

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1994, том 36, № 10, с. 1731 - 1736

УДК 541(64+24):543.544

ОСОБЕННОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ В БИНАРНОМ ЭЛЮЕНТЕ

© 1994 г. В. В. Гурьянова, Т. Н. Прудкова

Научно-исследовательский институт пластических масс им. Г.С. Петрова

111112 Москва, Перовский пр., 35

Поступила в редакцию 16.07.93 г.

Рассмотрены особенности хроматографического поведения макромолекул в бинарных элюентах при различных режимах хроматографирования – эксклюзионном, адсорбционном и критических условиях. Объектами исследования служили образцы полифениленсульфонов различной молекулярной массы и с концевыми функциональными группами разного типа. Проведен анализ параметров ММР образцов фракций полифениленсульфона с ММ в интервале от 1.5 до 6.0×10^4 в смесях растворителей хлороформ–гептан и хлороформ–тетрахлорметан, один из которых является осадителем для полимера. Обсужден механизм разделения макромолекул по размерам на сорбенте – алкилированном силикагеле. Подобраны критические условия анализа макромолекул, позволяющие оценивать их распределение по типам функциональных концевых групп.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее распространенных современных методов анализа молекулярно-массовых характеристик полимеров является ГПХ [1], осуществляется как правило в изократическом режиме в определенном элюенте. При изучении других видов неоднородности макромолекул, например РТФ концевых групп по ММ, наличия циклических соединений, композиционной неоднородности сополимеров, наиболее перспективно применение метода жидкостной хроматографии в "критических условиях" [2 - 6]. Простой способ реализации "критических условий", когда энтропийные потери макромолекулы при входжении ее в поры сорбента компенсируются повышением энタルпийной составляющей ее изменения свободной энергии, состоит в использовании смеси растворителей, резко различающихся по полярности. Варьируя состав этой смеси, относительное содержание компонентов которой определяет энергию взаимодействия с поверхностью поры сорбента, достигают условий, когда пропадает деление по ММ и макромолекулы делятся, например, только по типам функциональности концевых групп, что и соответствует критическим условиям.

Теория этого метода развита для достаточно длинных цепей [2 - 4], однако экспериментальные исследования в основном проводили в области олигомерных соединений с $M < 10^4$ [5, 6] и лишь несколько работ посвящено принципиальной возможности подбора критических условий для ВМС [7]. Методические трудности реализации такого подхода связаны в основном со спецификой поведения макромолекул в процессе хроматографирования в бинарном элюенте, один из компонентов которого является как правило осадителем для полимера. В таких случаях очевидна необходимость оценки термодинамических и гидродинамических свойств системы полимер–элюент–сорбент при хроматографировании в различных режимах.

Настоящая работа посвящена рассмотрению проблем такого рода.

Изучению хроматографического поведения макромолекул при использовании бинарных элюентов в ГПХ посвящен ряд работ [8 - 10]. Однако механизм, описывающий хроматографическое поведение макромолекул, включающий адсорбционное взаимодействие полимера с сорбентом, возможную неравновесность распределения компонентов бинарного элюента в порах и непоровом

