

**ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ  
В «КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ». РАЗДЕЛЕНИЕ  
ПО ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ  
ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНОВ**

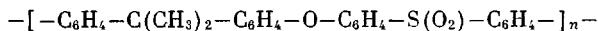
Прудекова Т. Н., Гурьянова В. В., Горшков А. В.,  
Евреинов В. В., Павлов А. В.

Использование хроматографии в критических условиях позволяет делять макромолекулы по типам их молекулярной и структурной неоднородности. Простейший случай неоднородности представляют собой линейные макромолекулы, имеющие на концах функциональные группы. В настоящее время существует теория [1, 2], описывающая хроматографическое поведение модельных решеточных цепей в щелеобразных порах во всех трех режимах разделения — эксклюзионном, критическом и адсорбционном. Данная теория развита для достаточно длинных гибких макромолекул, однако основной вывод о том, что в критических условиях пропадает деление по ММ, остается справедливым и для олигомеров.

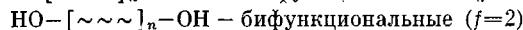
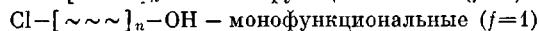
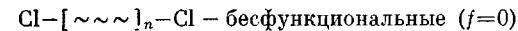
В ряде работ [3, 4] экспериментально реализованы критические условия для гибкоцепных олигомеров: диэтиленгликольдипинатов, олигобутилентерефталатов и т. д. Представляло интерес расширить круг исследуемых олигомерных соединений, хроматографическое поведение которых должно описываться указанными выше теоретическими представлениями.

В настоящей работе найдены критические условия для полифениленсульфонов (ПФС) при хроматографировании на силикагеле в смесях хлороформ — гептан и хлороформ — тетрахлорметан и осуществлено разделение по функциональности ряда образцов.

Исследовали образцы ПФС со степенью полимеризации  $n$  от 1 до 10–15. Повторяющееся звено имеет вид



Исследуемые образцы содержали макромолекулы трех типов функциональности



Исследования проводили на жидкостном хроматографе высокого давления SP-8700 фирмы «Спектра физикс» при комнатной температуре в смесях хлороформ — гептан (смесь А) и хлороформ — тетрахлорметан (смесь Б), скорость подачи растворителя 1 мл/мин, объем вводимой пробы 10 мкл, концентрация образца в пробе 2 мг/мл, детектирование спектрофотометрическое на длине волны  $\lambda=275$  нм, колонка «Silasorb-600», заполненная силикагелем (диаметр пор 60 Å, размер частиц 7 мкм).

На рис. 1 показаны экспериментальные хроматограммы образцов ПФС, иллюстрирующие переход через критические условия при изменении содержания тетрахлорметана в смеси Б. Отчетливо видна инверсия зависимости объемов удерживания  $V_R$  от ММ гомолога при переходе от эксклюзионного к адсорбционному механизму разделения; т. е. в первом случае макромолекулы с  $f=1$  выходят в порядке уменьшения ММ (рис. 1, а), а во втором в порядке увеличения ММ (рис. 1, в). Идентификация хроматографических пиков проводилась путем их анализа в условиях стандартной ГПХ на стирогелевых колонках [5]. В критических условиях полностью отсутствует зависимость  $V_R$  от ММ вплоть до ММ мономера (рис. 1, б), но при этом бифункциональные макромолекулы ПФС практически необратимо адсорбируются и для их элюирования необходимо использовать элюент большей полярности, например хлороформ или смесь хлороформ — метанол. В этом случае разделение макромолекул с  $f=2$  будет

