

ности — скоростью диффузии кислорода. При высокой интенсивности света концентрация кислорода в пленке уменьшается, вот почему светочувствительность понижается.

Протекание процессов фотохимического окисления ПФ подтверждается появлением полосы поглощения группы C=O при 1720 см^{-1} в облученных на воздухе пленках ПФ (рис. 1). Степень окисления при одинаковой дозе облучения характеризовали отношением оптической плотности при 1720 см^{-1} к оптической плотности при 880 см^{-1} , относящейся к колебаниям связи =C—H 1,3,5-замещенного бензольного кольца, величина которой не изменяется при облучении (D_{1720}/D_{880}). Однако необходимо заметить, что существует обратно пропорциональная зависимость между светочувствительностью и степенью окисления ПФ: чем больше светочувствительность ПФ, тем меньше продуктов его окисления при облучении на воздухе (таблица). Такой характер зависимости еще раз подтверждает, что причиной потери растворимости ПФ является не структурно-химическая модификация полимера окислением, а спшивание макромолекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Тепляков М. М., Чеботарев В. П. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 3, с. 497.
2. Коршак В. В., Тепляков М. М., Дворикова Р. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 227.
3. Тепляков М. М., Дмитренко А. В., Харьковская В. А., Полякова А. М., Тугов И. И., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 1707.
4. Коршак В. В., Тепляков М. М., Дмитренко А. В., Какауридзе Д. М. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 256.
5. Восницкий В. А., Асеев Ю. Г., Касаточкин В. И., Берлин А. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1963, № 9, с. 1654.
6. Треушников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В., Семчиков Ю. Д. Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1979, т. 24, № 5, с. 388.
7. Коршак В. В. Успехи химии, 1973, т. 42, № 2, с. 695.
8. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982, с. 50.
9. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Григорьева Л. Г., Дворикова Р. А., Коршак В. В., Тепляков М. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 365.
10. Шишкина М. В., Тепляков М. М., Чеботарев В. П., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1510.

Горьковский государственный
университет им. Н. И. Лобачевского

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР

Поступила в редакцию
5.V.1985

УДК 541(24+64):543.544

РАЗДЕЛЕНИЕ ОЛИГОБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТОВ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЕ И ТИПУ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ В УСЛОВИЯХ ГРАДИЕНТНОГО ЭЛЮИРОВАНИЯ

Прудскова Т. Н., Горшков А. В., Евреинов В. В.,
Гурьянова В. В., Павлов А. В., Энтелис С. Г.

Для разделения макромолекул по числу и типу концевых функциональных групп, т. е. определения функции РТФ, успешно применяется метод жидкостной хроматографии макромолекул в критической области на границе эксклюзионного и адсорбционного режимов. В критической точке,

отвечающей переходу макромолекулы в адсорбированное состояние, зависимость объемов удерживания от ММ исчезает, а деление происходит только по типу функциональности [1–3]. Основные закономерности хроматографии функциональных макромолекул хорошо описываются моделью решеточной цепи, адсорбирующейся в щелеобразной поре [2, 4–6]. Если с помощью корреляционной теории в эту модель ввести энергию взаимодействия звеньев с поверхностью поры [6], удается получить не только качественное, но и количественное соответствие между изменением объемов удерживания молекул разной длины, функциональности и химического строения, а также изменением состава подвижной фазы [7, 8]. Следствия, вытекающие из анализа решеточной модели, адекватно описывающей свойства лишь достаточно длинных цепей, качественно спрavedливо и в олигомерной области [1, 3].

Использование метода хроматографии в критических условиях в общем случае решает проблему нахождения РТФ. Однако для кинетических исследований, как правило, необходимы данные о распределении молекул *i*-го типа функциональности по ММ. Поэтому на хроматограмме в критических условиях зоны, соответствующие молекулам разных типов, необходимо отбирать и дополнительно исследовать их ММР стандартными методами в эксклюзионном режиме.

