

УДК 543.544 + 541.6

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ПОЛИМЕРОВ

Э. С. Ганкина, Б. Г. Бельский

Описан новый метод исследования полидисперсности полимеров по молекулярной массе, составу, регулярности и стереорегулярности — тонкослойная хроматография полимеров. Рассмотрены теоретические основы этого метода, количественный анализ и его применение к исследованию различных классов полимеров и олигомеров.

Библиография — 102 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1293
II. Тонкослойная хроматография полимеров, основанная на адсорбции	1294
III. Тонкослойная хроматография, основанная на различиях в растворимости полимеров	1299
IV. Концентрационная зависимость формы хроматографического пятна при ТСХ полимеров	1302
V. Исследование микроструктуры полимеров	1303
VI. Тонкослойная хроматография олигомеров	1306
VII. Определение молекулярно-массового и композиционного распределения полимеров по данным ТСХ	1308
VIII. Комбинированные хроматографические методы анализа сложных полимерных систем, включающие использование тонкослойной хроматографии	1316
IX. Приложение	

I. ВВЕДЕНИЕ

Принципиальным успехом в развитии тонкослойной хроматографии (ТСХ) явилось применение этого метода к анализу высокополимеров. В 1968 г. одновременно в Аналитической лаборатории ИВС АН СССР¹ и лаборатории Инагаки в Киотском университете² были выполнены первые работы по ТСХ статистических сополимеров. С тех пор в этой новой области хроматографии³⁻⁶ оформились следующие основные направления: изучение гетерогенности полимеров (молекулярно-массового распределения — ММР, композиционной неоднородности); идентификация (диагностика) полимеров, различающихся по микроструктуре; анализ ММР и функциональности олигомеров.

В зависимости от характера взаимодействий в хроматографических системах могут реализоваться следующие виды ТСХ полимеров: а) адсорбционная ТСХ полимеров (АТСХ), использующая различия в адсорбционной активности полимеров, которые растут с увеличением молекулярной массы (ММ) и доли адсорбционно-активных полярных групп в сополимере, олигомере; б) тонкослойная гель-проникающая хроматография (ТСГПХ), основанная на использовании молекулярно-ситового эффекта, в котором разделение полимеров связано с различиями в соотношениях размеров макромолекулы и размеров пор в адсорбенте; в) осадительная ТСХ полимеров (ОТСХ), основанная на различиях в растворимости полимеров разных ММ и разной химической структуры; г) экстракционная ТСХ (ЭТСХ), где полимеры разного типа селективно растворяются в стартовом пятне по принципу «все или ничего». Эти варианты ТСХ полимеров целесообразно объединить в две группы, разли-

чающиеся по механизму фракционирования макромолекул: 1) адсорбционные методы (АТСХ с положительной и ТСГПХ с отрицательной адсорбцией); 2) методы, основанные на различиях в растворимости полимеров (ОТСХ и ЭТСХ).

В настоящее время ТСХ находит широкое применение при исследовании высокомолекулярных веществ.

Здесь можно указать, что ТСХ успешно применяется в количественном анализе полимеров: для анализа молекулярно-массового распределения (ММР) гомополимеров (АТСХ, ОТСХ), статистических сополимеров (ОТСХ), олигомеров (АТСХ), композиционной однородности блок- и статистических сополимеров (АТСХ), функциональности олигомеров (АТСХ), функциональности полимеров (с $M < 5 \cdot 10^4$) с концевыми адсорбционно-активными группами (АТСХ, ЭТСХ). ТСХ используется также для качественного анализа (диагностики) разветвленности гомополимеров и олигомеров (АТСХ) и микроструктуры полимеров: регулярности ПБ и ПИ (АТСХ, ЭТСХ), стереорегулярности ПММА и ПС (АТСХ, ОТСХ, ЭТСХ), статистических, чередующихся и блоксополимеров (АТСХ), двух и трехблочных сополимеров (АТСХ), анализа чистоты и гомогенности полимерных фракций; примеси гомополимеров в блок- и привитых сополимерах (АТСХ, ОТСХ, ЭТСХ), отщепленных боковых цепей привитых сополимеров и соответствующих гомополимеров (АТСХ). ТСХ находит также применение в комбинации с другими хроматографическими методами (гель-проникающей (ГПХ) и пиролизической газовой хроматографии (ПГХ)) в анализе сложных полимерных систем, где с помощью ТСХ решаются перечисленные выше задачи.

II. ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ПОЛИМЕРОВ, ОСНОВАННАЯ НА АДСОРБЦИИ

1. Адсорбционная ТСХ (АТСХ) сополимеров

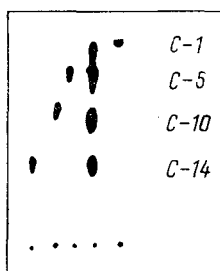
АТСХ явилась первым вариантом ТСХ полимеров, разработанным нами^{1, 7-9} и Инагаки² для фракционирования статистических сополимеров СТ—ММА и СТ—МА* по составу. Для ТСХ сополимеров СТ—ММА использовались элюентные системы, составленные из растворителей — хлорированных углеводородов и вытеснителей — адсорбционно-активных кислородсодержащих соединений, которые могут быть распределены в следующие элюотропные ряды: серный эфир < МЭК < ацетон < ТГФ < диоксан; хлорбензол < дихлорэтан < хлороформ. Хроматографирование сополимеров производилось в сэндвич-камерах (С-камерах), где создавался градиент концентрации вытеснителя за счет его постепенного испарения в воздушное пространство камеры при движении по пластинке. Для разделения сополимеров с большими различиями по составу использовались сильные градиенты (рис. 1**). С помощью ТСХ высокого разрешения со слабым градиентом концентрации вытеснителя удается фракционировать сополимеры СТ и ММА, элементный состав которых практически неразличим; например, можно установить

* В работе приняты следующие сокращения: стирол — СТ, полистирол — ПС, метилметакрилат — ММА, метилакрилат — МА, полиметилметакрилат — ПММА, этиленоксид — ЭО, полиэтиленоксид — ПЭО, полибутадиен — ПБ, бутадиен — БД, поли- α -метилстирол — П- α -МС, акрилонитрил — АН, полиизопрен — ПИ, триацетат целлюлозы — ТАЦ, поливинилацетат — ПВА, этилентерифталат — ЭТФ, полиэтилентерифталат — ПЭТФ, полипропиленгликоль — ППГ, метилэтилкетон — МЭК, тетрагидрофуран — ТГФ, диметилформамид — ДМФА.

** На рис. 1 и на последующих рисунках изображены контактные фотографии тонкослойных хроматограмм.

различия в полидисперсности сополимеров азеотропного состава (с 54 мол. % СТ), полученных при разной глубине конверсии. Обнаружили^{3,7}, что R_f (относительная скорость движения) сополимера зависит не только от состава, но и от его ММ (при $M_w < 10^5$). Аналогичные результаты по ТСХ статистических сополимеров СТ—МА получены в работе², где использовалась градиентная ТСХ при добавлении метил- и этил-ацетата к хлороформу.

Рис. 1. ТСХ статистических сополимеров СТ—ММА на силикагеле КСК в системе хлороформ+ацетон (12:2,2) в С-камере: С-14 (СТ—22%, $M_w = 2,3 \cdot 10^5$); С-10 (СТ—31%, $M_w = 8,8 \cdot 10^4$); С-5 (СТ—54%, $M_w = 8 \cdot 10^4$); С-1 (СТ—80%, $M_w = 1,2 \cdot 10^5$)



С помощью АТСХ исследовали распределение по составу и композиционную однородность многих других статистических сополимеров (стирола с бутадиеном, акрилонитрилом, неполностью замещенных нитрата и ацетата целлюлозы, сополимеров ω -аминокислот) — см. приложение, табл. 1.

Инагаки установил¹⁰, что хроматографическая подвижность сополимеров СТ и ММА связана с их структурой. Так, в системе хлороформ—этилацетат значение R_f этих сополимеров увеличивается в ряду: блочный < альтернирующий < статистический; для блоксополимеров значения R_f различны в зависимости от числа входящих в них блоков^{11,12}.

2. АТСХ гомополимеров

В работе¹³ продемонстрированы большие возможности АТСХ для разделения гомополимеров по ММ. На рис. 2 изображены хроматограммы узкодисперсных ПС ($M_w/M_n \leq 1,2$) на пластинках с силикагелем КСК в системе: циклогексан—бензол—ацетон.

Если использовать для АТСХ ПС растворители с относительно слабой адсорбционной активностью, например, смесь циклогексана и бензо-

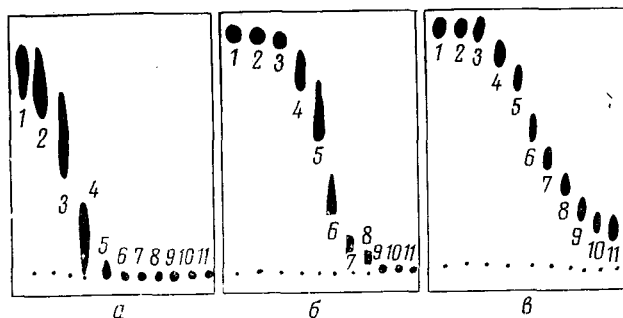


Рис. 2. ТСХ полистиролов ($M_w/M_n \leq 1,2$) на силикагеле КСК в системе циклогексан+бензол+ацетон: а—13:3:1, б—12:4:0,4, в—12:4:0,7, 1— $M_n \cdot 10^{-3} = 0,9$; 2— $M_n \cdot 10^{-3} = 2,03$; 3— $M_w \cdot 10^{-3}/M_n \cdot 10^{-3} = 5/4,5$; 4—10,3/9; 5—19,85/19,65; 6—51/49; 7—98,2/96,2; 8—173/164; 9—411/392; 10—867/773; 11—2145/1780

ла, то ПС с $ММ > 10^5$ не образуют компактных пятен, а размазываются по пластинке, что связано с низкой скоростью адсорбционно-десорбционных процессов у высокомолекулярных полимеров в этих системах.

С помощью адсорбционной ТСХ удалось также разделить по ММ ПММА в системе метанол — хлороформ (5:95)^{14, 15} и ПЭО в системах этиленгликоль — метанол на силикагеле и метанол — ДМФА на окиси алюминия¹⁶.

3. Тонкослойная гель-проникающая хроматография полимеров (ТСГПХ)

Возможность разделения полимеров с помощью ТСХ на основе молекулярно-ситового механизма впервые установлена в работе¹⁷. Применительно к анализу полимеров ТСГПХ впервые изучена в работе³. Этот вид ТСХ полимеров исследован также в работах¹⁸ и¹⁹. Для проявления молекулярно-ситового эффекта в ТСХ необходимо подавить адсорбционную активность силикагеля и перед началом элюции заполнить поры адсорбента растворителем. Последнее может быть достигнуто двумя путями: с помощью так называемой преэлюции, т. е. пропускания растворителя по пластинке перед нанесением пробы¹⁸, или капиллярной конденсации путем предварительного насыщения хроматографического слоя на пластинке парами растворителя^{3, 13}. Показано¹⁸, что эффективность ТСГПХ при разделении полимеров по ММ зависит от степени заполнения растворителем пор адсорбента и пространства между частицами хроматографического слоя. Это обуславливает различия в эффективности ТСГПХ в зависимости от толщины слоя адсорбента и направления движения элюента вверх или вниз по пластинке. В связи с этим колоночная ГПХ эффективнее ТСГПХ, где плотность упаковки адсорбента ниже.

4. Фундаментальные закономерности адсорбционных методов ТСХ полимеров (АТСХ и ТСГПХ)

Адсорбция полимеров изучена во многих теоретических и экспериментальных работах²⁰. Наиболее значительным достижением здесь является предсказание^{21–24} фазового перехода, наступающего при достижении энергией взаимодействия полимерного звена с адсорбционной поверхностью (ϵ) некоторого критического значения ϵ_{cr} . При этом переходе изменяются все свойства адсорбированной макромолекулы: ее размеры, доля адсорбированных сегментов и знак изменения свободной энергии (адсорбция переходит из отрицательной в положительную), т. е. при $(-\epsilon) = (-\epsilon_{cr})$, $(-\Delta F) = 0$. Теоретически показано²⁴, что эти закономерности характерны для адсорбции изолированных макромолекул, как на плоской поверхности, так и внутри пор.

Хроматографический эксперимент позволяет исследовать адсорбционное поведение макромолекул в отсутствие концентрационных эффектов, т. е. экспериментально изучать поведение изолированных макромолекул. Эти закономерности адсорбционного поведения макромолекул были экспериментально проверены²⁵ с помощью ТСХ на силикагелях в водородной форме, обеспечивающей энергетическую эквивалентность поверхности силикагелевых адсорбентов разной пористости²⁶. Хроматографировались узкодисперсные ПС в системе циклогексан — бензол — ацетон (40:16:х), где изменение содержания ацетона (х) регулировало $(-\epsilon)$ энергию взаимодействия макромолекулярного сегмента с поверхностью адсорбента. Величину $(-\epsilon)$ (в единицах kT) можно представить в виде $(-\epsilon) = \epsilon_{\beta a} - \epsilon_{\alpha a}$, т. е. как разность энергий адсорбционного

взаимодействия полимерного сегмента ϵ_p и растворителя ϵ_{sa} . Поскольку при изменении состава растворителя ϵ_p остается постоянной, значение ϵ определяется через величину ϵ_s , которую можно рассчитать по Снайдеру²⁷.

На рис. 3²⁵ приведены хроматограммы ПС на силикагеле КСК (диаметр пор 100 Å). Видно, что по мере увеличения содержания ацетона и, следовательно, уменьшения ($-\epsilon$), происходит постепенный переход от адсорбционной хроматографии к молекулярно-ситовой. Хроматограммы, изображенные на рис. 3, имеют следующие особенности: 1) по мере увеличения ($-\epsilon$) (т. е. уменьшения x) в области преимущественного действия молекулярно-ситового эффекта (МСЭ), где наблюдается отрицательная адсорбция (рис. 3, *г*, *д*, *е*), R_f больших макромолекул ПС уменьшается; они как бы «втягиваются» в ранее для них недоступные

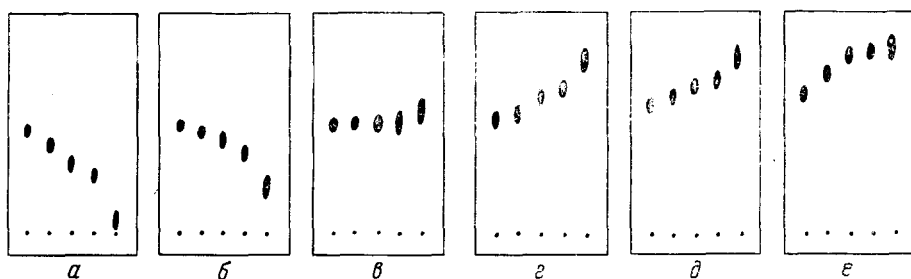


Рис. 3. ТСХ полистиролов 5—9 (см. рис. 2) слева направо на силикагеле КСК в системе циклогексан+бензол+ацетон (40:16: x), где x равно: *а*—1,5; *б*—1,8; *в*—2,0; *г*—2,2; *д*—2,5; *е*—2,8; с предварительным насыщением пластинки в парах растворителя в течение двух часов

поры, т. е. предел исключения макромолекул из порового пространства определяется не только величиной МСЭ (соотношением размеров макромолекул и пор), но и адсорбцией в порах; 2) существует состав элюента, в котором энергия взаимодействия молекулярных сегментов с силикагелем близка к критической ($-\epsilon_{кр}$) (рис. 3, *в*); при этом молекулы ПС разных ММ имеют одинаковые величины K_d и R_f и макромолекулы как бы не чувствуют размеров пор (нулевая адсорбция); 3) при дальнейшем уменьшении x (увеличении $-\epsilon$) наблюдается переход в область положительной адсорбции — АТСХ (рис. 3, *а*), где с увеличением ММ полимера его R_f уменьшается.

