

УДК 541.64:543.544

РАЗДЕЛЕНИЕ ГОМОПОЛИМЕРОВ ПОЛИСТИРОЛА И ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИДА МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ¹

© 1995 г. А. В. Дудорина, А. В. Горшков, Н. Н. Филатова, В. В. Евреинов, С. Г. Энтелис

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

117977 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 30.01.95 г.

Метод жидкостной хроматографии в критическом режиме применен для разделения и анализа смесей гомополимеров полистирола ($M \approx 3.3 \times 10^4$) и полифениленоксида ($M \approx 3.0 \times 10^4$). На колонке марки Lichrosphere Si-300 определены критические условия для обоих полимеров при направленном варьировании состава бинарного растворителя (CCl_4 -хлороформ) и температуры. Выбрана хроматографическая система, соответствующая критическим условиям для полифениленоксида, на которой хроматографирование стирола осуществляли в эксклюзионном режиме. Показано, что хроматографирование в критических условиях позволяет проводить разделение гомополимеров близких молекулярных масс в изократическом варианте.

Важнейшей особенностью хроматографии полимеров является существование критической области (вблизи точки перехода клубок-адсорбированный клубок макромолекулы) на границе адсорбционного и эксклюзионного режимов разделения [1 - 3].

Экспериментально определяемой величиной в хроматографии макромолекул является объем удерживания V_R , связанный с коэффициентом распределения молекул между подвижной и неподвижной фазами K_d известным выражением

$$V_R = V_0 + V_p K_d,$$

где V_0 и V_p – объемы межчастичного пространства и пор соответственно. В свою очередь $K_d = \exp(\Delta F)$, т. е. определяется свободной энергией $\Delta F = \Delta E - T\Delta S$ перехода макромолекулы из подвижной фазы (растворитель в межчастичном пространстве V_0) в неподвижную фазу (растворитель в порах V_p). Если для линейной однородной молекулы длиной N (N – число звеньев) при некотором составе подвижной фазы и температуре на выбранном адсорбенте выполняется условие $T\Delta S > \Delta E$, то реализуется режим эксклюзионной хроматографии, для которого $\partial V_R / \partial N < 0$. В противном случае $\Delta E > T\Delta S$ реализуется режим адсорбционной хроматографии; при таком режиме $\partial V_R / \partial N > 0$. Область состава подвижной фазы и температура для конкретного адсорбента и полимера, в которой $T\Delta S \approx \Delta E$, называется критической областью, а точка $\Delta F = 0$ – критическими условиями. Критические условия (критический со-

став элюента и температура) не зависят от молекулярной массы полимера и размера пор адсорбента и являются фундаментальной характеристикой системы полимер–адсорбент–растворитель. Критические условия совпадают с точкой фазового перехода, который претерпевает макромолекула при ее попадании из неограниченно-го объема в пору. Так как макромолекула с конечным числом мономерных звеньев цепи N – малая термодинамическая система, точка фазового перехода размывается и превращается в область, стабильно существующую и наблюдаемую экспериментально.

В критических условиях для однородных полимерных цепей исчезает типичное для хроматографии полимеров деление по молекулярным массам, $K_d = 1$ и $V_R = V_0 + V_p$ для макромолекул разных размеров. Отсюда следует, что для макромолекул различной химической природы, имеющих разные критические условия на одной и той же неподвижной фазе, появляется уникальная возможность разделения смесей гомополимеров близких молекулярных масс в изократическом варианте, когда один из полимеров хроматографируется в критическом, а другой в эксклюзионном режиме разделения.

Настоящая работа посвящена разделению смеси гомополимеров ПС ($M \sim 3.3 \times 10^4$) и полифениленоксида ($M \sim 3.0 \times 10^4$) методом жидкостной хроматографии в критической области. Эксперименты проводили на хроматографе "Waters-590", UV-детектор (270 нм). Результаты обрабатывались на компьютере APC-IV марки NEC. Для разделения гомополимеров использовали колонку "Lichrosphere Si-300"; компонентами бинар-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5418).

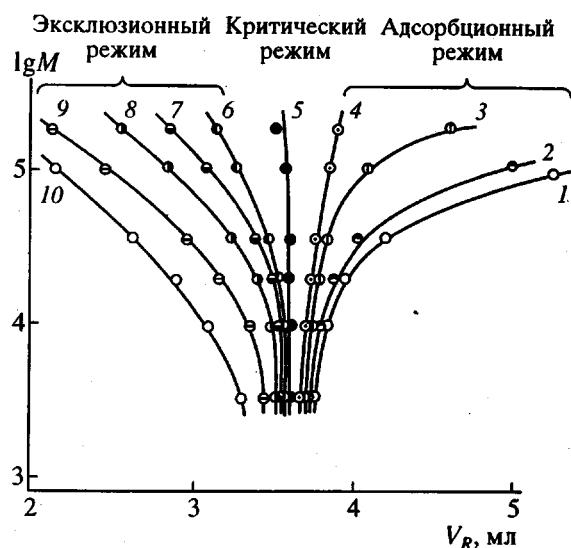


Рис. 1. Переход от эксклюзионного к адсорбционному режиму разделения через критические условия ($\text{CCl}_4 : \text{CHCl}_3 = 94.65 : 5.35$ об. %) для ПС-стандартов при изменении состава бинарного растворителя $\text{CCl}_4 : \text{CHCl}_3$. Содержание хлороформа в смеси с CCl_4 равно 5.0 (1), 5.1 (2), 5.2 (3), 5.3 (4), 5.35 (5), 5.4 (6), 5.6 (7), 6.0 (8), 7.0 (9) и 10.0% (10). Колонка "Lichrosphere Si-300", UV-детектор (270 нм), 0.5 мл/мин, объем пробы 10 мкл, $c \sim 0.5$ мас. %, 30°C.

