

УДК 541.64:543.544

**РАЗДЕЛЕНИЕ ПО ТИПАМ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ
ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ
ОЛИГОЭФИРОВ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
В КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

Филатова Н. Н., Горшков А. В., Евреинов В. В., Энтелис С. Г.

Проведено разделение по типам функциональности ряда олигоэфиров с концевыми гидроксильными группами при хроматографировании в критической области: сложных полиэфиров на основе адипиновой кислоты и этиленгликоля, диэтиленгликоля, пропиленгликоля и простых олигоэфиров — полипропиленгликоля и политетрагидрофурана. Найдены критические условия и созданы универсальные хроматографические методики анализа распределения по типам функциональности исследуемого класса олигомеров, инвариантные к их ММР.

При разделении соединений по числу и типу функциональных групп перенесение идей и методов адсорбционной хроматографии низкомолекулярных соединений в хроматографию полимеров требует учета того обстоятельства, что мономеры, составляющие макромолекулу, связаны в единую цепь. Такое связывание обуславливает качественное отличие адсорбции макромолекул от адсорбции низкомолекулярных соединений: адсорбция макромолекулярных клубков начинается не при любой энергии взаимодействия сегментов макромолекулы с поверхностью, а начиная лишь с некоторого ненулевого «критического» значения $\varphi_{кр}$.

Подобный характер адсорбции приводит к существованию в жидкостной хроматографии полимеров трех режимов разделения, отличающихся порядком выхода молекул разного размера: эксклюзивного ($\partial M/\partial V_R < 0$) при энергиях взаимодействия $\varphi < \varphi_{кр}$, адсорбционного ($\partial M/\partial V_R > 0$) при $\varphi > \varphi_{кр}$ и критической области при $\varphi \approx \varphi_{кр}$, когда объемы удерживания практически не зависят от размера макромолекул $\partial M/\partial V_R \approx 0$ [1, 2] ($\varphi \approx E_{ХА} - E_{СА}$, где $E_{ХА}$ и $E_{СА}$ энергии адсорбции сегмента цепи и десорбции растворителя соответственно).

Нами впервые было показано, что критическая область может быть найдена, стабилизирована и воспроизведена при плавном изменении состава элюента [1–8] или температуры [9], и что на фоне исчезновения деления по размерам ($\partial M/\partial V_R \approx 0$) полученные в режиме разделения в критической области (РКО) хроматограммы содержат информацию только о типах неоднородности макромолекул, например о числе и типе функциональных групп [4–6, 8]. Метод РКО позволяет полностью решить проблему анализа РТФ, чрезвычайно важную для химии олигомеров.

В настоящей работе на ряде примеров показаны реальные возможности хроматографии при анализе РТФ сложных полиэфиров на основе адипиновой кислоты и этиленгликоля (ПЭГА), диэтиленгликоля (ПДЭГА), пропиленгликоля (ППГА) и простых полиэфиров на основе пропиленгликоля (ППГ) и тетрагидрофурана (ПТГФ). В результате проведенных исследований созданы универсальные методики анализа РТФ исследуемого класса олигомеров.

Эксперименты проводили при комнатной температуре на хроматографе SP-8700 марки «Spectra-Physics», детектор — рефрактометр «Micrometric» (модель 771). Колонка Si-100 размером 250×4 мм была заполнена силикагелем марки «Lichrosphere» со средним диаметром пор и размером частиц 100 Å и 10 мкм соответственно. Объем