Полученные ТСХ легко пересчитать в величины изменения свободной энергии ($-\Delta F$) при адсорбции макромолекул. С этой целью можно воспользоваться уравнениями:

$$R_f = \left(1 + \frac{V_p}{V_0} K_d\right)^{-1}, \quad (1)$$

где V_p/V_0 — отношение объемов порового и межчастичного пространства адсорбента,

$$K_d = \exp\left(-\frac{\Delta F}{kT}\right). \quad (2)$$

Уравнения (1) и (2) позволяют определить отношение V_p/V_0 , поскольку при $(-\epsilon) = (-\epsilon_{кр})$ имеем $(-\Delta F) = 0$, $K_d = 1$ и

$$\frac{V_p}{V_0} = \left(\frac{1 - R_f}{R_f}\right)_{-\epsilon = -\epsilon_{кр}}. \quad (3)$$

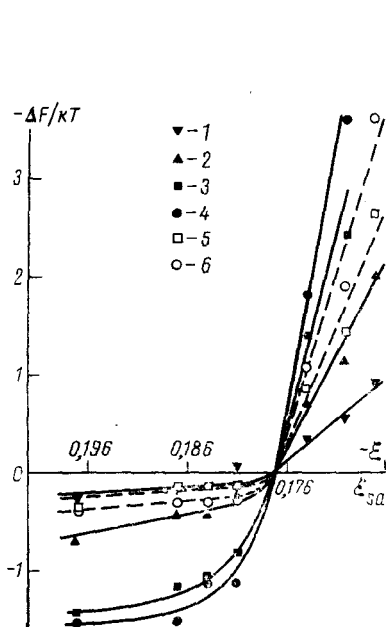


Рис. 4

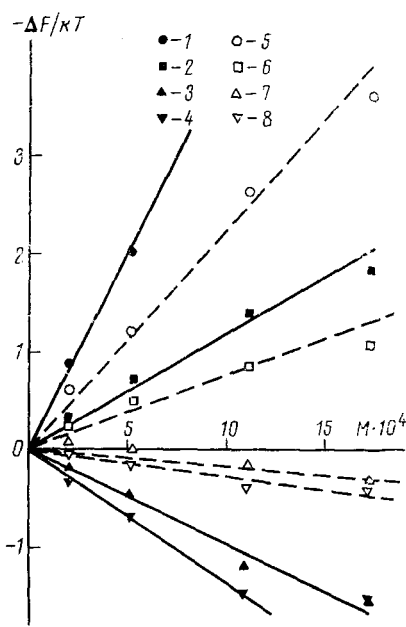


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость изменения свободной энергии ($-\Delta F/kT$) макромолекул ПС при попадании их в поры от энергии взаимодействия макромолекулярного сегмента ($-\epsilon$) и молекул растворителя (ϵ_{sa}) с поверхностью пор. Кривые 1—4 — силикагель КСК (диаметр пор 100 Å); 5, 6 — силихром С-80 (диаметр пор 500 Å); ММ полистиролов: $M_w = 1,98 \cdot 10^4$ (1); $5,1 \cdot 10^4$ (2); $1,11 \cdot 10^5$ (3, 5); $1,73 \cdot 10^5$ (4, 6)

Рис. 5. Молекулярно-массовая зависимость изменения свободной энергии ($-\Delta F/kT$) макромолекул ПС при попадании их в поры силикагеля КСК (кривые 1—4) и силикагеля С-80 (кривые 5—8). Значения ϵ_{sa} : 0,167 (1, 5); 0,173 (2, 6); 0,181 (3, 7); 0,197 (4, 8)

На рис. 4²⁵ показана рассчитанная с помощью уравнений (1) и (2) экспериментальная зависимость ($-\Delta F/kT$) от ($-\epsilon$), полученная на силикагелях разной пористости. Найденная зависимость подобна полученной в работе²³ теоретической зависимости. На рис. 4 отчетливо видно наличие двух энергетических областей адсорбции макромолекул с энергией меньшей и большей ($-\epsilon_{cr}$) (области отрицательной и положительной адсорбции). При этом экспериментальные зависимости для ПС с разными ММ пересекаются с осью абсцисс в одной точке, соответствующей ($-\epsilon_{cr}$). В этой точке энтропийные потери ΔS макромолекулы при адсорбции полностью компенсируются увеличением энтальпии ΔH :

$$\Delta F(-\epsilon) = \Delta F(-\epsilon_{cr}) = \Delta H - T\Delta S = 0$$

С помощью ТСХ на силикагелях разной пористости в элюентах одного состава (при одинаковых значениях ($-\epsilon$)) удастся показать, что с увеличением размера пор ТСГПХ полистирола переходит в АТСХ при больших концентрациях ацетона, т. е. с увеличением размера пор значение ($-\epsilon_{cr}$) уменьшается. Значительный интерес представляет обнаружение того факта, что при больших значениях ($-\epsilon$) макромолекулы попадают в поры малых размеров силикагеля КСМ и адсорбируются в них сильнее, чем в больших порах силикагеля КСК и С-80²⁵. Этот принципи-

ально новый результат противоречит результатам ряда работ²⁰, проводившихся в нехроматографических концентрационных областях, но находится в полном соответствии с теорией²⁴.

Эксперименты³ по ТСХ ПС дают линейную зависимость $(-\Delta F/kT)$ от числа сегментов (т. е. от M_w) полимера (рис. 5), которая соответствует предсказываемой теорией²⁵ зависимости:

$$K_d = \exp(-\lambda_e N), \quad (4)$$

где λ_e — изменение свободной энергии макромолекулы в расчете на одно звено, а N — число звеньев полимера. Используя (4), запишем выражение для R_f в случае адсорбционной ТСХ полимеров:

$$R_f = \left(1 + \frac{V_p}{V_0} \exp(-\lambda_e N)\right)^{-1} \quad (5)$$

Продифференцировав выражение (5) по N и λ_e , находим, что чувствительность R_f к ММ полимера $(\partial R_f / \partial N)$ падает с увеличением N , а зависимость $\partial R_f / \partial N$ от $-\lambda_e$ имеет экстремальный характер вблизи $\epsilon_{кр}$. При этом для каждой ММ имеется свой экстремум по λ_e (т. е. по составу элюента); следовательно, область максимальной чувствительности ТСХ к ММ полимера в каждом диапазоне значений M_w характеризуется своим составом элюента, как это видно из рис. 2. Зависимость влияния на R_f химического состава полимера, который характеризуется величиной λ_e , т. е. $\partial R_f / \partial \lambda_e$, от N также проходит через максимум. Из работ по АТСХ сополимеров следует, что чувствительность R_f к составу сополимера сохраняется по крайней мере до $M_w \sim 5 \cdot 10^5$.

В литературе высказывается мнение^{18, 28–30}, что при АТСХ полимеры легко фракционируются по химическому составу, но не по ММ. В действительности, если использовать не чистый растворитель, а бинарную или тройную смесь растворителей, желательно содержащую адсорбционно активный компонент, всегда можно получить величину $(-\epsilon)$, необходимую для разделения полимеров в достаточно широком диапазоне ММ с R_f в пределах 0,1–0,8. Верхний предел значений ММ при разделении полимеров методом АТСХ ограничивается замедленной кинетикой процессов адсорбции и десорбции в случае высокомолекулярных полимеров. Однако введением в элюент адсорбционно-активного компонента, например ацетона, можно существенно повысить этот предел (см. рис. 2, в).

III. ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ, ОСНОВАННАЯ НА РАЗЛИЧИЯХ В РАСТВОРИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Инагаки и сотр.^{14, 28} предложили осадительную ТСХ в качестве основного способа разделения полимеров по ММ. Осадительная ТСХ была с успехом использована ими и другими исследователями для фракционирования гомополимеров^{14, 28, 31, 32} и статистических сополимеров³⁰ по ММ, для разделения атактического и синдиотактического ПММА¹⁵, фракционирования блоксополимеров СТ-ММА³², разделения блоксополимеров этого типа и ПММА³³.

1. Особенности осадительной и экстракционной ТСХ полимеров

Элементарный акт осадительной ТСХ связан с разделением полимерного раствора на разбавленную фазу и концентрированную гель-фазу, которая осаждается на поверхности гранул адсорбента; при этом разбавленная фаза переносится с током растворителя, и таким образом осуществляется хроматографический процесс. Для того, чтобы реализовать осадительную ТСХ (ОТСХ), необходимо подавить адсорбцию полимера. Отсюда возникают два требования к элюентам: они должны быть адсорб-

ционно-активны и являться в то же время плохими растворителями для полимера (последнее может быть оценено с помощью параметра растворимости Флори — Хаггинса³⁴ χ , представляющего изменение свободной энергии (в единицах kT) при переносе молекулы растворителя от чистого растворителя в раствор полимера). При $\chi > 0,5$ растворимость полимера падает и начинается образование гель-фазы.

Согласно теории Флори — Хаггинса³⁴, фазовое разделение полимерного раствора (при условии постоянства температуры) может происходить под воздействием двух факторов: 1) при увеличении χ , т. е. при ($\chi > 0,5$) или 2) при увеличении концентрации полимера в растворе ϕ (в случае $\chi \sim 0,5$). Увеличение χ можно вызвать повышением содержания осадителя в составе элюента, а увеличение объемной концентрации полимера — изменением фазового отношения r (отношение объема элюента к весу адсорбента). Поскольку перенос разбавленной фазы полимера с током элюента будет сопровождаться образованием равновесной с ней гель-фазы только при изменении χ и ϕ , неперменным условием для

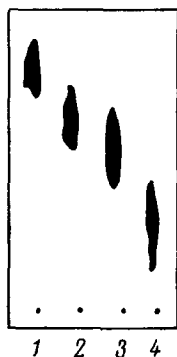


Рис. 6

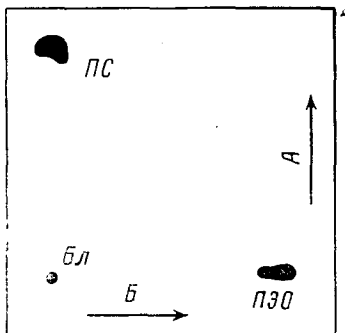


Рис. 7

Рис. 6. ТСХ ПММА с M_w : 1 — $4,3 \cdot 10^4$; 2 — $1,14 \cdot 10^5$; 3 — $1,65 \cdot 10^5$; и 4 — $4,12 \cdot 10^5$ на силикагеле в системе хлороформ + метанол (29 : 71)

Рис. 7. Двумерная ТСХ блоксополимера (Бл.) СТ-ОЭ (50 : 50) на силикагеле КСК в системе циклогексан + бензол + ацетон (12 : 4 : 2) — направление А, и пиридин + вода (3 : 9) — направление В

проведения ОТСХ является создание градиента концентрации растворителя (т. е. χ) и (или) фазового отношения (r) на пластинке. Для этого применяются два способа: 1) уменьшение растворимости полимера по мере подъема элюента по пластинке за счет испарения растворителя в ненасыщенной хроматографической камере и его фронтальное разделение на слое адсорбента (собственно ОТСХ); 2) подача на хроматографическую пластинку элюента, у которого увеличивается содержание растворителя (экстракционный вариант ОТСХ).

К ТСХ, основанной на растворимости полимеров, относится ЭТСХ, где разделение значительно различающихся по растворимости полимеров происходит с помощью безградиентного элюента в точке старта по принципу «все или ничего». Примерами экстракционного варианта ОТСХ могут служить разделение ПС по ММ при добавлении к ацетону смесей ацетон — хлороформ, ацетон — толуол³¹, разделение ПММА в системе хлороформ (растворитель) — метанол (осадитель)¹⁴ (см. рис. 6). Собственно ОТСХ — это разделение ПС в системе бензол — МЭК — ацетон — этанол (5 : 3 : 6 : 4), где первые два являются растворителями, а по-

следние два — осадителями. Примеры ЭТСХ — это разделение изотактического и атактического ПС, блоксополимера СТ-ЭО и присутствующих в нем ПС и ПЭО³ (рис. 7). В литературе указывается, что эффективность фракционирования по ММ в области $M_w < 10^5$ выше у АТСХ, в области $M_w > 10^5$ — у ОТСХ^{18, 28–30}. Комбинация этих методов используется при исследовании распределения полимера по составу (АТСХ) и по ММ (ОТСХ). Например, для разделения статистических сополимеров СТ-БД соответственно в этилацетате и системе ТГФ — метанол³⁰. При этом зависимость R_f от M_w и содержания (мольной доли) СТ определяется уравнением: $R_f = A + B \cdot [СТ] - C_2 \lg M_w$, где A , B и C_2 — константы. Аналогичным образом ПС с концевыми COOH -группами разделяется по функциональности при последовательной элюции бензолом и хлороформом (АТСХ), а по ММ — в системе ТГФ — ацетон (1:10) с добавлением ТГФ (ОТСХ)³⁶. Другие примеры использования осадительной ТСХ в анализе полимеров даны в приложении, табл. II.

Следует отметить, что главное направление в использовании ОТСХ полимеров — фракционирование по ММ и определение ММР. В работах^{16, 37} сопоставлялось ММР полистирола, полученное с помощью ОТСХ и методом ГПХ в колонках. Отмечается хорошее совпадение результатов обоих методов. Однако, без сомнения, метод ТСХ уступает ГПХ по скорости и точности анализа. Для фракционирования полимеров по молекулярным массам ОТСХ целесообразно использовать при двумерной хроматографии с одновременным анализом композиционной неоднородности полимеров при помощи АТСХ.

Для понимания механизма ОТСХ существенно, что растворимость полимера снижается в присутствии подложки¹⁹, однако химическая природа адсорбента и его пористость не сказываются на разделении полимеров с помощью ОТСХ, т. е. осаждение полимера происходит на внешней поверхности зерна адсорбента³⁵.

2. Образование ложных хроматографических зон при осадительной ТСХ полимеров

При ТСХ в системе растворитель — осадитель, когда растворитель не обладает адсорбционной активностью, а осадитель обладает ею (например, в системе хлороформ — метанол для ПММА¹⁴) имеются

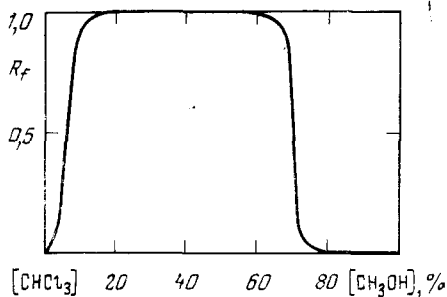


Рис. 8

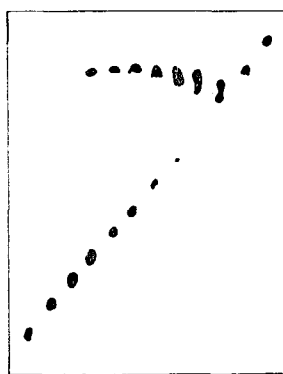


Рис. 9

Рис. 8. Зависимость R_f для ПММА с $M_w = 4,1 \cdot 10^5$ от состава смеси хлороформ — метанол при ТСХ на силикагеле

Рис. 9. ТСХ для ПММА с $M_w = 10^5$ в системе хлороформ+метанол (6:16) на силикагеле КСК в С-камере (пробы нанесены по диагонали пластинки)

две области концентрации метанола с содержанием его менее 5% (АТСХ) и более 70% (ОТСХ), где R_f полимера изменяется от 0 до 1 (рис. 8). Найденная закономерность объясняет образование двойных хроматографических пятен на пластинках при ОТСХ полимеров (рис. 9)³⁵. Хроматограмма ПММА (рис. 9) получена при нанесении стартовых пятен по диагонали пластинки. Видно, что по мере увеличения расстояний стартовых зон от линии погружения пластинки в растворитель происходит как бы перекачка вещества из стартового в верхнее пятно, движущееся с фронтом элюента. Суть этого явления заключается во фронтальном разделении элюента на хлороформенную и хлороформенно-метанольную зоны. Размытый фронт второй зоны, касаясь стартового пятна, будет растворять ПММА, пока концентрация метанола не станет выше 80%. Естественно, чем медленнее движется элюент, т. е. чем выше на пластинке находится стартовая зона полимера, тем большая часть полимера сумеет раствориться и перейти в верхнее хроматографическое пятно, и тем меньше полимера останется на старте.

