

А. И. КУЗАЕВ, Е. Н. СУСЛОВА, С. Г. ЭНТЕЛИС

КОЛОНОЧНАЯ АДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ПОЛИМЕРОВ

(Представлено академиком В. И. Кондратьевым 20 III 1972)

Хроматографические методы разделения играют важную роль в аналитической химии полимеров. Благодаря успехам, достигнутым в области гель-проникающей хроматографии в последние годы, этот метод можно считать одним из основных и наиболее перспективных при исследовании молекулярно-взвешового распределения (м.в.р.) полимеров. Однако наряду с определением м.в.р. при изучении свойств полимеров возникают и другие задачи: установление композиционной неоднородности сополимеров, определение функциональности олигомеров с активными концевыми группами, исследование структуры и состава блок-сополимеров и т. п.

Решение указанных проблем может быть найдено в дальнейшем развитии адсорбционных методов разделения полимеров. Так, например, тонкослойная адсорбционная хроматография на силикагеле успешно используется для изучения статистических сополимеров (¹, ²) и для определения доли полимерных диолов в макромолекулярных триолах (³). В данном сообщении рассматриваются вопросы, связанные с возможностью применения колоночной хроматографии на силикагеле для разделения смесей некоторых гомополимеров, полученных на основе простых циклических эфиров и бутадиена.

При исследовании адсорбции политетрагидрофурана (ПТГФ) на силикагеле нами установлено, что она растет по мере увеличения концентрации концевых гидроксильных групп в полимере. Было показано, что величина адсорбции образца полимера коррелирует с порядком выхода его из колонки при хроматографировании с использованием в качестве элюента метилэтилкетона (МЭК). Максимальная величина адсорбции и максимальная удерживаемость наблюдается у тех политетрагидрофурановых образцов, макромолекулы которых имеют гидроксильные группы на обоих концах.

Специфическое взаимодействие между поверхностью адсорбента и полимером возможно и в тех случаях, когда сама полимерная цепь содержит активные функциональные группы. На рис. 1 представлены изотермы адсорбции, выраженной в миллиграммах полимера на грамм адсорбента (Γ), для ряда полиэфирдиолов из растворов в МЭК на силикагеле. Рассматриваемые полимеры — полиоксипропилен (ПОП), полиоксипропиленгликоль (ПЭХГ), ПТГФ — являются диолами и имеют примерно одинаковые значения молекулярных весов (см. табл. 1). Как видно из рис. 1, их способность к адсорбции падает в ряду ПОЭ > ПОП > ПТГФ > ПЭХГ. Низкие значения Γ у ПОП и ПЭХГ по сравнению с полиоксипропиленгликолем объясняются, по-видимому, стерическими эффектами боковых заместителей. В случае атомов хлора такой эффект максимален.

С падением адсорбционного взаимодействия между силикагелем и полимером снижается время удержания последнего при колоночной хроматографии. Как видно из значений элюентных объемов ($V_{эл}$), представленных в табл. 1, полиэпихлоргидрин элюируется при наименьших значениях

ях $V_{эл.}$. Для полноты вымывания полиоксипропиленгликоля требуются значительные количества растворителя. При этом хроматографический пик получается более «размытым», а 100% выход ПОП достигается лишь при пропускании 0,5 л МЭК. Следует отметить, что полиоксиэтиленгликоли, обладающие максимальными величинами Γ в рассмотренном ряду полимеров, не вымываются из колонки даже при пропускании 10 л растворителя.

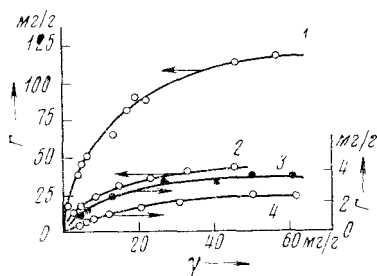


Рис. 1

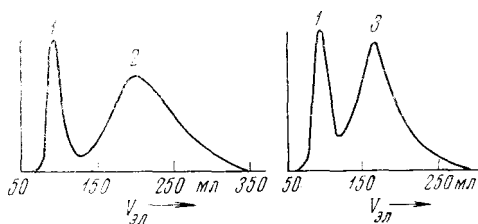


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы адсорбции полиоксиэтилена (1), полиоксипропилена (2), политетрагидрофурана (3) и полиэтиленхлоргидрина (4)

Рис. 2. Хроматограммы смесей полиэтиленхлоргидрина (ПЭХГ) (1) и полиоксипропилена (2) (слева), ПЭХГ (1) и политетрагидрофурана (3) (справа)

Указанные различия в удерживающей способности адсорбента можно использовать для разделения рассмотренных полимеров. Заметим, что есть работа (4), где описано полное разделение полихлорвинила и поливинилацетата на колонке с активированным углем. При элюировании изобутилкетонем первым из колонки вымывается полихлорвинил, а затем — поливинилацетат.