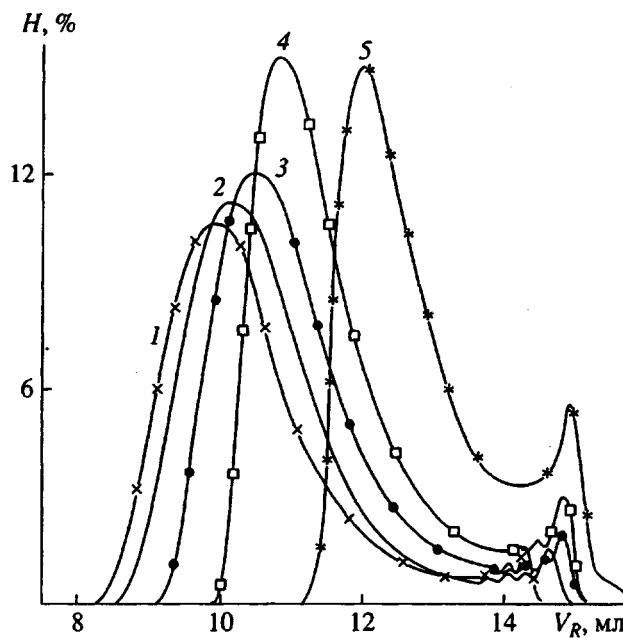


Рис. 1. Гель-хроматограммы образца ПФС-1 при изменении состава – хлороформ : гептан. Соотношение компонентов 100 : 0 (1), 90 : 10 (2), 75 : 25 (3); 70 : 30 (4), 65 : 35 (5). Хроматограммы нормированы.

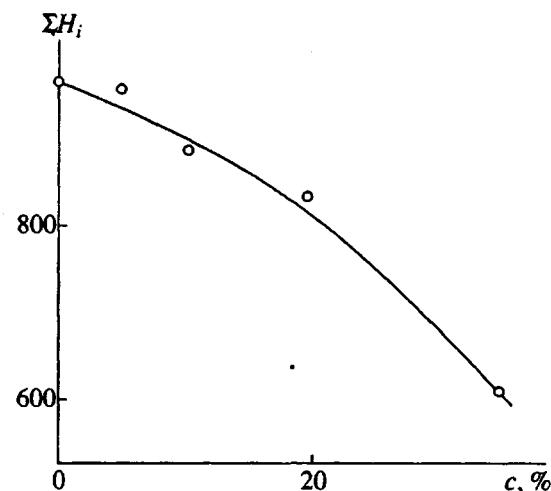


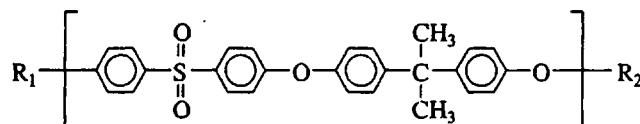
Рис. 2. Зависимость площади хроматографического пика ПФС-1 от содержания с гептана в элюенте.

пространстве слоя сорбента, а также изменение гидродинамических объемов макромолекул при изменении состава элюента весьма сложен и требует дальнейших исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали образцы полифениленсульфона (ПФС)

с различным типом концевых групп (ПФС-1, ПФС-2, ПФС-3), а также фракции, выделенные из ПФС-1 методом дробного осаждения. Структуру повторяющегося звена ПФС можно представить следующим образом:



При этом возможно наличие макромолекул трех типов: с концевыми группами $\text{Cl}-\text{Cl}$, $\text{Cl}-\text{OH}$ и $\text{HO}-\text{OH}$. Молекулярно-массовые характеристики исследуемых ПФС и фракционных образцов были оценены методом ГПХ и вискозиметрии (таблица).

Исследования проводили на высокоеффективном жидкостном хроматографе фирмы "Спектра-Физикс" (модель SP-8700) с УФ-детектором при рабочей длине волн 254 или 275 нм. Воспроизводимость скорости подачи растворителя составляла не менее 1% за время одной серии экспериментов (~10 ч). Ввод проб осуществлялся автоматически с помощью стандартной петли объемом 10 мкл, концентрация анализируемых растворов не более 0.1 мас. %.

Для оценки параметров ММР исследуемых образцов использовали сорбент "Microgel" с размерами пор 500, 10^4 , 10^5 Å, в качестве элюента – хлороформ.

Характеристическую вязкость определяли в хлороформе, а затем в смесях растворителей при $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, используя вискозиметр Уббелоде.

Характеристики исследуемых образцов представлены в таблице.

Для изучения изменения гидродинамических параметров макромолекул при изменении состава бинарных элюентов – хлороформ–гептан и хлороформ–тетрахлорметан проводили хроматографирование образцов в эксклюзационном режиме с использованием системы четырех колонок, заполненных жестким сорбентом марки "Bondagel" с размерами пор 125, 500, 1000 Å и E-Lin.

