

12. Hlavata D., Baldrian J., Plestil J. // Acta Polymerica. 1982. V. 33. № 4. S. 256.
13. Johnson J. E. // J. Appl. Polymer Sci. 1959. V. 2. № 5. P. 205.
14. Statton W. O. // J. Appl. Polymer Sci. 1963. V. 7. № 3. P. 808.
15. Farrow G., Ward J. // Polymer. 1960. V. 1. № 3. P. 330.
16. Dubmleton J. H., Bowles B. B. // J. Polymer Sci. A-2. 1966. V. 4. № 6. P. 951.
17. Jezony A. // Prz. włók. 1975. V. 29. № 11. P. 534.
18. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., 1961. 864 с.

Киевский филиал Всесоюзного
научно-исследовательского института
полимерных волокон

Поступила в редакцию
17.04.91

Курское производственное объединение
«Химволокно»

A. Sh. Goikhman, V. I. Pirogov, A. Z. Sheiman,
L. P. Zhelevskaya, N. A. Borsch, N. G. Mal'tseva,
V. I. Kovaleva

**X-RAY DIFFRACTIONAL DETERMINATION OF CRYSTALLINITY
OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE WITH AUTOMATED
TREATMENT OF MEASUREMENTS
WITH COMPUTER**

S u m m a r y

X-ray difractional method of determination of crystallinity of PETP using the standard Fonk amorphous scattering profile is proposed. The unified algorithm of building in of amorphous scattering in the experimental curve and the program of the crystallinity calculation have been worked out. The method was realized on the automatic X-ray diffractometer DRON-UM1 operated by mini-computer «Iskra 1256» in the «on line» regime.

УДК 541.64:543.544:539.199

© 1992 г. Т. Н. Прудкова, В. В. Гурьянова, А. В. Павлов
ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
ДЛЯ АНАЛИЗА СМЕСИ ЛИНЕЙНЫХ И ЦИКЛИЧЕСКИХ
МАКРОМОЛЕКУЛ

Предложен общий подход к хроматографическому анализу смеси линейных и циклических молекул, что позволяет проводить качественное и количественное определение состава олигомеров без привлечения других физико-химических методов. Суть методического подхода заключается в сочетании различных вариантов жидкостной хроматографии на активном сорбенте; хроматографии в критических условиях, в адсорбционном и эксклюзивном режимах.

Известно [1], что при получении полимеров методом поликонденсации одной из конкурирующих реакций является процесс циклообразования реакций поликонденсации в расплаве. В ряде работ имеются сведения о влиянии содержания циклических продуктов на физико-механические [2] и оптические [3] свойства конечного полимера, что обуславливает необходимость как исследования закономерностей процесса циклообразования, так и определения содержания циклических продуктов в полимерах.

В настоящее время при анализе состава сложных смесей широко используется метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). В работах [4, 5] раз-

