal J., Gankina E. S., Kever J. J., Belen'kii B. G. J. Chromatogr., 1979, v. 171, № 1, p. 81.
6. Yau W. W., Kirkland J. J., Bly D. D. In: Modern size-exclusion liquid Chromatography. N. Y.: John Wiley and Sons, 1979, p. 252.
7. Polymer Handbook / Ed. Brandrup J., Immergut E. H. N. Y.: John Wiley and Sons. 1972.
8. Kraus G., Stacy C. J. J. Polymer Sci. A-2, 1972, v. 10, № 4, p. 657.
9. Гордон А., Форд Р. В кн.: Спутник химика. М.: Мир, 1976, с. 443.
10. Денеши Н. В кн.: Титрование в неводных средах. М.: Мир, 1971, с. 136.
11. Siouffi A. M., Bressole F., Guiochon G. J. Chromatogr., 1981, v. 209, № 1, p. 129.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
12.VII.1982

**DETERMINATION OF THE MOLECULAR MASS OF POLYMERS
BY THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY BASED ON VISCOSUS
CONCENTRATION EFFECTS**

Litvinova L. S., Gankina E. S., Belen'kii B. G.

Summary

A simple and rapid method for the determination of MM of polymers by thin-layer chromatography based on viscous concentration dependences is proposed. The universal dependence of the length of the chromatographic zone of the polymer on intrinsic viscosity $[\eta]$ was obtained at fixed amount of the polymer for various classes of polymers. This method permits to determine $[\eta]$ using polymers with known characteristics of any type as calibration bench-mark samples. The error in the determination of $[\eta]$ is $\sim 10\%$.

УДК 541.64:543.544

**ОСОБЕННОСТИ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ ЛИНЕЙНЫХ
НЕГИДРОЛИЗОВАННЫХ ПОЛИАКРИЛАМИДОВ В ВОДНЫХ ЭЛЮЕНТАХ
НА НЕМОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМНЫХ СОРБЕНТАХ**

Нестеров В. В., Чубарова Е. В., Беленький Б. Г.

Предложен элюент для ГПХ полиакриламида на немодифицированных силикатных сорбентах, состоящий из дистиллированной воды, глицерина, этилового спирта и винной кислоты, взятых в соотношении 92,9:1,02:6,0:0,04 вес.%. Для этого растворителя получена зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от MM ($[\eta] = 1,4 \cdot 10^{-4} M^{0.7}$ дл / г). При ГПХ в предложенном элюенте не происходит деструкции высокомолекулярных образцов.

Синтетические водорастворимые полимеры становятся объектом все более тщательного и всестороннего изучения благодаря их уникальным свойствам и широкому применению в различных областях промышленной технологии, медицины и сельского хозяйства. Важный представитель водорастворимых полимеров – полиакриламид (ПАА), используемый в качестве флокулянта в горнодобывающей промышленности, вязкой добавки при законтурном обводнении нефтяных скважин и имеющий ряд других специальных применений. Эксплуатационные свойства ПАА определяются прежде всего его ММР. Метод ГПХ на кремнеземных сорбентах, который с успехом используют для экспресс-анализа ММР различных органофильтральных полимеров, не нашел пока широкого применения для анализа водорастворимых полимеров, в том числе и для ПАА. Причина этого – специфические взаимодействия водорастворимых полимеров с силикатной матрицей сорбента (эффекты адсорбции, ионного исключения, ионного распределения и др.), приводящие к нарушению механизма разделения макромолекул по их размерам. Существует два способа преодоления этих трудностей: химическая модификация поверхности силикатного сорбента, когда активные центры покрываются слоем инертного низко- или высокомолекулярного вещества, и использование элюента, который адсорбционно блокирует активные центры сорбента.

В настоящей статье рассмотрены вопросы выбора хроматографической системы и исследования механизма ГПХ линейных негидролизованных ПАА при использовании немодифицированных силикатных сорбентов и водных элюентов.