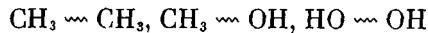
В случае олигомеров, используя градиентное элюирование, для некоторых образцов возможно одновременное определение как РТФ, так и ММР в зонах разной функциональности [9]. Разделение в этом случае происходит либо в эксклюзионном, либо в адсорбционном режиме, поэтому объемы удерживания молекул сильно (в узких порах экспоненциально [5]) зависят от ММ. Следовательно, при некотором виде функций $f_i(M)$ и энергий взаимодействия функциональных групп с поверхностью адсорбента, зоны молекул разной функциональности могут перекрываться. Это перекрывание носит принципиальный характер, не связанный с эффективностью разделительной системы, и выбор оптимального градиентного профиля, исключающего такое перекрывание, не очевиден. Обычно такой выбор проводится эмпирически.

В настоящей работе демонстрируется возможность использования решеточной модели для установления общих закономерностей в характере разделения по ММ и типу функциональности при изменении профиля градиентной программы.

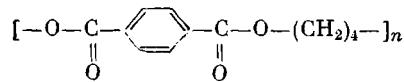
Как следует из теории [2, 5], коэффициент распределения макромолекул между подвижной и неподвижной фазами K_d есть в общем случае функция количества сегментов цепи N , размера пор D , также выраженным в единицах сегментов, и энергий взаимодействия сегментов цепи и концевых сегментов θ и θ_f , с поверхностью поры

$$K_d = K_d(N, D, \theta, \theta_f)$$

В работе исследовали образцы полибутилентерефталата (ПБТ), содержащие молекулы разной функциональности общего вида



Для ПБТ размер звена решеточной цепи (сегмента Куна), моделирующей пространственные конформации молекулы, равен ≈ 20 Å и примерно совпадает с размером повторяющейся единицы, которая имеет вид



В работе использовали адсорбент «Lichrosorb Si-60» с размером пор, также отнесенным к размеру сегмента, равным $D \approx 3$.

Значения энергии взаимодействия звеньев с поверхностью θ и θ_f , связанны с химической структурой цепи, функциональной группой и растворителя соотношением Снайдера [10]

$$\theta = \alpha (X_0 - A_x e) \quad (1)$$

$$\theta_f = \alpha (X_f - A_f e)$$

Здесь α — активность адсорбента; X_0 и X_f — энергии взаимодействия сегментов цепи и концевых с поверхностью; A_x и A_f — их молекулярные площадки; e — сила растворителя, зависящая от его состава c_B , где c_B — мольная доля более полярного растворителя B . Для бинарного растворителя e_{AB} определяется по известной формуле [10]

$$e_{AB} = e_A + \frac{1}{\alpha A_B} \lg \{c_B 10^{\alpha A_B (e_B - e_A)} - 1 + c_B\} \quad (2)$$

Соотношения (1) и (2) дают возможность в аналитической форме связать K_d с изменением состава подвижной фазы c_B и, следовательно, проанализировать влияние профиля градиентной программы при любом виде функций ММР.

Для проведения расчетов необходимо также знать величины X_0 , X_f и A_x , A_f . Изложенный в работе [8] метод определения этих параметров в данном случае не подходит, поскольку размер клубков ПБТ R_0 меньше или порядка размера пор D . Поэтому величины X_0 и A_x были найдены их варьированием до совпадения теоретических величин K_d молекул разной длины с экспериментальными в изократическом режиме. K_d рассчитывали непосредственным перемножением матриц перехода, описывающих блуждание решеточной цепи в щелеобразной поре [5].

