

**ОЦЕНКА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ  
В ЖИДКОСТНОЙ АДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ**

**Цветковский И. Б.**

В качестве меры хроматографической активности растворителя в жидкостной адсорбционной хроматографии полимеризационноспособных олигомеров может быть использована величина логарифма его мольной доли  $N_2'$  в бинарном элюенте, отвечающем характеристической точке на зависимости удерживания олигомера от состава подвижной фазы. Особенностью этой характеристической точки является отсутствие в ней зависимости удерживания от молекулярного параметра, по которому проводится фракционирование. Показано, что для данного образца величина  $\Phi = \lg(N_2'/N_2)$ , где  $N_2$  – мольная доля полярного компонента в элюенте, не зависит от природы полярного компонента и является характеристикой хроматографической активности бинарного элюента.

Важнейшим параметром, позволяющим управлять селективностью разделения в жидкостной адсорбционной хроматографии, является хроматографическая активность элюента, которая, как принято считать, определяется главным образом адсорбируемостью его молекул на данном адсорбенте. Именно на этом допущении основана известная шкала активностей  $\varepsilon^0$  Снайдера [1]. Однако на хроматографическую активность растворителей могут оказывать влияние и межмолекулярные взаимодействия в подвижной фазе, следствием чего является наблюдаемая иногда зависимость элюирующей способности растворителей от природы образца [2–4]. Усиление межмолекулярных взаимодействий по мере увеличения ММ образца может в еще большей степени ограничить возможность прогнозирования активности растворителей в хроматографии полимеризационноспособных олигомеров. Действительно, в работе [5] было показано, что сравнительная элюирующая способность растворителей в случае олигобутадиенов с  $M=600$ – $2500$  не только не всегда согласуется с соответствующими им величинами  $\varepsilon^0$ , но и меняется при переходе от нефункциональных к гидроксилсодержащим олигомерам.

Вследствие ограниченности интервала значений коэффициентов распределения, при которых олигомеры могут быть элюированы из колонки в изократических условиях, их разделение по ММ или числу функциональных групп (функциональности), как правило, может быть достигнуто лишь в условиях градиентного элюирования [5]. При этом выбор подходящих компонентов элюента и профиля изменения его активности оказывается критичным для успеха анализа. Таким образом, представляется актуальным поиск общего соотношения между составом бинарного элюента (полярный компонент:разбавитель) и его хроматографической активностью, параметры которого могли бы быть легко определены для используемой хроматографической системы. В настоящей работе сделана попытка установления таких соотношений на примере нефункциональных и гидроксилсодержащих олигобутадиенов (ОБ).

Образцами служили нефункциональные, а также моно- и бифункциональные ОБ с концевыми вторичными гидроксильными группами, коэффициент полидисперсности которых не превышал 1,05. Хроматографирование проводили при комнатной температуре в колонке размером  $30 \times 0,8$  см, заполненной фракцией 45–100 мкм силохрома С-3. Предварительную обработку адсорбента проводили по методике работы [5]. Концентрации элюата определяли с помощью транспортного детектора. Скорость элюирования составляла 0,65 мл/мин. Образцы вводили в колонку в виде 1,5%-ных растворов в используемом элюенте с помощью петли объемом 0,1 мл.

Для сравнения хроматографической активности различных элюентов необходим стандарт, которым может служить элюент, обеспечивающий некоторое фиксированное значение коэффициента распределения данного образца. Если в общем случае эта задача осложняется наличием в образце компонентов, различающихся не только удерживанием, но и его зависимостью от состава элюента, то для полимеризационноспособных олигомеров в силу некоторых особенностей их строения и процесса адсорбции она оказывается вполне разрешимой. Однако учитывая определенные различия в поведении при адсорбции макромолекул, содержащих адсорбционно активные центры, статистически распределенные по цепи (например, двойные связи в нефункциональных ОБ) или несущих их на концах молекул (моно- и бифункциональные олигомеры), подробное рассмотрение вопроса целесообразно провести для каждого из этих двух типов олигомеров в отдельности.