IV. КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФОРМЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПЯТНА ПРИ ТСХ ПОЛИМЕРОВ

Форма хроматографического пятна определяется видом изотермы адсорбции (рис. 10)³. Для слабой адсорбируемости ($R_f \rightarrow 1$) характерна вогнутая изотерма и при увеличении концентрации вещества хроматографическое пятно вытягивается назад (рис. 10, в). Для сильной ад-

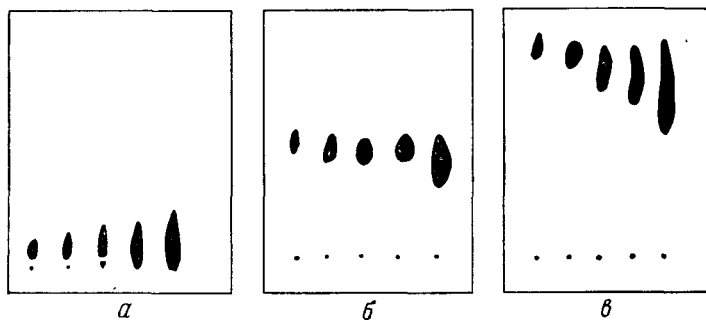


Рис. 10. Концентрационная зависимость формы хроматографического пятна при ТСХ для ПС с $M_w = 4 \cdot 10^5$ в системах циклогексан + бензол + ацетон: а — 12 : 4 : 0,25; б — 12 : 4 : 0,5; в — 12 : 4 : 1. Нанесено слева направо 2, 5, 10, 20 и 40 мкг ПС

сорбируемости ($R_f \rightarrow 0$) характерна выпуклая изотерма; при увеличении концентрации хроматографическое пятно вытягивается вперед (рис. 10, а). При $R_f \sim 0,5$ изотерма адсорбции близка к линейной и форма хроматографического пятна мало зависит от концентрации веществ (рис. 10, б). Двумерное размывание в ТСХ приводит к дополнительным концентрационным эффектам. По бокам хроматографической зоны концентрация вещества уменьшается и, следовательно, скорость движения зоны определяется другим коэффициентом распределения, чем в центральной зоне. В результате пятно приобретает заостренную форму: спереди — характерную для выпуклой и сзади — для вогнутой

изотермы адсорбции. При осадительной ТСХ, чем выше концентрация полимера в хроматографическом пятне, тем меньшим концентрациям осадителя соответствует порог растворимости полимера и тем более вытянуто это пятно в направлении, обратном движению полимера по пластинке.

Форма хроматографического пятна в ТСХ полимеров зависит также от особенностей вязкого течения раствора полимера по пластинке. В центре пятна, где концентрация полимера высока, скорость движения растворителя минимальная. В периферийных областях она увеличивается и достигает максимума в промежутках между хроматографическими пятнами. В результате пятно приобретает каплеобразную форму (рис. 11)⁴, характерную для струй, образующихся при обтекании препятствий вязкой жидкостью³⁸. При этом задняя граница пятна дополнительно заостряется набегающим потоком жидкости, который препятствует диффузионному размыванию пятна, в то время как в передней части зоны скорость движения диффундирующих молекул и скорость потока складываются³⁹. Эти процессы приводят к неустойчивости хроматографической зоны. Она может приобретать неправильную форму и даже разделиться на несколько отдельно двигающихся пятен.

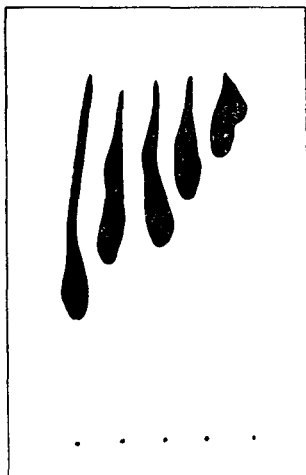


Рис. 11. Вязкостная форма хроматографического пятна ПС с $M_w = 8,7 \cdot 10^5$ при ТСХ на силикагеле КСК в бензоле; нанесено слева направо 100, 40, 30, 20 и 10 мкг ПС

V. ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ С ПОМОЩЬЮ ТСХ

1. Изучение стереорегулярности полимеров

Как показали Инагаки и сотр.⁴⁵, разделение стереорегулярных полимеров может быть основано на различиях в их растворимости. С помощью ЭТСХ при использовании в качестве элюента этилацетата Инагаки и сотр. удалось отделить⁴⁰ изотактический (и) ПММА, который оставался в стартовом пятне, от синдиотактического (с) и атактического (а) ПММА, двигавшихся с фронтом растворителя. Если проводить элюцию ацетоном⁴¹, то десорбируется и *и*-ПММА, однако стереокомплекс *и*-ПММА и *с*-ПММА (1:1) остается на старте; таким образом, смеси этих полимеров в соотношении 2:1 и 1:2 проявляются на хроматограмме в виде двух пятен — на старте и вблизи фронта растворителя. При этом нижнее пятно представляет стереокомплекс в соотношении 1:1, а верхнее пятно соответственно *и*-ПММА или *с*-ПММА. С помощью ТСХ можно разделить также стереоблочные ПММА с большим содержанием изо- и синдиотактических триад⁴⁰.

Аналогичные результаты получены нами⁴ при ТСХ полистирола (рис. 9). Показано, что *а*-ПММА и *с*-ПММА могут быть разделены⁴¹ с помощью АТСХ в системе этилацетат — изопропилацетат и ОТСХ в системе ацетонитрил — метанол. При этом обнаруживается зависимость R_f не только от содержания синдиотактических триад (Tc), но и от M_w в системе ацетонитрил — метанол $R_f' = 1,73[Tc] - 0,51 \lg M_w - 2,2$, в системе этилацетат — изопропилацетат $R_f'' = -1,74[Tc] - 0,08 \lg M_w + 6,0$.

С помощью приведенных уравнений можно определить $[T_c]$ и M_w для ПММА с точностью $\sim 10\%$.

Найденные условия выделения *и*- и *с*-ПММА при АТСХ были использованы для препаративного выделения из их смеси *и*-ПММА путем адсорбции последнего на силикагеле из раствора в хлороформе. Полученный таким образом *и*-ПММА обладал чистотой 80—90%⁴².

2. Исследование регулярности и изомерии полибутадиенов и полиизопренов

С помощью АТСХ в тетрахлорэтаноле и ЭТСХ в амилхлориде на пластинках с силикагелем и окисью алюминия можно разделить 1,4-*транс*-, 1,4-*цис*- и 1,2-ПБ⁴³. Эта методика может использоваться для испытания гомогенности так называемых эквибинарных ПБ, в которых присутствуют звенья 1,4-*цис*- и 1,2-винилбутадиена. При ТСХ в тетрахлорэтаноле эти полимеры движутся с фронтом растворителя; если же образец является смесью 1,4-*цис*- и 1,2-ПБ, то они разделяются на пластинке на соответствующие зоны.

Показано⁴⁴, что с помощью АТСХ в тетрахлорэтаноле можно отделить 3,4-винил-ПИ от 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-ПИ, а в системе циклогексан-*n*-ксилол (20 : 80) — отделить 3,4-винил- и 1,4-*транс*-ПИ от 1,4-*цис*-ПИ.

3. ТСХ блоксополимеров

В работе³² показана возможность разделения двухблочных и трехблочных сополимеров СТ и ММА с помощью АТСХ в градиентных системах тетрахлорэтан — МЭК с добавлением МЭК. В этих условиях R_f не зависит от ММ сополимера. Как видно из рис. 12³², R_f сополимеров СТ и ММА одного состава уменьшается в ряду: статистический > трехблочный > двухблочный сополимеры. Блоксополимеры СТ и БД удается разделить с помощью АТСХ в системе циклогексан — хлороформ (9 : 1) с постепенным добавлением хлороформа⁴⁴. Значение R_f сополимеров СТ — БД увеличивается в последовательности: двухблочный (СТ—БД) > трехблочный (СТ—БД—СТ) (т. е. двух- и трехблочные сополимеры СТ и БД двигаются по пластинке в ином порядке, чем аналогичные сополимеры СТ и ММА). В этой хроматографической системе R_f сополимеров СТ—БД от их ММ не зависит. При использовании ОТСХ в системе хлороформ — метанол (3 : 2) с добавлением метанола блоксополимеры СТ—БД удается разделить по ММ.

Применение этих хроматографических систем дало возможность с помощью двумерной ТСХ установить, что промышленный блоксополимер «Кратон 1101» состоит из трех компонентов: из двух трехблочных сополимеров одного состава, но разной ММ, и из ПС с $M_w = 10^6$. Эти данные совпали с результатами ГПХ-анализа с использованием двух детекторов, рефрактометрического и спектрофотометрического, позволившего непосредственно определить состав хроматографируемых сополимеров.

Найденные условия АТСХ сополимеров СТ—ММА, где R_f зависит только от состава сополимера, позволили авторам работы⁴⁵ предложить метод определения композиционной гетерогенности этих сополимеров (см. стр. 1312), основанный на денситометрии тонкослойных хроматограмм при двух длинах волн: $\lambda_1 = 225$ нм (где поглощают СТ- и ММА-звенья) и $\lambda_2 = 265$ нм (где поглощают только СТ-звенья). Композиционное распределение двух- и трехблочных сополимеров СТ и ММА, исследованное этим методом, показало его полное соответствие распре-

лению, полученному перекрестным фракционированием и рассчитанному в предположении случайного механизма купелирования блоков при анионной полимеризации.

При ТСХ блоксополимеров можно воспользоваться осадительным механизмом вместо адсорбционного. Тогда в плохом растворителе для одного из блоков будет наблюдаться селективное осаждение блоксополимера, обогащенного этим блоком. Так, для отделения ПММА от блоксополимера СТ-ММА может быть использована градиентная система хлороформ — метанол. Поскольку в этой системе по мере уменьшения содержания хлороформа вначале осаждается ПС, а затем ПММА, то при ОТСХ ПММА и блоксополимера СТ-ММА в С-камере можно использовать систему такого состава (с содержанием метанола 72—80% в зависимости от ММ ПММА), чтобы сополимер оставался на старте. При этом для ПММА $R_f < 1$, так как за счет постепенного испарения с пластинки на определенной высоте концентрация метанола в элюенте делается достаточной для осаждения ПММА.

При исследовании блоксополимеров важную роль играет определение присутствующей в них примеси гомополимеров. Для подобного анализа блоксополимера ЭО-СТ была использована двумерная ЭТСХ³ (см. рис. 7), которая позволяет отделить от блоксополимера ЭО-СТ соответствующие гомополимеры. Этот сополимер можно подвергнуть аналогичному анализу путем одномерной ТСХ на микрокристаллической целлюлозе в системе этилацетат — метанол (9:1)⁴⁶. В этих условиях ПС движется с фронтом растворителя, блоксополимер переходит в центр пластинки, а ПЭО остается на старте. Авторы статьи⁴⁶ разработали препаративный метод выделения блоксополимера с помощью колоночной хроматографии: ПС отделяли элюцией этилацетатом, затем элюировали блоксополимер смесью этилацетата и метанола (4:1) и, наконец, ПЭО-метанолом; хроматографирование на колонке контролировалось с помощью ТСХ.

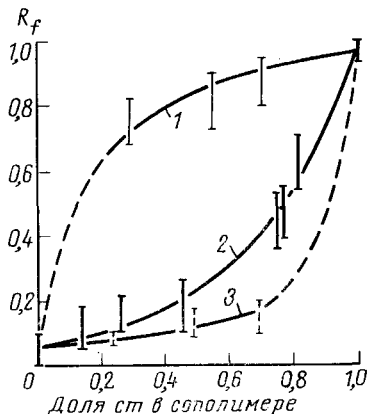


Рис. 12. Разделение статистического (1), трехблочного (ММА-СТ-ММА) (2) и двухблочного (3) сополимеров СТ-ММА с использованием градиента МЭК в системе МЭК+тетрахлорметан от 0 до 2,5

4. ТСХ привитых сополимеров

При анализе привитых сополимеров ТСХ используется для определения их чистоты, присутствия сопутствующих гомополимеров, которые соответствуют основной и боковым ее цепочкам, а также для разделения полимеров, образующих привитые боковые цепи после расщепления основной цепи привитого сополимера, и сопутствующих привитому сополимеру соответствующих гомополимеров (см. стр. 1320).

Использование ТСХ для решения первой задачи было впервые продемонстрировано в работе³ на примере разделения привитого сополимера СТ—ММА, ПС и ПММА. В работе⁴⁷ предложены методы отделения привитых сополимеров ПС на ТАЦ, ПВА, ПЭТФ, полиамиде и ПММА на ПВА от соответствующих гомополимеров с помощью проточной АТСХ. Найденные условия разделения позволили перейти к препаративной адсорбционной хроматографии на колонках, где с количе-

ственным выходом был получен привитой сополимер ПС—ТАЦ, содержащий менее 0,5—1% примесей.

Интересно использование ТСХ в исследовании ударопрочного ПС. Здесь для отделения ПС от привитого сополимера ПС-ПБД используется ЭТСХ в МЭК на силикагеле ⁴⁴ (см. приложение, табл. III).

VI. ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ОЛИГОМЕРОВ

1. Основные закономерности ТСХ олигомеров

Описана ТСХ многих классов олигомеров: полиолов ⁴⁸⁻⁵⁸, полиэфи-
ров ⁵⁹⁻⁶³, полиолефинов ⁶⁴, полиамидов ⁶⁵. В большей части работ пока-
зана возможность разделения олигомеров, различающихся числом и
строением концевых групп. В ряде работ ^{48-50, 58, 61} продемонстрирована
независимость хроматографического поведения олигомеров от их ММ,
когда различия в R_f определяются только числом присутствующих в
олигомерах функциональных групп. Это позволяет осуществить чрезвы-
чайно важный вид анализа олигомеров — определение их функциональ-
ности ⁶⁶, которая обуславливает качество получаемых из олигомеров
высокополимеров, например полиуретана. С другой стороны, в случае
замещенных полиоксипропиленов эти соединения удается разделять по
ММ с выделением отдельных полимергомологов — до степени полиме-
ризации ¹²⁻¹⁵. В работе ⁵⁷ показано, что эффективность разделения по-
лиолов по ММ связана с типом заместителя, блокирующего гидроксил
концевых звеньев. Чем гидрофобнее заместитель (т. е., по-видимо-
му, чем объемистее углеводородный радикал заместителя и, следова-
тельно, меньше адсорбируемость концевых звеньев), тем с большей
эффективностью разделяются олигомеры на отдельные гомологи.

