

УДК 541.64:543.544

**КРЕМНЕЗЕМНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ  
ХРОМАТОГРАФИИ С ЛИНЕЙНОЙ КАЛИБРОВОЧНОЙ  
ЗАВИСИМОСТЬЮ**

*Нестеров В. В., Красиков В. Д., Жданов С. П.,  
Вензель Б. И., Виленчик Л. З., Куренбин О. И.,  
Жмакина Т. П., Беленький Б. Г.*

Возможности метода ГПХ в определении молекулярных характеристик полимеров существенно расширяются при наличии линейной зависимости удерживаемого объема  $V_i$  от логарифма молекулярной массы  $\lg M_i$  полимера. В отличие от нелинейной такая связь наиболее просто передается ММР анализируемого образца, позволяя рассматривать хроматограмму как его зеркальное отображение в логарифмическом масштабе. В результате упрощается и ускоряется обработка хроматографических данных и повышается надежность калибровки хроматографа и точность интерпретации хроматограмм в ММР, что является решающим условием оперативного контроля технологии синтеза и переработки полимеров. Кроме того, в ряде случаев, например при определении с помощью ГПХ молекулярно-массового распределения и структурных параметров разветвленных полимеров, приемлемые алгоритмы расчета разработаны только для линейной связи  $V_i$  с  $\lg M_i$ .

В некоторых работах по высокоэффективной ГПХ [1–3] линейная зависимость экспериментально подбиралась комбинированием колонок, заполненных сорбентом с различной пористостью. Однако такой подход неудобен, а реализуемая при этом линейная зависимость  $V_i$  от  $\lg M_i$  является весьма приближенной. Иное решение проблемы предложено в работе [4], где было показано, что для получения линейной зависимости можно использовать специально изготовленные бимодальные сорбенты (имеющие два максимума в распределении пор по размерам). Этот подход получил дальнейшее развитие в работе [5], в которой показано, что линейная калибровка может быть получена и на других сорбентах, имеющих различные мультимодальные распределения по размерам пор в зависимости от диапазона разделяемых ММ.

Цель настоящей работы — создание кремнеземного мультимодального сорбента, с большой точностью обеспечивающего линейную высокоэффективную молекулярно-массовую калибровочную зависимость удерживаемых объемов в любом наперед заданном диапазоне ММ.

Функцию распределения пор по размерам  $\psi(r)$  в сорбенте, обеспечивающую линейную зависимость  $V_i$  от  $\lg M_i$  (в наперед заданном диапазоне ММ), рассчитывали на ЭВМ по специальной программе, алгоритм которой описан в работе [5]. Задача состояла в решении следующего интегрального уравнения:

$$A - B \lg M = \int K_d(R/r) \psi(r) dr, \quad (1)$$

где  $K_d(R/r)$  — обобщенная универсальная калибровка [6], справедливая для всех сорбентов с жесткой структурой пор. Здесь  $R = (M[\eta])^{1/2}$ ,  $M$  — молекулярная масса,