**Нефункциональные олигомеры.** Характерная особенность жидкостной хроматографии нефункциональных макромолекул – существование на зависимости удерживания от состава элюента критической точки, отвечающей переходу от адсорбционного к эксклюзионному механизму разделения [6]. В критической точке  $\Delta G=0$  и

$$k_d = \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) = 1, \quad \text{где } \Delta G - \text{изменение свободной энергии при проникновении}$$

молекулы в пору адсорбента. При  $\Delta G < 0$  ( $k_d > 1$ ) удерживание макромолекул возра-

## Значения $pN_2^*$ и $pN_2^0$ растворителей в критической и нулевой точках

Полярный компонент	$\varepsilon^0$	$pN_2^*$	$pN_2^0$	$pN_2^*$	$pN_2^0$
		разбавитель			
		<i>n</i> -гексан	тетрахлорметан		
Тетрахлорметан	0,18	<0	<>0	-	-
Хлороформ	0,40	0,06	<>0	0,33	<>0
Хлорбензол	0,30	0,15	<>0	0,49	<>0
Толуол	0,20	0,26	<>0	0,67	<>0
1,2-Дихлорэтан	0,49	0,42	<0	0,85	<0
Диэтиловый эфир	0,38	-	-	>2	<0
Метилэтилкетон	0,51	-	-	>2	0,10
Диметилкетон	0,56	-	-	>2	0,25
<i>n</i> -Бутанол	0,76	-	-	>2	0,80

стает с ростом степени полимеризации, что позволяет использовать адсорбционную хроматографию для фракционирования по ММ полимеризационноспособных олигомеров, не имеющих концевых функциональных групп. Наличие критической точки было показано экспериментально в работах [7, 8].

В критических условиях весь анализируемый образец, независимо от типа его ММР, элюируется в виде одной полосы, ширина которой определяется лишь диффузионным размытием. Объем удерживания при этом не зависит от ММ и равен общему объему растворителя в колонке. Поскольку критические условия реализуются при вполне определенной и постоянной для данного образца энергии взаимодействия с адсорбентом, то концентрации (мольные доли) полярных компонентов в бинарных элюентах, соответствующих критической точке ( $N_2^*$ ), могут служить мерой хроматографической активности этих компонентов в условиях данной системы «адсорбат – адсорбент – разбавитель».

Данные таблицы характеризуют хроматографическую активность некоторых растворителей в их смесях с *n*-гексаном и тетрахлорметаном при разделении нефункциональных ОБ и подтверждают вывод о наблюдающемся в некоторых случаях несоответствии величин  $\varepsilon^0$  реальной элюирующей способности растворителей [5]. Большие значения  $pN_2^* = -\lg N_2^*$  растворителей при использовании в качестве разбавителя тетрахлорметана обусловлены его большей хроматографической активностью по сравнению с *n*-гексаном.

Принимая активность бинарного элюента в критических условиях в качестве стандарта, установили, что в данной хроматографической системе элюирующая способность элюента пропорциональна величине  $\Phi^* = \lg(N_2^*/N_2)$ , независимо от природы полярного компонента. Как следует из рис. 1, изменение удерживания нефункциональных ОБ с составом элюента при условии постоянства разбавителя описывается едиными для всех полярных компонентов зависимостями в координатах  $\Phi^* - \lg k_d$ , что позволяет принять параметр  $\Phi^*$  в качестве характеристики хроматографической активности бинарных элюентов при разделении нефункциональных олигомеров.

**Олигомеры с концевыми функциональными группами.** Использование адсорбционной хроматографии для определения распределения олигомеров по функциональности основано на зависимости адсорбируемости олигомерных молекул от числа этих групп. Поскольку энергия адсорбции функциональных групп значительно превышает энергию адсорбции звеньев цепи макромолекулы, разделение по функциональности проводят в элюентах достаточно высокой активности, соответствующей области эксклюзии ( $\Delta G > 0$ ) для цепи. Как следствие, на зависимостях удерживания олигомеров с концевыми функциональными группами от состава элюента отсутствуют критические точки [8, 9]. По мере возрастания активности элюента эти зависимости сливаются с соответствующими зависимостями для нефункциональных олигомеров равной ММ в точке, в которой энергия взаимодействия функциональных групп с адсорбентом становится равной нулю [9] (нулевая точка). Отличительной особенностью нулевой точки является то, что при соответствующей активности элюента поведение молекул с функциональными группами перестает зависеть от числа последних и становится неотличимым от поведения нефункциональных молекул.