Особенности адсорбции олигомеров связаны с наличием у них кон-
цевых функциональных групп. Эти концевые звенья, как правило, пре-
восходят по адсорбционной активности центральные звенья олигомера,
и изменение свободной энергии олигомера при адсорбции определяется
главным образом адсорбцией концевых групп. Изменение свободной
энергии ($-\Delta F$) при адсорбции олигомеров связано с уменьшением эн-
тропии ΔS за счет уменьшения числа возможных конформаций олиго-
мера при адсорбции и с увеличением энтальпии системы $-\Delta H$ при об-
разовании контактов звеньев одного моля олигомера с поверхностью
адсорбента:

$$-\frac{\Delta H}{RT} = N_A [(-\epsilon_k) N_k + (-\epsilon_n)(N - N_k)], \quad (6)$$

где $(-\epsilon_k)$ и $(-\epsilon_n)$ — энергия взаимодействия концевых и централь-
ных звеньев с поверхностью адсорбента в единицах kT ; N и N_k — общее
число звеньев и число концевых звеньев в молекуле олигомера, N_A —
число Авогадро. Коэффициент распределения при адсорбции выража-
ется таким образом:

$$K_d = \exp\left(-\frac{\Delta F}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{N_A \Delta F_m}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta F_m}{kT}\right), \quad (7)$$

где $(-\Delta F_m)$ — изменение свободной энергии при адсорбции одной мо-
лекулы олигомера. Можно представить себе энергию $(-\epsilon_0)$, когда эн-
тальпийные изменения при адсорбции полностью компенсируют энтро-
пийные потери и $(-\Delta F_m) = 0$. Тогда $(-\Delta F/kT)$ олигомера при адсорб-
ции равно

$$-\frac{\Delta F}{kT} = [(-\epsilon_k) - (-\epsilon_0)] N_k + [(-\epsilon_n) - (-\epsilon_0)] (N - N_k). \quad (8)$$

Рассмотрим влияние соотношения $(-\epsilon_u)$ и $(-\epsilon_o)$ [(при ТСХ всегда $(-\epsilon_k) > (-\epsilon_o)$)] на R_f олигомеров при АТСХ: $R_f = 1/[1 + (V_p/V_o) \cdot \exp(-\Delta F_m/kT)]$. Могут быть три случая зависимости R_f от N (т. е. от ММ) олигомера:

$$1) (-\epsilon_u) > (-\epsilon_o); -\frac{\Delta F}{kT} = [(-\epsilon_k) - (-\epsilon_o)] N_k + [(-\epsilon_u) - (-\epsilon_o)] (N - N_k),$$

при этом R_f уменьшается с ростом N ;

$$2) (-\epsilon_u) < (-\epsilon_o); -\frac{\Delta F}{kT} = [(-\epsilon_k) - (-\epsilon_o)] N_k - [(-\epsilon_u) - (-\epsilon_o)] (N - N_k),$$

при этом R_f увеличивается с ростом N ;

$$3) (-\epsilon_u) = (-\epsilon_o); -\frac{\Delta F}{kT} = [(-\epsilon_k) - (-\epsilon_o)] N_k,$$

в этом случае R_f от N не зависит, а определяется числом концевых групп N_k .

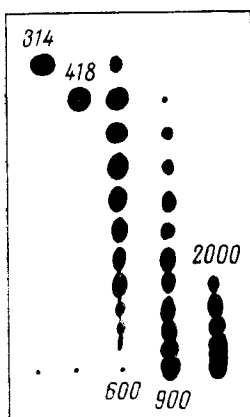


Рис. 13

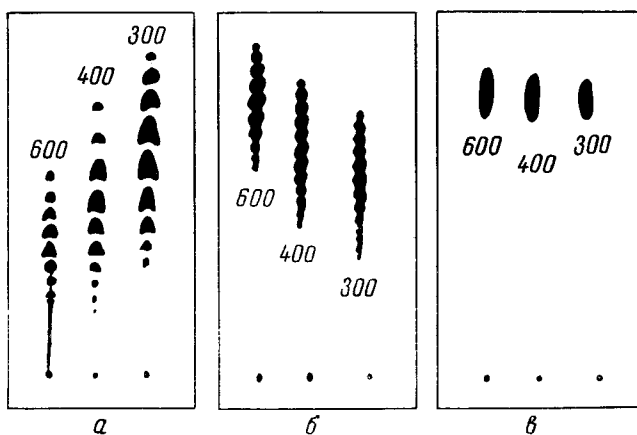


Рис. 14

Рис. 13. ТСХ олигомеров: ПС с $M_n = 314, 418, 600, 900$ и 2000 в системе циклогексан+бензол (14:3) на силикагеле КСК

Рис. 14. ТСХ полиэтиленоксидов с $M_n = 300, 400$ и 600 : а — на силикагеле КСК в системе пиридин+вода (0,1:10), б — на окиси алюминия в системе хлороформ+этанол (10:1), в — на силикагеле КСК в системе хлороформ+пиридин (5:1)

Следует отметить, что при отсутствии функциональных групп ($N_k = 0$) может наблюдаться только зависимость первого типа. На рис. 13 показаны хроматограммы подобных олигомеров ПС^{67, 68}. Понятно, что в случае олигомеров с $N_k = 0$ зависимость R_f от ММ будет проявляться наиболее сильно. Когда же олигомер содержит функциональные группы, то по мере увеличения различий $(-\epsilon_k)$ и $(-\epsilon_u)$ зависимость R_f от ММ ослабляется.

На рис. 14 показана ТСХ полиэтиленоксида с $M_n = 300, 400$ и 600 в хроматографических системах с зависимостями от ММ первого, второго и третьего типов⁶⁷. Следует обратить внимание на соответствие полимер-гомологов в полиэтиленоксидах с разными ММ. Зависимость R_f от ММ полиэтиленоксида, показанная на рис. 14, б, характерна для молекулярно-ситового эффекта; однако механизм ТСХ здесь иной, по-

сколько исследованные олигомеры начинают исключаться из порового пространства этих адсорбентов при $MM > 10^4$. Луноподобная форма хроматографических пятен связана (см. выше) с выпуклой изотермой адсорбции полиолов. Следует отметить, что у олигомеров со слабо адсорбционно-активными центральными звеньями (например, у полидиметилсилоксандиолов) без блокирования концевых групп не удастся получить эффективное разделение по ММ. Однако и блокировав концевые гидроксилы (например, остатком динитробензойной кислоты) можно получить только зависимость ММ от R_f второго типа.

2. Разделение олигомеров по функциональности

Большой практический интерес представляет разделение олигомеров по функциональности в отсутствие зависимости R_f от ММ (третий тип зависимости R_f олигомеров от ММ). На примере полиоксипропиленполиолов (ПОПП) на рис. 15 показана возможность разделения моноолов, диолов, триолов в большом диапазоне значений ММ⁶⁸. Этот

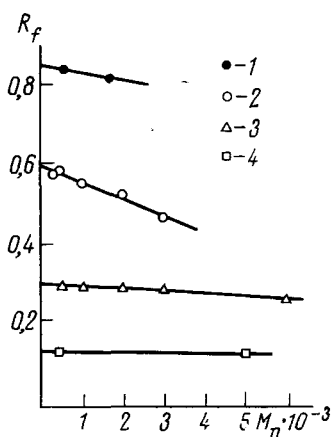


Рис. 15. Зависимость R_f полиоксипропиленполиолов (ПОПП) от их ММ и функциональности на силикагеле КСК в этилацетате, насыщенном водой с 2% МЭК: 1 — моноолы, 2 — диолы, 3 — триолы, 4 — пентолы

метод определения функциональности олигомеров позволяет разделять линейные и разветвленные олигомеры, различающиеся числом концевых функциональных групп. Разделение линейных и разветвленных олигоэфиров одинаковой ММ представляет большой аналитический интерес, поскольку, как установлено в⁶⁹, они выходят при ГПХ с одинаковым удерживаемым объемом. Таким образом, ММР олигоэфиров, полученное с помощью ГПХ, может быть существенно дополнено сведениями по распределению разветвленных полифункциональных олигоэфиров в анализируемом образце.

ВИ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО И КОМПОЗИЦИОННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ПО ДАННЫМ ТСХ

1. Количественная интерпретация тонкослойных хроматограмм полимеров

Известны два принципиально различных способа количественного анализа тонкослойных хроматограмм⁷⁰. Первый способ основан на извлечении вещества из слоя адсорбента хроматографической пластинки с последующим его количественным определением, второй способ — на анализе вещества непосредственно в хроматографическом пятне *in situ*

по распределению концентрации соединений в пятне^{71, 72} или по его размерам^{73, 74}, последний метод более точен и чувствителен. Для количественного обсчета хроматограмм полимеров по распределению концентрации или по размерам пятна необходимо: получить возможность наблюдать хроматограмму в видимом свете (т. е. провести ее визуализацию), сфотографировать ее и далее путем сканирования определить распределение концентрации полимера в хроматографическом пятне или получить с помощью сверхконтрастной фотографии изображение полимерной зоны с четкими границами и, измерив расстояние между ними, найти распределение по размерам пятна. Располагая более совершенными методами и оборудованием, например способами люминесцентной и УФ-фотографии, сканирующими УФ-денситометрами и флуориметрами, можно сократить число необходимых для проведения количественного анализа этапов. Каждый этап вносит свою погрешность в результат, но в некоторых случаях более сложная процедура имеет преимущества перед простой. Например, линейная зависимость между почернением при визуализации корродирующим реактивом и концентрацией полимера в пятне при фотоденситометрии в видимой области спектра сохраняется до концентрации 200 мкг/см^2 , значительно большей, чем в случае непосредственной денситометрии в УФ-области спектра^{2-3, 7, 16, 40}. Кроме того, прямая денситометрия возможна только при наличии в полимере сильно поглощающих УФ-излучение хромофоров, например звеньев стирола. В этом случае линейная зависимость сигнала от количества вещества сохраняется до 100 мкг/см^2 . Прямая денситометрия (в особенности в отраженном свете) имеет и другие недостатки, связанные с взаимным влиянием мономерных звеньев полимера на их экстинкцию, преимущественным накоплением полимера в нижнем, прилегающем к стеклянной подложке, слое адсорбента. С другой стороны, прямая денситометрия в УФ-области позволила предложить абсолютный метод определения композиционной однородности сополимеров путем сканирования их хроматографических зон на пластинке при двух длинах волн.

Интересный и перспективный вариант количественной ТСХ полимеров при условии разделения их на дискретные зоны представляет использование для этих целей пламенно-ионизационного детектора (ПИД), через пламя которого непосредственно протягивают кварцевую палочку с нанесенным на нее слоем силикагеля⁷².

Для анализа радиоактивных полимеров с помощью ТСХ существенную пользу может принести метод автолюморрадиографии⁷³, позволяющий определять до 10^{-9} кюри трития без применения сложного оборудования.

Можно выделить следующие разновидности количественной ТСХ: а) по методу выявления хроматографических пятен (с визуализацией, путем непосредственного фотографирования, путем непосредственного детектирования при сканировании); б) по типу фотографического процесса (фотографирование в видимой или УФ-области, автолюморрадиография, фотографирование люминесцентное, эквиденситное, со сверхконтрастным фотокопированием); в) по типу сканирования (сканирование непосредственно хроматограммы или ее фотографического изображения); г) по типу детектирующих систем (детектирование с использованием фотометрии, флуориметрии, радиометрии, пламенно-ионизационного детектора); д) по способу обсчета хроматограмм (по распределению концентрации вещества, по размерам пятна).

Очевидно, что различные комбинации этих процессов позволяют получить множество вариантов количественной ТСХ, относительно кото-

рых можно сделать следующие замечания: методы, основанные на визуализации хроматограмм и непосредственном фотографировании многотазовы и, следовательно, требуют значительного времени. Однако эти методы, в особенности при обчете хроматограмм по размерам пятен, позволяют обходиться без использования дорогостоящего оборудования. С другой стороны, такое оборудование (сканирующие УФ-денситометры, флюориметры, радиометры, ПИД) дает возможность использовать быстродействующие методы непосредственного сканирования тонкослойных хроматограмм с повышенной точностью анализа. Промежуточное место (по скорости анализа и сложности оборудования) занимают методы УФ-, люминесцентного фотографирования хроматограмм и автолюмордиография. Здесь используются менее дорогие фотометры, сканирующие в видимой области спектра.

Ниже рассмотрены методы обчета хроматограмм, основанные на сканировании и определении размеров хроматографической зоны, применительно к анализу полидисперсности полимеров.

Как видно из изложенного выше, для построения ММ- или композиционного распределения по данным ТСХ необходимо: а) визуализировать (окрасить) * зону полимера на хроматограмме; б) определить зависимость R_f полимера от фракционирующего фактора X — молекулярной массы полимера или от состава сополимера $R_f(X)$; в) измерить зависимость чувствительности детектирования (отношения поверхностной концентрации вещества c к интенсивности окраски i), как функцию R_f , т. е. определить $(dc/R_f)di$; г) измерить распределение интенсивности окраски в сечении хроматографического пятна по оси y вдоль направления движения пятна (от R_f) — $I = I(R_f)$, где $I(R_f) = \int_{-\infty}^{+\infty} i(R_f, y) dy$; д) определить распределение полимера в хроматографическом пятне по оси x , т. е. $Q(R_f) = I(R_f) : (dc/R_f)di$, где $Q = \int_{-\infty}^{+\infty} c(y) dy$; и, наконец, е) зная $R_f(x)$, получить нормированное дифференциальное ММР полимера или композиционное распределение сополимера:

$$P(X) = \tilde{Q}(R_f) \cdot \left| \frac{dR_f}{dX} \right|, \quad (10)$$

где $\tilde{Q}(R_f)$ — нормированное распределение $Q(R_f)$:

$$\tilde{Q}(R_f) = Q(R_f) / \int_0^1 Q(R_f) dR_f,$$

$$\int_0^1 \tilde{Q}(R_f) dR_f = 1.$$

При исследовании узкодисперсных полимеров необходимо, кроме того, произвести коррекцию $Q(R_f)$ с учетом хроматографического размывания — например, с помощью двумерного хроматографирования (рис. 16). При этом хроматограмма полимера в первом направлении, однородная по ММ (по составу) в поперечнике пятна, может рассматриваться как

* С этой целью чаще всего используются: 1%-ный раствор йода в метаноле², насыщенный раствор тимолового синего в 50%-ном водном этаноле с последующей обработкой 3 N H₂SO₄³⁷, 5%-ный раствор KMnO₄ в концентрированной H₂SO₄³, и для кислородсодержащих полимеров — реактивов Драгендорфа³, пары йода⁴⁶. Можно наблюдать ПС на пластинках по гашению люминесценции введенного в хроматографический слой люминофора, возбужденного УФ-излучением с $\lambda = 254$ мкм.

стартовая зона для хроматографирования во втором направлении. Разница дисперсий финишной и стартовой зон в направлении второго хроматографирования представляет собой дисперсию хроматографического размывания. Коррекцию можно ввести простейшим способом, вычитая дисперсию хроматографического размывания из дисперсии распределения, или более сложным строгим способом, как это делается при анализе ММР полимеров методом ГПХ⁷⁵

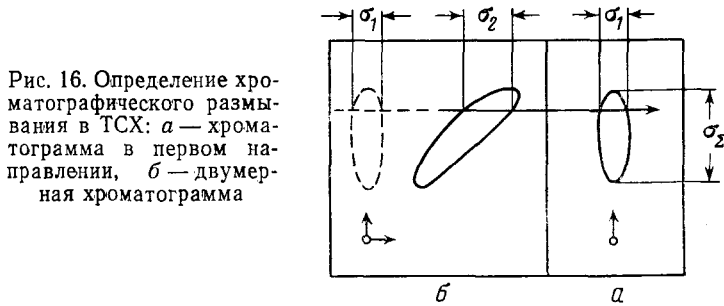


Рис. 16. Определение хроматографического размывания в ТСХ: а — хроматограмма в первом направлении, б — двумерная хроматограмма

Из распределения полимера по массе $P(X)$ (10) можно получить нормированное интегральное распределение $P(X) = \int_0^x P(X') dX'$ и средневесовую величину $\bar{X} = \int_0^\infty X P(X) dX$.