Найденные таким образом значения оказались равными: $X_0 = 5,5$; $X_f = 10,11$; $A_x = 14,14$; $A_f = 24,14$. Отметим, что указанные величины коррелируют с табличными значениями X_i и A_i групп, входящих в звено ПБТ [10], хотя и не точно с ними совпадающими. Для бинарного растворителя гептан — ТГФ, в котором проводился эксперимент, были приняты следующие величины:

$$e_A(\text{гептан}) \approx 0; e_B(\text{ТГФ}) \approx 0,4; A_B \approx 10.$$

В случае изменения состава растворителя со временем объем удерживания $V_R^{(i)}(N)$ макромолекул i -й функциональности и длины N рассчитывали по соотношению [11]

$$V_R^{(i)}(N) = V_0 + \sum_{j=1}^{n-1} V_j + K_d^{(i)}(n, N) V_p \left[1 - \sum_{j=1}^{n-1} \frac{V_j}{K_d^{(i)}(j, N) V_p} \right] \quad (3)$$

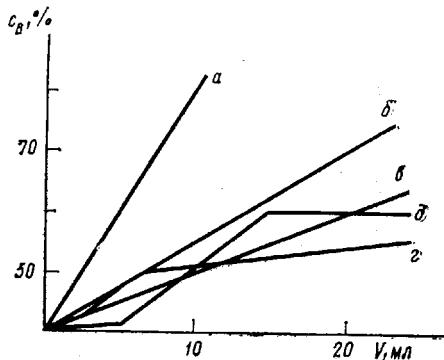


Рис. 1. Вид элюентных профилей (a—d) в координатах состав c_B (ТГФ) — объем V , использовавшихся для разделения гидроксилсодержащих ПБТ

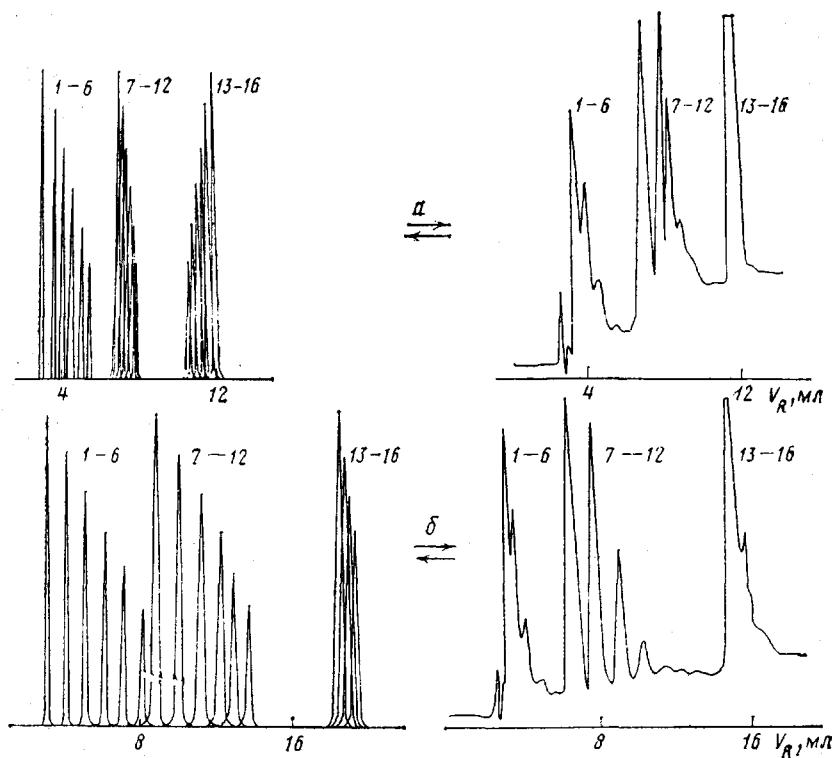


Рис. 2 (а, б)

