

ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ И ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩАЯ  
ХРОМАТОГРАФИЯ СШИТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОЧАСТИЦ  
В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Колегов В. И., Харитонова Н. Е., Вишневская И. Н.

Ранее была показана возможность разделения и регистрации микрочастиц (микрогеля) в сополимере (ММА) с диаллилизофталатом (ДАИФ) и полидиаллилизофталате методом ГПХ с двумя принципиально различающимися дифференциальными рефрактометрами [1]. Также имеются работы по изучению размеров и количества латексных частиц, в том числе и шитых, методами ГПХ [2] и гидродинамической хроматографии (ГДХ) в водной фазе [3], однако нет работ по исследованию разделения микрочастиц в органических растворителях по механизму ГДХ. В настоящей работе изучили хроматографическое поведение шитых частиц ПС и полибутилакрилата (ПБА) на стирогелевых колонках в ТГФ и предложили способ их регистрации.

Использовали гель-хроматографическую установку с набором из пяти стирогелевых колонок с пористостью  $10^4$ ,  $3 \cdot 10^3$ ,  $10^3$ ,  $10^2$  и 25 нм. Элюент — ТГФ. В качестве детекторов применяли дифференциальный рефрактометр RIDK-101 и фотометр LCD-2563 с  $\lambda=546$  нм (ЧССР).

Исследовали образцы микрочастиц ПС, шитого дивинилбензолом (1–10%), диаметром  $D$  90, 120, 200, 300, 340 нм, образцы сополимера бутилакрилата с аллилметакрилатом (1%) диаметром 1200 нм, полученные латексной полимеризацией, и узко-дисперсные стандарты ПС.

Размеры микрочастиц определяли электронной микроскопией и методом спектра мутности [4] в воде и ТГФ на фотоколориметре ФЭК-56. Для ПС оба метода дали близкие значения. Диаметр частиц ПБА в ТГФ, измеренный методом спектра мутности, составляет 1200 нм, что значительно больше размеров, полученных в воде и из электронной микроскопии (600 нм) вследствие набухания микрочастиц в органических растворителях. Найденная величина  $D$  для ПБА в ТГФ является тем не менее заниженной, так как не известно истинное значение коэффициента преломления набухших микрочастиц, необходимое для расчета размеров при  $D > 600$  нм. Размеры молекул ПС рассчитаны для  $\theta$ -растворителя [5].

На рис. 1 (кривые 1, 2, 5) приведены хроматограммы стандартов ПС, полученные с помощью рефрактометрического детектора. ПС-стандарты (кривая 1) делятся по механизму ГПХ и выходят с удерживаемыми объемами  $V_R$ , большими мертвого объема колонок  $V_0$ , равного удерживаемому объему ПС  $V_R=53,3$  с  $M=2,34 \cdot 10^6$ . Микрочастицы (кривые 2, 5) также делятся по размерам, причем большие частицы выходят раньше маленьких, но в отличие от макромолекул разделяются в области элюционных объемов  $V \leq V_0$ .

Это возможно лишь при разделении по механизму ГДХ. Для исключения возможности разделения микрочастиц в самых крупных порах, которые, может быть, имеются у самых высокопористых колонок  $10^4$ ,  $3 \cdot 10^3$  нм, было изучено хроматографическое поведение микрочастиц на системе колонок с пористостью 25, 25,  $10^3$ ,  $10^2$  и 25 нм. Оказалось, что микрочастицы здесь делятся так же, как и на рис. 1. Следовательно, на стирогелевых колонках в органических растворителях наблюдается разделение микрочастиц по размерам по механизму ГДХ. Эффективность разделения микрочастиц значительно ниже, чем макромолекул с  $M \leq 2,34 \cdot 10^6$ .