2. Фотометрический метод количественной ТСХ полимеров

При фотометрическом сканировании зоны полимера по оси хроматографирования (x) для получения точных результатов необходимо использовать многоступенчатое сканирование точечным световым зондом с интегрированием сигнала по оси y , перпендикулярной к оси хроматографирования. Эти интегральные величины и представляют собой распределение $I(R_i)$ с точностью, обратно пропорциональной величине шага Δx . Для определения композиционного распределения сополимеров (при условии независимости R_i сополимера от его ММ) предложен метод⁴⁵, основанный на сканировании хроматографической пластинки при двух длинах волн (265 и 225 нм), молярные экстинкции компонентов сополимера при которых сильно различаются. При этом поглощение I в точке x , соответствующей доле СТ в сополимере, равной X , составит: $I'(x) = X \epsilon'_{СТ} \cdot W(x)$ при $\lambda' = 265$ нм, $I''(x) = [X \epsilon''_{СТ} + (1-X) \cdot \epsilon''_{ММА}] W(x)$ при $\lambda'' = 225$ нм, где $W(x)$ — количество полимера в области $(x \pm \Delta x)/2$, ϵ — молярная экстинкция.

Определив площади под денситограммами полимера A' и A'' , используя $I'(x)$ и $I''(x)$ и зная $(\epsilon'_{СТ}/\epsilon''_{ММА})$ и $(\epsilon'_{СТ}/\epsilon''_{ММА})$, можно вычислить затем следующие характеристики сополимера:

а) нормированное весовое распределение сополимера $\tilde{P}(X)$:

$$\tilde{P}(X) = \frac{W(x)}{\sum_i W_i(x)} = \frac{[1 - (\epsilon''_{СТ}/\epsilon''_{ММА})] I'(x) + (\epsilon'_{СТ}/\epsilon''_{ММА}) I''(x)}{[1 - (\epsilon''_{СТ}/\epsilon''_{ММА})] A' + (\epsilon'_{СТ}/\epsilon''_{ММА}) A''}; \quad (11)$$

б) калибровочную зависимость $X(x)$:

$$X(x) = \frac{I'(x)}{[1 - (\epsilon_{CT}'/\epsilon_{MMA}'')] I'(x) + (\epsilon_{CT}'/\epsilon_{MMA}'') I''(x)}; \quad (12)$$

в) средний состав сополимера \bar{X}

$$\bar{X} = \frac{A'}{[1 - (\epsilon_{CT}'/\epsilon_{MMA}'')] A' + (\epsilon_{CT}'/\epsilon_{MMA}'') A''} \quad (13)$$

без использования реперных образцов сополимеров для градуировки $X(x)$. Параметр $\epsilon_{CT}'/\epsilon_{MMA}''$ можно определить, используя формулу (12) из известных $\epsilon_{CT}''/\epsilon_{MMA}''$ и среднего состава сополимера \bar{X} , определенного независимым методом.

3. Анализ распределения полидисперсного полимера по ширине хроматографической зоны

Поскольку при ТСХ распределение вещества по оси y всегда определяется гауссовой кривой, можно, измерив ширину зоны при определенной граничной (предельно детектируемой) концентрации $C_{гр}$, определить количество вещества в данном (i -том по оси x) сечении зоны полимера на хроматографической пластинке. Для гауссова распределения вещества имеем:

$$C_{гр} = C_{m,i} \exp\left(-\frac{y_i^2}{8\sigma_{y,i}^2}\right), \quad (14)$$

где $C_{m,i}$ и $\sigma_{y,i}^2$ — концентрация полимера в максимуме и дисперсия распределения в i -том (по оси x) сечении зоны, y_i — расстояние по оси y между точками $C_{гр}$ (ширина зоны в i -том сечении). Тогда количество вещества в i -том сечении шириной Δx выражается следующим образом:

$$W_i = \sqrt{2\pi} \bar{C}_{m,i} \bar{\sigma}_{y,i} \cdot \Delta x = \sqrt{2\pi} k_i D_{гр} \cdot \sigma_{y,i} \cdot \Delta x \cdot \exp\left\{-\frac{\bar{y}_i^2}{8\bar{\sigma}_{y,i}^2}\right\}; \quad (15)$$

здесь ширина зоны \bar{y}_i и дисперсия $\bar{\sigma}_{y,i}^2$ выбраны средними по Δx , а вместо $C_{гр}$ представлена соответствующая ей оптическая плотность $D_{гр}$ ($C_{гр} = k_i D_{гр}$, где k — коэффициент, постоянный для гомополимера и зависящий от состава в случае сополимера). Для того, чтобы воспользоваться уравнением (15), необходимо определить величину $\bar{\sigma}_{y,i}$, выразив ее через измеряемую в эксперименте ширину хроматографической зоны \bar{y}_i . С этой целью можно использовать два приема: а) получить две хроматограммы полимера, содержащие разные количества вещества Q_1 и Q_2 ; тогда в каждом i -том сечении двух хроматографических зон соотношение количеств вещества W_i'/W_i'' будет равно Q_1/Q_2 ; или б) сфотографировать хроматограмму полимера при двух разных экспозициях, чтобы контур пятна соответствовал разным значениям $C_{гр}$ (т. е. $D_{гр}$), и определить соотношение $D_{гр}'/D_{гр}''$.

Соответствующие формулы для расчета распределений $\bar{P}_i = W_i/\sum W_i$ по методам (а) и (б) имеют вид:

$$а) \bar{P}_i = \frac{[ka^{1/2}b^{y_1^2/a}]_i}{\sum_i [ka^{1/2}b^{y_1^2/a}]_i \Big|_{b=e}} = \frac{[ka^{1/2} \exp(y_1^2/a)]_i}{\sum_i [ka^{1/2} \exp(y_1^2/a)]_i}, \quad (16)$$

$$a = y_1^2 - y_2^2, \quad b = Q_1/Q_2;$$

$$б) \tilde{P}_i = \frac{[k(a')^{1/2} c(y')^2/a']_i}{\sum_i [k(a')^{1/2} c(y')^2/a']_i}, \quad (17)$$

$$a' = (y')^2 - (y'')^2, \quad c = D'_{гр}/D''_{гр}.$$

Если для определения \tilde{P}_i принять метод (а), то удобно использовать хроматограммы, на которых полимеры нанесены в соотношении $Q_1/Q_2 = e$; тогда выражение (16) для \tilde{P}_i упрощается.

Как было указано, при ТСХ гомополимеров или узкодисперсных по составу сополимеров $k = \text{const}$ и его можно опустить в формулах (16) и (17). При анализе полидисперсных по составу сополимеров необходимо учитывать зависимость k от состава сополимера (или R_f) и рассчитывать \tilde{P}_i следует по формулам (16), (17).

Из приведенных для расчета \tilde{P}_i уравнений больший интерес представляет формула (17), так как для ее применения требуется всего одна хроматограмма и отсутствуют погрешности, связанные с неточностью нанесения на пластинку рассчитанных количеств полимера Q_1 и Q_2 и с концентрационными эффектами, искажающими форму хроматографического пятна. Для использования (17) необходимо знать $D_{гр}$, с этой целью был разработан (4) эквиденситный способ получения изображений хроматографического пятна, основанный на хорошо известном в фотографии явлении Сабатье⁷⁶ (закрывающемся в полном или частичном обращении кратковременно проявленного изображения под воздействием вторичного освещения). Эквиденситное изображение получается, если с некоторой выдержкой сделать с подлежащего фотометрированию объекта (негатива, в нашем случае — тонкослойной хроматографической пластинки) отпечаток на очень контрастном фотоматериале, проявить его в течение короткого времени и, не фиксируя, проэкспонировать при рав-

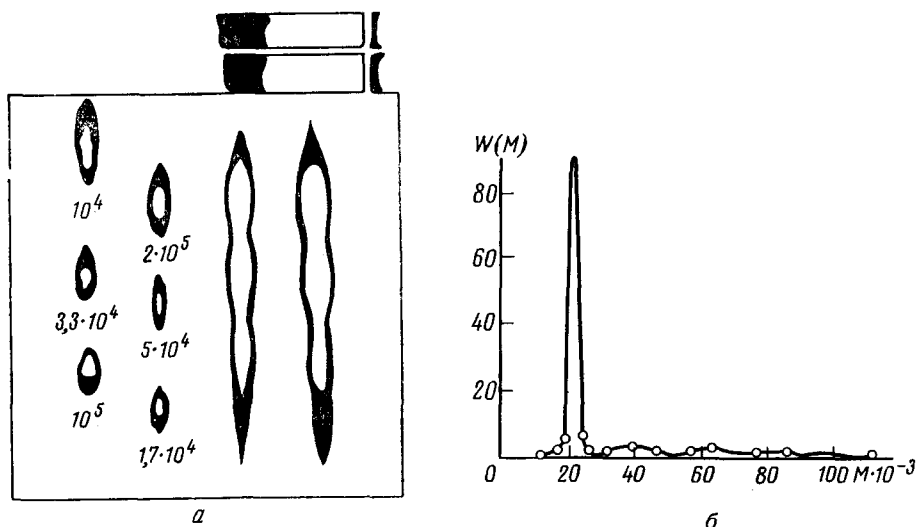


Рис. 17. Определение ММР полистирола эквиденситным методом: а — эквиденситное изображение хроматограммы образцов ПС в двух концентрациях в системе циклогексан+бензол+ацетон (12:4:0,9), слева — хроматограммы реперных ПС, сверху — изображение оптического клина; б — ММР для ПС

номерном освещении вторично. После второго проявления изображения хроматографических пятен (эквиденситы) представляют собой светлые контуры пятен на темном фоне. Величина выделяемой данной эквиденситной оптической плотности объекта D определяется выдержкой при первой экспозиции. Варьируя эту выдержку, можно получить эквиденситы, соответствующие разной оптической плотности — $D_{\text{гр}}^{(i)}$, которую легко определить, фотографируя вместе с фотометрируемым объектом градуированный оптический клин. Для увеличения контрастности изображения целесообразно произвести фотокопирование эквиденситного изображения на сверхконтрастном фотоматериале с получением черных эквиденсит на светлом фоне.

Точность рассмотренного эквиденситного метода количественного анализа была проверена ⁴ путем определения по хроматограмме соотношения количеств двух полимеров, смесь которых наносилась на пластинку в отношении Q'/Q'' . Полученные соотношения 2,48 и 0,592 хорошо соответствуют соотношениям Q'/Q'' этих полимеров в пробах (2,5 и 0,6). На рис. 17 показан пример анализа ММР ПС с помощью эквиденситного метода ⁴. Следует отметить, что описываемый метод из-за относительно слабой чувствительности ширины хроматографического пятна к количеству содержащегося в нем вещества уступает по точности денситометрическим сканирующим методам количественного анализа. С другой стороны, в силу характерной для гауссова распределения увеличения зависимости y от q на крыльях кривой предлагаемый метод оказывается особенно чувствительным к определению микропримесей.

4. Определение молекулярно-вещового распределения олигомеров с использованием эквиденситных изображений тонкослойных хроматограмм

Особенностью ТСХ олигомеров является дискретность хроматографических зон отдельных полимер-гомологов до $N \leq N'$, где $N' = 10-12$. Более высокомолекулярные полимер-гомологи ($N > N'$) хроматографируются в виде сплошной зоны, которую можно анализировать так же, как хроматограмму высокомолекулярных полимеров. Если обозначить предельно детектируемую концентрацию вещества на хроматограмме через $C_{\text{гр}}$, то уравнение эллипса, окаймляющего хроматографическое пятно $x_{\text{гр}}, y_{\text{гр}}$ имеет вид ¹⁷:

$$C_{\text{гр}} = \frac{q}{2\pi\sigma_x\sigma_y} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x_{\text{гр}}^2}{\sigma_x^2} + \frac{y_{\text{гр}}^2}{\sigma_y^2} \right) \right], \quad (18)$$

где q — количество вещества в хроматографическом пятне, σ_x^2 и σ_y^2 — дисперсии распределения вещества по осям x и y . Обозначая полуоси этого эллипса через x_0 и y_0 (при $y=0$ и $x=0$ соответственно), получаем из (18)

$$\frac{x_0^2}{\sigma_x^2} = \frac{y_0^2}{\sigma_y^2}. \quad (19)$$

Используя формулу (18) при $x_{\text{гр}} = x_0$, $y = 0$ и заменяя σ_y с помощью (19), имеем

$$q = 2\pi C_{\text{гр}} \sigma_x^2 \frac{y_0}{x_0} \exp \left[\frac{1}{2} \frac{x_0^2}{\sigma_x^2} \right] = 2\pi k D_{\text{гр}} \sigma_x^2 \frac{y_0}{x_0} \exp \left[\frac{1}{2} \frac{x_0^2}{\sigma_x^2} \right]. \quad (20)$$

Если использовать два эквиденситных изображения хроматограммы с плотностями $D'_{гр}$ и $D''_{гр}$, то можно получить с помощью двух соответствующих уравнений типа (20) выражение для q , включающее только определяемые в эксперименте величины $D_{гр}$, x_0 и y_0 , полученные при двух экспозициях:

$$q = 2\pi k D'_{гр} \frac{(x''_0)^2 - (x'_0)^2}{2 \ln \left[\frac{D'_{гр}}{D''_{гр}} \cdot \frac{y'_0/x'_0}{y''_0/x''_0} \right]} \cdot \frac{y''_0}{x''_0} \left(\frac{D'_{гр}}{D''_{гр}} \cdot \frac{y'_0/x'_0}{y''_0/x''_0} \right)^{\frac{x'_0}{(x''_0)^2 - (x'_0)^2}}. \quad (21)$$

Можно также найти количество вещества в неразрешенных на хроматограммах пятнах (где $i > N'$). Используя калибровочную зависимость $R_f(i)$ в виде полинома второй степени $R_f(i) = a + bi + ci^2$, где коэффициенты a , b и c получены методом наименьших квадратов, находим значения R_f при $i > N'$. Далее, методом линейной экстраполяции (справедливым при $R_f < 1/3$) получаем значения x'_i , x''_i , y'_i и y''_i для $i > N'$, используя значения указанных величин при $i = N'$ и при $i = N' - 1$.

5. Количественное определение низкофункциональных примесей в полиоксипропиленполиолах с помощью ТСХ

Для количественного определения низкофункциональных компонентов в полиоксипропиленполиолах можно использовать метод, основанный на зависимости подвижности хроматографического пятна от содержания в нем олигомера⁶⁹. Хроматографические пятна полиоксипропиленполиолов имеют заостренный впереди «носик» с резко очерченной передней границей, в то время как задний фронт размыт. Как указывалось

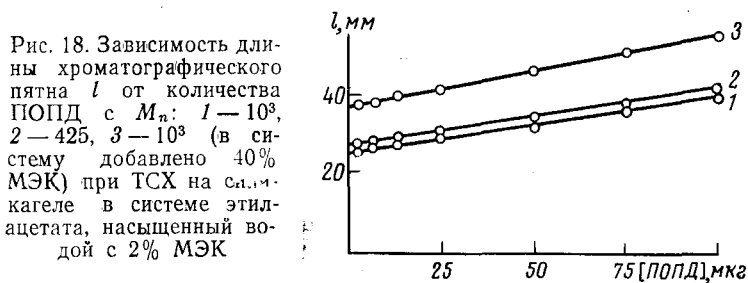


Рис. 18. Зависимость длины хроматографического пятна l от количества ПОПД с M_n : 1 — 10^5 , 2 — 425, 3 — 10^3 (в систему добавлено 40% МЭК) при ТСХ на силикагеле в системе этилацетата, насыщенный водой с 2% МЭК

выше, подобная форма хроматографической зоны обусловлена концентрационными эффектами при выпуклой изотерме адсорбции. Естественно использовать связанную с концентрацией полимера хроматографическую подвижность «носика» хроматографического пятна, R_f которого можно точно измерить, для определения количества содержащегося в нем олигомера (в условиях, когда его R_f не зависит от ММ). Экспериментальная проверка показала, что подобная зависимость существует (рис. 18)⁶⁹. Она линейна и сохраняет постоянный наклон в диапазоне концентраций, различающихся на два порядка, причем наклон прямой связан с ММ полиоксипропиленполиола и длиной пробега вещества по хроматографической пластинке. Подобную зависимость можно получить теоретически, исходя из упрощенной модели АТСХ олигомеров, где адсорбция характеризуется уравнением Фрейндлиха.