Для реализации критических условий при анализе распределения макромолекул по концевым функциональным группам использовали колонку размером 25×0.46 см, заполненную силикагелем Силасорб-600 с размером частиц 10 мкм и диаметром пор 50 - 80 Å.

Элюент хлороформ : тетрахлорметан (50 : 50 об. %).

Для сравнения исследовали полимеры в смесях растворителей с помощью методов турбидиметрического титрования и вискозиметрии.

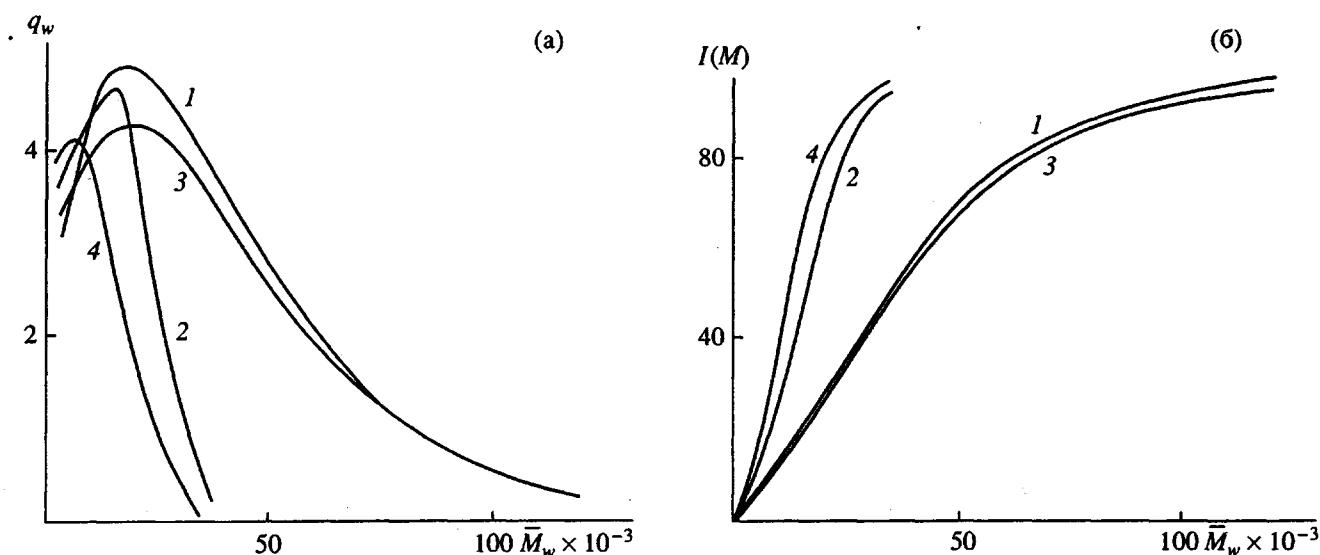


Рис. 3. Дифференциальные (а) и интегральные (б) кривые ММР исходных образцов ПФС-1 (1), ПФС-2 (3) и фракций, которые элюируются при использовании элюента хлороформ : гептан = 65 : 35 об. % (кривые 2 и 4 соответственно).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [11] нами были подобраны критические условия для анализа РТФ олигосульфонов с $M < 5 \times 10^3$ при хроматографировании на силикагеле в смесях хлороформ–гептан и хлороформ–тетрахлорметан. Однако при воспроизведении этих условий для анализа РТФ соединений с $M > 1 \times 10^4$ было обнаружено, что при использовании в качестве элюента смеси хлороформ–гептан различного состава, увеличение содержания гептана (осадитель для ПФС) сопровождается высаждением полимера в колонке.

Для оценки гидродинамического поведения ПФС в бинарных элюентах исследовали закономерности хроматографирования в этих смесях в

эксклюзионном режиме с использованием жесткого сорбента.