Содержание полярного компонента в элюенте, отвечающем нулевой точке ( $pN_2^0$ ), может быть использовано в качестве характеристики его хроматографической активности в данной системе «адсорбат – адсорбент – разбавитель», а сам бинарный элюент выбран в качестве стандарта. Значения  $pN_2^0$  для четырех растворителей в их смесях с тетрахлорметаном при разделении гидроксилсодержащих ОБ приведены в таблице.

Как показывает рис. 2, в качестве характеристики хроматографической активности бинарного элюента при разделении олигомеров по функциональности может быть использована аналогичная  $\Phi^*$  величина  $\Phi^0 = \lg(N_2^0/N_2)$ . Зависимость коэффициента распределенияmono- и бифункциональных ОБ от  $\Phi^0$  при этом описывается единими для всех растворителей кривыми.

Приведенные на рис. 1 и 2 зависимости  $\lg k_d$  от состава элюента, функцией ко-

торого является энергия взаимодействия образца с адсорбентом, в целом согласующаяся с результатами теоретического рассмотрения процесса хроматографического фракционирования олигомеров по ММ и функциональности, проведенного без каких-либо предположений о химической природе основной цепи и функциональных групп [6, 9]. Это позволяет полагать, что предложенный метод оценки активности элюентов может быть использован при анализе образцов любого типа при условии, что все их макромолекулы содержат адсорбционно активные центры одинаковой природы.

**Выбор растворителей при фракционировании олигомеров.** Выше отмечалось, что хроматографический анализ олигомеров в целях повышения селективности разделения требует использования градиентного элюирования, осуществляющего обычно бинарным элюентом с возрастающей долей полярного компонента. При этом полярный компонент должен удовлетворять ряду требований, важнейшим из которых является его надлежащая хроматографическая активность, обеспечивающая

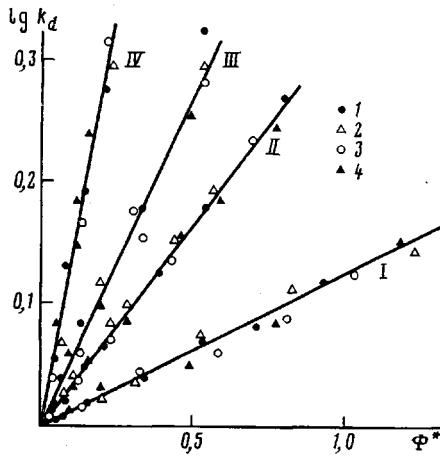


Рис. 1

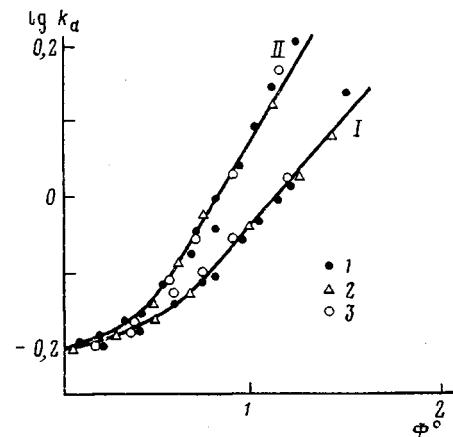


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости  $\lg k_d$  от  $\Phi^*$  для нефункциональных ОБ с  $M=600$  (I, II) и  $2500$  (III, IV). I, III – разбавитель тетрахлорметан, II, IV – разбавитель *n*-гексан. Полярные компоненты: 1 – хлороформ, 2 – хлорбензол, 3 – толуол, 4 – 1,2-дихлорэтан

Рис. 2. Зависимости  $\lg k_d$  от  $\Phi^0$  для гидроксилсодержащих ОБ (разбавитель – тетрахлорметан). I – монофункциональные,  $M=2500$ , II – бифункциональные,  $M=2600$ . Полярные компоненты: 1 – метилэтилкетон, 2 – диметилкетон, 3 – *n*-бутиловый спирт