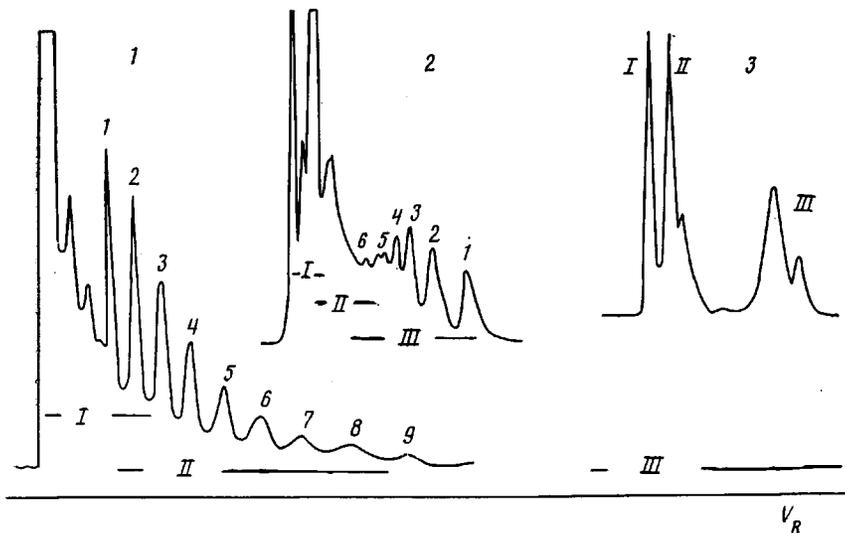


Рис. 1. Переход через критическую область для ПДЭГА с $\bar{M}_n=560$, $f_n=1,63$ при изменении состава бинарного растворителя ЭА – МЭК (цифры у пиков, степень полимеризации r , колонка Si-100, 1 мл/мин, объем пробы 10 мкл, 24°). I – 100% ЭА, адсорбционный режим; II – 100% МЭК, эксклюзионный режим; III – МЭК : ЭА = 73 : 27, критическая область. В критической области $V_R(R\sim R)=3,40$ (I), $V_R(R\sim OH)=4,55$ (II), $V_R(OH\sim OH)=11,11$ мл (III)

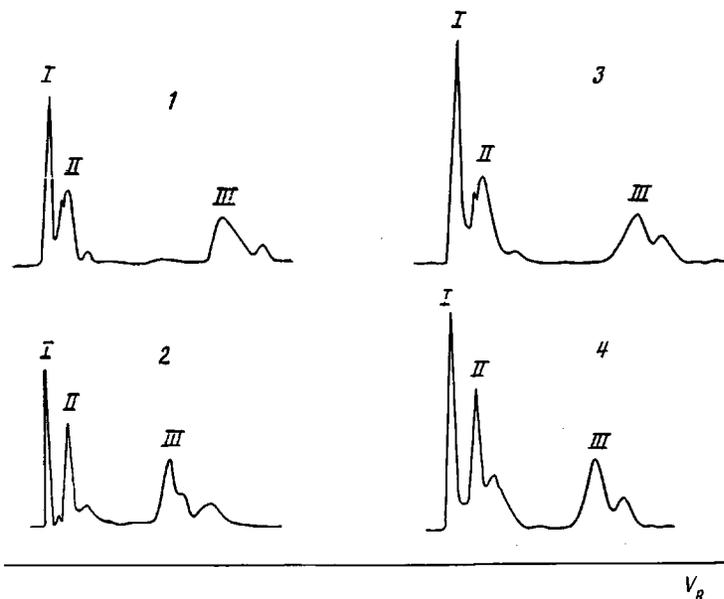
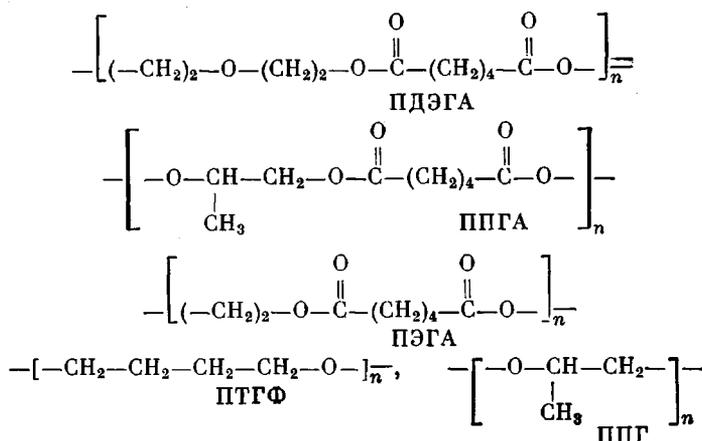


