

горметиленовых групп в соответствующей диадной структуре  $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$  в макромолекуле. На рис. 5 приведена зависимость выхода ВДФ при пиролизе от расчетного содержания соответствующих диадных звеньев по формуле Медведева - Абкина, линейный характер которой позволяет оценить содержание указанной структуры в сополимерах по данным метода ПГХ.

Таким образом, исследование основных закономерностей протекания разрыва связей С-С в сополимере ТФЭ с ВА в условиях высокотемпературного пиролиза методом ПГХ позволяет разработать надежный экспресс-метод оценки не только состава сополимеров, но и диадного распределения звеньев  $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$  в макромолекулах. Относительное стандартное отклонение при определении состава сополимеров и диадного распределения методом ПГХ не превышает 0,11.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пакшин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. Л., 1978. С. 96.
2. Шадрина Н. Е., Сажин Б. И., Бронов М. В., Подлесская Н. К. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1836.
3. Асамов М. К., Мусаханова С. М., Зияев А. Л., Бадыров Б. Х. // Тез. IX национал. симпоз. с междунар. участием «Полимеры-86». Варна. 1986. С. 98.
4. Шадрина Н. Е., Клещева М. С., Логинова Н. Н., Подлесская Н. К., Санников С. Г. // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. № 6. С. 1136.
5. Гиндин Я. М., Абкин А. Д., Медведев С. С. // Докл. АН СССР. 1947. Т. 56. № 2. С. 177.

Охтинское научно-производственное объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
11.IX.1987

Ташкентский государственный университет им. В. И. Ленина

#### STUDY OF THE STRUCTURE OF COPOLYMERS OF TETRAFLUOROETHYLENE WITH VINYL ACETATE BY PYROLYTIC GAS CHROMATOGRAPHY METHOD

Shadrina N. Ye., Pavlova V. F., Badyrov B. Kh., Asamov M. K.,  
Podlesskaya N. K.

#### S u m m a r y

The regularities of rupture of C-C bonds in copolymer of tetrafluoroethylene with vinyl acetate during pyrolysis at 923 K in helium flow have been determined. The possibility of the quantitative evaluation of copolymers composition and diades distribution of  $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$  units in the macromolecule from the composition of volatile pyrolysis products was shown.

УДК 541(64+24):543.544

#### ДЕЛЕНИЕ ОЛИГОАРИЛАТОВ ПО ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЕ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА ПРИБОРЕ «МИЛИХРОМ»

Благодатских И. В., Дубровина Л. В., Павлова С.-С. А.

Для олигоарилата на основе фенолфталеина и терефталойлхлорида продемонстрирован переход от эксклюзионного режима разделения на силикагеле к адсорбционному в разных смесях полярных и неполярных растворителей. Найден критический условия хроматографии. В околокритической области достигнуто одновременное разделение по функциональности и молекулярной массе. Проанализировано РТФ и ММР ряда образцов.

Одной из важных задач полимерной химии является определение ММР и РТФ. Такая информация необходима при изучении поликонденсационных процессов, химических превращений макромолекул, для характеристики реакционноспособных олигомеров, используемых при получении блок-сополимеров или спитых полимеров.

В последние годы исследованиям РТФ олигомеров и полимеров посвящено значительное число публикаций. Большой экспериментальный материал обобщен в монографии [1]. Интенсивно развивается теория поведения линейных и кольцевых макромолекул в порах [2-5]. Показано, что реализация того или иного режима разделения

