

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXXI

1989

№ 4

УДК 541.64:543.544

РАЗДЕЛЕНИЕ ПО ТИПАМ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ ОЛИГОКАПРОЛАКТОНДИОЛОВ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Горшков А. В., Оверим Т., ван Аалтен Х.,
Евреинов В. В.

Проведено разделение линейных олигокапролактондиолов по числу и типу концевых гидроксильных групп. Использовали разделение в критической области на границе эксклюзионного и адсорбционного режимов разделения. В критической области деление происходит только по числу и типу функциональных групп в макромолекуле. Применили хроматографические системы: силикатель Лихросфер Si-100, бинарный растворитель гексан – ацетон и Зорбакс-NH₂, элюент диэтиловый эфир – ацетон. Макромолекулы исследованных олигомеров имеют на концах различные типы гидроксильных групп, отличающихся локальным окружением. Разработана универсальная экспресс-методика анализа, инвариантная к ММР образцов, позволяющая количественно определять долю молекул с различным числом и типом функциональных групп.

Одной из важнейших характеристик реакционноспособных олигомеров, наряду с ММР является распределение по типу функциональности (РТФ), характеризующее относительное содержание макромолекул с различным числом и типом функциональных групп.

Проблема РТФ олигомеров включает три аспекта: во-первых, создание эффективных методов анализа РТФ, во-вторых, использование РТФ как инструмента для исследования механизма реакций синтеза олигомеров, контроля их качества, в-третьих, установление количественных взаимосвязей между ММР и РТФ олигомеров и структурой и свойствами результирующих линейных и спиральных полимеров на их основе [1].

Настоящая работа посвящена созданию высокоэффективных методов анализа РТФ олигокапролактондиолов (ОКЛД) с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии в новом варианте – разделение в критической области (РКО) [2]. Суть метода заключается в том, что в критической точке перехода клубок – адсорбированный клубок исчезает зависимость объемов удерживания от размеров макромолекул и деление происходит только по числу и типу функциональных групп [1, 2].

В качестве объектов исследования использовали ОКЛД фирмы «Interox» (Англия), характеристики которых представлены в табл. 1.

Опыты проводили также с модельными образцами ОКЛД (на основе исходных) различной степени ацетилирования (СА=1/3 и 2/3) концевых гидроксильных групп, полученные для идентификации на РТФ-хроматограммах зон различного типа функциональности. Гель-хроматограммы исходных ОКЛД приведены на рис. 1.

Таблица 1
Характеристики исходных ОКЛД

Марка образца	M _n	Гидроксильное число, мг КОН/г	Кислотное число, мэкв/г	Влажность, вес. %
200	540	211,7	0,10	0,02
212	1000	113,5	0,02	0,01
245	1250	90,2	0,14	0,01
225	2000	53,7	0,03	0,01

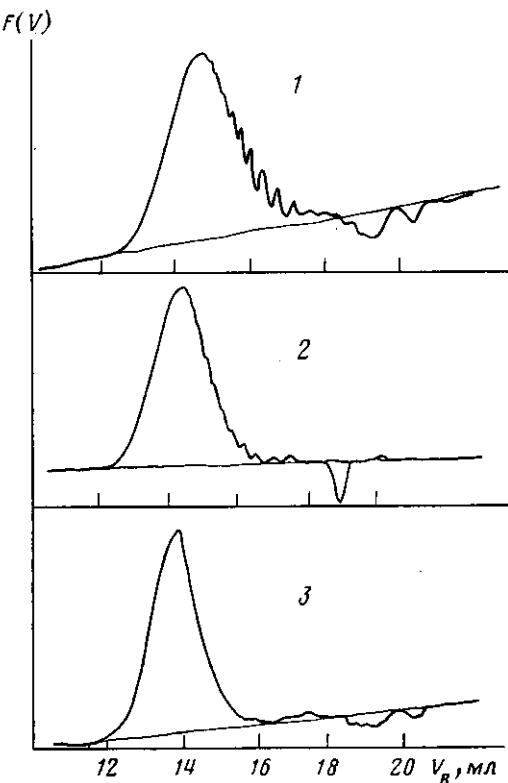


Рис. 1. Гель-хроматограммы ОКЛД. PL гель 1000 Å, ТГФ, 1 мл/мин, объем пробы 50 мкл, рефрактометр

Для анализа РТФ в критических условиях использовали две хроматографические системы: колонка Лихросфер-Си 100 ($D=100\text{ \AA}$), элюент бинарный растворитель гексан – ацетон (I) и Зорбакс- NH_2 ($D\approx 70\text{ \AA}$), элюент диэтиловый эфир – ацетон (II).