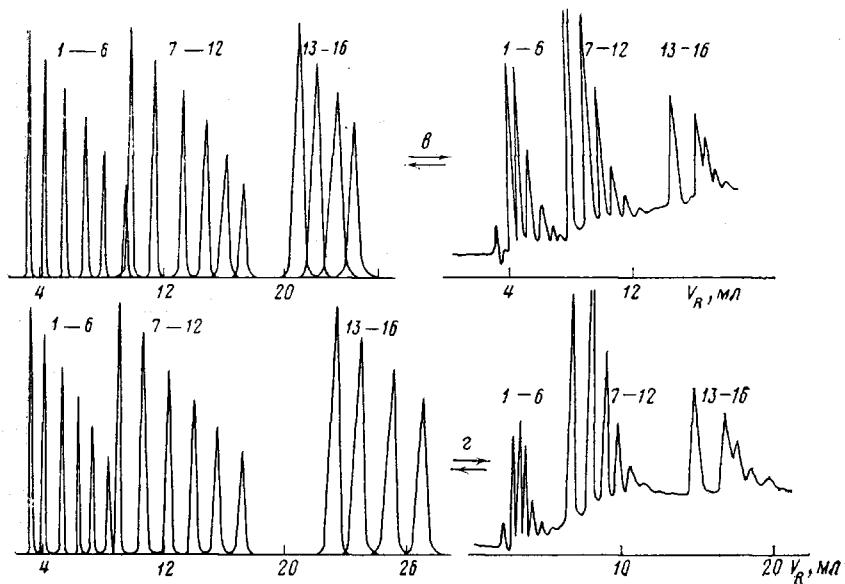
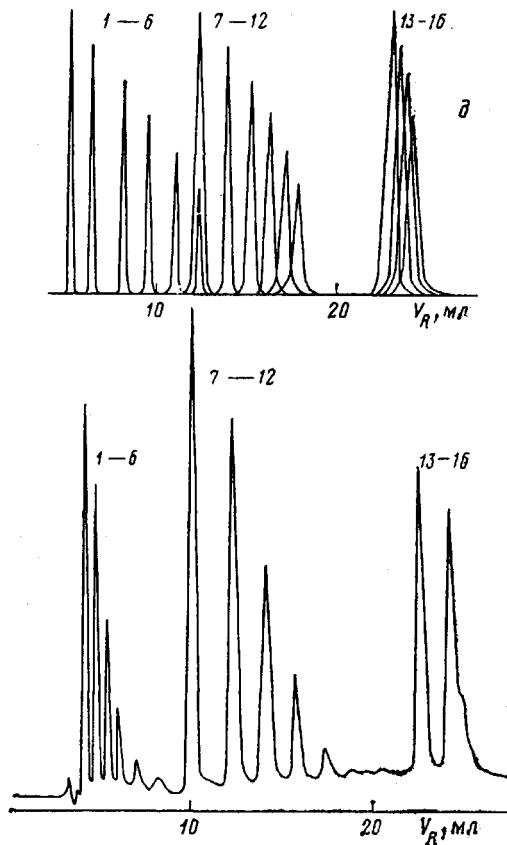


Рис. 2 (в, г)

Здесь V_p , V_0 и V_i — объемы пор, межчастичного пространства и порции растворителя состава $c_b(j)$. Непрерывное изменение состава для простоты и удобства расчета по формуле (3) заменяли дискретной функцией.

Для примера был рассчитан вид хроматограмм условного образца ПТБ (содержащего молекулы разной функциональности), соответствующих элюентным программам, приведенным на рис. 1. Первые три программы

Рис. 2. Сопоставление теоретических и экспериментальных хроматограмм, соответствующих профилям a — δ по рис. 1. Пики 1—6 отвечают молекулам вида $\text{CH}_3 \sim \sim \text{CH}_3$, 7—12 — молекулам вида $\text{CH}_3 \sim \sim \text{OH}$ и 13—16 — молекулам вида $\text{HO} \sim \sim \text{OH}$. На теоретических хроматограммах 1—6, 7—12 и 13—16 — пики молекул со степенью полимеризации N от 2 до 7, на экспериментальных — от 1 до 6. Хроматограммы получены на приборе «Spectra-Physics» (колонка Si-60, скорость подачи растворителя 1 мл/мин, 24°). Уширение теоретических пиков соответствует эффективности разделительной системы с ~ 3000 теоретических тарелок



различаются только наклоном зависимости $c_b(V)$. Это экспериментально наиболее просто реализуемая ситуация. В большинстве современных хроматографов нелинейные профили составляются из прямолинейных отрезков.