На рис. 1 представлены гель-хроматограммы одного и того же образца при использовании в качестве элюента хлороформ–гептан различного состава. Видно, что с увеличением содержания гептана хроматограммы образца смещаются в область больших объемов удерживания. При этом площадь хроматографического пика уменьшается по мере увеличения концентрации гептана в смеси. Так, при соотношении хлороформ : гептан = 65 : 35 об. % (что соответствует критическим условиям для олигосульфона) элюируется не более 50% всего образца с $M < 1.2 \times 10^5$ (рис. 2). Сравнение дифференциальных и интегральных кривых ММР фракций, элюируемых в данном элюенте для двух образцов ПФС с близкими

Молекулярно-массовые характеристики исследуемых образцов

Образец	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	$[\eta]$, дл/г	Примечание
Полифениленсульфон					
1	38.9	10.8	3.5	0.45	$R_1 = R_2 = -OCH_3$
2	38.9	10.1	3.8	0.45	Концевые группы трех типов
3	24.0	9.0	2.7	0.40	
Фракции, выделенные из ПФС-1					
1	58.9	38.9	1.5	0.66	$R_1 = R_2 = -OCH_3$
2	51.4	34.6	1.5	0.62	$R_1 = R_2 = -OCH_3$
3	32.0	25.7	1.2	0.48	$R_1 = R_2 = -OCH_3$
4	22.0	18.8	1.2	0.39	$R_1 = R_2 = -OCH_3$
5	15.0	9.3	1.7	0.28	$R_1 = R_2 = -OCH_3$

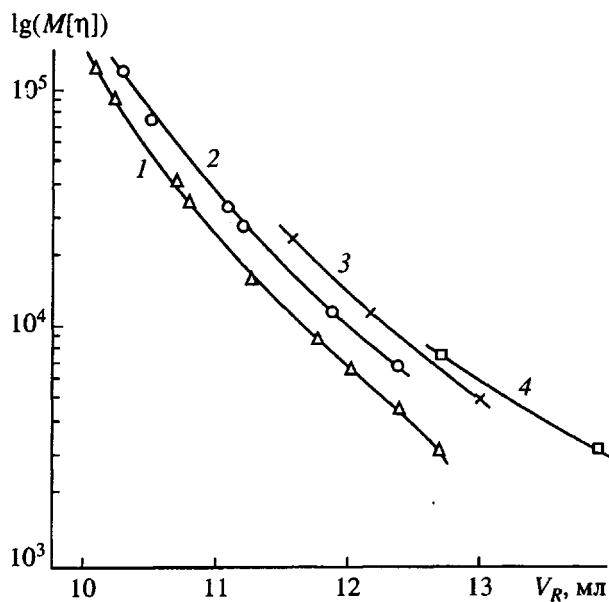


Рис. 4. Зависимость $\lg(M[\eta])$ от объемов удерживания образцов ПФС и фракций при различном составе элюента хлороформ : тетрахлорметан, равном 100 : 0 (1), 60 : 40 (2), 50 : 50 (3) и 40 : 60 (4).

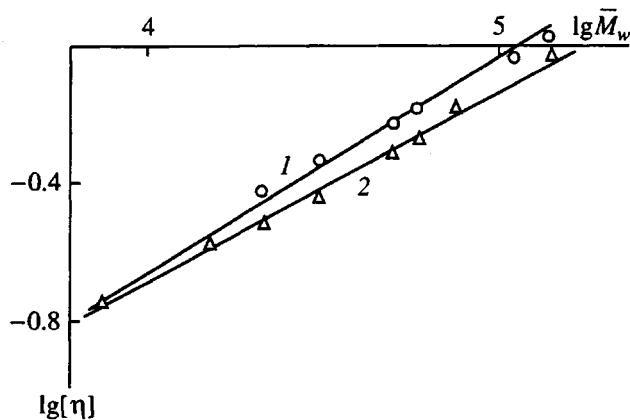


Рис. 5. Зависимость $\lg \bar{M}_w$ от $\lg [\eta]$ для ПФС-фракций в хлороформе (1) и смеси хлороформ : тетрахлорметан = 60 : 40 об. % (2). $a = 0.72$ (1) и 0.51 (2).

