

УДК 543.54 : 546.185

О СООТНОШЕНИИ МЕЖДУ СТЕПЕНЬЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ЭЛЮЕНТНЫМ ОБЪЕМОМ В ГЕЛЬХРОМАТОГРАФИИ ПОЛИФОСФАТОВ

Г. Х. ЧЕРЧЕС, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ и М. И. КУЗЬМЕНКОВ

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова, Минск

Для определения методом гельхроматографии молекулярных масс или размеров молекул исследуемых веществ, а также распределения полимеров по массам находят соотношение между параметрами, связанными с объемом выхода, и искомыми характеристиками и используют полученные математические или графические зависимости в качестве калибровочных.

Способ построения калибровочных кривых с помощью монодисперсных фракций исследуемого полимера считается наиболее предпочтительным. Во многих случаях используют стандартные образцы известной молекулярной массы, например узкие фракции полистирола [1]. Установлено [2, 3], что зависимость гидродинамического объема, равного произведению молекулярной массы на характеристическую вязкость, от объема выхода является универсальной калибровочной кривой для полимеров различной композиционной и структурной конфигурации. Кроме того, описаны способы калибровки с помощью полидисперсных соединений с предварительно найденными значениями средних молекулярных масс или распределением молекул по массам [4, 5].

Отсутствие индивидуальных полифосфатов с числом атомов фосфора в цепи выше 14 и особенности гельхроматографического поведения неорганических веществ затрудняют исследование более высокомолекулярных полифосфатов с помощью калибровочных кривых, построенных с использованием олигомерных гомологов или органических стандартов. В этом случае более доступным и контролируемым является способ калибровки по полидисперсным образцам.

Цель данной работы — установление соотношения между объемом выхода и степенью полимеризации в гельхроматографии полифосфатов. Для этого исследованию подвергали полидисперсные образцы полифосфатов щелочных металлов и определяли их степень полимеризации во фракциях элюата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использованы стекловидные полифосфаты лития, натрия и калия с различными значениями средней степени полимеризации n (табл. 1), полученные по методике [6, 7]. Образец фосфата в количестве 500 мг растворяли в 5 мл 0,1 М KCl и элюировали через колонку с гелем декстрана — молселектом (Венгрия) типа G-50 с диаметром зерен 50—100 мкм. Элюирование проводили через колонку высотой 102—103 см и диаметром 1,2 см 0,1 М раствором KCl со скоростью

Таблица 1

Коэффициенты уравнения $V_0 = kn + c$ для полифосфатов лития, натрия и калия с различной величиной \bar{n}

Полифосфат	\bar{n}	$-k$	c
Лития	6,8	$1,88 \pm 0,04$	$103,9 \pm 0,5$
	9,5	$1,15 \pm 0,02$	$99,5 \pm 0,4$
	20	$0,631 \pm 0,013$	$95,4 \pm 0,4$
	43	$0,404 \pm 0,008$	$92,3 \pm 0,4$
	55	$0,320 \pm 0,010$	$91,6 \pm 0,6$
Натрия	2,9	$9,26 \pm 0,26$	$131,5 \pm 0,9$
	5,8	$3,34 \pm 0,10$	$119,5 \pm 0,8$
	18	$0,886 \pm 0,029$	$100,6 \pm 0,7$
	36	$0,375 \pm 0,018$	$89,5 \pm 0,9$
	53	$0,236 \pm 0,009$	$83,7 \pm 0,6$
Калия	4,9	$10,78 \pm 0,47$	$156,9 \pm 2,5$
	6,1	$4,89 \pm 0,20$	$132,9 \pm 1,3$
	9,0	$2,56 \pm 0,03$	$118,1 \pm 0,4$

элюирования 25—30 мл/ч. Фракции элюата объемом 3 мл анализировали по методике [8]. Степень полимеризации определяли методом потенциометрического титрования концевых групп [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее установлено [10], что при элюировании индивидуальных полифосфатов натрия с $n=1-13$ существует линейная зависимость коэффициента распределения от логарифма степени полимеризации. Зависимость элюентного объема, соответствующего каждой фракции, от логарифма степени полимеризации, полученная в результате фракционирования исследуемых полифосфатов щелочных металлов, показана на рис. 1. Оказалось, что в случае полифосфатов натрия экспериментальные точки, за исключением нескольких начальных, удовлетворительно укладываются на прямую (рис. 1, II), что отмечалось и ранее [8, 11]. Кроме того, для образцов полифосфатов натрия с различной средней степенью полимеризации угол наклона этих прямых возрастает при увеличении \bar{n} .