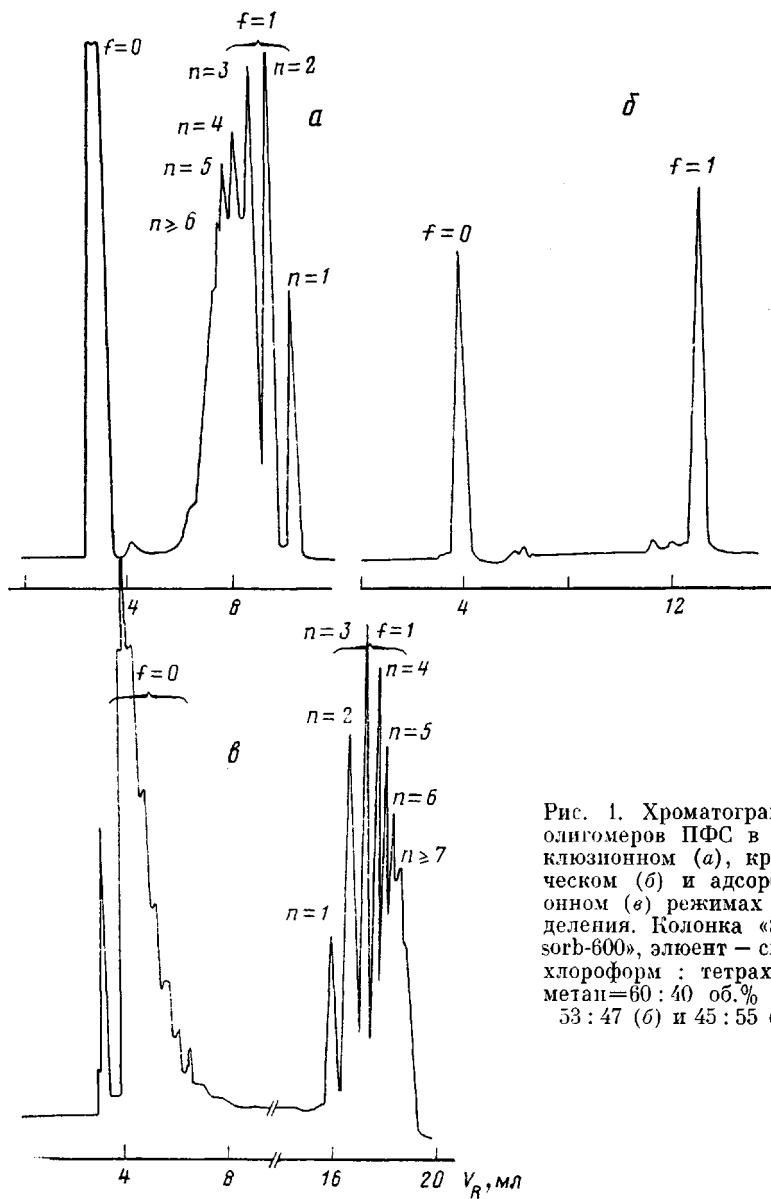


Рис. 1. Хроматограммы олигомеров ПФС в эксклюзионном (а), критическом (б) и адсорбционном (в) режимах разделения. Колонка «Silsorb-600», элюент — смесь хлороформ : тетрахлорметан = 60 : 40 об. % (а), 53 : 47 (б) и 45 : 55 (в)

происходить в эксклюзионном режиме. Однако коэффициент поглощения хлороформа несколько отличается от коэффициента поглощения смеси Б при рабочей длине волны, вследствие чего наблюдается дрейф базовой линии в области элюирования бифункциональных макромолекул. Поэтому смесь Б заменили на смесь А при таком соотношении компонентов, чтобы  $\epsilon_{cm}^0$  для смеси соответствовала  $\epsilon_{cm}^{kp}$  для смеси Б в критических условиях. Оказалось, что этот состав смеси Б позволяет реализовать критические условия ( $\epsilon_{cm}^{kp}=0,313$  для смеси Б,  $\epsilon_{cm}^{kp}=0,317$  для смеси А).

Актуальной задачей анализа ПФС, а также ряда других полимеров является определение циклических олигомеров в продуктах поликонденсации. Проведение анализа в критических условиях позволяет вплотную подойти к решению этой задачи. В работе [6] показана принципиальная возможность разделения линейных и циклических олигомеров в критических условиях, причем их объемы удерживания больше объемов удер-

живания бесфункциональных макромолекул. Действительно, пик I на хроматограмме рис. 2 был идентифицирован с помощью модельного соединения как циклический димер.

Таким образом, проведено разделение макромолекул ПФС по типам функциональности концевых групп, а также определение циклического димера при хроматографировании в критических условиях. Показано, что

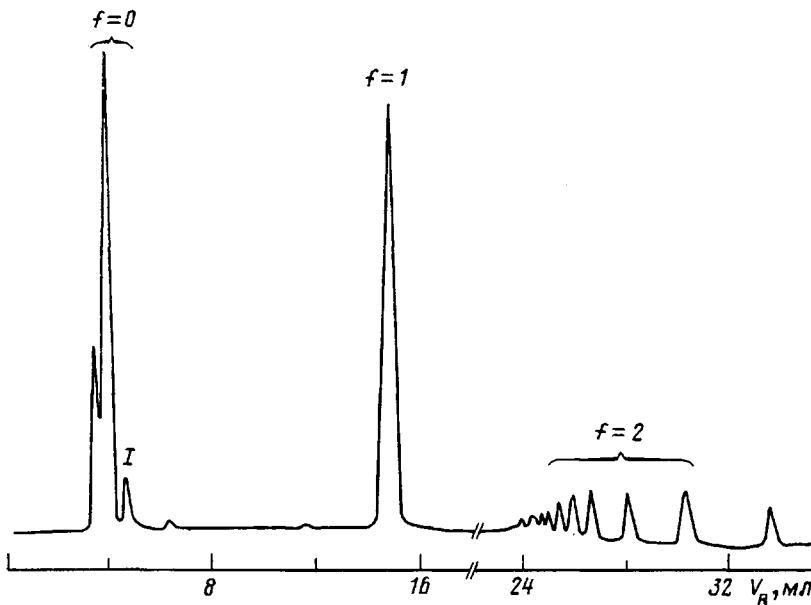


Рис. 2. Хроматограмма ПФС в критических условиях. Колонка «Sila-sorb-600», элюент — смесь хлороформ : гептан = 65 : 35 об. %. Через 20 мин после ввода пробы элюент хлороформ : метанол = 98 : 2 об. %

в результате реализации критических условий возможно исключение природы растворителя из набора параметров, определяющих оптимизацию хроматографического процесса, т. е. возможен переход от одной смеси растворителей к другой, причем состав второй смеси определяется  $\varepsilon_{\text{см}}^{\text{кр}}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Скворцов А. М., Жулина Е. В., Горбунов А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 820.
2. Горшков А. В., Евреинов В. В., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 524.
3. Горшков А. В., Филатова Н. Н., Россина Д. Я., Евреинов В. В., Энтелис С. Г. Журн. физ. химии, 1982, т. 56, № 11, с. 2641.
4. Горшков А. В., Прудскова Т. Н., Гурьянова В. В., Евреинов В. В. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 3, с. 182.
5. Гурьянова В. В., Алкаева О. Ф., Меламед С. Е., Рейтбурд Л. И., Наркон А. Л., Аршава Б. М., Павлов А. В., Новиков Д. Д. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 2, с. 375.
6. Горшков А. В., Евреинов В. В., Энтелис С. Г. Докл. АН СССР, 1983, т. 272, № 3, с. 632.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
24. XII. 1985