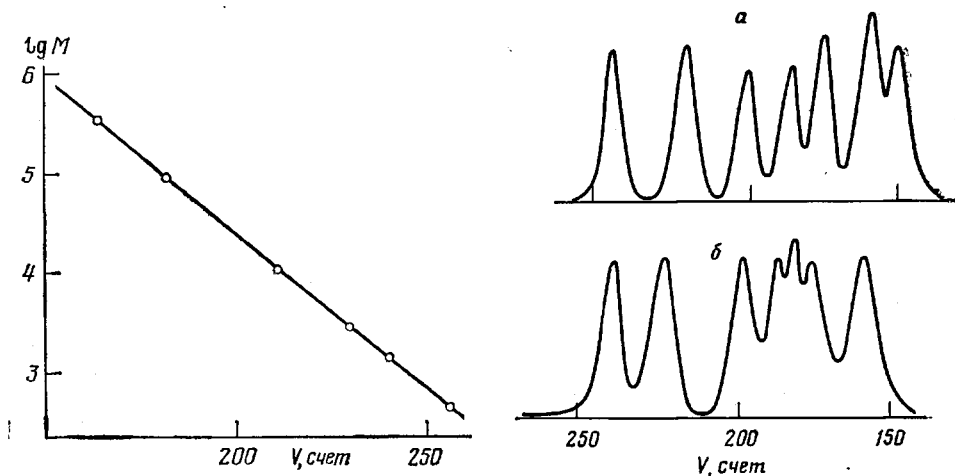


Рис. 1

Рис. 3

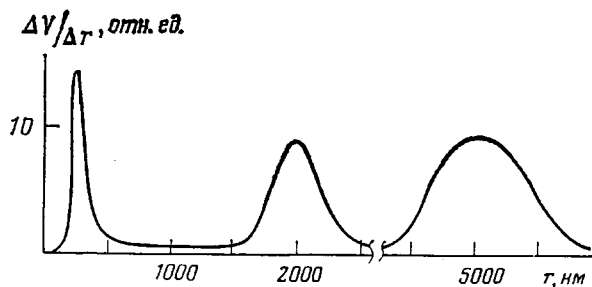


Рис. 2

Рис. 1. Калибровочная молекулярно-массовая зависимость удерживаемых объемов для линейного кремнеземного сорбента типа I. Точки — экспериментальные данные, сплошная линия — расчетные. Здесь и на рис. 3 и 5 условия хроматографии: четыре хроматографические колонки  $30 \times 0,8$  см; концентрация ПС «Waters»  $1 \text{ мг/см}^3$ ; объем пробы  $0,1 \text{ см}^3$ ; 1 счет = 16 капель; скорость потока элюента  $1 \text{ см}^3/\text{мин}$ .  $\Delta \lg M / \Delta V = 0,08$

Рис. 2. Дифференциальное распределение пор по размерам в линейном кремнеземном сорбенте типа I

Рис. 3. Сравнительные хроматограммы смеси ПС-стандартов «Waters», полученные на линейном кремнеземном сорбенте типа I (a) и сорбенте с произвольной калибровкой (b). Детектор — дифференциальный рефрактометр

$[\eta]$  — характеристическая вязкость, связанная с ММ уравнением Марка — Куна — Хаувинка  $[\eta] = K \cdot M^a$ .

Сорбент, обладающий распределением пор  $\psi(r)$ , готовили на основе макропористых стекол, разработанных одним из авторов статьи [7]. Необходимые для упаковки фракции частиц  $20 \pm 3 \text{ мкм}$  получали при дроблении сорбента на планетарной мельнице «Пульверизетте» (фирма «Фритче», ФРГ) и последующем фракционировании на установке MZR-100 (фирма «Alpine», ФРГ). Колонки длиной 30 см и внутренним диаметром 0,8 см упаковывали 10%-ной суспензией частиц в смеси этанол — ацетон при давлении 35–40 МПа. ГПХ проводили на аналитическом жидкостном хроматографе высокого давления ХЖ-1304 (разработан в СКБ Аналитического приборостроения НТО АН СССР совместно с ИВС АН СССР) в ТГФ при  $20^\circ$ .

На рис. 1 представлена калибровочная зависимость удерживаемых объемов от логарифма ММ узкодисперсных ПС-стандартов фирмы «Waters» (США) для линейного кремнеземного сорбента типа I. Видно, что экспериментальные точки хорошо соответствуют расчетной кривой (сплошная линия). Их среднеквадратичное отклонение от линейной зависимости не превышало 0,5%. Это значительно превосходит степень линейности, достигнутую в работе [4]. Дифференциальная кривая рас-

пределения пор по размерам (рис. 2) для использования нами сорбента имеет тримодальный вид<sup>1</sup>. На рис. 3 представлены хроматограммы смеси узкодисперсных ПС «Waters», полученных в двух разных экспериментах: а) на хроматографической системе, упакованной кремнеземным сорбентом с линейной калибровочной зависимостью типа I; б) на хроматографической системе, состоящей из четырех колонок (30×0,8 см), заполненных макропористыми стеклами со средним диаметром пор 250, 450 и 1000 Å и силикагелем КСК (80 Å). Эффективность как линейной, так и нелинейной системы составляла 7,5–8·10<sup>3</sup> эффективных теоретических тарелок. Как видно из рис. 3, а, для сорбента с линейной калибровкой селективность разделения (по lg M) одинакова во всем диапазоне ММ. Для комбинации же колонок, заполненных по отдельности силикагелем и макропористыми стеклами, селективность разделения (по lg M) в разных диапазонах ММ различна (рис. 3, б). На калибровочных зависимостях удерживаемых объемов от lg M, представленных на рис. 1 и 4 (кривая 3), также видно наличие одинаковой селективности анализа во всем диапазоне разделения для линейной хроматографической системы и областей различной селективности для нелинейной системы. Изменяя распределение пор по размерам в сорбенте, можно регулировать селективность и диапазон линейности калибровки по lg M. При этом в более узком диапазоне ММ можно получить линейную калибровку, дающую повышенную селективность разделения по lg M, как показано на рис. 5, б для линейного кремнеземного сорбента типа II<sup>2</sup>. В более широком диапазоне ММ при сохранении общей длины хроматографических колонок селективность разделения в условиях линейной калибровки уменьшается (рис. 1).