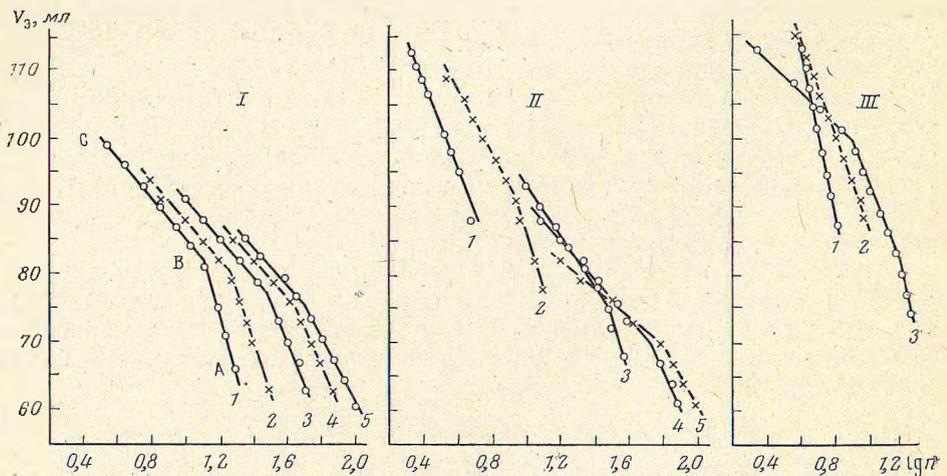


Рис. 1. Зависимость V_0 от $\lg n$ для полифосфатов лития (I), натрия (II) и калия (III)

- (I) \bar{n} : 1—6,8, 2—9,5, 3—20, 4—43, 5—55
 (II) \bar{n} : 1—2,9, 2—5,8, 3—18, 4—36, 5—53
 (III) \bar{n} : 1—4,9, 2—6,1, 3—9,0

Для полифосфатов лития (рис. 1, I) отклонение точек от прямой проявляется в большей степени. При этом влияние \bar{n} на угол наклона участков АВ аналогично наблюдаемому для полифосфатов натрия, а участки ВС параллельны друг другу и закономерно смещены в зависимости от \bar{n} . Для полифосфатов калия (рис. 1, III) зависимость V_0 от $\lg n$ также имеет свои особенности.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что, несмотря на существование определенных закономерностей, характер зависимости элюентного объема от логарифма степени полимеризации для различных полифосфатов во многом не совпадает, что затрудняет использование полученных кривых для калибровки.

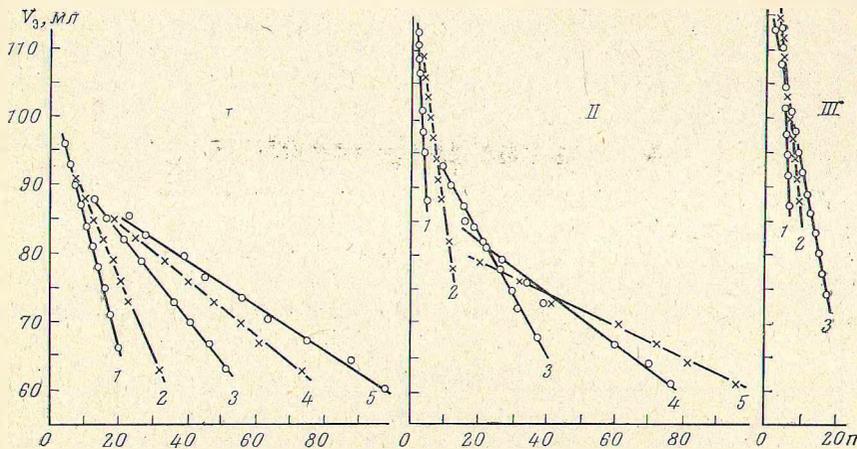


Рис. 2. Зависимость V_0 от n для полифосфатов лития (I), натрия (II) и калия (III)
 (I) \bar{n} : 1—6,8, 2—9,5, 3—20, 4—43, 5—55
 (II) \bar{n} : 1—2,9, 2—5,8, 3—18, 4—36, 5—53
 (III) \bar{n} : 1—4,9, 2—6,1, 3—9,0

При дальнейшем анализе результатов установлено, что во всех проведенных опытах с полифосфатами лития, натрия и калия связь между элюентным объемом и степенью полимеризации можно представить в виде линейной зависимости V_0 от n (рис. 2). Данные обработаны методом наименьших квадратов в форме уравнения $V_0 = kn + c$; значения коэффициентов k и c приведены в табл. 1. Установлено, что величины $\lg |k|$ и c обратно пропорциональны логарифму средней степени полимеризации исследуемого полифосфата. Эти зависимости изображены на рис. 3, а значения коэффициентов уравнений соответствующих прямых приведены в табл. 2.