Предлагаемый метод количественного анализа тонкослойных хроматограмм отличается крайней простотой; его погрешность не превышает 2—3%. С помощью разработанного метода определяются примеси (≤ 1 —2%) моноола и диола в образцах полиоксипропиленполиолов⁶⁹.

6. Использование сканирующего пламенно-ионизационного детектора для количественной ТСХ полимеров с разделением компонентов на отдельные зоны

Описано использование комбинации ТСХ — ПИД для количественного анализа полимеров, разделенных на отдельные зоны, т. е. для исследования смесей достаточно разнородных полимеров. С этой целью используется система, описанная в работе⁷², где ТСХ осуществляется на кварцевом пруте диаметром 0,45 мм, покрытом слоем силикагеля толщиной 75 мк; полимер наносится в количестве нескольких мкг. После завершения хроматографии кварцевый прут протягивается через ПИД в течение нескольких десятков секунд.

Комбинация ТСХ—ПИД⁴⁴ применена для определения примеси ПС в привитом сополимере ПС на ТАЦ с отделением ПС путем проточной ЭТСХ в МЭК, а также для анализа функциональности (содержания групп COOH и OH) низкомолекулярных каучуков с использованием системы тетрачлорметан — ТГФ (100 : 1), в которой молекулы ПБ были разделены на бифункциональные ($R_f=0$), моnofункциональные ($R_f=0,3$) и не имеющие функциональных групп ($R_f=1,0$).

VIII. КОМБИНИРОВАННЫЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СЛОЖНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

При синтезе сложных полимерных систем, таких как блоксополимеры, привитые сополимеры, разветвленные гомополимеры, наряду с основным продуктом, который характеризуется полидисперсностью по ММ и составу (типу ветвлений), получают и соответствующие линейные гомополимеры. До настоящего времени исследование таких полидисперсных систем представляет чрезвычайно сложную и трудоемкую задачу и часто вообще не может быть выполнено с использованием классических методов анализа полимеров. Существенные результаты в этой области могут быть достигнуты путем комбинированного использования хроматографических методов анализа полимеров, ГПХ для микропрепаративного фракционирования полимеров с определением гидродинамического радиуса R , полученных фракций, ТСХ для качественного и количественного анализа структурной и химической гетерогенности фракций, пиролитической газовой хроматографии (ПГХ) для определения их брутто-состава. При этом метод ПГХ не имеет себе равных по чувствительности анализа (для него требуются количества вещества порядка нескольких мкг) и по точности определения состава сополимеров с соотношением компонентов менее 1/20—1/50⁷⁸.

1. Исследование смеси линейных и разветвленных полимеров методами гель-проникающей и тонкослойной хроматографии

В работе⁷⁹ показана возможность исследования смеси линейных и разветвленных ПС с использованием ГПХ и ТСХ. С помощью ГПХ осуществлено микропрепаративное фракционирование исследуемого ПС

с определением гидродинамического радиуса R_h каждой фракции. Для этого использовалась калибровочная зависимость, полученная на линейных образцах ПС. Далее ГПХ-фракции исследовались методами АТСХ в системе циклогексан — бензол — ацетон (12:4:γ) на пластинках с силикагелем КСК. При этом в каждой фракции обнаруживались несколько компонентов с различной зависимостью R_h от содержания в системе ацетона (γ)⁷⁸. Некоторые из этих компонентов ведут себя подобно линейным ПС-стандартам; они были идентифицированы как линейные ПС. Другая часть имеет более слабую зависимость $R_h(γ)$; эти компоненты идентифицированы, как разветвленные ПС, причем было выдвинуто

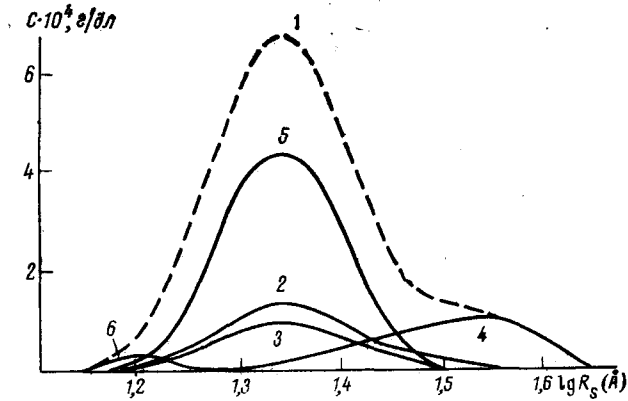


Рис. 19. Концентрационные кривые распределения образца ПС (1) и его компонентов (2—6), как функция логарифма гидродинамического радиуса $\lg R_h$.

предположение, что различия в адсорбируемости линейных и разветвленных ПС должны увеличиваться с ростом степени разветвленности. С использованием денситометра проведен⁷⁹ количественный анализ ГПХ-фракций, что позволило получить распределение в образце ПС линейных и разветвленных компонентов, показанное на рис. 19⁷⁸. Согласно зависимости $R_h(γ)$, эти компоненты ПС были идентифицированы как разветвленные (компоненты 1 и 2), слабо разветвленный (компонент 3) и линейные (4-й и 5-й компоненты). Предполагая, что эти компоненты ПС образуют непрерывный ряд от линейных до сильно разветвленных, можно было заключить, что пятый компонент представляет собой истинно линейный ПС, а соответственно 4-й, 3-й, 2-й, 1-й компоненты — разветвленные ПС с одной, двумя, тремя и четырьмя ветвями. Теперь можно вос-

ТАБЛИЦА 1

Результаты анализа полистирольного образца (гребнеобразная модель)

Параметры	Компоненты				
	разветвленные			линейные	
	1	2	3	4	5
R_h , Å	20,5	21,5	32,5	22,5	16,5
ММ полимера	10 500	10 600	19 500	10 500	5500
ММ хребта	5 000	5 000	—	—	—
ММ ветви	1 400	1 900	—	—	—
Содержание компонента, %	23	15	16	42	4

пользоваться известным соотношением⁸⁰ между R_s и ММ разветвленных полимеров, которое для ПС имеет вид: $R_s = 0,255 h M^{1/2}$, где h — фактор разветвленности, M — молекулярная масса. Поскольку исследуемые ПС синтезированы на инициаторе полистириллитии, то они должны иметь гребнеобразное строение. Для этой модели были выбраны соответствующие значения h ⁸¹, что позволило получить для разветвленного полимера ММ основной и боковых цепей. В табл. 1⁷⁹ приведены результаты подобного анализа одного из образцов ПС. Следует отметить, что для столь детального анализа узкодисперсного образца ПС (где $M_w/M_n < 1,1$) оказалось достаточно 2 мг полимера. При этом были определены ММ линейных (с помощью ТСХ и ГПХ) и разветвленных образцов, их параметры разветвленности и удалось охарактеризовать компонент 5, который содержался в анализируемом образце в количестве 1—4%.

2. Определение полидисперсности блоксополимеров стирола и метилметакрилата с помощью гель-проникающей, тонкослойной и пиролитической газовой хроматографии

Определение полидисперсности блоксополимеров включает анализ их распределения по ММ, по составу, по примеси соответствующих гомополимеров. В работе³³ показано, что полидисперсность блоксополимеров может быть эффективно исследована с помощью комбинации хроматографических методов со следующей последовательностью хроматографических операций. После предварительного фракционирования макромолекул по размеру (методом ГПХ), осуществляется с помощью ТСХ повторное хроматографическое разделение полученных фракций по составу с отделением блоксополимера от примеси гомополимеров; и, наконец, используя ПГХ⁷⁸, определяют состав фракций, полученных методами ГПХ и ТСХ. Описываемая методика использовалась для изучения блоксополимера типа АВА (где А — ПММА, а В — ПС).

Метод ПГХ позволяет определять с точностью 1—2% брутто-состав фракций, содержащих полимеры СТ и ММА, независимо от ММ и химической структуры полимеров. При этом для анализа достаточно 0,1—5 мкг образца, и, таким образом, этот метод может быть использован как для анализа ГПХ-фракций, так и фракций, разделенных с помощью ТСХ. Интересные возможности открывает сопоставление составов полной фракции и разделенных ее компонентов. Нетрудно показать, что если знать состав двух фракций, полученных с помощью ТСХ: $x = m'_1/m'_2$ и $y = m''_1/m''_2$ и исходной фракции, полученной ГПХ: $z = m'''_1/m'''_2$, то с помощью формулы (22) можно определить соотношение разделенных ТСХ компонентов ($\omega = q_1/q_2$):

$$\omega = \frac{(z - x)(1 + y)}{(1 + x)(y - z)} \quad (22)$$

Анализируемый блоксополимер фракционировали с помощью ГПХ³³ в ДМФА на стирогелевых колонках, градуированных относительно R_s , параллельно на этих же колонках фракционировали ПММА. Полученные фракции анализировались с помощью ОТСХ в системе хлороформ — метанол с содержанием метанола 80—72% в зависимости от R_s анализируемой ГПХ-фракции (ММ ПММА). В этой системе ПММА двигался по пластинке, а блоксополимер оставался на старте. Анализ ГПХ- и ТСХ-фракций с помощью ПГХ позволил рассчитать по формуле (22) содер-

жание блоксополимера в каждой фракции и, зная состав фракции и инкременты показателей преломления для ПС и ПММА, получить (с учетом аддитивности показателей преломления в растворе сополимера⁸²) распределение в анализируемом образце блоксополимера ПС- и ПММА-компонентов и состав блоксополимера в зависимости от R_f , как это показано на рис. 20³³.

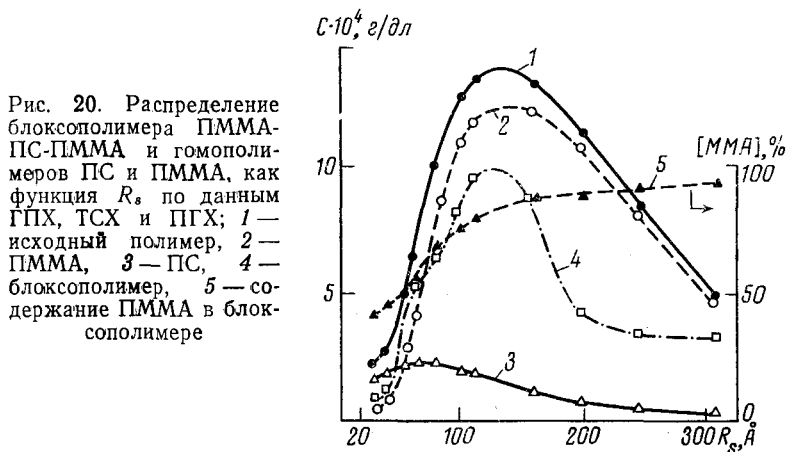


Рис. 20. Распределение блоксополимера ПММА-ПС-ПММА и гомополимеров ПС и ПММА, как функция R_f по данным ГПХ, ТСХ и ПГХ; 1 — исходный полимер, 2 — ПММА, 3 — ПС, 4 — блоксополимер, 5 — содержание ПММА в блоксополимере

В работе⁸³ показано интересное применение сочетания двухдетекторной (рефрактометр, спектрофотометр) ГПХ блоксополимера СТ-БД (с одновременным определением его ММР и состава) и ТСХ для исследования последовательности блоков в сополимере. Поскольку с помощью ТСХ установили, что весь сополимер является трехблочным, сделан вывод, что его бимодальное распределение при ГПХ связано с наличием двух типов трехблочных сополимеров разной ММ.

3. Исследование привитых сополимеров целлюлозы с помощью гель-проникающей и тонкослойной хроматографии

Обычно при исследовании привитых сополимеров необходимо установить присутствие в них соответствующих свободных гомополимеров. С этой целью может быть использована ТСХ, как это показано на примере привитого сополимера ПС-ПММА в работе³. Другое направление в изучении привитых сополимеров целлюлозы основано на разрушении целлюлозной основы с помощью кислотного гидролиза или ацетоллиза и на определении молекулярных характеристик освобождающегося привитого гомополимера. Однако здесь встречаются трудности в разделении привитого гомополимера и гомополимера, присутствующего в качестве примеси в сополимере. В⁸⁴ предложен для исследования целлюлозно-стирольного привитого сополимера вариант этого метода, который заключается в кислотном гидролизе сополимера, разделении свободного и привитого ПС с помощью адсорбционной ТСХ и определении ММР этого ПС методом ГПХ. Отщепляемые при кислотном гидролизе привитого сополимера полистирольные цепочки имеют на конце полисахаридные звенья, обладающие высокой адсорбционной активностью. Эта поразительная, на первый взгляд, высокая чувствительность АТСХ к концевой глюкозидной группе ПС с $M=10^5$ коррелирует с обнаруженной³⁶

чувствительностью АТСХ при разделении ПС с $M=5 \cdot 10^4-10^5$ с различным числом концевых карбоксильных групп.

Таким образом, с помощью АТСХ на пластинках силикагеля при использовании в качестве элюента ТГФ можно разделить свободный и привитой ПС. При этом нижнее (стартовое) пятно представляет привитой ПС, а движущаяся с фронтом растворителя зона — свободный ПС. Если проявить хроматограмму, последовательно опрыскивая ее насыщенным раствором тимолового синего в 50%-ном водном этаноле и $3N H_2SO_4$, то интенсивность почернения верхнего и нижнего пятен позволяет определить долю привитого ПС ($P_{пр}$) в общем количестве ПС. Полистирол экстрагировали с пластинки с помощью ТГФ и определяли его ММР путем ГПХ на стирогелевых колонках в ТГФ. Найденные значения M_w и M_n приведены в табл. 2⁷¹. Эти данные позволяют определить индекс часто-

ТАБЛИЦА 2

Результаты ГПХ-анализа ПС в привитом сополимере ПС на целлюлозе

Образец	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
ПС после гидролиза — ПС _{общ}	2,8	13,0	4,65
ПС привитой — ПС _{пр} (нижнее пятно ТСХ)	1,9	5,8	3,0
ПС свободный — ПС _{св} (верхнее пятно ТСХ)	4,9	17,0	3,5

ты прививки ($F_{пр}$) — отношение среднего числа полистирольных цепей к среднему числу целлюлозных цепей в привитом сополимере: $F_{пр} = [AP_{пр}/M_n \cdot (ПС_{общ})] \cdot [100/M_n \text{ (целлюлозы)}]$, где A — увеличение веса целлюлозы при прививке ПС (в процентах)⁷¹.

* *
*

Тонкослойная хроматография полимеров представляет собой универсальный метод исследования полидисперсности полимеров и диагностики различных видов регулярности и стереорегулярности. В этом методе реализуются все сильные стороны ТСХ: простое аппаратурное оформление, высокая чувствительность и скорость анализа, сравнительная легкость подбора разделительных систем. Вместе с тем ТСХ полимеров имеет и ограничения: относительно невысокая воспроизводимость, необходимость использования в ряде случаев реперных образцов полимеров (которые могут быть получены и охарактеризованы с помощью ГПХ); однако высокая чувствительность ТСХ позволяет экономно расходовать реперные образцы.