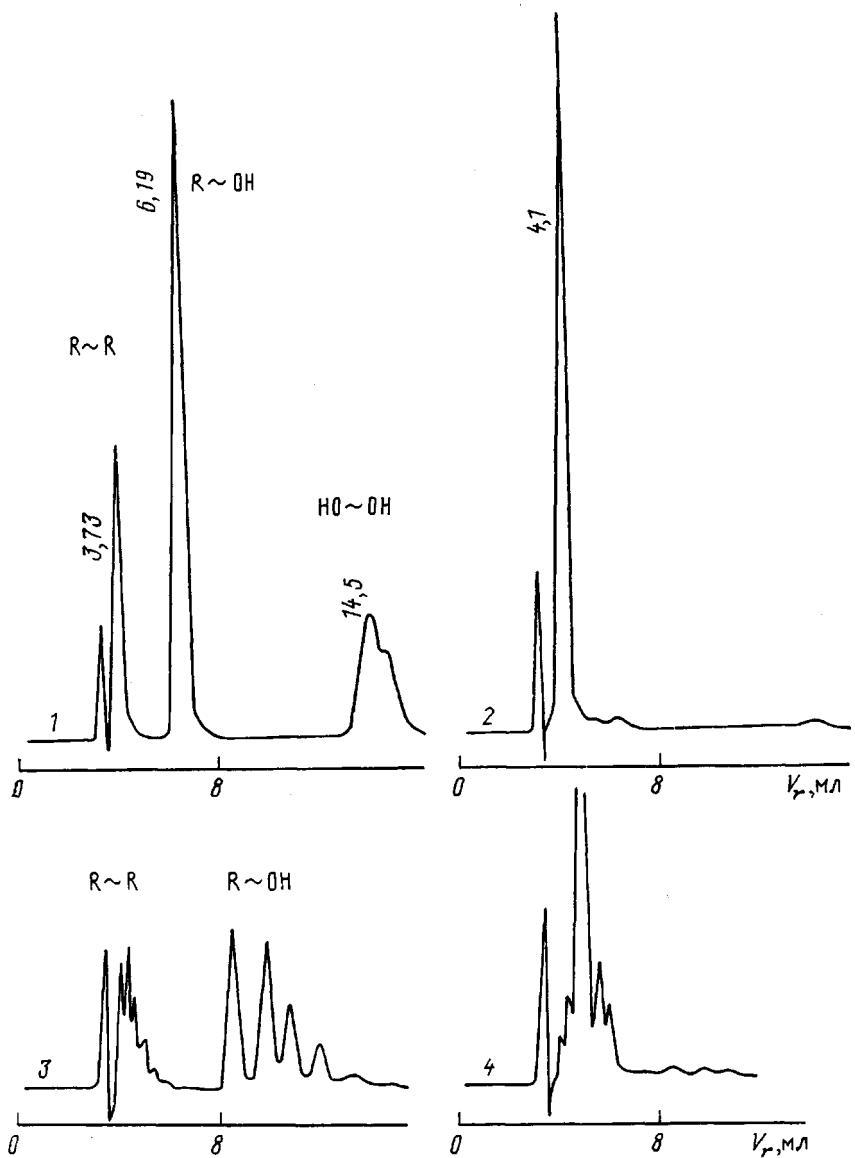


Рис. 1. Хроматограммы линейных (1, 3) и циклических олигобутилентерефталатов (2, 4) в критических условиях (1, 2) и в адсорбционном режиме (3, 4). Бинарный элюент ТГФ : гептан, соотношение компонентов 55 : 45 и 40 : 60 об.% соответственно

вity представления о едином механизме жидкостной хроматографии макромолекул. Показано, что тип межфазного распределения макромолекул определяется энергией взаимодействия сегментов цепи с матрицей сорбента, варьируя которую, можно осуществлять переход от адсорбционного режима к эксклюзионному и наоборот через критические условия. При этом хроматографическое поведение линейных и циклических макромолекул различается вследствие различия изменения свободной энергии при попадании их в пору сорбента [6], что определяет использование ВЭЖХ для разделения анализируемой смеси.

Исследование хроматографического поведения линейных и циклических молекул проводили на образцах олигомеров на основе диметилтерефталата и 1,4-бутандиола (олигобутилентерефталат), дифенилолпропана (ДФП) и дихлордифенилсульфона (олигосульфон) и дифенилолпропана и фосгена (олигокарбонат). Образцы циклического олигобутилентерефталата получали экстракцией (хлороформ, 24 ч) из промыш-

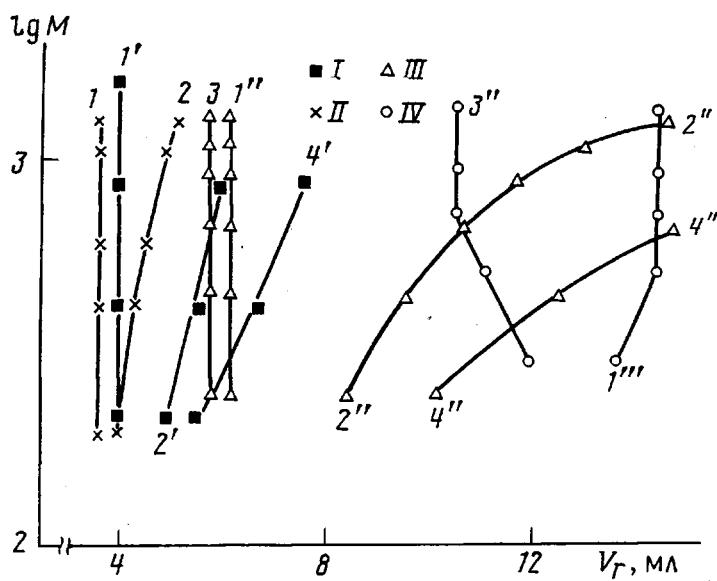


Рис. 2. Калибровочные кривые для линейных ($1-3$, $1''-4''$, $1'''$) и циклических олигобутилентерефталатов ($1'$, $2'$, $4'$) в различных режимах. Элюент ТГФ: гептан, соотношение компонентов 55 : 45 (1 , $1'$, $1''$, $1'''$); 45 : 55 (2 , $2'$, $2''$); 60 : 40 (3 , $3''$); 40 : 60 об. % ($4'$, $4''$). I – циклы; II, III, IV – линейные гомологи типа 1, 2 и 3 соответственно