Экспериментально критические условия реализовали путем добавления к более полярному растворителю ацетону менее полярных – гексана (I) и диэтилового эфира (II).

Регистрацию критической области (критического состава бинарного растворителя при $T=\text{const}$ на выбранном адсорбенте) осуществляли по исчезновению деления макромолекул различной функциональности по размерам, т. е. исчезновению зависимости объемов удерживания V_R от M_n .

Хроматографическое поведение функциональных молекул в критических условиях достаточно просто: для однородных бесфункциональных молекул коэффициент распределения $K_d^{(0)}$ между подвижной (раствором) и неподвижной (порой) фазами равен единице независимо от длины цепи R и размера пор D адсорбента. Коэффициенты распределения функциональных макромолекул также не зависят от длины цепи при $R>D$ и определяются размером пор, типом функциональных групп олигомера и их числом [2]

$$K_d^{(0)} = 1 \quad (1)$$

$$K_d^{(1)} = 1 + \frac{2a}{D} (e^{\Phi_f - \Phi_c} - 1) \quad (2)$$

$$K_d^{(2)} = [K_d^{(1)}]^2, \quad R > D \quad (3)$$

При использовании выражения (3) предполагается, что расстояние между функциональными группами больше размера пор неподвижной фазы.

В широких порах $R<D$ коэффициент распределения $K_d^{(2)}$ можно оценить из предположения, что клубок макромолекулы взаимодействует с

поверхностью, начиная с расстояния R , а в масштабах, меньших R , это взаимодействие такое же, как и в поре размером R , но с одной притягивающей стенкой

$$K_d^{(2)} = \frac{D - 2R}{D} + \frac{2R}{D} [K_d^{(1)}(D \leftrightarrow R)]^2 = \\ = 1 + \frac{2R}{D} \left\{ \left[1 + \frac{a}{R} (e^{\Phi_f - \Phi_c} - 1) \right]^2 - 1 \right\} \quad (4)$$

Для макромолекул, имеющих на концах разные функциональные группы, например a и b

$$K_d^{ab} = K_d^a K_d^b = \left[1 + \frac{2a}{D} (e^{\Phi_a - \Phi_c} - 1) \right] \left[1 + \frac{2b}{D} (e^{\Phi_b - \Phi_c} - 1) \right], \quad R > D \quad (5)$$

$$K_d^{ab} = \frac{D - 2R}{D} + \frac{2R}{D} \left[1 + \frac{a}{R} (e^{\Phi_a - \Phi_c} - 1) \right] \left[1 + \frac{b}{R} (e^{\Phi_b - \Phi_c} - 1) \right], \quad R < D \quad (6)$$

В выражениях (2) – (6) Φ_f и Φ_c – энергии взаимодействия концевого сегмента и сегментов цепи с поверхностью адсорбента в критических условиях с учетом конкурентной адсорбции растворителя (в единицах kT , $\Phi_c \approx 0,18$ для решеточной модели цепи на кубической решетке, $\Phi > 0$, если попадание сегмента в адсорбционный слой энергетически выгодно, a – размер сегмента). Следует отметить, что в широких $R < D$ порах, как видно из формул (4), (6), появляется зависимость $K_d^{(2)}$ от размера макромолекул. Однако $[K_d^{(1)}]^2 < K_d^{(2)} (R < D)$, и зоны разной функциональности в критических условиях не должны перекрываться.