Дальнейший прогресс ТСХ полимеров связан со стандартизацией методики анализа, прежде всего количественного, а также с распространением области применения этого метода на новые классы полимеров и типы полидисперсности. Не вызывает сомнений, что современное развитие метода ТСХ позволяет его эффективно использовать как при исследовании новых полимеров, так и для производственного контроля выпускаемых промышленностью полимерных материалов.

IX. ПРИЛОЖЕНИЕ

ТАБЛИЦА 1

Использование адсорбционной хроматографии для исследования полимеров (адсорбент — силикагель). В таблице приняты следующие обозначения: (ММР) — количественное определение ММР; (КО) — количественное определение композиционной однородности; стрелка изображает градиент элюента!

Полимер	Исследуемая полидисперсность	Элюент	Способ проявления *	Ссылка
Гомополимеры				
ПММА	По ММ (2·10 ³ —1,5·10 ⁶)	Хлороформ+ацетон (12:3,7)	1	101
ПММА	По стереорегулярности (отделение <i>α</i> - и <i>с</i> -ПММА от <i>и</i> -ПММА)	этилацетат	2	40
ПММА	Отделение стереокомплекса <i>и</i> - и <i>с</i> -ПММА от <i>и</i> - и <i>с</i> -ПММА	ацетон	2	41,85
ПММА	Разделение <i>с</i> - и <i>α</i> -ПММА и по ММ (2·10 ³ —1,2·10 ⁶)	изопропилацетат+этилацетат (8:25)	2	15
ПБ	Отделение 1,4- <i>транс</i> - и 1,2-винил-ПБ от 1,4- <i>цис</i> -ПБ	тетрахлорметан	3	43
ПИ	Отделение 1,4- <i>транс</i> - и 3,4-винил-ПИ от 1,4- <i>цис</i> -ПИ	циклогексан- <i>н</i> -ксилол (20:80)	3	44
ПИ	Отделение 3,4-винил-ПИ от 1,4- <i>цис</i> -ПИ и 1,4- <i>транс</i> -ПИ	тетрахлорметан- <i>п</i> -ксилол	3	44
ПС	По ММ (от 314 до 2·10 ⁶)	циклогексан+бензол+ацетон (40:16:0,4—2)	1	3,13
ПС	Разделение линейных и разветвленных полимеров	циклогексан+бензол+ацетон (40:16:0,4—1,5)	1	78
ПС	Отделение 4-лучевой звезды от линейного полимера	циклогексан+бензол (50:50) (25:75)	4	44,86
ПЭО	По ММ (3·10 ³ —2·10 ⁴)	вода+пиридин (9:1), ТГФ	5	101
Статистические сополимеры (со)				
Поли(СТ-со-МА)	По составу (КО) (9,98—76% СТ)	тетрахлорметан+метилацетат (5:1) → метилацетат	2	2
Поли(СТ-со-МА)	По составу (9,98—76% СТ)	хлороформ → этилацетат	2	2
Поли(СТ-со-ММА)	По составу (22—80% СТ)	хлороформ, дихлорэтан, хлорбензол+серный эфир, МЭК, ацетон, диоксан, ТГФ	1	1,3,7
Поли(СТ-со-ММА) (азеотропные)	По составу (54% СТ)	хлороформ+серный эфир (12:4,2)	1	3,7
Поли(СТ-со-МА)	Разделение статистических, альтернирующих и блоксополимеров	тетрахлорметан+метилацетат (5:1) → метилацетат	2	12
Поли(СТ-со-ММА)	Разделение статистических, альтернирующих и блоксополимеров	хлороформ+этилацетат (25:5) → этилацетат, хлороформ → этилацетат	2	12
Поли(СТ-со-АН)	По составу (15—31,2% АН)	хлороформ+метилацетат	2	87,88
Поли(СТ-со-АН)	По составу (КО) (до 60% АН)	дихлорэтилен → этилацетат	2	44
Поли(СТ-со-АН)	По составу (18,7—50,7% АН)	бензол, толуол → ацетон	2	89,90
Поли(СТ-со-БД)	По составу (5—60% СТ)	циклогексан+бензол	4	91
Поли(СТ-со-БД)	По составу (КО) (14,6—62,4% СТ)	тетрахлорметан → хлороформ+тетрахлорметан (20:50)	4	30
Поли(СТ-со-БД)	Разделение статистических, альтернирующих и блоксополимеров	циклогексан+хлороформ (9:1) → хлороформ, циклогексан+хлороформ (140:75)	4	11
Ацетат целлюлозы	По составу (КО) (52,5—60,5% АЦ)	дихлорметан+метанол (85:15)	6	92

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

Полимер	Исследуемая полидисперсность	Элюент	Способ проявления *	Ссылка
Статистические сополимеры (со)				
Нитрат целлюлозы	По составу (КО)	ацетон+этилацетат (20:3) → хлороформ+этилацетат (1:2)	6	93
Поли(ω-аминокапрон. λ-со-аминолаурилов)	По составу	муравьиная к-та, муравьиная к-та+фенол	8	93
Блоксополимеры				
Поли(СТ-блок-ММА)	По составу (КО) (13,5—80,5% СТ)	тетрахлорметан → МЭК	2	45
Поли(СТ-блок-ММА)	По ММ ($68 \cdot 10^3$ — $27,6 \cdot 10^4$) и по составу (9,1—53,7% СТ)	нитроэтан → ацетон; тетра-хлорметан → метилацетат; бензол → МЭК	2	32
Поли(СТ-блок-ММА)	Последовательность блоков (АВ и АВА)	тетрахлорметан+МЭК **	2	45
Поли(СТ-блок-ММА)	Отделение ПС, отделение блоксополимера от ПММА	хлороформ, бензол+МЭК	4	84
Поли(СТ-блок-БД)	Последовательность блоков (АВ и АВА)	циклогексан+хлороформ (9:1) → хлороформ	2	11
Поли(СТ-блок-БД)	Разделение статистического, диблок- и триблоксополимера	циклогексан+хлороформ (140:75)	4	84
Поли(СТ-блок-БД)	Отделение диблоксополимеров от триблоксополимера	тетрахлорметан ***	4	84
Поли(СТ-блок-БД)	Разделение диблок- и триблоксополимеров	тетрахлорметан+н-гексан *** (9:1)	4	84
Поли(СТ-блок-ЭО)	Отделение ПС	циклогексан+бензол+ацетон (12:4:2)	1,5	3,7
»	Отделение ПЭО	пиридин+вода (3:7)	1,5	3,7
Привитые сополимеры (пр)				
Поли(ММА-пр-СТ)	Отделение ПММА и ПС	ацетон+уксусная к-та (12:2)	1	3,7
»	Разделение ПММА и ПС	хлороформ+МЭК (12:2)	1	3,7
»	Отделение привитого сополимера и ПС от ПММА	циклогексан+бензол+ацетон (12:4:0,7)	1	3,7
»	Отделение ПС и ПММА от привитого сополимера	ацетон+уксусная к-та (12:2)	1	3,7
Поли(целлюлоза-пр-СТ)	Отделение ПС	ТГФ, бензол	4	84
Поли(ТАЦ-пр-СТ)	Отделение ТАЦ	дихлорметан+метанол (1:1), хлороформ+диоксан (3:1)	7	47
»	Отделение ПС	хлороформ	7	47
Поли(ПВА-пр-СТ)	Отделение ПВА	метанол+вода (9:1)	7	47
»	Отделение ПС	хлороформ	7	47
Поли(ПВА-пр-ММА)	Отделение ПВА	метанол+вода (9:1)	8	47
»	Отделение ПММА	МЭК+тетрахлорметан (8:2)	8	47
Поли (найлон-пр-СТ)	Отделение найлона	муравьиная к-та	8	47
»	Отделение ПС	хлороформ	8	47
Поли(ЭТФ-пр-СТ)	Отделение ПЭТФ	фенол+вода (75:25)	9	47
»	Отделение ПС	хлороформ	9	47
Поли(целлюлоза-пр-СТ)	Разделение ПС и привитого ПС	ТГФ	4	71,84
Поли(БД-пр-СТ)	Отделение ПС и Со (ПС-д-БД)	тетрахлорметан+хлороформ	4	44

* Способы проявления: 1—3% KMnO_4 в концентрированной H_2SO_4 с последующим нагреванием до 180°C ; 2—1% I_2 в метаноле; 3—14,7% H_2SO_4 с последующим нагреванием до 100°C ; 4—насыщенный раствор тимолового синего в смеси этанол—вода (1:1) с последующим опрыскиванием 3N H_2SO_4 ; 5—реактив Драгендорфа; 6—10% H_2SO_4 с последующим нагреванием до 110°C ; 7—10% HClO_4 ; 8—0,05 N I_2 ; 9—раствор Kayalon Fast Brown R в смеси вода—метанол.

** Соотношение зависит от состава блоксополимера.

*** Адсорбент— Al_2O_3 .

Использование осадительной ТСХ для исследования полимеров *
(адсорбент — силикагель)

Полимер	Исследуемая полидисперсность	Элюент	Способ проявления	Ссылка
Гомополимеры				
ПС	По ММ ($1,98 \cdot 10^4$ — $5,1 \cdot 10^4$)	хлороформ+ацетон (10:1) → → хлороформ	4	44,86
ПС	По ММ (10^4 — $2 \cdot 10^4$)	ацетон	10***	31
ПС	По ММ (10^4 — $1,6 \cdot 10^5$)	ацетон+хлороформ	10	31
ПС	По ММ (10^4 — 10^6)	ацетон→ацетон+хлороформ (95:5—70:30)	10	31
ПС	То же	ацетон → ацетон+ТГФ (95:5—70:30)	10	31
ПС	»	ацетон → ацетон+толуол (95:5—70:30)	10	31
ПС	По ММ (10^4 — 10^6)	бензол+изопропанол (64,2—35,8)	10	16
ПС	По ММ (10^4 — 10^6), (ММР)	диоксан+метанол (71,4:28,6) (6)	7	16
ПС	По ММ (10^4 — 10^6), (ММР)	ацетон+изопропанол (96:4) → → ацетон+хлороформ+изо- пропанол (66:30:4)	7	16
ПС	По ММ ($2 \cdot 10^4$ — $8,6 \cdot 10^5$)	диоксан+изопропанол (55:45)	10	19
ПС	По ММ (ММР)	ацетон+бензол+этанол (3:1:2); бензол+МЭК (1:1)	4	71
ПС	По ММ ($2 \cdot 10^3$ — $5 \cdot 10^5$)	бензол+МЭК+ацетон+этанол (5:3:6:4)	4	71
ПС	Отделение и-ПСТ от а-ПСТ	циклогексан+бензол+ацетон (40:16:2)	1	101
ПС	Отделение 4-лучевой звезды от ПС с ММ 10^5 — 10^6	хлороформ+ацетон (10:1) хлоро- форм	4	44,86
ПС	Разделение по ММ полимеров с концевыми СООН-группами ($1,1 \cdot 10^4$ — $5 \cdot 10^4$) и ($2,3 \cdot 10^4$ — $1,2 \cdot 10^6$)	ТГФ+ацетон (10:1) → ТГФ	4	
ПММА	По ММ ($4 \cdot 10^4$ — $4 \cdot 10^5$)	хлороформ+метанол (29:71)	2	
ПММА	По ММ ($1,6 \cdot 10^5$ — $4,12 \cdot 10^5$)	бензол+ацетон (2:8), изопропа- нол+метилацетат (100:62), этилацетат+метилацетат (100:23)	2	
ПММА	Разделение синдио- и атак- тического ПММА и по ММ	ацетонитрил+метанол (20:40), (46:54)	2	
ПЭО	По ММ ($1,5 \cdot 10^3$ — $6 \cdot 10^3$)	этиленгликоль+метанол (80:20)	2	15
ПЭО	По ММ ($1,5 \cdot 10^3$ — $2,8 \cdot 10^4$)	метанол → метанол+ДМФА (80:20)	2	31
ПБ	Отделение 1,4-цис- и 1,2-ПБ от 1,4-транс-ПБ	амилхлорид	3	43
Сополимеры (со)				
Поли(СТ-со-БД)	По ММ ($6,1 \cdot 10^4$ — $1,4 \cdot 10^5$)	ТГФ → метанол	4	84
Поли(СТ-блок- ММА)	Отделение ПММА	хлороформ+метанол (6:16— 4:16)	1	33
Поли(СТ-блок- БД)	Разделение по ММ, отде- ление низкомолекуляр- ного ПС	хлороформ+метанол (3:2) → мета- нол	3	84
Поли(БД-пр-СТ)	Отделение ПС	МЭК	3	44

* Методы проявления и обозначения см. табл. I приложения.

** Адсорбент — Al_2O_3 .*** Способ проявления — $Zn\ Si\ O_2$.

Использование ТСХ для исследования олигомеров * (адсорбент—силикагель)

Олигомер	Исследуемая полидисперсность	Элюент	Способ проявления	Ссылки
Полиизопрен	По ММ (700—2100), $M_n = 1780$	Бензол+ацетон (17,43:28,57) **	1	64
Полибутен	По ММ $M_n = 300$	Гексан	2	102
1,2-Полибутадиен	По функциональности (группы COOH и OH). Безфункциональные, моно- и бифункциональные	n-ксилол; тетрахлорметан+ТГФ (100:1) циклогексан+бензол (14:3)	3	44
ПС	По ММ ($n=3-9$) $M_n = 900$	тетрахлорметан+гептан (2:1)	4	67
Поли- α -метилстирол	По ММ ($n=3-10$)	этилацетат+изопропанол+ацетон+метанол+вода (50:15:15:4:16); изопропанол+этилацетат+вода *** (30,5:55:14,5)	5	56
Полиглицерины	1) По ММ ($n=1-4$) 2) Разделение линейных и разветвленных			
ПЭГ	По ММ ($n=1-3$) ($M_n = 200-2000$)	хлороформ+этанол (92:8) ***	1	50
ПЭГ (3,5-динитробензоаты)	По ММ ($M_n = 200-2800$)	МЭК, насыщ. водой	6	51
ПЭГ (дихлорпроизводные)	По ММ (до $n=21$)	МЭК, насыщ. водой	1	94
ПЭГ (дихлорпроизводные, трифенилметильные производные)	По ММ ($n=13,2$) ($n=17,2$)	МЭК, насыщ. водой	1	95
ПЭГ (3,5-динитробензоаты)	По ММ ($M_n = 200-4000$) (ММР)	МЭК, насыщ. водой	7	53
ПЭГ	По ММ ($M_n = 600$)	пиридин+вода (0,1:10) хлороформ+этанол (10:1) *****	6	67
ППГ	По функциональности	гексан+диизопропиловый эфир+этанол+вода (5:10:5:3);	8	61
ППГ	По ММ ($M_n = 150-2000$)	этилацетат+уксусная к-та (97,5:2,5)	1, 9, 10	53
ППГ	По функциональности (моно-, би-, три- и пентолы) ($M_n = 500-5000$)	этилацетат, насыщ. водой	6	48
Смесь ПППГ и ПЭГ	Разделение	хлороформ+уйт-спирт (85:15)	7	53
Смесь ПППГ, ПЭГ и поли-ТГФ	Разделение ($M_n = 2000$)	хлороформ+этанол (92:8)	1	50
ПЭГ-нониловый эфир	По ММ ($n=9$)	МЭК, насыщ. водой	11	59
ПЭГ и его производные ($-O-CH_2CH_2SR$, где R=фенил, n-гексил, n-октил, n-децил; $-O-CH_2CH_2Cl$, $-OR$, (где R=фенил, трифенилметил)	По ММ (до $n=13$)	МЭК и МЭК, насыщ. водой	1	57
ПЭГ и его производные $R-O(CH_2CH_2O)_nR'$, где $R=R'=H$, $R=R'=\text{фенил}$, R-n-трет-нонил-фенил, $R'=H$	По ММ (до $n=17$) $n=6,5$ $n=7,3$ $n=5,4$	МЭК; МЭК+вода (9:1); МЭК+вода (95:5); МЭК, насыщ. водой	1	2
ПЭГ-n-трет-нонилфениловый эфир	По ММ ($n=6,5-12,9$)	МЭК, насыщ. водой	1	60
Поверхностно-активные вещества на основе ПЭГ	По ММ (до $n=8,6$)	МЭК, насыщ. водой	1	96