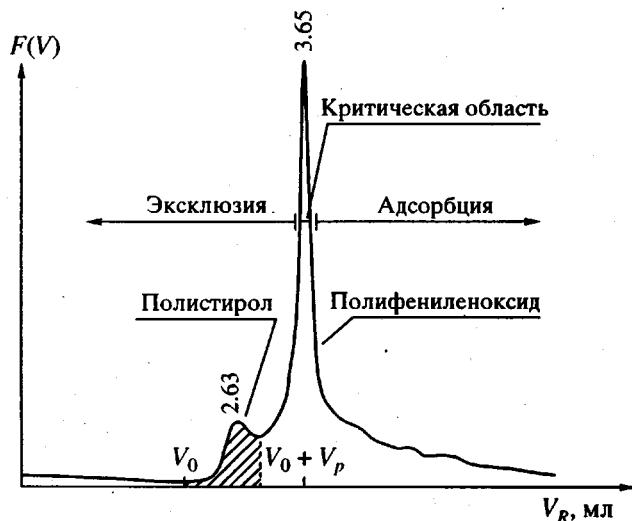


Рис. 2. Разделение смеси гомополимеров полифениленоксида и полистирола в критических условиях для полифениленоксида ($\text{CCl}_4 : \text{CHCl}_3 = 29 : 71$ об. %). Колонка "Lichrosphere Si-300", UV-детектор (270 нм), 0.5 мл/мин, объем пробы 10 мкл, $c \sim 0.5$ мас. %, 30°C.

ног элюента являлись CCl_4 (х. ч.) и хлороформ (ч.). Скорость подачи элюента во всех случаях составляла 0.5 мл/мин, объем узла ввода проб 10 мкл, концентрация образцов в пробах ~ 0.5 мас. %.

Критические условия для ПС и полифениленоксида реализовали, изменяя состав подвижной фазы – бинарного растворителя $\text{CCl}_4 - \text{CHCl}_3$, в одном из компонентов которого (полярном CHCl_3) за счет конкурентной адсорбции растворителя наблюдался эксклюзионный режим разделения, а в другом (менее полярном CCl_4) – адсорбционный. Регистрацию критической области (критического состава бинарного растворителя) осуществляли по исчезновению деления макромолекул по размерам. Критический состав бинарного элюента $\text{CCl}_4 : \text{CHCl}_3 = 94.65 : 5.35$ об. % для ПС и 29 : 71 об. % для полифениленоксида. Пример перехода от эксклюзионного к адсорбционному режиму разделения через критические условия для ПС-стандартов различной молекулярной массы при изменении состава бинарного растворителя представлен на рис. 1. Очевидно, что существуют два варианта разделения смеси гомополимеров. Первый вариант, когда один из полимеров (полифениленоксид) находится в критических условиях $V_R = V_0 + V_p$, другой (ПС) в эксклюзионном режиме в диапазоне значений V_R от V_0 до $V_0 + V_p$. В таком случае разделение может быть осуществлено в изократическом варианте, однако при этом трудно добиться 100%-ного разделения гомополимеров из-за малого интервала объемов удерживания от V_0 до $V_0 + V_p$ в области эксклюзии. Второй вариант реализуется, когда ПС находится в критических условиях, а полифениленоксид – в адсорбционном режиме разделения. В этом случае наблюдается практически необратимая адсорбция полифениленоксида, и его вымывание из колонки может быть осуществлено только в градиентном варианте, со всеми проблемами детектирования макромолекул в элюенте переменного состава. В настоящей работе использовали первый – изократический вариант разделения (рис. 2). Заметный "хвост" у пика полифениленоксида при $V_R > V_0 + V_p$ может быть объяснен наличием концевых гидроксильных групп, адсорбирующихся на поверхности силикагеля.

В результате проведенных исследований впервые показано, что метод разделения в критических условиях позволяет проводить разделение гомополимеров различной химической природы и близких молекулярных масс в изократическом варианте при подборе хроматографической системы, позволяющей реализовать критический режим разделения для одного из гомополимеров и эксклюзионный для другого.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Горбунов А.А., Скворцов А.М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2170.
- Горбунов А.А., Скворцов А.М. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1137.
- Entelis S.G., Evreinov V.V., Gorshkov A.V. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 76. P. 129.

Partitioning of Polystyrene and Polyoxypheylene by Liquid Chromatography Under Critical Conditions

A. V. Dudorina, A. V. Gorshkov, N. N. Filatova, V. V. Evreinov, and S. G. Entelis

*Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia*

Abstract – The mixtures of polystyrene ($M \approx 3.3 \times 10^4$) and polyoxypheylene ($M \approx 3.0 \times 10^4$) homopolymers were partitioned and analyzed by liquid chromatography under critical conditions. The critical partitioning regime for a Lichrosphere Si-300 column was determined by variation of the composition of a binary solvent (CCl_4 -chloroform) and the temperature. A chromatographic system was selected that featured the critical conditions for polyoxypheylene and in which the chromatography of styrene was performed in the exclusion regime. It is demonstrated that the chromatography under critical conditions allows homopolymers with close molecular masses to be partitioned in the isocratic mode.