В соответствии с основным уравнением хроматографии объемы удерживания макромолекул равны

$$V_R^{(i)} = V_0 + V_p K_d^{(i)}, \quad (7)$$

где V_0 и V_p – объем межчастичного пространства и пор соответственно.

РТФ-хроматограммы, полученные на системе I (рис. 2), позволяют количественно оценить относительное содержание бифункциональных макромолекул в образцах ОКЛД независимо от их ММ и функции ММР.

Отнесение пиков, соответствующих макромолекулам разных типов функциональности, которые получены с использованием ацетилированных образцов ОКЛД, представлено на рис. 2, б, в. Данные по объемам удерживания и относительному содержанию (% от веса) макромолекул разного типа функциональности сведены в табл. 2.

При проведении хроматографического анализа на системе I было замечено, что вблизи критического состава растворителя 50 : 50 об.% наблюдается резкое уменьшение растворимости образцов и небольшая добавка гексана приводит к появлению в пробе нерастворимой фракции. В этом случае хроматограммы содержат информацию о неоднородности не всего образца, а лишь его растворимой части.

Чтобы исключить сложности, связанные с растворимостью ОКЛД в смеси гексан – ацетон, был разработан метод анализа на хроматографической системе II в смеси диэтиловый эфир – ацетон. Выбранный растворитель позволил провести надежный анализ ОКЛД как в адсорбционном режиме (рис. 3), так и в критическом режиме (рис. 4) образцов с M до $2 \cdot 10^4$. Критическому составу растворителя соответствует содержание 22% ацетона в диэтиловом эфире.

Как и для системы I, идентификация зон молекул разной функциональности на РТФ-хроматограммах была осуществлена с использованием образцов разной степени ацетилирования. Из хроматограмм, полученных на обеих разделительных системах, и табл. 2 следует, что исследованные образцы ОКЛД можно разбить на две серии: 200, 215 – серия 1 и 212, 225 – серия 2. Объемы удерживания макромолекул целевой функциональности, принадлежащих к разным сериям, заметно различаются как для хромато-