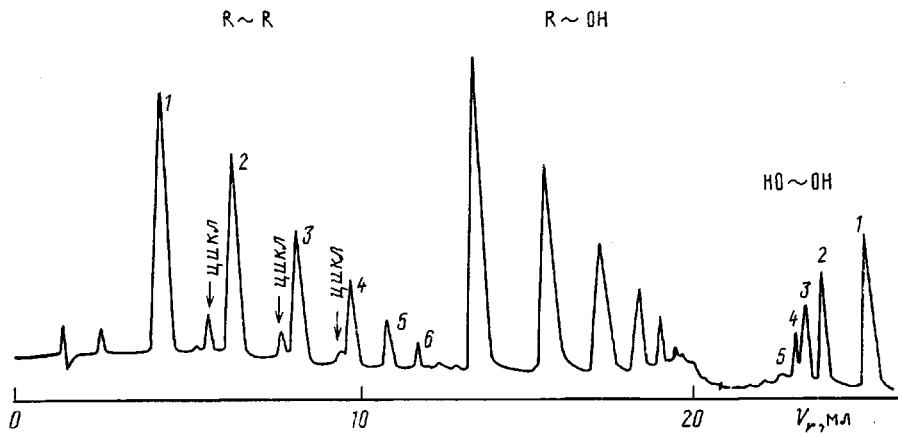


Рис. 3. Разделение линейных и циклических олигосульфонов в градиентном режиме хроматографирования. Элюент 40 об. % хлороформ/гептан – хлороформ в течение 30 мин

ленного ПБТ. Анализ продуктов экстракции методом ГПХ показал наличие в смеси не менее четырех компонентов, а исследование методом масс-спектрометрии позволило идентифицировать их как циклы с $M=220$, 440 , 880 и 1760 . Линейные олигомеры содержали молекулы трех типов: $R-[]-R$ (тип 1), $R-[]-\text{OH}$ (тип 2), $\text{HO}-[]-\text{OH}$ (тип 3), где $R=\text{CH}_3$ для олигобутилентерефталата, Cl для олигосульфона и $\text{CO}(\text{O})\text{Cl}$ для олигокарбоната.

Все хроматографические исследования выполняли на хроматографе фирмы «Spectra-Physics» (модель SP8700), снабженном УФ-детектором с переменной длиной волны и колонкой типа Silasorb-600, заполненной силикагелем с размером частиц 7 мкм и диаметром пор 6 нм. Скорость потока 1 мл/мин, концентрация пробы 0,1 мас.%.

На рис. 4 представлены полученные при проведении анализа в различных режимах хроматограммы олигобутилентерефталатов, содержащих линейные гомологи трех типов и циклические олигомеры. Изменение режима хроматографирования осущест-

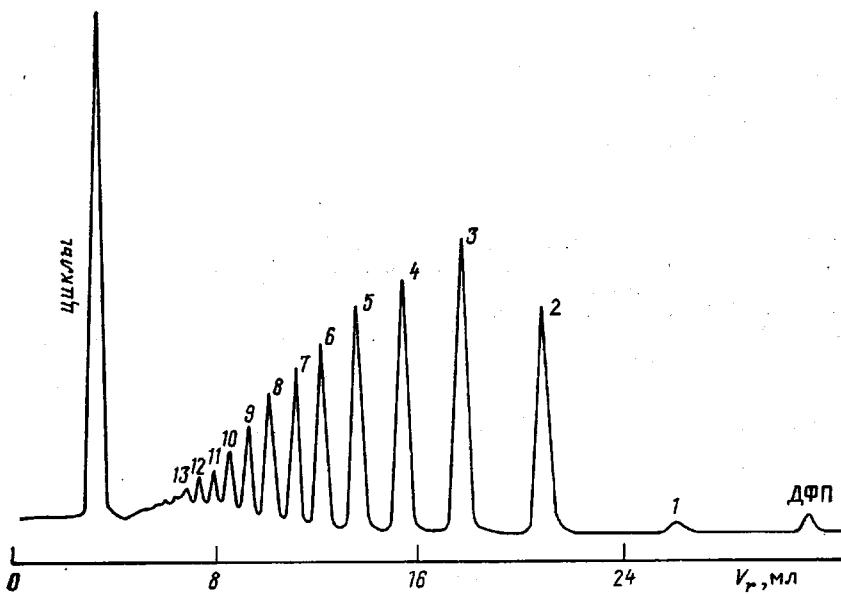


Рис. 4. Хроматограмма гидроксилсодержащего олигокарбоната в градиентном режиме. Элюент 60 об.% хлороформ/гептан – хлороформ в течение 10 мин