Рис. 2. РТФ-хроматограммы ПДЭГА с $M_n=560$, $f_n=1,63$, полученные в критических условиях в различных бинарных растворителях (колонка Si-100, 1 мл/мин, объем пробы 10 мкл, 24°). 1 – МЭК : хлороформ = 35 : 65; 2 – гексан : МЭК = 8 : 92; 3 – ЭА : ТГФ = 93 : 7; 4 – ЭА : МЭК = 73 : 27 об.%. I – $V_R(R\sim R)=3,84$ (1), 3,47 (2), 3,37 (3), 3,40 (4); II – $V_R(R\sim OH)=5,63$ (1), 5,20 (2), 4,85 (3), 4,55 (4); III – $V_R(OH\sim OH)=18,69$ (1), 13,40 (2), 13,66 (3), 11,11 мл (4)

межчастичного пространства колонки $V_0=1,54$ мл и объем жидкой фазы в колонке $V_0+V_p=3,36$ мл определяли с помощью ПС-стандарта $\bar{M}_n \approx 1,2 \cdot 10^6$ и *n*-гептана в хлороформе.

Компонентами бинарного элюента являлись *n*-гексан квалификации ч., хлороформ квалификации х.ч., ТГФ квалификации ч., МЭК квалификации ч.д.а., ацетон квалификации о.ч. и этилацетат (ЭА) квалификации х.ч. Скорость подачи элюента во всех случаях составляла 1 мл/мин, объем петли узла ввода проб 10 мкл, концентрация образца в пробе $c=0,5-2$ вес.%.
Гидроксилсодержащие олигоэфирные имели $\bar{M}_n=400-3000$ и функциональность $f_n=0,1-2$.

Ниже показаны повторяющиеся единицы звеньев цепи исследуемых полиэфиров.



Такой выбор объектов исследования, относящихся к различным классам полиэфиров, позволяет проследить за «чувствительностью» критических условий (критического состава растворителя и температуры) при фиксированном адсорбенте к химической природе олигомерной цепи.

Ранее методом РКО на колонке Si-100 было исследовано РТФ ряда образцов ПДЭГА в бинарном растворителе гептан — МЭК [3]. Критические условия реализовались на бифункциональных образцах ПДЭГА путем добавления к МЭК гексана. Отсутствие зависимости V_R от \bar{M}_n , свидетельствующее о достижении критических условий, наблюдалось при составе элюента гексан: МЭК=8 : 92 об.%, при 24°.

В настоящей работе аналогичное разделение ПДЭГА в критической области было проведено еще в трех бинарных растворителях, для которых экспериментально определенные критические составы были соответственно равны МЭК : хлороформ=35 : 65, МЭК : ЭА=27 : 73, ЭА : ТГФ=93 : 7.

На рис. 1 приведены хроматограммы ПДЭГА, полученные в различных режимах разделения — эксклюзионном, адсорбционном и критическом, соответствующих различным составам элюента МЭК — ЭА, а на рис. 2 — РТФ хроматограммы ПДЭГА с $\bar{M}_n=550$ и $\bar{f}_n=1,63$, снятые в критической области для различных пар бинарных растворителей. Как видно из рис. 2, хроматограммы одного и того же полимера одинаковы в критической области. Это свидетельствует об универсальной роли растворителя в критической области, обусловленной фазовым характером адсорбции макромолекул.

Из приведенных в таблице данных анализа РТФ следует, что для реализации критических условий выбор того или иного бинарного растворителя оказывается совершенно несущественным. Если в одном из компонентов растворителя (полярном) осуществляется эксклюзионный режим, а в другом (менее полярном) адсорбционный, то всегда существует состав при котором реализуются критические условия (рис. 1). Желательно, чтобы каждый из компонентов был «хорошим» растворителем для исследуемых образцов, удовлетворял требованиям детектирования и был совместим с используемой неподвижной фазой.