при высоких его содержаниях количественное извлечение образца из колонки, а при малых концентрациях – элюирование лишь наименее удерживающейся фракции. Определение величин  $pN_2^*$  и  $pN_2^0$  может дать необходимую информацию об элюирующей способности растворителя и о его пригодности для фракционирования данного олигомера. Так, из таблицы следует, что в диэтиловом эфире вследствие его недостаточно высокой активности нулевая точка не достигается, и этот растворитель непригоден для использования в качестве полярного компонента при разделении гидроксилсодержащих ОБ на адсорбенте данной активности ввиду возможности неполного извлечения наиболее сильно адсорбирующихся фракций образца. Также из-за малой активности не могут быть использованы при разделении гидроксилсодержащих ОБ углеводороды и их галогензамещенные, а при разделении по ММ нефункциональных ОБ – тетрахлорметан. С другой стороны, *n*-бутиловый спирт, ввиду своей высокой активности мало удобен для применения в анализе гидроксилсодержащих ОБ, равно как и кислородсодержащие растворители при разделении нефункциональных образцов. Вообще же можно считать, что наиболее подходящими для использования в качестве полярных компонентов будут растворители, имеющие в смеси с выбранным разбавителем значения  $pN_2^*$  и  $pN_2^0$  от 0 до 0,3.

Величины  $\Phi^*$  и  $\Phi^0$  целесообразно использовать при расчете профилей изменения состава бинарных элюентов для разделения олигомеров по ММ и функциональности в условиях градиентного элюирования [10]. Это позволит, с одной стороны, автоматически ограничить содержание полярного компонента пределом, выше которого его дальнейшее увеличение перестает влиять на удерживание ( $\Phi=0$ ), а с другой – обеспечит возможность использования различных полярных компонентов при сохранении профиля элюирования.

Определение величин  $pN_2^*$  и  $pN_2^0$  не представляет никаких экспериментальных трудностей и может быть проведено в процессе предварительных опытов, предшествующих анализу каждого нового типа образцов. Величина  $pN_2^*$  соответствует содержанию полярного компонента в элюенте, в котором объем удерживания нефункционального олигомера равен полному объему растворителя в колонке. Последний может быть легко определен при элюировании какого-либо несorбирующего низкомолекулярного соединения. Состав бинарного элюента, в котором удержи-

вание олигомеров с функциональными группами начинает совпадать с удерживанием аналогичного олигомера без функциональных групп, позволяет определить значение  $pN_2^0$ . Если же нефункциональный аналог отсутствует, то  $pN_2^0$  можно найти, исходя из состава элюента, начиная с которого удерживание образца перестает уменьшаться с возрастанием содержания полярного компонента.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Snyder L. R. Principles of Adsorption Chromatography. N. Y.: M. Dekker, 1968.
2. Sabacky M. Y., Jones L. B., Frame L. B., Strain H. H. *Analyt. Chem.* 1962, v. 34, № 3, p. 306.
3. Snyder L. R. *J. Chromatogr.*, 1971, v. 63, p. 15.
4. Moseley P. B., LeRosen A. L., Carlton J. K. *Analyt. Chem.*, 1954, v. 26, № 10, p. 1563.
5. Цветковский И. Б., Шляхтер Р. А. *Ж. аналит. химии*, 1982, т. 37, № 7, с. 1268.
6. Горбунов А. А., Скворцов А. М. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1137.
7. Теников М. Е., Негебор П. П., Лазарева М. А., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 3, с. 657.
8. Цветковский И. Б., Шляхтер Р. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 1, с. 50.
9. Скворцов А. М., Жулина Е. Б., Горбунов А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 820.
10. Цветковский И. Б., Шляхтер Р. А. *Ж. аналит. химии*, 1983, т. 38, № 3, с. 509.

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

Поступила в редакцию  
17.VI.1983

## EVALUATION OF CHROMATOGRAPHIC ACTIVITY OF MOBILE PHASE IN LIQUID ADSORPTIONAL CHROMATOGRAPHY OF POLYMERIZABLE OLIGOMERS

*Tsvetkovskii I. B.*

### S u m m a r y

As a measure of chromatographic activity of a solvent in liquid adsorptional chromatography of polymerizable oligomers one can use the logarithm of its molar fraction ( $N_2'$ ) in binary eluent corresponding to the characteristic point on the curve of dependence of retention of oligomer on the composition of mobile phase. The feature of this point is an absence of dependence of retention on the molecular parameter towards which the fractionation is accomplished. For a given sample the  $\Phi = \lg (N_2'/N_2)$  value, where  $N_2$  is a molar fraction of the polar component in eluent, is shown to be independent on the nature of the polar component and to be a characteristic of chromatographic activity of binary eluent.