вляли путем варьирования состава бинарного элюента ТГФ – гептан. При соотношении компонентов 55 : 45 об.% реализуются критические условия. Это проявляется в отсутствии зависимости объема удерживания V_r от ММ для гомологов одного типа (кривые 1 и 2). При этом существует различие в объемах удерживания линейных макромолекул первого типа ($V_r=3,73$ мл) и циклических макромолекул ($V_r=4,1$), но селективность их разделения недостаточна для количественной интерпретации результатов. При переходе в адсорбционный режим хроматографирования, элюент ТГФ : гептан = 45 : 55 об.%, происходит расщепление зон элюирования, причем линейным (рис. 1, кривая 3) и циклическим (рис. 1, кривая 4) гомологам соответствуют различные объемы удерживания и молекулы вымываются в порядке увеличения числа звеньев. Несмотря на то, что в адсорбционном режиме циклы элюируются в области линейных олигомеров тип 1, их хроматографические пики хорошо разрешаются, так как начальный наклон калибровочных зависимостей для циклов (рис. 2, кривые 1', 2', 4') несколько меньше, чем для линейных молекул (рис. 2, кривые 1, 2). Другими словами, проводя разделение смеси линейных и циклических макромолекул в адсорбционном режиме хроматографирования, можно получить информацию о качественном и количественном составе образцов. Возникающую при этом задачу идентификации хроматографических пиков удается решить путем проведения перекрестного хроматографического анализа в окколитической области без привлечения других физико-химических методов.

Олигомеры с концевыми гидроксильными группами сильно удерживаются в адсорбционном режиме (рис. 2, кривые 2", 4"), что затрудняет проведение полного хроматографического анализа смесей. Поэтому целесообразно сочетание различных режимов хроматографирования.

Хроматографическое разделение линейных и циклических гомологов олигосульфоната было реализовано с помощью градиентного элюирования смесью растворителей хлороформ : гептан (рис. 3). При этом профиль градиента был подобран таким образом, что разделение олигосульфонов первого и второго типа осуществлялось в адсорбционном, а третьего типа – в эксклюзионном режиме. Циклические молекулы элюировались в области линейных гомологов типа 1.

Решение задачи разделения линейных и циклических макромолекул значительно упрощается при наличии в образцах только OH-содержащих линейных гомологов. В этом случае целесообразно проводить хроматографирование в области, близкой к критической со стороны эксклюзионного режима, так как при этом линейные гомологии имеют оптимальные коэффициенты распределения K_d , а циклы элюируются при $K_d < 1$. В качестве примера такого разделения на рис. 4 представлена хроматограмма OH-содержащего олигокарбоната.

Таким образом, сочетание различных вариантов ВЭЖХ является универсальным методическим подходом к исследованию молекулярной и структурной неоднородно-

сти олигомеров. Для качественного определения состава олигомеров необходимо исследовать хроматографическое поведение гомологов в критических и близких к ним условиях. В случае, если образец содержит циклы и линейные гомологи только одного типа концевых групп, используется разделение в эксклюзионном режиме хроматографирования. В противном случае оптимальным является сочетание адсорбционного и эксклюзионного режимов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jakobson H., Stockmayer W. H. // J. Chem. Phys. 1950, V. 18, № 12. P. 1600.
2. Gerald R. // Melland Textilber Int. 1976, B. 57, № 12. S. 958.
3. Наркон А. Л., Левантовская И. И., Силинг М. И., Блюменфельд А. Б., Болотина Л. М. // Пласт. массы. 1983, № 11. С. 471.
4. Беленький Б. Г., Ганкина Э. С., Тенников М. Б., Виленчик Л. З. // Докл. АН ССР. 1976. Т. 231, № 10. С. 1147.
5. Энтелис С. Г., Евреинов В. В., Кузнецов А. И. Реакционноспособные олигомеры. М., 1985. С. 209.
6. Горбунов А. А., Скворцов А. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29, № 5. С. 926.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы», Москва

Поступила в редакцию
17.04.91

T. N. Prudskova, V. V. Gur'yanova, A. V. Pavlov

POSSIBILITIES OF THE LIQUID CHROMATOGRAPHY METHOD FOR ANALYSIS OF THE MIXTURE OF LINEAR AND CYCLIC MACROMOLECULES

Summary

General approach to chromatographic analysis of the mixture of linear and cyclic molecules is proposed permitting to determine qualitatively and quantitatively the oligomer composition without using of other physico-chemical methods. This approach includes the combination of various types of liquid chromatography on the active sorbent: chromatography in critical conditions, in adsorptional and exclusion regimes.