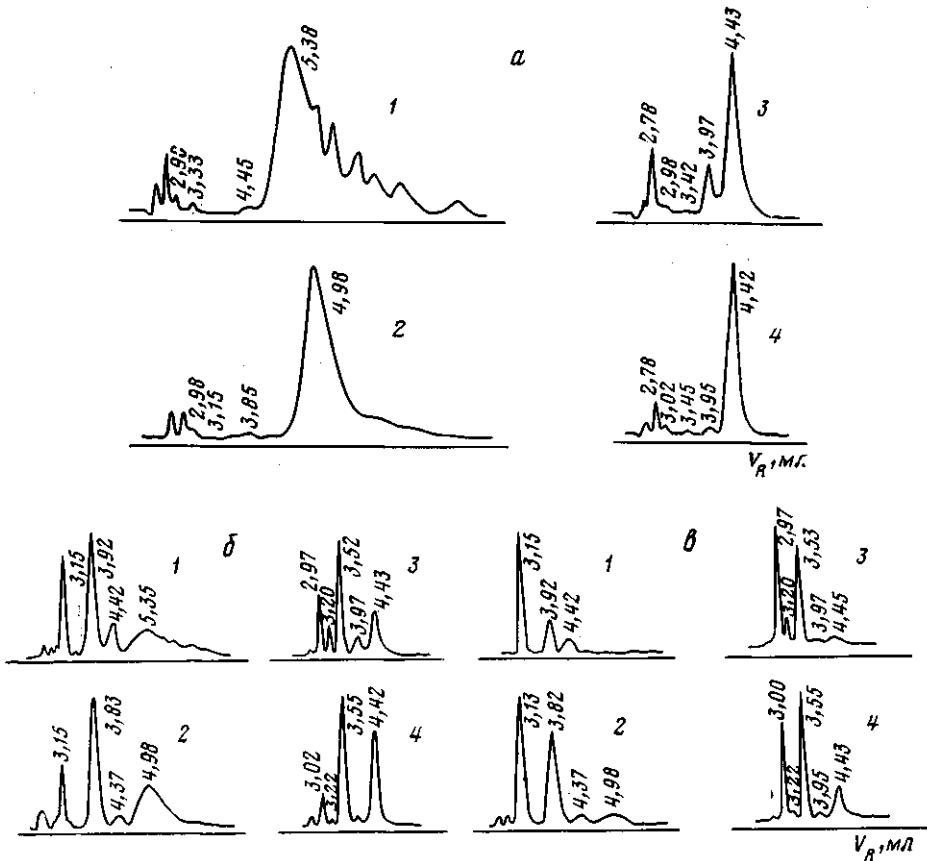


Рис. 2. РТФ-хроматограммы исходных и ацетилированных образцов ОКЛД, полученные вблизи критических условий на хроматографической системе I: Лихросфер Si-100, 50/50 об. % (гексан/акетон), 1 мл/мин, проба 5 мкл, рефрактометр. $M_n = 550$ (1), 1250 (2), 1000 (3), 2000 (4); СА=0 (а), $\frac{1}{3}$ (б) и $\frac{2}{3}$ (в). 1, 2 – образцы $\text{HO} \sim \text{OH}$ $V_R^{(2)} = 4,98–5,38$; $\text{HO} \sim \text{OR}$, 3,82–3,92; $\text{RO} \sim \text{OR}$, 3,13–3,15; 3, 4 – образцы $\text{HO}_2 \sim \text{OH}_2$, 4,42–4,43; $\text{HO}_1 \sim \text{OH}_2$, 3,95–3,97; $\text{RO} \sim \text{OH}_2$, 3,52–3,55; $\text{RO} \sim \text{OH}_1$, 3,20–3,22; $\text{RO} \sim \text{OR}$, 2,97–3,02

графической системы I, так и для системы II. Например, в системе II (рис. 4) объемы удерживания бифункциональных молекул равны $V_R^{(2)} = 7,70–10,5$ для серии 1 и $V_R^{(2)} = 5,90–6,60$ для серии 2. Однако критическая точка, т. е. состав растворителя, при котором исчезает деление по ММ, для выбранной хроматографической системы одинакова для всех образцов ОКЛД. Это свидетельствует о том, что образцы ОКЛД разных серий, будучи одинаковыми по строению цепи, различаются по локальному окружению концевых групп OH, что в свою очередь может быть обусловлено использованием разных инициаторов или обрывающих агентов.

Помимо различия в локальном окружении концевых групп OH, принадлежащих разным сериям ОКЛД, существует также различие между группами OH внутри одной серии. Анализ хроматограмм исходных (рис. 4, а) и ацетилированных (рис. 4, б, в) ОКЛД показывает, что внутри каждой серии концевые группы OH различны. Особенно отчетливо такое различие заметно для образцов серии 2 (рис. 4, а). Как видно из этих хроматограмм, область бифункциональности макромолекул ОКЛД серии 2 расщепляется по крайней мере на два пика, имеющих полимерную природу (поскольку в адсорбционном режиме каждый из них делится на гомологии), но отличающихся типом концевых групп $\sim \text{OH}_1$ и $\sim \text{OH}_2$.

С ростом степени ацетилирования наблюдается монотонное уменьшение доли бифункциональных макромолекул и соответственно рост доли моно- и бесфункциональных молекул (рис. 4, б, в). При этом, однако, с хо-