Для регистрации микрочастиц при хроматографическом анализе дополнительно к рефрактометру применили фотометрический детектор, работающий в видимой области спектра (рис. 1, кривые 3, 4, 6). При  $\lambda=546$  нм полимеры обычно свет не поглощают, рассеяние света на макромолекулах незначительное. Вследствие большей плотности и размеров, чем макромолекулы, шитые микрочастицы сильно рассеивают свет. Это

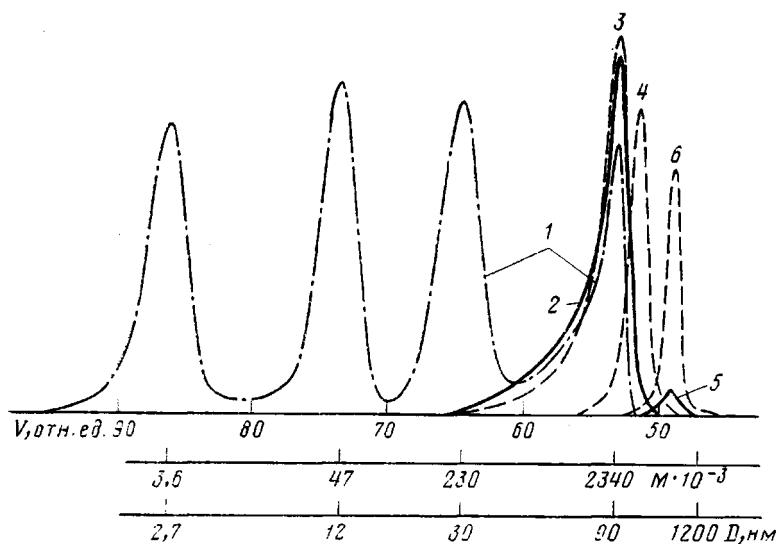


Рис. 1. Хроматограммы смеси стандартов ПС с  $M=3,6 \cdot 10^3$ ,  $4,7 \cdot 10^4$ ,  $2,3 \cdot 10^5$  и  $2,34 \cdot 10^6$  (1) и сшитых частиц ПС диаметром 90 (2, 3), 200 (4) и 340 (5, 6) нм, полученные с помощью рефрактометрического (1, 2, 5) и фотометрического (3, 4, 6) детекторов. Концентрации исследуемых растворов: 0,05 для каждого компонента в смеси и микрочастиц (1–3), 0,005 (4) и 0,0025% (5, 6)

обуславливает мутность их растворов, часто видимую невооруженным глазом, и дает возможность детектировать частицы на выходе из колонок с помощью фотометра.

Большие микрочастицы, делящиеся по механизму ГДХ, несмотря на низкую концентрацию в пробе (рис. 1, кривая 5), имеют большой и узкий пик (кривые 4, 6), регистрируемый фотометром. Частицы небольшого размера, близкого к размеру макромолекул с  $M=2,34 \cdot 10^6$ , делятся также и по механизму ГПХ, поэтому они имеют относительно широкий максимум (кривая 2). Высокая концентрация частиц в пробе проявляется в сравнительно небольшом максимуме, фиксируемом фотометром (кривая 3), так как рассеяние света на микрочастицах понижается с уменьшением размеров частиц в диапазоне  $D < \lambda$ . Воспроизводимость удерживаемых объемов микрочастиц ПС значительно ниже, чем для макромолекул. Отклонение  $V_r$  от среднего при ГПХ полимерных молекул  $<0,5\%$ , тогда как при ГДХ частиц оно может достигать 2%.  $V_r$  частиц зависит не только от их размеров, состояния каналов в сорбente, но и от состояния фильтров колонок. При работе с полимерами, содержащими микрогель, фильтры колонок покрываются полимерной пленкой, отфильтровывающей микрочастицы. Такие явления наблюдали при работе с крупными частицами ПБА.

Обнаруженный эффект разделения по размерам микрочастиц и способ их регистрации может быть полезным при исследовании микродисперсных сетчатых сополимеров и полимеров, способных к сшиванию в процессе полимеризации. На рис. 2 представлена гель-хроматограмма полимеризата, отобранного при полимеризации ДАИФ в бензоле. Видно, что самый высокомолекулярный максимум на кривой 1 ( $V_r=53$ ) относится к микротелю (кривая 2) с размерами частиц  $\sim 100$  нм. На рис. 3 приведена хроматограмма латекса, полученного полимеризацией БА без сшивающего агента. Хроматограмма (кривая 1) этого полимера состоит из высокого пика ( $V_r=53$ ) и пологой части ( $V=60-96$ ). Поскольку полимер из высокомолекулярного пика рассеивает видимый свет (кривая 2), он представляет частицы сшитого ПБА диаметром 100–300 нм. Низкомолекулярный