На рис. 2, 3 приведены хроматограммы некоторых бинарных смесей, полученные на колонке, заполненной силикагелем. Полиэтиленхлоргидрин намного слабее взаимодействует с силикагелем, чем полиоксипропилен и политетрагидрофуран. Поэтому при хроматографии полимерных смесей, состоящих из ПЭХГ + ПОП и ПЭХГ + ПТГФ (рис. 2), он выходит из колонки первым. В тех случаях, когда полимеры мало отличаются по своим адсорбционным характеристикам, трудно ожидать удовлетворительной разрешающей способности хроматографического процесса. Так, например, смесь из ПТГФ и ПОП не разделяется. Необходимо отметить, что ПОЭ не элюируется из колонки и при хроматографии его смесей с рассматриваемыми полимерами. Последние вымываются количественно и, таким образом, полностью отделяются от полиоксиэтилена.

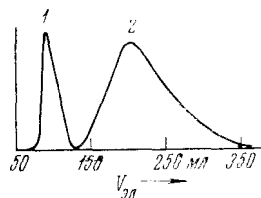


Рис. 3. Хроматограмма смеси олигобутадиена (1) и полиоксипропилена (2)

Найденные закономерности справедливы и для других полимерных систем. Так, в случае углеводородных (карбоцепных) полимеров следует ожидать их минимального взаимодействия с активными поверхностными группами силикагеля и такие полимеры должны элюироваться при более низких значениях $V_{эл.}$, чем полиэфир. На рис. 3 показан пример хроматографического деления олигобутадиена с концевыми гидроксильными группами и полиоксипропиленгликоля. Как и следовало ожидать, олигобутадиен вымывается из колонки в первую очередь и полностью отделяется от ПОП.

Приведенные примеры наглядно показывают, что колоночную адсорбционную хроматографию можно успешно использовать для количествен-

ного разделения гомополимеров, различающихся по силе своего взаимодействия с поверхностью адсорбента. Задачи такого рода часто возникают при исследовании сополимерных систем, например, для доказательства факта образования сополимера, а не смеси гомополимеров, в той или иной сополимеризационной системе. Кроме силикагеля, активированного угля и других неорганических адсорбентов специфическим взаимодействием с полимерными молекулами обладают и органические гели, применяемые в

Таблица 1

Характеристики полимеров и параметры их элюирования

Полимер	Мол. вес	Элюэнтн. объем хромат. пика, мл.			Выход, вес. %	Источник
		начало	максимум	конец		
Полиоксиптилен	1500	—	—	—	0	(⁹)
Полиоксипропилен	1025	135	200	350	90	(⁹)
Политетрагидрофуран	1000	115	170	290	100	(⁹)
Полиэпихлоргидрин	980	65	91	135	100	
Олигобутадиеп	1700	60	85	125	100	(⁶)

настоящее время в гель-проникающей и полнообменной хроматографии. Применение широкого набора носителей и растворителей должно способствовать увеличению эффективности адсорбционной колоночной хроматографии при анализе полимерных систем.

Характеристики исходных образцов полимеров приведены в табл. 1. Полиэпихлоргидрин получен при катионной полимеризации эпихлоргидрина в присутствии этиленгликоля по методике, описанной в работе (⁷). Все образцы полимеров имеют концевые гидроксильные группы, т. е. являются диолами.

В работе использовали макропористый силикагель марки АСК с размером зерен ~0.1 мм. Перед адсорбционными опытами силикагель высушивали при 200° до постоянного веса. Измерение равновесной адсорбции полиэфиров из растворов в метилэтилкетоне проводили по методике (⁸). Величину адсорбции вычисляли по формуле

$$\Gamma = (\gamma^0 - \gamma) m_p / m_a,$$

где γ^0 и γ — концентрации раствора до и после адсорбции, мг/г; m_p и m_a — количество взятого раствора и адсорбента, г.

Адсорбционную хроматографию на силикагеле проводили на колонке с внутренним диаметром 20 мм и высотой насадки 500 мм при 20° и скорости элюирования 0,35 мл/мин. Навеска загружаемого в колонку полимера не превышала 0,2 г. Полимерный образец вводили в виде 5—10% раствора. Концентрация выходящего из колонки раствора измерялась интерфериометрическим и весовым методами.

Метилэтилкетон перед использованием перегоняли над пятиокисью фосфора.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка, Моск. обл.

Поступило
17 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Г. Белепкий, Э. С. Ганкина, ДАН, 186, 857 (1969).
- ² И. А. Барановская, Э. С. Ганкина и др., Высокомолек. соед., B12, 493 (1970).
- ³ W. A. Mameniskis, J. Appl. Polym. Sci., 14, 1189 (1970).
- ⁴ N. J. Loughford, D. J. Vagghaan, Nature, 184, 116 (1959).
- ⁵ В. Н. Кузнецов, В. Б. Коган и др., Высокомолек. соед., A12, 2768 (1970).
- ⁶ И. Б. Белов, Н. А. Савинский, О. М. Шибанов, Каучук и резина, № 2, 32 (1971).
- ⁷ А. И. Кузаев, Г. Н. Комратов и др., Высокомолек. соед., A11, 443 (1969).
- ⁸ А. И. Кузаев, С. Г. Энтелис, В сб. Макромолекулы на границе раздела фаз, 1971, стр. 92.
- ⁹ Дж. Фуракава, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, М., 1965, стр. 440.