РТФ образца полидиэтиленгликольадипината с $\bar{M}_n=560$, $\bar{f}_n=1,63$

Состав элюента в критической области, об.%	Содержание фракций (%) с функциональностью f		
	0	1	2
МЭК : хлороформ = 35 : 65	12,2	36,5	51,3
МЭК : гексан = 92 : 8	12,7	31,6	55,7
ТГФ : ЭА = 7 : 93	13,0	36,7	50,3
МЭК : ЭА = 27 : 73	11,3	34,0	54,7

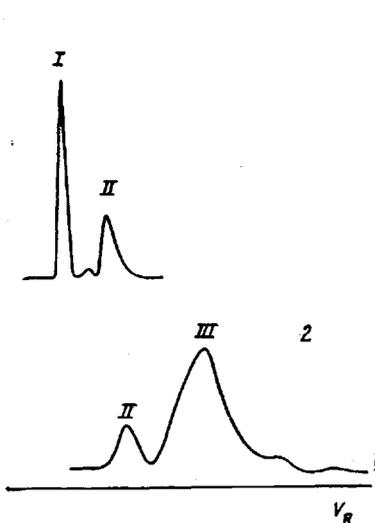


Рис. 3

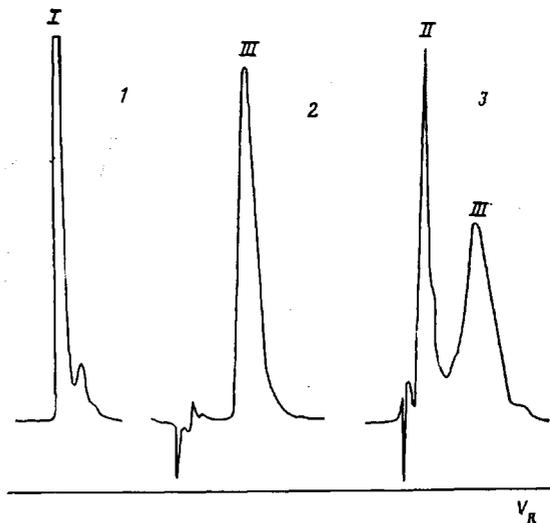


Рис. 4

Рис. 3. РТФ-хроматограммы промышленных образцов ППА с $M_n=550$, $f_n=0,29$ (I) и ПЭГА с $M_n=1800$, $f_n=0,21$ (2), полученные в критических условиях (колонка Si-100, 1 мл/мин, объем пробы 10 мкл, 24°). Состав элюента хлороформ: МЭК=90:10 (I) и 67:33 об.% (2). I - $V_R(R\sim R)=3,48$ (I); II - $V_R(R\sim OH)=6,76$ (I), 8,02 (2); III - $V_R(NO\sim OH)=13,12$ мл (2)

Рис. 4. РТФ-хроматограммы ПТГФ, полученные в критических условиях (колонка Si-100, элюент ЭА: МЭК=50:50, 1 мл/мин, объем пробы 10 мкл, 24°). I - $M_n=1120$, $f_n=0,1$; 2 - $M_n=520$, $f_n=2$; 3 - $M_n=990$, $f_n=1,9$. I - $V_R(R\sim R)=3,48$ (I); II - $V_R(R\sim OH)=4,60$ (3); III - $V_R(NO\sim OH)=7,78$ (2), 7,80 мл (3)

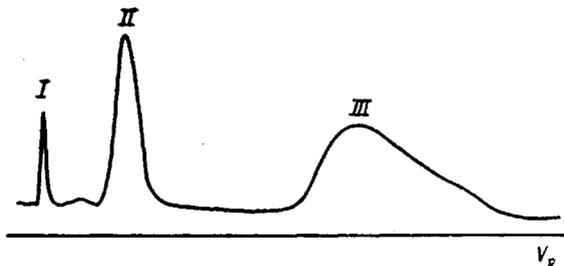


Рис. 5. Разделение линейных и разветвленных ППГ по функциональности в критической области (колонка Si-100, элюент ЭА: МЭК=90:10 об.%, 1 мл/мин, объем пробы 10 мкл, 24°). I - растворитель; II и III - ППГ с $M_n=1025$ (II) и 1100 (III) и $f_n=2$ (II) и 3 (III). $V_R=3,38$ (I); 8,53 (II) и 23,03 мл (III)

Критические условия для ПЭГА и ППГА реализовались на бифункциональных образцах олигоэфиров в бинарном растворителе хлороформ - МЭК при 24°. Исчезновение деления по ММ, свидетельствующее о достижении критической области наблюдалось при составе хлороформ: МЭК ~67:33 для ПЭГА и ~90:10 об.% для ППГА. Как видно из рис. 3, разделение в критической области позволяет в отличие от эксклюзионной хроматографии проводить идентификацию как химической природы полимерной цепи (критический состав растворителя), так и числа и типа функциональных групп (значения $K_{d\text{кр}}^{(i)}$).