молекулярно-массовыми характеристиками, но различающимися по концевым группам, показало, что природа концевых групп, очевидно, не влияет на характер высаждения полимера (рис. 3). Таким образом, можно заключить, что хроматографическое поведение макромолекул в данном случае определяется термодинамическим качеством растворителя, а не адсорбционным взаимодействием ПФС с матрицей сорбента, и смесь растворителей, необходимая для создания критических условий, но близкая при этом к порогу высаждения

полимера не дает возможность определить РТФ макромолекул.

Аналогичные исследования были проведены при хроматографировании ПФС в смеси хлороформ : тетрахлорметан. На основании результатов турбидиметрического титрования установлено, что фазовое разделение растворов высокомолекулярной фракции ПФС (фракция 1), происходит при соотношении компонентов смеси 45 : 65 об. %, в то время как критический состав для разделения по типам функциональности концевых групп составляет 65 : 35 об. %. Действительно при хроматографировании данной фракции в смеси хлороформ : тетрахлорметан вплоть до соотношения 35 : 65 об. % высаждения полимера не происходит, наблюдается лишь незначительный сдвиг хроматограммы в область больших объемов удерживания.

Для выяснения природы хроматографического поведения макромолекул ПФС в бинарном элюенте хлороформ–тетрахлорметан провели оценку изменения их гидродинамических объемов при изменении состава элюента. На рис. 4 представлена зависимость $\lg([\eta]M)$ от объемов удерживания V для образцов ПФС и фракций с различной ММ при разных составах элюента. Видно, что по мере увеличения содержания в смеси тетрахлорметана (с одной стороны, неполярного компонента, с другой – осадителя для ПФС) наблюдается сдвиг универсальной зависимости в область меньших значений V . К сожалению, наблюдаемые закономерности не дают возможности однозначной трактовки результатов, так как наблюдаемые явления могут быть обусловлены как уменьшением размеров гидродинамических объемов макромолекул, так и усилением адсорбционного эффекта по мере уменьшения полярного компонента в элюенте. Не исключается также и эффект неравномерного распределения компонентов элюента в порах и свободном объеме сорбента.

Вискозиметрические исследования, результаты которых представлены на рис. 5, позволяют сделать вывод, что при составе смеси хлороформ : тетрахлорметан = 60 : 40 об. % показатель степени уравнения Марка–Хаувинка близок к 0.5, что соответствует θ -условиям.

Полученные выше результаты не исключали возможности полагать, что использование в качестве элюента смеси хлороформ–тетрахлорметан позволит провести разделение макромолекул по типу функциональности концевых групп в критических условиях. Действительно, постепенно меняя состав элюента, удалось подобрать состав (хлороформ : тетрахлорметан = 50 : 50 об. %), при котором макромолекулы, содержащие концевые группы Cl–Cl и Cl–OH в образцах полимера ПФС-2 и ПФС-3, разделяются по объемам