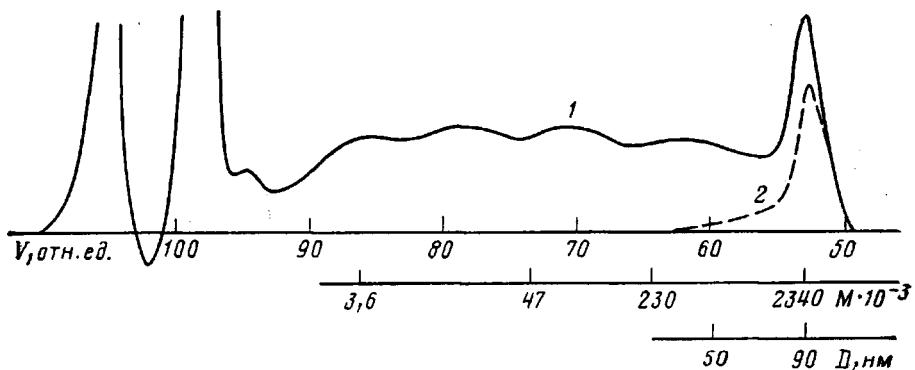


Рис. 2. Хроматограмма полимеризата ДАИФ, полученная с помощью рефрактометрического (1) и фотометрического детекторов (2). Максимумы с  $V_R=98$  и 105 относятся к мономеру и бензолу соответственно

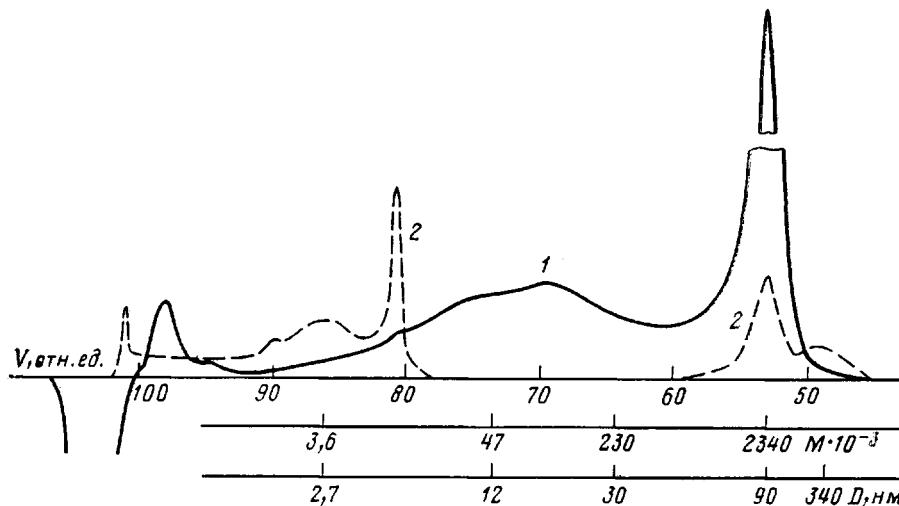


Рис. 3. Хроматограммы ПБА, полученные с помощью рефрактометра (1) и фотометра (2)

максимум на кривой 2 ( $V < 80$ ) относится к водной фазе, которой в исследуемом растворе латекса в ТГФ содержится 4%, и он не оказывает влияния на хроматограмму 1, полученную с помощью рефрактометра. В этом же месте фотометрический детектор фиксирует хроматограммы 4%-ного раствора дистиллированной воды и раствора эмульгатора.

Авторы благодарят Т. Г. Евсееву за предоставление ПС-латексов и В. Н. Потапова за помощь в измерении размеров частиц, а также Т. В. Николаеву и Н. В. Горшкову за синтез ПБА-латексов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Колегов В. И., Поганов В. Н., Кочеряев Б. Н., Варавина Е. И. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 5. С. 391.
2. Price C., Forget J. L., Boot C. // Polymer. 1977. V. 18. № 5. P. 526.
3. Small H., Langhorst M. // Analyt. Chem. 1982. V. 54. № 8. P. 892A.
4. Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. Характеристические функции свето- рассеяния дисперсных систем. Саратов, 1977. С. 12.
5. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. С. 248.

Поступила в редакцию  
26.II.1988