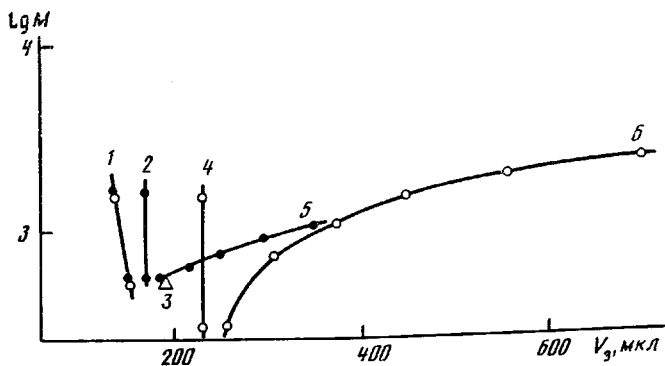


Рис. 1. Переход через критические условия для бесфункциональных (1, 2, 5), монофункциональных (3) и бифункциональных (1, 4, 6) олигоарилатов в смесях ТГФ : гексан = 100 : 0 (1), 70 : 30 (2-4), 60 : 40 (5, 6)

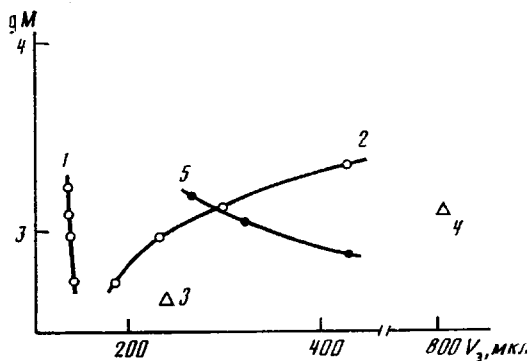


Рис. 2. Пример реализации различных режимов хроматографии в хлороформе. Калибровочные кривые бесфункциональных (1, 2), моно- (3, 4) и бифункциональных (5) олигомеров в сыром (1, 3, 5) и очищенном растворителе (2, 4)

макромолекул в порах адсорбента зависит от величины сил адсорбции между звеньями цепи и поверхностью адсорбента и соотношением размеров макромолекул с размерами пор. Обоснован метод хроматографии в критических условиях, где полностью подавлено деление по размеру молекул и осуществляется деление по функциональности. Такой вариант хроматографического разделения осуществлен в настоящее время для ряда полимеров [6-8].

Цель настоящей работы - разработка методики разделения по функциональности гидроксилсодержащих олигоарилатов на основе терефталойлхлорида и фенолфталеина, молекулы которых могут содержать до двух концевых гидроксильных групп.

Исследования проводили на хроматографе «Милихром» с колонкой Силасорб 600 при комнатной температуре. Для калибровки использовали модельные низкомолекулярные соединения и олигомеры, охарактеризованные с помощью ГПХ и осмометрии [9].

Олигоарилаты были получены методом гетерофазной поликонденсации [9] в фазе раствора или высокотемпературной поликонденсации.

Образцы получали в высокотемпературном режиме (образец ОВ 1) в  $\alpha$ -хлорнафталине при соотношении бисфенол : дихлорангидрид = 2 : 1 или по гетерофазному методу в ацетоне (образец ОГ 1), в смеси ТГФ : ацетон = 64 : 36 (образец ОГ 2) и в смеси дихлорэтан : гептан = 84 : 16 (образец ОГ 3) при соотношении бисфенол : дихлорангидрид = 1 : 1.

Рисунок 1 демонстрирует переход от эксклюзионного режима разделения к адсорбционному через критические условия в бинарных элюентах ТГФ - гексан. Критическим условиям отвечает содержание гексана 30 об. % (по формуле Снайдера [10]: элюирующая сила 0,33). В этих условиях отсутствует зависимость времени удерживания от ММ. Наблюдается также приблизительное соответствие коэффициентов разделения  $K_d^{(2)} \approx (K_d^{(1)})$ . Однако значения коэффициентов распределения слишком малы ( $K_d^{(2)} = 1,5$ ) для анализа олигомеров по функциональности.