Как следует из рис. 2, a — e , уменьшение наклона $c_b(V)$ приводит к увеличению разрешения как по ММ, так и по типу функциональности. При скорости изменения содержания ТГФ в смеси $\sim 1\%/\text{мин}$ реализуется разделение по ММ и типу функциональности такое, что зоны разной функциональности слабо перекрываются в диапазоне $M_n < 2000$. При длине цепи $N \approx 10$ зоны разных типов начинают перекрываться. Дальнейшее уменьшение наклона прямой $c_b(V)$ приводит к экспериментально не определяемым величинам $V_R^{(2)}$, а ее увеличение — к быстрому достижению критических условий и, как следствие, отсутствию деления по ММ. Заметим, что в настоящем эксперименте разделение происходит в адсорбционном режиме.

Возможность одновременного разделения по ММ и типу функциональности здесь в значительной степени обусловлена тем, что ММР молекул разной функциональности в исследуемом образце примерно одинаковы.

Рис. 2, g , δ иллюстрирует влияние профиля элюентной программы (т. е. является ли он выпуклым или вогнутым на начальном участке) на деление по ММ и типу функциональности. Выпуклый профиль позволяет несколько улучшить разделение по ММ бифункциональных молекул. Приведенные на рис. 2, a — δ экспериментальные данные, соответствующие программам рис. 1, подобны теоретическим хроматограммам и подтверждают проведенный анализ.

Из проведенного исследования видно, что теория на основе решеточной модели правильно отражает изменение профиля градиентной про-

грамммы и соответствует эксперименту. Однако количественно это соответствует не столь хорошее, как для изократического режима. Небольшое различие в масштабах объемов удерживания теоретических и экспериментальных хроматограмм вызвано главным образом тем, что в реальном разделении химическое равновесие в хроматографической колонке не успевает отслеживать изменение состава подвижной фазы, следовательно, реальный профиль $\epsilon_{AB}(V)$ может заметно отличаться от теоретического.

В отличие от хроматографии низкомолекулярных жидкостей для макромолекул нельзя указать единственный «оптимальный» профиль, обеспечивающий одновременное деление по ММ и типу функциональности, такой профиль связан с конкретным видом функций ММР молекул разной функциональности. При произвольном виде этих функций искомый профиль может быть любым.

Использование машинных расчетов с переопределеными параметрами взаимодействия звеньев с поверхностью позволяет полностью проанализировать возможности градиентного элюирования для анализа исследуемых образцов по ММ и типу функциональности при произвольных функциях их ММР. Такие расчеты могут служить ценным дополнением к эксперименту, позволяя найти область изменения состава c_B , обеспечивающую такое разделение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горшков А. В., Евреинов В. В., Энгелис С. Г. Докл. АН СССР, 1983, т. 272, № 3, с. 632.
2. Скворцов А. М., Горбунов А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2641.
3. Горшков А. В., Прудкова Т. Н., Гурьянова В. В., Евреинов В. В. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 3, с. 182.
4. Скворцов А. М., Жулина Е. Б., Горбунов А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 820.
5. Горбунов А. А., Скворцов А. М. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1137.
6. Горшков А. В., Евреинов В. В., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 524.
7. Горшков А. В., Филатова Н. Н., Россина Д. Я., Евреинов В. В., Энгелис С. Г. Журн. физ. химии, 1982, т. 56, № 11, с. 2641.
8. Горшков А. В., Евреинов В. В., Энгелис С. Г. Журн. физ. химии, 1983, т. 57, № 11, с. 2665.
9. Прудкова Т. Н., Гурьянова В. В., Плещкова А. П., Павлов А. В., Адорова И. В., Файдель Г. И. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 1, с. 211.
10. Snyder L. R. Principles of Adsorption Chromatography. N. Y.: Dekker, 1968.
11. Snyder L. R., Saunders D. L. J. Chromatogr. Sci., 1969, v. 7, № 4, p. 195.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
20.V.1985

Институт химической физики АН СССР