Критическим условиям для ПТГФ при 24° соответствовал состав бинарного растворителя ЭА: МЭК=50:50 об.%.

На рис. 4 приведены РТФ хроматограммы ряда образцов ПТГФ из которых видно, что метод РКФ может быть использован для идентификации химической природы цепи так же, как и макромолекул с различным числом конечных функциональных групп; $V_R^{(1)}=4,60$, $V_R^{(2)}=7,78$.

При разделении ППГ критические условия находились на бифункциональных образцах с $\bar{M}_n=400-4000$, $\bar{f}_n=2$, путем добавления ЭА к МЭК.

При 30° переход через критическую область наблюдался при соотношении ЭА : МЭЖ=10 : 90 об.%. Хроматограммы ППГ с $\bar{f}_n=2$ и полиоксипропиленгликоля с $\bar{f}_n=3$, представленные на рис. 5, иллюстрируют возможность разделения линейных и разветвленных функциональных макромолекул.

В заключение следует отметить, что разделение в критических условиях с целью определения РТФ и ММР реакционноспособных олигомеров позволяет в отличие от эксклюзионной или адсорбционной хроматографии в градиентном режиме создать универсальные экспресс-методики анализа РТФ (изократический режим, время анализа 5–10 мин), главным преимуществом которых является инвариантность к ММР исследуемых образцов. Кроме того, уникальность метода РКО заключается в том, что он может быть использован для идентификации как самой олигомерной цепи, так и числа и типа реакционноспособных функциональных групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Энтелис С. Г., Евреинов В. В., Кузавев А. И.* Реакционноспособные олигомеры. М., 1985. 304 с.
2. *Entelis S. G., Evreinov V. V., Gorshkov A. V.* // *Advance in Polymer Science*. V. 76. Berlin; Heidelberg; N. Y.; Tokyo. 1986. P. 129.
3. *Горшков А. В., Евреинов В. В., Энтелис С. Г.* // *Журн. физ. химии*. 1983. Т. 57. № 11. С. 2665.
4. *Горшков А. В., Евреинов В. В., Энтелис С. Г.* // *Докл. АН СССР*. 1983. Т. 272. № 3. С. 632.
5. *Горшков А. В., Прудскова Т. Н., Гурьянова В. В., Евреинов В. В.* // *Высокомолек. соед. Б*. 1985. Т. 27. № 3. С. 182.
6. *Горшков А. В., Евреинов В. В., Энтелис С. Г.* // *Журн. физ. химии*. 1985. Т. 59. № 4. С. 958.
7. *Горшков А. В., Евреинов В. В., Энтелис С. Г.* // *Журн. физ. химии*. 1985. Т. 59. № 6. С. 1475.
8. *Gorshkov A. V., Prudskova T. N., Gur'yanova V. V., Evreinov V. V.* // *Polymer Bull. Chromatog.* 1986. V. 15. P. 465.
9. *Горшков А. В.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1984.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
17.XI 1986

SEPARATION ACCORDING TO FUNCTIONALITY TYPES OF HYDROXYL-CONTAINING OLIGOETHERS AND OLIGOESTERS BY LIQUID CHROMATOGRAPHY IN CRITICAL CONDITIONS

Filatova N. N., Gorshkov A. V., Yevreinov V. V., Entelis S. G.

Summary

Separation according to functionality types has been performed by chromatography in critical region for polyesters of adipic acid and ethylene glycol, diethylene glycol and propylene glycol and oligoethers – polypropylene glycol and polytetrahydrofuran. For this class of oligomers the critical conditions were found and universal chromatographic techniques invariant to MMD were created.