ТАБЛИЦА III продолжение

Олигомер	Исследуемая поли- дисперсность	Элюент	Способ прояв- ления	Ссылки
Поверхностно-активные вещества на основе ПЭГ типа $RO(CH_2CH_2O)_n$, где R=алкилфенил, алкил	По ММ	МЭК, насыщ. водой	1	97
Продукты конденсации ПЭГ с жирными к-тами, спиртами, аминами, фенолами, амидами	По ММ и степень окси- этилирования (до 1:20)	МЭК+вода (1:1)—верх- няя фаза; МЭК+ 2,5%-ный водный ам- миак (1:1)—верхняя фа- за; бутанол+уксусная к-та+вода (4:1:5)	6	49
Сложные эфиры ПЭГ и адипиновой к-ты	Разделение линейных и разветвленных олиго- эфиров ($M_n=1000=$ 3000)	Бензол+этанол (3:1)		
Поли(метилен-2-оксiben- зоат)	По ММ (138—1100)	Бензол+уксусная к-та+ вода (2:2:1)	12	98
ε-Капролактam и его цик- лические олигомеры	По ММ ($n=1-8$)	ТГФ+петролейный эфир (100—120° С)+вода (80:14:10); бутанол-1+ уксусная к-та+вода (10:2:5); бутанол-2+ муравьиная к-та+вода (7,5:1,5:1); бутанол-1; насыщ. водой; изопро- пиловый спирт+мета- нол+вода (1:1:1); бу- танол-1+конц. HCl+во- да (10:2:3,8)	6	65
Полиэтилентерефталаты	Разделение по функцио- нальности	Бензол+этилацетат (85:15, 55:45) → этила- цетат	13	63
Диэтиленгликоль в поли- этилентерефталате		Дихлорметан+25%-ный водный раствор амми- ака+метанол (8:3:17)	14	100
Полидиметилсилоксан- диолы	По ММ ($n=1-20$)	Бензол+этилацетат (10:0,1)	15	67

Способы проявления: 1—пары I_2 ; 2—1% ванилина и 10% $HClO_4$ с последующим нагреванием при 110° С в течение 1 часа; 3—14,7% H_2SO_4 с последующим нагреванием до 100° С; 4—3% $KMnO_4$ в концентрированной H_2SO_4 с последующим нагреванием до 180° С; 5—0,5% тимолового синего в смеси этанол— H_2SO_4 (95:5) с последующим нагреванием при 120° С в течение 1 часа; 6—реактив Драгендорфа; 7—уксуснокислый раствор $KMnO_4$; 8—тиоцианат кобальта; 9—0,05%-ный этанольный раствор роданина В; 10—2% $KMnO_4$ в 2 N H_2SO_4 ; 11—1% I_2 в метаноле; 12—УФ-облучение при $\lambda=366$ мкм; 13—метилловый красный, бромтимоловый синий, формальдегид в 95%-ном этаноле; 14—0,5% $KMnO_4$ и $K_2S_2O_8$; 15—люминесценция фона при $\lambda=365$ мкм.

* Принятые обозначения см. табл. I.

** Al_2O_3 (17% воды) нейтральный, незакрепленный слой.

*** Смесь кизельгура и силикагеля.

**** Al_2O_3 первой степени активности, незакрепленный слой.

***** Адсорбент— Al_2O_3 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Г. Бельский, Э. С. Ганкина, Л. Д. Туркова, в кн. Лекции II Школы по методам очистки и оценки чистоты мономеров и полимеров. Черноголовка, 1968, стр. 216.
2. H. Inagaki, H. Matsuda, F. Kamiyama, *Macromolecules*, **1**, 520 (1968).
3. B. G. Belenkii, E. S. Gankina, *J. Chromatogr.*, **53**, 3 (1970).
4. B. G. Belenkii, E. S. Gankina, *J. Chromatogr.*, **141**, 21 (1977).
5. E. P. Otocka, in *Polymer Molecular Weights Methods*, Adv. Chem. Ser., **125**, 55 (1973).
6. E. P. Otocka, in *Quantitative Thin-Layer Chromatography*. N. Y. 1973, p. 45.
7. Б. Г. Бельский, Э. С. Ганкина, ДАН СССР, **186**, 857 (1969).
8. И. А. Барановская, Б. Г. Бельский, Э. С. Ганкина, В. Е. Эскин, в сб. Синтез, структура и свойства полимеров, «Наука», Л., 1970, стр. 77.
9. И. А. Барановская, Э. С. Ганкина, Л. И. Валуев, Б. Г. Бельский, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. Е. Эскин, *Высокомолек. соед.*, **Б12**, 493 (1970).
10. H. Inagaki, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **47**, 196 (1969).
11. N. Donkai, T. Miyamoto, H. Inagaki, *Polymer J.*, **7**, 577 (1975).
12. F. Kamiyama, H. Matsuda, H. Inagaki, *Makromol. Chem.*, **125**, 286 (1969).
13. Б. Г. Бельский, Э. С. Ганкина, ДАН СССР, **194**, 573 (1970).
14. H. Inagaki, F. Kamiyama, T. Yagi, *Macromolecules*, **4**, 133 (1971).
15. H. Inagaki, F. Kamiyama, Там же, **6**, 107 (1973).
16. E. O. Otocka, Там же, **3**, 691 (1970).
17. H. Halpaar, K. Klatyk, *J. Chromatogr.*, **33**, 80 (1968).
18. N. Donkai, H. Inagaki, Там же, **71**, 473 (1972).
19. E. P. Otocka, M. Y. Hellman, P. M. Muglia, *Macromolecules*, **5**, 227 (1972).
20. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Адсорбция полимеров, Киев, «Наукова думка», 1972.
21. A. Silberberg, *J. Chem. Phys.*, **48**, 2835 (1968).
22. A. Silberberg, *Polym. Prepr.*, **11**, 1202 (1970).
23. F. L. McCrackin, Там же, **11**, 1246 (1970).
24. E. A. Di Marzio, R. J. Rubin, *J. Chem. Phys.*, **55**, 4318 (1971).
25. Б. Г. Бельский, Э. С. Ганкина, М. Б. Тенников, Л. Э. Виленчик, ДАН СССР, **231**, 1147 (1976).
26. А. И. Ногаидели, Б. Г. Бельский, Э. С. Ганкина, Т. С. Кахнашвили, Т. Б. Аникина, *Изв. АН ГрузССР, сер. хим.*, **1**, 76 (1975).
27. L. R. Snyder, *Principles of Adsorption Chromatography*, N. Y., 1968.
28. F. Kamiyama, H. Inagaki, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **49**, 53 (1971).
29. F. Kamiyama, H. Inagaki, Там же, **52**, 393 (1974).
30. T. Kotaka, J. L. White, *Macromolecules*, **7**, 106 (1974).
31. E. P. Otocka, M. Y. Hellman, Там же, **3**, 362 (1970).
32. F. Kamiyama, H. Inagaki, T. Kotaka, *Polymer J.*, **3**, 470 (1972).
33. B. G. Belenkii, E. S. Gankina, P. P. Nefedov, M. A. Lasareva, T. S. Savitskaya, M. D. Valchikhina, *J. Chromatogr.*, **108**, 61 (1975).
34. P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca, Cornell, Univ. Press, 1953.
35. E. P. Otocka, P. M. Muglia, H. L. Frisch, *Macromolecules*, **4**, 512 (1971).
36. T. Min, T. Miyamoto, H. Inagaki, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **53**, 381 (1975).
37. F. Kamiyama, H. Matsuda, H. Inagaki, *Polymer J.*, **1**, 518 (1970).
38. Р. Шлихтинг, Теория пограничного слоя, «Наука», М., 1969, стр. 117.
39. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Физматгиз, М., 1969.
40. H. Inagaki, T. Miyamoto, F. Kamiyama, *J. Polymer Sci.*, **B7**, 329 (1969).
41. T. Miyamoto, H. Inagaki, *Macromolecules*, **2**, 554 (1969).
42. T. Miyamoto, S. Tomoshige, H. Inagaki, *Polymer J.*, **6**, 564 (1974).
43. N. Donkai, N. Murayma, T. Miyamoto, H. Inagaki, *Makromol. Chemie*, **175/1**, 187 (1974).
44. H. Inagaki, *Adv. Polymer Sci.*, **24**, 190 (1977).
45. T. Kotaka, T. Tunaka, H. Inagaki, *Makromol. Chemie*, **176**, 1273 (1975).
46. B. Wesslen, P. Nansson, *J. Polymer Sci.*, **13**, 2545 (1975).
47. F. Horii, J. Ikada, I. Sakurada, *J. Polymer Sci., Polymer. Chem. Ed.*, **13**, 755 (1975).
48. Б. Г. Бельский, И. А. Вахтина, О. Г. Тараканов, *Высокомолек. соед.*, **A17**, 2116 (1975).
49. K. Burger, *Z. Anal. Chemie*, **196**, 259 (1963).
50. И. А. Вахтина, П. А. Окунев, О. Г. Тараканов, *Ж. аналит. химии*, **21**, 630 (1966).
51. K. Burger, *Z. Anal. Chemie*, **224**, 421 (1967).
52. L. Favretto, M. Pertoldi, G. Favretto, *J. Chromatogr.*, **46**, 255 (1970).
53. T. Salvage, *Analyst*, **95**, 363 (1970).
54. И. А. Вахтина, Р. И. Хренова, О. Г. Тараканов, *Ж. аналит. химии*, **28**, 1625 (1973).
55. И. А. Вахтина, О. Г. Тараканов, Р. И. Хренова, *Высокомолек. соед.*, **A16**, 2598 (1974).
56. M. S. J. Dallas, M. F. Stewart, *Analyst*, **92**, 634 (1967).
57. L. Favretto, G. Favretto, M. Pertoldi, *J. Chromatogr.*, **66**, 167 (1972).

58. W. A. Manenskii, *J. Appl. Polymer Sci.*, **14**, 1189 (1970).
59. K. Koninski, S. Yamaguchi, *Anal. Chem.*, **38**, 1755 (1966).
60. S. Hayano, T. Nihingi, T. Asahara, *Tenside*, **5**, 80 (1968).
61. K. Kondo, M. Miyazaki, M. Hori, M. Hattori, *Japan Analyst*, **16**, 419 (1967).
62. Th. Pye, U. Wunture, *Plaste und Kautschuk*, **15**, 274 (1963).
63. V. A. Dorman-Smith, *J. Chromatogr.*, **29**, 265 (1967).
64. М. Т. Брык, А. С. Шевляков, О. Б. Крезуб, *Высокомолек. соед.*, **Б10**, 893 (1968).
65. Y. Kobayashi, *J. Chromatogr.*, **24**, 447 (1966).
66. С. Г. Энтелис, В. В. Евреинов, А. П. Кузаев, в кн. *Успехи химии и физики полимеров*, М., «Химия», 1973, стр. 201.
67. Э. С. Ганкина, М. Д. Вальчихина, Б. Г. Бельский, *Высокомолек. соед.*, **А18**, 1175 (1976).
68. B. G. Belenkii, M. D. Valchikhina, I. A. Vakhtina, E. S. Gankina, O. C. Tarakanov, *J. Chromatogr.*, **129**, 115 (1976).
69. Б. Г. Бельский, И. А. Вахтина, О. Г. Тараканов, *Высокомолек. соед.*, **В10**, 507 (1974).
70. Э. Шеллард, *Количественная хроматография на бумаге и в тонком слое*, М., «Мир», 1971.
71. В. В. Нестеров, Б. Г. Бельский, Л. Г. Сенютенкова, *Биохимия*, **34**, 824 (1969).
72. F. V. Padley, *J. Chromatogr.*, **39**, 37 (1969).
73. Б. Г. Бельский, Е. Г. Солодовникова, *Ж. аналит. химии*, **28**, 1772 (1973).
74. В. В. Нестеров, Б. Г. Бельский, Д. П. Эрастов, *Биохимия*, **33**, 537 (1968).
75. T. Ishige, S. I. Lee, A. E. Hamielic, *J. Appl. Polymer Sci.*, **15**, 607 (1971).
76. К. Миз, *Теория фотографического процесса*, М.—Л., ГИТТЛ, 1949, стр. 204.
77. B. G. Belenkii, V. V. Nesterov, E. S. Gankina, M. M. Smirnov, *J. Chromatogr.*, **31**, 360 (1967).
78. Л. Д. Туркова, Б. Г. Бельский, *Высокомолек. соед.*, **А12**, 467 (1970).
79. B. G. Belenkii, E. S. Gankina, P. P. Nefedov, M. A. Kuznetsova, M. D. Valchikhina, *J. Chromatogr.*, **77**, 209 (1973).
80. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, *Структура макромолекул в растворе*, «Наука», М., 1964.
81. В. А. Гречановский, *Успехи химии*, **38**, 2194 (1969).
82. H. Benoit, W. Bsчук, *Canad. J. Chem.*, **36**, 1616 (1958).
83. H. Inagaki, T. Kotaka, Tae-Ik Hin, *Pure and Appl. Chem.*, **46**, 61 (1976).
84. T. Taga, H. Inagaki, *Angew. Makromol. Chemie*, **33**, 129 (1973).
85. T. Miyamoto, H. Inagaki, *Polymer J.*, **1**, 46 (1970).
86. T. Miyamoto, N. Donkai, N. Takimi, H. Inagaki, *Ann. Reports of Res. Inst. Chem. Fibers, Japan*, **30**, 27 (1973).
87. S. Teramachi, H. Esaki, *Polymer. J.*, **7**, 593 (1975).
88. S. Teramachi, T. Fukao, Там же, **6**, 532 (1974).
89. G. Glöchner, *Plaste und Kautschuk*, **23**, 338 (1976).
90. G. Glöchner, D. Kahle, Там же, **23**, 577 (1976).
91. N. Tagata, T. Homma, *J. Chem. Soc. Japan*, **1972**, 1330.
92. K. Kamide, S. Manabe, E. Osafune, *Makromol. Chem.*, **168**, 173 (1973).
93. S. Mori, T. Takeuchi, *Chem. High Polym.*, **29**, 383 (1972).
94. L. Favretto, M. Pertoldi, G. Favretto, *J. Chromatogr.*, **50**, 304, (1970).
95. L. Favretto, M. Pertoldi, G. Favretto, *Ann. Chim. (Rome)*, **61**, 712 (1971).
96. B. Stancher, G. Favretto, L. Favretto, *J. Chromatogr.*, **111**, 459 (1975).
97. L. Favretto, M. Pertoldi, G. Favretto, *Ann. Chim. (Rome)*, **62**, 478 (1972).
98. G. Ciampa, C. Grieco, C. Sieipo, *J. Chromatogr.*, **46**, 132 (1970).
99. I. Weisner, L. Wilsnerova, Там же, **114**, 411 (1975).
100. R. Janssen, V. De Deyne, A. Vettters, *Makromol. Chem.*, **123**, 119 (1969).
101. Э. С. Ганкина, Канд. дис., Л., ИВС АН СССР, 1970.
102. C. J. Briggs, S. B. Challem, *J. Sci. Food Agr.*, **18**, 602 (1967).

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР, Ленинград