Дополнительные преимущества сорбента с линейной калибровочной зависимостью демонстрирует ГПХ-анализ двух образцов блок-сополимеров ПС–ПММА (рис. 6) и стандартного образца ПММА (рис. 7) на системах хроматографических колонок с линейной калибровкой первого типа и нелинейными калибровками.

Блок-сополимеры ПС–ПММА были синтезированы по радикальному механизму при 0° [8]. Для образца 1 использовали иницирующую систему полистирилалюминий – перекись бензоила. Для образца 2 в ту же иницирующую систему добавляли электронодонор пиридин в соотношении к полистирилалюминию 50:1.

Исходя из механизма сополимеризации, расчета распределения состава по ММ, рассчитанного по данным ГПХ [9], и независимых измерений, в образцах блок-сополимеров должны присутствовать макромолекулы с двухблочной (ПС-ПММА) и трехблочной (ПС-ПММА-ПС) структурой [8]. Гель-хроматограммы, полученные на колонках с линейной калибровочной зависимостью (рис. 6, а), четко фиксируют наличие таких структур, причем весовое соотношение этих структур в сополимере 2 резко изменяется, что связано с добавлением в иницирующую систему электронодонора (низкомолекулярный пик соответствует двухблочной структуре). Хроматограммы блок-сополимеров 1 и 2, полученные с использованием колонок с нелинейной калибровкой (рис. 4, кривая 2), практически идентичны по виду (рис. 6, б), т. е., несмотря на примерно одинаковую эффективность обеих использованных систем, нелинейная система не способна визуальнo разрешить данную двухкомпонентную смесь из-за слабой селективности в диапазоне 10<sup>5</sup> < M < 4·10<sup>5</sup>, хотя в остальных диапазонах ММ она не уступает селективности линейной системы. Для подтверждения бимодальной структуры ММР анализируемых блок-сополимеров и для расчета весового соотношения этих пиков при использовании

<sup>1</sup> Она является паспортом сорбента и полностью характеризует его состав. Особенность этой функции – ее независимость от типа материала, из которого приготовлен сорбент.

<sup>2</sup> Как и распределение на рис. 2, кривая на рис. 5, а является «паспортом» сорбента.

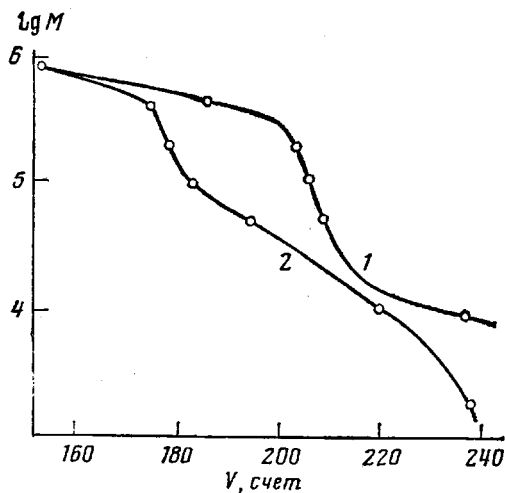


Рис. 4

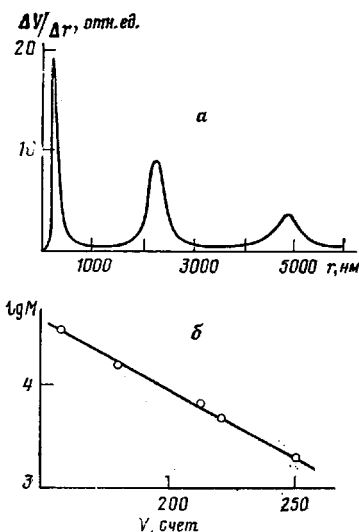


Рис. 5

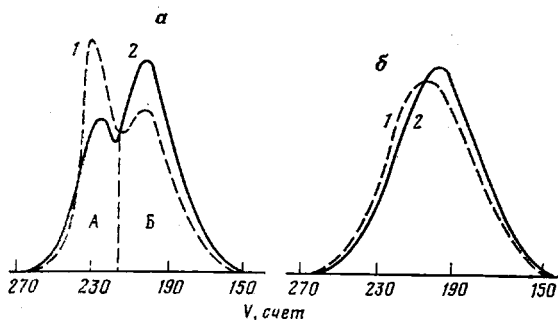


Рис. 6

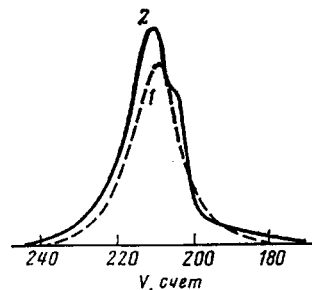


Рис. 7

Рис. 4. Калибровочные молекулярно-массовые зависимости для двух хроматографических систем: 1 — система описана в тексте, 2 — система из четырех колонок  $30 \times 0,8$  см, заполненных макропористыми стеклами 2000 и 1000, силикагелем КСК и КСС-3