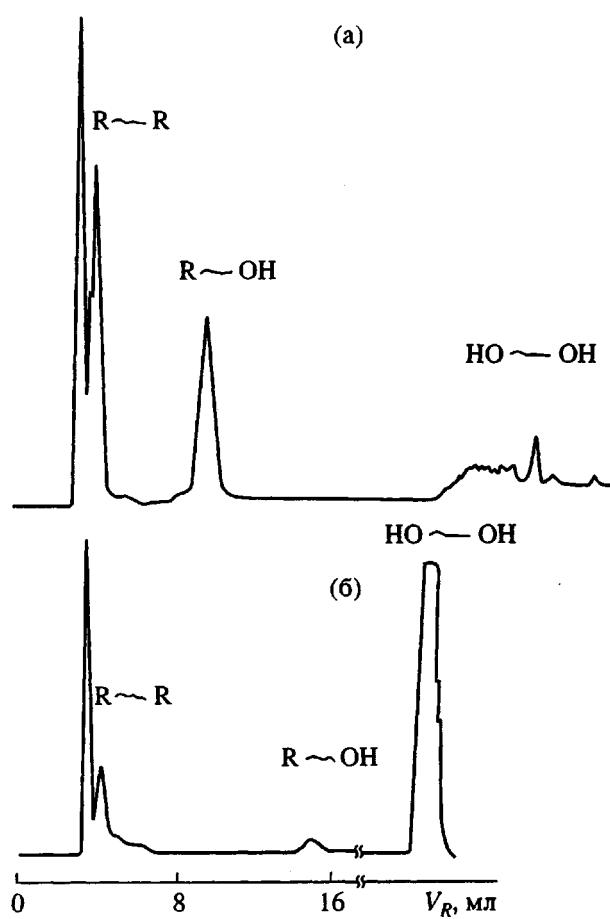


Рис. 6. Хроматограммы образцов ПФС-3 (а) и ПФС-2 (б), полученные при анализе в критических условиях. Элюент — хлороформ : тетрахлорметан при соотношении 50 : 50 об. %.

удерживания и выходят отдельными хорошо разрешенными пиками, независимо от их ММ (рис. 6). Кроме того, элюирование при составе хлороформ : метанол = 98 : 2 позволяет выделить набор пиков, соответствующих макромолекулам с концевыми группами $HO-OH$. Идентификацию всех пиков, соответствующих макромолекулам с различными типами концевых групп, осуществляли с использованием специально синтезированных

модельных соединений — олигосульфонов с заданным типом концевых групп.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что при варьировании состава элюента, несмотря на "ухудшение" качества растворителя — бинарного элюента — в принципе возможна реализация критических условий хроматографирования или условий, близких к критическим. Однако при этом предъявляются жесткие требования к стабильности хроматографической системы и условиям проведения эксперимента, что затрудняет проведение серийных анализов.

Авторы выражают признательность проф. Береку Д. (Институт Полимеров Словацкой АН) за полезное обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беленький Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М: Химия, 1978.
2. Беленький Б.Г., Ганкина Э.С. // O. Chromatogr. 1977. V. 141. P. 13.
3. Скворцов А.М., Жулина Е.Б., Горбунов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 4. С. 320.
4. Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Горшков А.В. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 76. P. 130.
5. Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузав А.И. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985. С. 209.
6. Горшков А.В., Прудская Т.Н., Гурьянова В.В., Евреинов В.В. // Polym. Bull. 1986. V. 15. P. 465.
7. Беленький Б.Г., Виленчик Л.З., Нефедов П.П., Цариков К.Б. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 6. С. 1227.
8. Berek D., Bakos D., Bleha T., Soltes L. // Makromol. Chem. 1975. B. 176. № 2. S. 391.
9. Spychar T., Berek D. // Polymer. 1979. V. 20. № 9. P. 1108.
10. Bleha T., Spychar T., Vondra R., Berek D. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. P. 1903.
11. Прудская Т.Н., Гурьянова В.В., Горшков А.В., Евреинов В.В., Павлов А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 10. С. 757.

Features of the Chromatographic Behavior of Macromolecules in Binary Eluent

V. V. Gur'yanova and T. N. Prudskova

Petrov Plastics Institute, Perovskii proezd 35, Moscow, 111112 Russia

Abstract – Behavior of macromolecules during chromatography in binary eluents under various conditions (in size-exclusion, adsorption, and critic modes) were considered by the example of poly(phenylenesulfones) of various molecular masses and with various end groups. The molecular-mass distribution of poly(phenylene-sulfone) fractions having molecular mass between 1.5 and 6.0×10^4 was studied in chloroform–heptane and chloroform–tetrachloromethane solvent mixtures, where one of the components performs as a precipitating agent for the polymer. The mechanism of separation of macromolecules on alkylated silica gel according to their size was discussed. The critical conditions were selected for analysis of functionality-type distribution of end groups in macromolecular compounds.