Таблица 2

Параметры молекулярной и структурной неоднородности олигокапролактондиолов

M_n	Степень ацетилирования	$V_R^{(i)}$, мл			РТФ, вес.%			$V_R^{(i)}$, мл			
		$V_R^{(0)}$	$V_R^{(1)}$	$V_R^{(2)}$	$f=0$	$f=1$	$f=2$	$V_R^{(0)}$	$V_R^{(1)}$	$V_R^{(2)}$	
		система I									система II
550	0	3,33	—	5,38	1,0	—	98,9	3,60	—	8,05	
	$\frac{1}{3}$	3,45	3,92	4,42	14,1	34,1	51,0	3,60	5,03	8,07	
	$\frac{2}{3}$	3,45	3,92	4,42	52,4	34,5	16,1	3,60	5,00	9,00	
	$\frac{3}{3}$	3,47	3,95	4,47	84,5	6,6	8,9	—	—	—	
1000	0	2,98	—	3,97 4,43	2,08	—	19,2 77,0	—	—	5,95 6,62	
	$\frac{1}{3}$	2,97	3,20 3,52	3,97 4,43	14,5	7,4 88,8	38,8 29,7	3,40	4,03 4,47	5,92 6,65	
	$\frac{2}{3}$	2,97	3,20 3,53	3,97 4,45	41,8	9,70 35,6	3,9 9,0	3,30	4,00 4,40	5,82 6,55	
1250	0	3,45	3,85	4,98	0,28	1,36	95,4	—	—	7,78	
	$\frac{1}{3}$	3,13	3,83	4,37 4,98	11,5	40,6	4,58 43,3	3,58	5,00	7,72	
	$\frac{2}{3}$	3,13	3,82	4,37 4,98	35,1	44,1	6,15 14,7	3,62	4,95	7,60	
2000	0	3,02	3,54	3,95 4,42	1,09	1,9	3,60 93,4	—	—	5,97 6,62	
	$\frac{1}{3}$	3,02	3,22 3,55	3,95 4,42	10,4	1,7 40,9	2,7 44,0	3,40	4,00 4,52	5,87 6,57	
	$\frac{2}{3}$	3,00	3,22 3,55	3,95 4,43	30,7	2,34 4,60	2,00 18,9	3,36	4,02 4,45	5,75 6,48	

Примечание. Два значения для $V_R^{(1)}$ и $V_R^{(2)}$ относятся к разным типам концевых OH-групп в тех случаях, когда соответствующие макромолекулы разделяются.

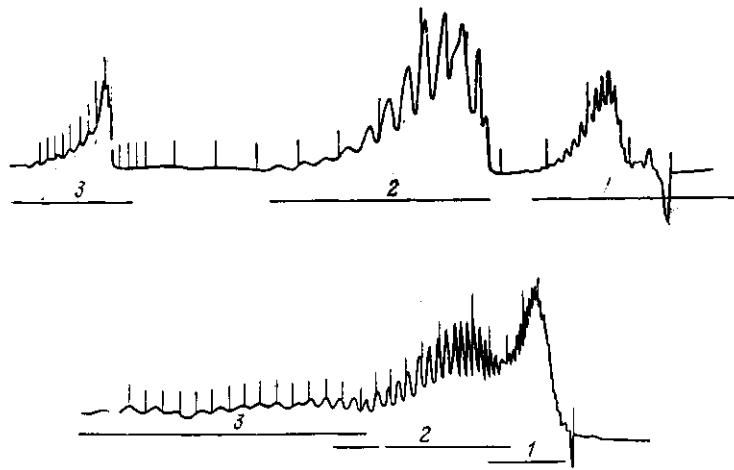


Рис. 3. Хроматограммы образцов ОКЛД в адсорбционном режиме на системе II: Зорбакс-NH₂, 90/10 об.% (диэтиловый эфир/ацетон), 1 мл/мин, 1 счет – 1,9 мл, рефрактометр

рошай точностью соблюдается условие (рис. 5)

$$[\text{HO} \sim \text{OH}] + [\text{HO} \sim \text{OR}] + [\text{OR} \sim \text{OR}] = 100\%$$

Строго говоря, различие в локальном окружении концевых OH-групп ОКЛД серии 2 должно приводить к различию и их ацетилированных модификаций $\sim \text{OR}_1$ и $\sim \text{OR}_2$. Однако из-за малой селективности сорбентов к группам $\sim \text{OR}_1$ и $\sim \text{OR}_2$ в рассматриваемых хроматографических системах этого различия обнаружить не удалось. Область монофункциональных макромолекул (рис. 4, б, в) содержит лишь два пика $\text{RO} \sim \text{OH}_1$, $V_R^{(1)} = -4,00$ (система II) и $\text{RO} \sim \text{OH}_2$, $V_R^{(1)} = 4,40-4,52$, область бесфункциональных макромолекул – один пик $\text{RO} \sim \text{OR}$, $V_R^{(0)} = 3,30-3,40$ (система II).