Рис. 5. Дифференциальное распределение пор по размерам (а) и соответствующая этому распределению калибровочная зависимость  $\lg M$  от  $V$  (б) для линейного кремнеземного сорбента типа II.  $\Delta \lg M / \Delta V = 0,12$

Рис. 6. Гель-хроматограммы образцов блок-сополимеров 1 (1) и 2 (2), полученные на линейном кремнеземном сорбенте типа I (а) и на системе с нелинейной калибровкой (рис. 4, кривая 2) (б). А — двухлобная структура ПС-ПММА, Б — трехлобная ПС-ПММА-ПС

Рис. 7. Гель-хроматограммы стандартного ПММА ( $M_w = 75\,000$ ,  $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1,04$ ), полученные с использованием линейного кремнеземного сорбента типа I (1) и системы с нелинейной калибровкой (рис. 4, кривая 2) (2)

«нелинейной» системы требуется специальная и весьма трудоемкая процедура математической обработки хроматограмм с использованием ЭВМ. Отметим, что средние ММ сополимеров, рассчитанные по методике [9], практически одинаковы для обеих хроматографических систем.

Для хроматографической системы с нелинейной калибровочной зависимостью может реализоваться ситуация, противоположная только что рассмотренной. Действительно, хроматограмма унимодального по ММР образца, попадающего в область удерживаемых объемов с резким изменением селективности, приобретает асимметричное плечо или даже становится бимодальной. В качестве примера на рис. 7 приведены хроматограммы стандартного ПММА, полученные на линейной системе типа II

и на нелинейной системе. Кажущаяся бимодальность хроматограммы, полученной на системе с нелинейной калибровкой (рис. 4, кривая 2), связана с худшей селективностью системы в высокомолекулярной области (правая часть хроматограммы), что привело к концентрированию этой высокомолекулярной части в узкую зону и к асимметричной форме хроматограммы.

Таким образом, кремнеземный сорбент с мультимодальным распределением по размерам пор обеспечивает в хроматографическом эксперименте высокоселективную линейную калибровочную зависимость удерживаемых объемов от логарифма ММ полимера. Это дает ему преимущество перед нелинейными сорбентами на силикатной основе как в упрощении интерпретации, так и повышении информативности и надежности экспериментальных результатов. Возможность приготовления сорбента с оптимальной порометрией, обеспечивающей линейную калибровочную зависимость в любом диапазоне ММ, делает его универсальным для гелепроникающей хроматографии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hashimoto T., Sasaki H., Aiura M., Kato Y. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1978, v. 16, № 10, p. 1788.
2. Vivilescchia R., Zoghtobody B., Thimot N., Quinn H. Exclusion chromatography of polymers and related materials. N. Y., 1978, p. 11.
3. Kato Y., Kitto S., Hashimoto T. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 12, p. 2329.
4. Yau W., Ginnard C., Kirkland J. J. Chromatogr. Polymer Symp., 1978, v. 149, p. 465.
5. Виленчик Л. З., Куренбин О. И., Жмакина Т. П., Беленький Б. Г. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2801.
6. Виленчик Л. З., Куренбин О. И., Жмакина Т. П., Беленький Б. Г. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 2, с. 381.
7. Жданов С. П. Докл. АН СССР, 1952, т. 82, № 2, с. 281.
8. Замойская Л. В., Миловская Е. Б. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 1974.
9. Нестеров В. В., Красиков В. Д., Чубарова Е. В., Туркова Л. Д., Ганкина Э. С., Беленький Б. Г. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2320.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
23.1.1982

УДК 541.64:547(39+538.141)

### ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОИЛПЕРОКСИДАХ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИНИЦИИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

*Волошиановский И. С., Галибей В. И.*

Вопросы иницирования радикальной полимеризации с помощью пероксидных инициаторов изучены достаточно подробно. Значительно меньше изучена зависимость эффективности иницирования  $f_{ин}$  от природы мономера и инициатора. Для оценки  $f_{ин}$  необходимо предварительное определение константы скорости терморазложения в мономере, так как часто эта величина, определенная в растворителях и мономерах, значительно различается [1]. В литературе есть сведения о влиянии функциональных групп в пероксидах на величину  $f_{ин}$  [2]. Роль природы мономера в оценке  $f_{ин}$  изучена мало. Обычно учитывается влияние степени сопряжения двойной связи мономера на  $f_{ин}$  [3] и не учитывается полярный фактор мономера, определяемый характером заместителя при двойной связи.