На основании полученных результатов можно заключить, что при установлении соотношения между элюентным объемом и степенью полимеризации, имеющего единую форму для различных полидисперсных фосфатов, аргумент должен включать в себя не только величину степени полимеризации полифосфатов данной фракции, но и среднюю степень

Таблица 2

Коэффициенты уравнений $\lg |k| = a \lg \bar{n} + b$, $c = a' \lg \bar{n} + b'$ и $V_0 = a'' (n/\bar{n}^\alpha + \lg \bar{n}) + b''$ для полифосфатов лития, натрия и калия

Полифосфат	$-a$	b	$-a'$	b'	$-a''$	b''
Лития	$0,80 \pm 0,08$	$0,88 \pm 0,11$	$12,7 \pm 1,6$	$113,1 \pm 2,1$	$8,23 \pm 0,33$	109 ± 3
Натрия	$1,25 \pm 0,03$	$1,52 \pm 0,03$	$38,0 \pm 0,4$	$148,7 \pm 0,5$	$37,0 \pm 0,9$	152 ± 2
Калия	$2,31 \pm 0,54$	$2,59 \pm 0,42$	143 ± 44	252 ± 35	198 ± 44	280 ± 22

полимеризации исследуемого полимера. Такой аргумент найден при сопоставлении описанных выше зависимостей и имеет вид $(n/\bar{n}^a) + \lg \bar{n}$, где a равно модулю коэффициента уравнения $\lg |k| = a \lg n + b$ (табл. 2). В координатах V_0 ; $(n/\bar{n}^a) + \lg \bar{n}$ получены прямые, удовлетворяющие всем экспериментальным данным и отличающиеся для полифосфатов лития, натрия и калия углом наклона (рис. 4).

Для выяснения роли катиона и аниона в гельхроматографии фосфатов исследовали образец полифосфата лития, полученный из полифосфата калия с $\bar{n} = 4,9$ с помощью катионита, т. е. сравнивали поведение поли-

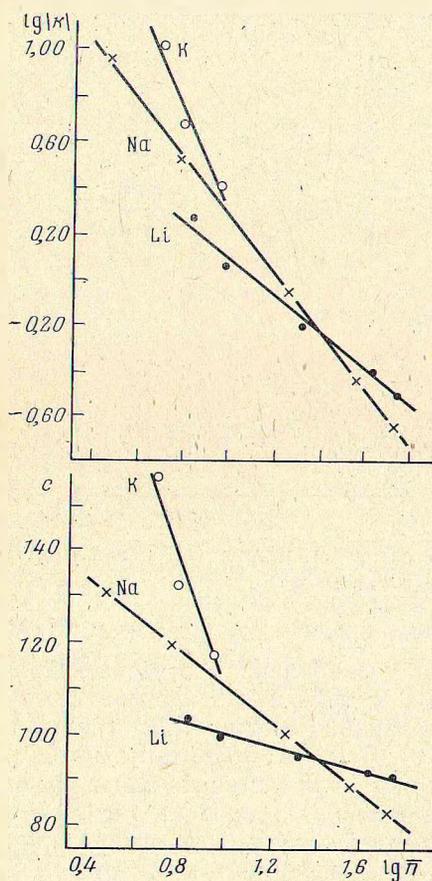


Рис. 3

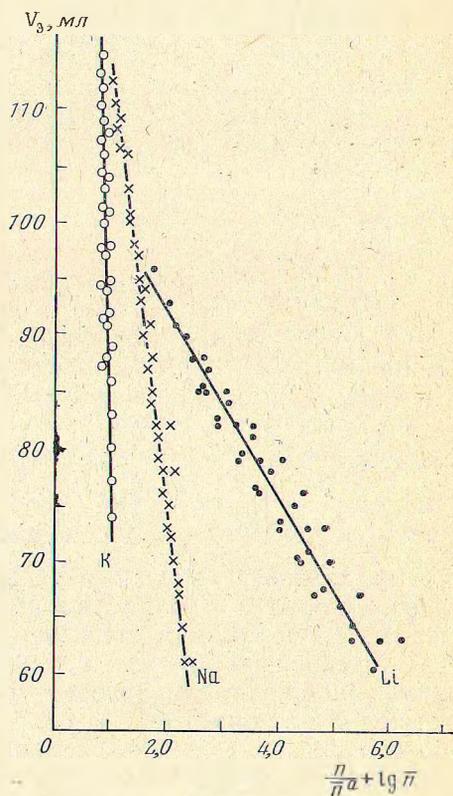


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость коэффициентов уравнения $V_0 = kn + c$ от $\lg \bar{n}$ для полифосфатов лития, натрия и калия

Рис. 4. Соотношение между V_0 , n и \bar{n} для полифосфатов лития, натрия и калия $a = 0,80; 1,25$ и $2,31$ для Li, Na и K соответственно