В связи с этим были испытаны также элюирующие смеси, содержащие в качестве сильного элюента хлороформ или хлористый метилен. В чистом хлористом метиле ( $\epsilon_0 = 0,32$ ) бесфункциональные олигомеры элюировались в порядке возрастания ММ в соответствии с адсорбционным механизмом, функциональные молекулы не элюировались. При использовании хлороформа было обнаружено, что в зависимости от степени его очистки наблюдается тот или иной режим хроматографии. Так, в ме-



Рис. 3. Калибровочные кривые для олигоарилатов разной функциональности в тройной смеси гексан:хлороформ:изопропанол=47:50:3 (по объему). Цифры у кривых соответствуют функциональности

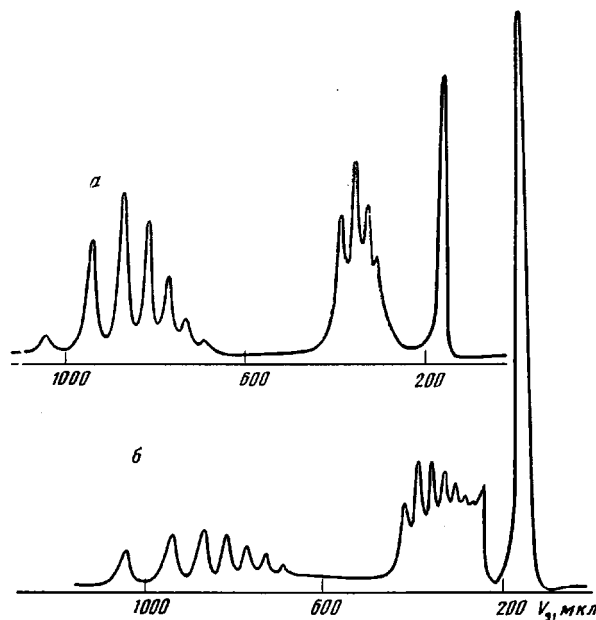


Рис. 4. Хроматограммы образцов ОГ 1 (а) и ОГ 2 (б), полученные при градиентном элюировании смесями гексан:хлороформ:изопропанол=45:53,6:1,4 (первая ступень) и 40:57:3 (вторая ступень)

дицином хлороформе после однократной перегонки реализуется эксклюзионный режим, после удаления спиртов и влаги многократной фракционной перегонкой — адсорбционный (по таблице Снайдера для хлороформа  $\epsilon_0=0,31$ ). Рисунок 2 иллюстрирует это положение. Переход через критические условия в элюентах, содержащих хлороформ, соответствует очень большим коэффициентам распределения функциональных молекул, что не позволяет практически реализовать хроматографию в критических условиях.

Таким образом, оказалось, что разделение олигоарилатов по функциональности в режиме критической хроматографии практически не осуществимо на силикагеле ни в смеси ТГФ-гексан, ни в смеси хлороформ-гексан. В первой — из-за слишком малой разности энергий адсорбции средних и концевых сегментов, во второй — вследствие слишком большой. Снижение энергии адсорбции концевых групп в смесях, содержащих ТГФ, наблюдали и ранее [1] и объясняли взаимодействиями в подвижной фазе.

Одним из возможных способов хроматографического разделения молекул по функциональности является переход в докритическую область при условии, что зоны элюирования молекул разной функциональности не перекрываются. Такой вариант реализован нами в тройных смесях гексан-хлороформ-изопропанол, содержащих 1–3% изопропанола. На рис. 3 представлены калибровочные зависимости для олигомеров разной функциональности. Функциональные молекулы удается одновременно разделить на гомологи с числом звеньев  $< 8$ .