Тем не менее ацетилированные бесфункциональные ОКЛД разных серий также заметно различаются по объемам удерживания, $V_R^{(0)} = 3,30-3,40$ для серии 2 и $V_R^{(0)} = 3,60$ для серии 1.

Полагая в формуле (7) $V_0 = 1,63$, $V_p = 1,62$ и считая энергию взаимодействия ацетилированных концов с поверхностью малой, $K_d^{(0)} \approx 1$, можно определить $K_d^{(1)}$ монофункциональных макромолекул типа $\text{RO} \sim \text{OH}_1$ и $\text{RO} \sim \text{OH}_2$. Тогда из формулы (3) можно оценить $K_d^{(2)}$ бифункциональных молекул разных типов: $\text{HO}_1 \sim \text{OH}_1$, $\text{HO}_1 \sim \text{OH}_2$, $\text{HO}_2 \sim \text{OH}_2$, что позволяет выбрать, к какому типу функциональности принадлежат два пика на хроматограммах (рис. 4, а). Такой расчет дает

$$K_d^{(1)}(\text{RO} \sim \text{OH}_1) = 1,47$$

$$K_d^{(1)}(\text{RO} \sim \text{OH}_2) = 1,74,$$

откуда из формулы (3)

$$K_d^{(2)}(\text{HO}_1 \sim \text{OH}_1) = 2,16$$

$$K_d^{(2)}(\text{HO}_1 \sim \text{OH}_2) = 2,55, K_d^{(2)}(\text{эксп.}) = 2,64$$

$$K_d^{(2)}(\text{HO}_2 \sim \text{OH}_2) = 3,02, K_d^{(2)}(\text{эксп.}) = 3,07$$

Из сопоставления расчетных и экспериментальных величин $K_d^{(2)}$ видно, что вариант $\text{HO}_1 \sim \text{OH}_2$ и $\text{HO}_2 \sim \text{OH}_2$ для структуры бифункциональных макромолекул предпочтительнее.

Из общих соображений вариант $\text{HO}_1 \sim \text{OH}_2$, $\text{HO}_2 \sim \text{OH}_2$ скорее можно получить непосредственно в ходе полимеризации, чем вариант $\text{HO}_1 \sim \text{OH}_1$ и $\text{HO}_2 \sim \text{OH}_1$.