фосфатов лития и калия с одинаковым распределением молекул по массам. Результаты опыта соответствовали зависимостям, полученным для полифосфата калия, что указывает на отсутствие непосредственного влияния катиона на соотношение между V_0 и n . Очевидно, что кривые элюирования полифосфатов, содержащихся в полидисперсном образце, в какой-то степени перекрываются. При этом средняя степень полимеризации полифосфатов в каждой фракции будет определяться соотношением концентраций присутствующих в ней полифосфатов, т. е. распределением молекул по массам. Поэтому для полифосфатов с различными значениями \bar{n} средняя степень полимеризации полифосфатов во фракциях

с равным V_e не совпадает, а зависимость от катиона может быть обусловлена его влиянием на распределение молекул по массам.

Полученные линейные зависимости могут быть использованы в качестве калибровочных при анализе стекловидных полифосфатов щелочных металлов. Для образца с предварительно найденным значением \bar{n} из соотношения между V_e , n и \bar{n} (рис. 4) или по коэффициентам уравнения $V_e = kn + c$, найденным из зависимостей $\lg|k|$ и c от $\lg \bar{n}$ (рис. 3), можно определить степень полимеризации полифосфатов в каждой фракции. Зная концентрации и степени полимеризации полифосфатов в полученных фракциях, можно рассчитать распределение молекул по массам в исследуемых полифосфатах.

ВЫВОДЫ

При исследовании гельхроматографии стекловидных полифосфатов лития, натрия и калия с различной средней степенью полимеризации (\bar{n}) установлено, что связь между элюентным объемом, соответствующим каждой фракции, и степенью полимеризации полифосфатов в данной фракции можно представить зависимостью $V_e = kn + c$, причем величины $\lg|k|$ и c обратно пропорциональны $\lg \bar{n}$. Объединенное уравнение, связывающее V_e , n и \bar{n} , в координатах V_e ; $(n/\bar{n}^a) + \lg \bar{n}$, где a равно модулю коэффициента уравнения $\lg|k| = a \lg \bar{n} + b$, имеет вид прямой, угол наклона которой и величина a зависят от рода катиона. Полученные соотношения могут быть использованы как калибровочные при анализе распределения по массам в стекловидных полифосфатах щелочных металлов.

Литература

1. Детерман Г. Гель-хроматография. М., «Мир», 1970, с. 158.
2. Grubisic Z., Rempp P., Benoit H. J. Polym. Sci., Pt B, 5, 753 (1967).
3. Le Page M., Beau R., Devries A. J. Polym. Sci., Pt C., 21, 119 (1968).
4. Cantow M. J. R., Porter R. S., Johnson J. F. J. Polym. Sci., Pt A-1, 5, 1391 (1961).
5. Frank F. C., Ward J. M., Williams T. J. Polym. Sci., Pt A-2, 6, 1357 (1968).
6. Печковский В. В., Черчес Г. Х., Кузьменков М. И. В сб. «Химия и химическая технология». Минск, «Вышэйшая школа», 1975, вып. 8, с. 49.
7. Черчес Г. Х., Кузьменков М. И., Позднякова А. Я. Физика и химия стекла, 1, 375 (1975).
8. Печковский В. В., Кузьменков М. И., Черчес Г. Х. Изв. АН СССР. Сер. неорг. матер., 9, 105 (1973).
9. Van Wazer J. R., Griffith E. J., McCullough J. F. Anal. Chem., 26, 1755 (1954).
10. Ueno Y., Yoza N., Ohashi S. J. Chromatogr., 52, 481 (1970).
11. Feller S., Dirheimer G., Ebel J. P. J. Chromatogr., 35, 207 (1968).

Поступила в редакцию
23.VI.1975

RATIO OF POLYMERIZATION DEGREE TO ELUENT VOLUME IN GEL-CHROMATOGRAPHY OF POLYPHOSPHATES

G. Kh. CHERCHES, V. V. PECHKOVSKII, and M. I. KUZ'MENKOV

S. M. Kirov Bellorussian Technological Institute, Minsk

It has been shown in the studies of gel-chromatography of glassy lithium, sodium, and potassium polyphosphates with different average polymerization degree (\bar{n}) that an eluent volume corresponding to each fraction can be expressed as a function of polymerization degree of the polyphosphates in a given fraction, $V_e = kn + c$, with $\log|k|$ and c being inversely proportional to $\log \bar{n}$. The complete equation, connecting V_e , n , and \bar{n} (V_e versus $n/\bar{n}^a + \log \bar{n}$, where a is a module of the coefficient in the equation $\log|k| = a \log \bar{n} + b$), describes a straight line, the slope and value of a being dependent on cation nature. The obtained expressions can be used for calibration in analysis of mass distribution in glassy alkali metal phosphates.