Для уменьшения удерживания и размывания пиков бифункциональных олигомеров применяли градиентное элюирование. Первая ступень градиента представляла

Параметры РТФ исследованных олигоарилатов

Образец	$w^{(0)}$	$w^{(1)}$	$w^{(2)}$	$\bar{f}_n$	$\bar{f}_w$
ОВ 1	0,02	0,01	0,97	1,95	1,99
ОГ 1	0,14	0,42	0,44	1,30	1,60
ОГ 2	0,31	0,48	0,21	0,90	1,46
ОГ 3	0,76	0,24	—	0,24	1,00

Примечание.  $w^{(0)}$ ,  $w^{(1)}$ ,  $w^{(2)}$  — весовые доли молекул функциональности 0, 1 и 2;  $\bar{f}_n$ ,  $\bar{f}_w$  — среднечисленная и средневесовая функциональности.

Таблица 2

Результаты анализа ММР олигоарилатов

Образец	$f$	Весовая доля молекул $w_n$ с числом звеньев								$\bar{X}_n^{(f)}$	$\bar{X}_w^{(f)}$
		$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$	$n=7$	$n=8$		
ОВ 1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2	0,02	0,21	0,30	0,20	0,13	0,07	0,04	0,02	7,4	8,5
ОГ 1	1	0,02	0,20	0,29	0,23	0,16	0,08	0,02	—	6,2	7,3
	2	0,04	0,21	0,26	0,23	0,14	0,08	0,03	0,01	7,2	8,2
ОГ 2	1	0,10	0,15	0,15	0,14	0,13	0,12	0,11	0,10	6,2	8,8
	2	0,15	0,20	0,18	0,16	0,14	0,11	0,07	—	6,3	8,1

Примечание.  $f$  — функциональность;  $\bar{X}_n^{(f)}$ ,  $\bar{X}_w^{(f)}$  — средние степени полимеризации фракций функциональности  $f$ .

собой смесь состава, близкого к критическому, после выхода монофункциональной фракции меняли элюент на более сильный. Предварительное формирование градиента осуществляли с помощью насоса-дозатора хроматографа «Милихром», учитывающая различия в плотностях элюентов. Процедура градиентного элюирования на «Милихроме» была разработана ранее [11]. Примеры хроматограмм приведены на рис. 4.

В результате работы определены параметры РТФ и ММР серии олигоарилатов. Данные представлены в табл. 1 и 2.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Энгелис С. Г., Евреинов В. В., Кузаев А. И. // Реакционноспособные олигомеры. М., 1985.
2. Скворцов А. М., Горбунов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 12. С. 2641.
3. Горшков А. В., Евреинов В. В., Энгелис С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 524.
4. Горбунов А. А., Скворцов А. М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2170.
5. Горбунов А. А., Скворцов А. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 926.
6. Горшков А. В., Евреинов В. В., Энгелис С. Г. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. № 3. С. 632.
7. Горшков А. В., Прудскова Т. Н., Гурьянова В. В., Евреинов В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 182.
8. Прудскова Т. Н., Гурьянова В. В., Горшков А. В., Евреинов В. В., Павлов А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 10. С. 757.
9. Благодатских И. В. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1985.
10. Snyder L. R., Kirkland J. J. // Introduction to Modern Liquid Chromatography. N. Y., 1979. P. 371.
11. Varan G. J., Grachev M. A., Kuzmin S. A., Komarova N. J., Perelroizen M. P., Volvanov Yu. A., Kargaltsev V. V., Kuper E. A. // J. Chromatogr. 1983. V. 264. P. 121.

SEPARATION OF OLIGOARYLATES ACCORDING FUNCTIONALITY  
AND MOLECULAR MASS BY LIQUID CHROMATOGRAPHY METHOD  
WITH THE «MILICHROM» DEVICE

Blagodatskikh I. V., Dubrovina L. V., Pavlova S.-S. A.

S u m m a r y

The transition from the exclusion separation regime on silica gel to adsorptional one has been shown for oligoarylate on the basis of phenolphthaleine and terephthaloyl chloride in various mixtures of polar and nonpolar solvents. The critical conditions of chromatography were found. Near the critical region the simultaneous separation according functionality and MM was attained. The functionality types distribution and MMD of some samples were analysed.