Еще одной возможной интерпретацией РТФ-спектров ОКЛД серии 2

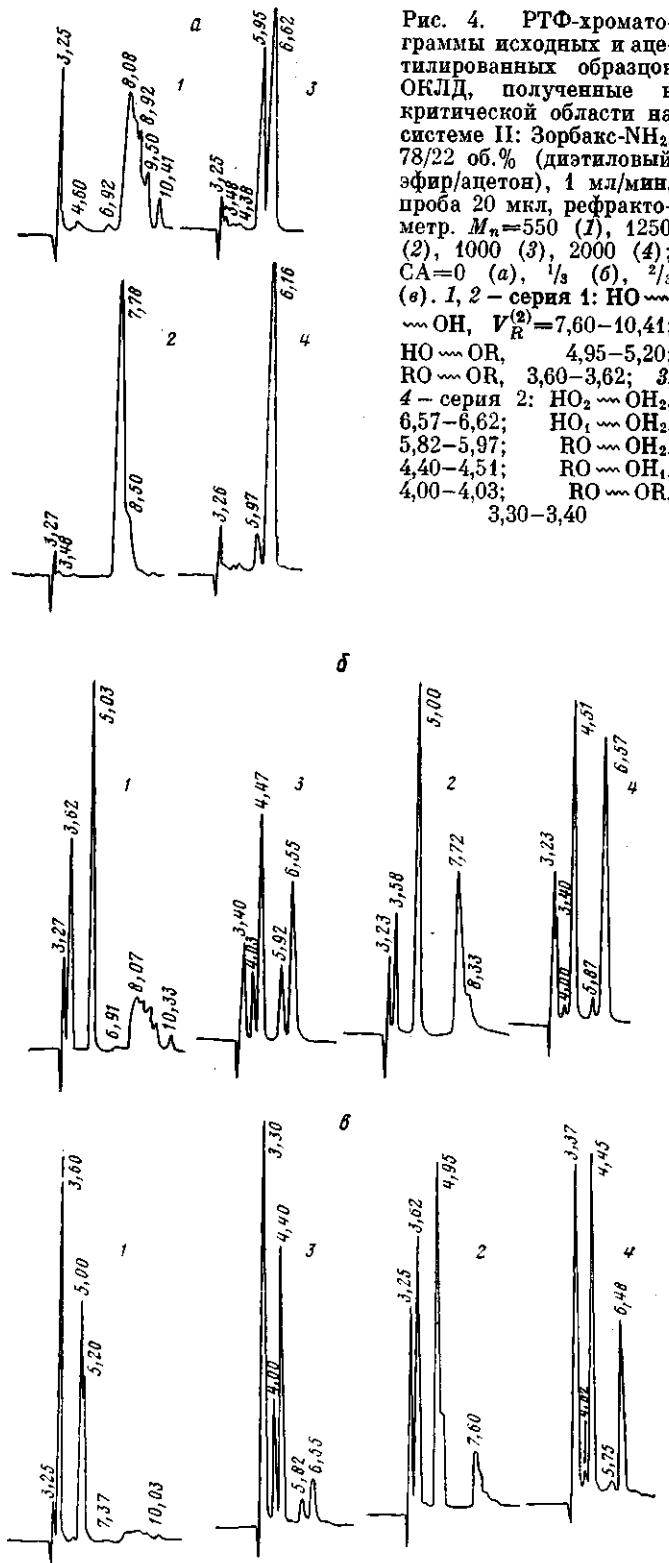


Рис. 4. РТФ-хроматограммы исходных и ацетилированных образцов ОКЛД, полученные в критической области на системе II: Зорбакс-NH₂, 78/22 об. % (диэтиловый эфир/ацетон), 1 мл/мин, проба 20 мкл, рефрактометр. $M_n=550$ (1), 1250 (2), 1000 (3), 2000 (4); СА=0 (а), $\frac{1}{3}$ (б), $\frac{2}{3}$ (в). 1, 2 – серия 1: HO $\sim\sim$ OH, $V_R^{(2)}=7,60-10,41$; HO $\sim\sim$ OR, 4,95–5,20; RO $\sim\sim$ OR, 3,60–3,62; 3, 4 – серия 2: HO₂ $\sim\sim$ OH₂, 6,57–6,62; HO₁ $\sim\sim$ OH₂, 5,82–5,97; RO $\sim\sim$ OH₂, 4,40–4,51; RO $\sim\sim$ OH₁, 4,00–4,03; RO $\sim\sim$ OR, 3,30–3,40

может быть отнесение пика $V_R=5,90$ к типу функциональности HO $\sim\sim$ X, где X – какая-либо другая полярная группа, в данном случае, возможно, COOH. Тогда ацетилированные хроматограммы содержали бы тот же набор пиков. Однако такое предположение должно приводить к аномально высокому кислотному числу образцов серии 2, чего не наблюдается.

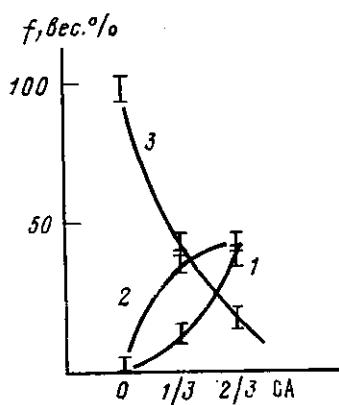


Рис. 5

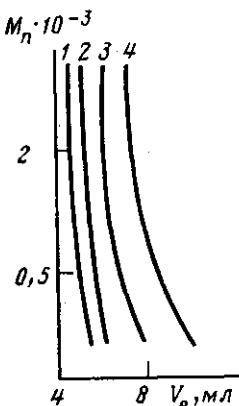


Рис. 6

Рис. 5. Относительное содержание f макромолекул разного типа функциональности в исходных и ацетилированных образцах. 1 – $\text{RO} \sim \text{OR}$, 2 – $\text{HO} \sim \text{OH}$, 3 – $\text{HO} \sim \text{OR}$

Рис. 6. Калибровочные зависимости V_R от M_n , рассчитанные для бифункциональных макромолекул разного типа: 1 – $\text{HO}_1 \sim \text{OH}_1$, 2 – $\text{HO}_1 \sim \text{OH}_2$, 3 – $\text{HO}_2 \sim \text{OH}_2$, 4 – $\text{HO} \sim \text{OH}$

Слабая развертка по ММ бифункциональных молекул образцов серии 1 не позволила обнаружить разные типы концевых гидроксильных групп в этой серии. Возможной причиной такой развертки является зависимость $K_d^{(2)}$ от размера молекул в широких порах ($R < D$), как видно из формулы (4).

Принимая размер сегмента ОКЛД $a=10$ Å, степень полимеризации $N=M_n/M_{\text{шв}}$, $M_{\text{шв}}=115$, $R=a/\sqrt{N}$, $D=70$ Å, и используя выражения (4) – (6), для четырех рассмотренных типов бифункциональных макромолекул ($\text{HO}_{1,2} \sim \text{OH}_{1,2}$ серия 2 и $\text{HO} \sim \text{OH}$ серия 1), были рассчитаны зависимости $V_R^{(2)}$ от M_n (рис. 6). Действительно, для молекул серии 1 существует достаточно сильная зависимость $V_R^{(2)}$ от M_n в исследованном диапазоне ММ, что приводит к развертке по размерам бифункциональных молекул в образце с $M_n=550$ и к появлению заметного плеча в образце с $M_n=1250$ (рис. 4, a). Что касается образцов серии 2, то для них в интервале $M_n > 1000$ зависимость $V_R^{(2)}$ от ММ практически отсутствует.

Косвенным свидетельством существования в образцах серии 1 разных групп OH может служить дополнительный фон, накладывающийся на действие бифункциональных молекул на рис. 4, a, который приводит к некоторому искажению регулярности выхода олигомергомологов. Кроме того, монофункциональный ацетилированный пик образцов серии 1 на рис. 4, б, в также расщепляется на два.

Результатом проведенных исследований явилась разработка хроматографического экспресс-метода анализа РТФ поликарболактондиолов, инвариантного к виду функции ММР и позволяющего определять долю макромолекул с разным числом и типом концевых групп OH, различающихся по их локальному окружению. Исследованные образцы ОКЛД содержат от 96 до 98% по весу целевого бифункционального продукта.

Литература

1. Энтелис С. Г., Евреинов В. В., Кузав А. И. Реакционноспособные олигомеры. М., 1985. 304 с.
2. Entelis S. G., Eureinov V. V., Gorshkov A. V. // Advances Polymer Sci. 1986. V. 76. P. 129.

Институт химической
физики АН СССР

Научно-исследовательский центр
фирмы «Акзо», Арнем, Нидерланды

Поступила в редакцию
9.X.1987

**SEPARATION OF OLIGOCAPROLACTON DIOLS ACCORDING
TO FUNCTIONALITY TYPES BY LIQUID CHROMATOGRAPHY
IN CRYTICAL CONDITIONS METHOD**

Gorshkov A. V., Overim T., van Alten Ch., Yevreinov V. V.

S u m m a r y

Linear oligocaprolactone diols have been separated according to the number and type of end hydroxyl groups in the critical region on the boundary of exclusion and adsorptional regimes of separation. In this region only the separation according the number and type of functional groups in a macromolecule proceeds. The chromatographic systems: Lichrospher silica gel Si-100, hexane-acetone binary solvent and Sorbax-NH₂, diethyl ether – aceton eluent have been used. The oligomer molecules under study have the end hydroxyl groups of various types differing by local environment. The universal express-technique of analysis being invariant to MMD of samples and permitting to determine quantitatively the fraction of molecules having various number and type of functional groups is proposed.