

УДК 541.64:543.544

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ТИПАМ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ¹

© 1995 г. В. В. Евреинов, Н. Н. Филатова, А. В. Горшков, С. Г. Энтелис

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 30.01.95 г.

Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в критических условиях (вблизи точки перехода клубок-адсорбированный клубок макромолекулы) проведено разделение по типам функциональности (числу и типу концевых групп) четырех видов разветвленных сложных полиэфиров на основе адипиновой кислоты, диэтиленгликоля и спиртов – trimетилолпропана, пентаэритрита и глицерина, а также на основе диметиладипината, диэтиленгликоля и trimетилолпропана. Критические условия реализовали на стандартной хроматографической колонке Zorbax-Sil Golden в бинарном растворителе этилацетат-тетрагидрофуран, при этом практически не происходило деления макромолекул по размерам. Полученные хроматограммы содержали информацию непосредственно об относительном количестве в полиэфирах линейных и разветвленных функциональных молекул с разным числом концевых групп. Создана универсальная хроматографическая методика анализа распределения по типам функциональности для исследуемого класса олигомеров, инвариантная к их ММР.

Сложные гидроксилсодержащие полиэфиры на основе адипиновой кислоты (АК) и диолов – один из наиболее широко используемых типов олигомерного сырья для получения эластичных пенополиуретанов, kleев, термопластов и изоляционных материалов на полиуретановой основе.

При синтезе сложных полиэфиров в результате целевых и побочных реакций образуются макромолекулы с различными типами структурной (числом и типом концевых групп) и топологической (линейные, циклические и разветвленные макромолекулы) неоднородности. Побочные реакции при целенаправленном синтезе линейных, бифункциональных по OH-группам, полиэфиров на основе АК и диолов приводят как правило к образованию циклических и монофункциональных молекул, т.е. макромолекул с функциональностью по OH-группам $f_n(OH) < 2$, а специальное добавление в реакционную систему многоатомных спиртов с $f(OH) \geq 3$ – к образованию разветвленных макромолекул с $f_n(OH) > 2$.

Естественно, что структурная неоднородность полиэфиров, характеризуемая относительным содержанием в образце макромолекул с различным числом и типом концевых функциональных групп (РТФ), существенно влияет на ряд физико-химических и физико-механических свойств полиуретанов, полученных на их основе [1]. Пара-

метры РТФ являются весьма информативными как при контроле качества олигомерной продукции, так и при дальнейшем изучении механизма реакций, лежащих в основе синтеза и превращения олигомеров и прогнозировании свойств результатирующих полимеров.

Настоящее исследование посвящено разработке на базе высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) экспресс-методики хроматографического анализа РТФ сложных полиэфиров на основе АК, диэтиленгликоля (ДЭГ) и trimетилолпропана (ТМП) марки П-2200 (Рубежанская ПО "Краситель") с $M_n \sim 2000$ и концевыми гидроксильными группами, и трех его аналогов.

При синтезе одного из них – П-2200 (ДМА) – АК была заменена диметиловым эфиром АК (ДМА); при получении двух других П-2200 (ПЭР) и П-2200 (Г) ТМП был заменен пентаэритритом (ПЭР) и глицерином (Г) соответственно.

Оптимальным вариантом анализа РТФ реакционноспособных олигомеров является ВЭЖХ в критической (на границе эксклюзационного и адсорбционного режима) области разделения [1, 2]. В критической области, вблизи критической точки перехода клубок-адсорбированный клубок макромолекулы, для однородных полимерных цепей исчезает типично для хроматографии полимеров деление молекул по ММ, и создаются уникальные возможности для разделения олигомеров только по числу и типу функциональных групп, топологии (разделение линейных, циклических и разветвленных макромолекул).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5418).

Объемы удерживания и данные РТФ-анализа для П-2200 и его аналогов

Образец, №	Обозначение образца	V_R , мл				РТФ, мас. %			
		$R \sim R$	$R \sim OH$	$HO \sim OH$	$HO \sim OH$	$R \sim R$	$R \sim OH$	$HO \sim OH$	$HO \sim OH$
1	П = 2200	2.37	2.92	4.39	8.61	3.17	4.64	84.07	8.12
2	То же	2.41	2.97	4.38	8.52	2.62	3.53	87.6	6.25
3	»	2.38	2.95	4.32	8.55	3.74	4.98	82.09	9.19
4	»	2.37	2.92	4.40	8.56	3.94	3.96	86.69	5.41
5	»	2.37	2.93	4.37	8.58	3.73	4.82	84.95	6.50
	ПДЭГА (эталон)	2.35	2.97	4.29	—	17.2	21.3	61.5	—
6	Systol-219	2.32	3.40	6.08	10.30	2.1	10.6	73.3	14.0
7	П-2200	2.30	3.41	6.03	10.2	3.2	6.4	72.8	17.6
8	П-2200 (ПЭР)	2.42	3.45	6.00	13.08*	7.3	2.94	87.19	2.57*
9	П-2200 (ПЭР)	2.44	3.37	5.46	11.24*	2.3	3.2	85.8	8.70*
10	П-2200 (ПЭР)	2.51	3.32	5.62	10.9*	2.2	17.1	77.9	2.80*
11	П-2200 (Г)	2.47	3.41	5.72	11.53	7.2	8.4	76.9	7.5
12	П-2200 (ДМА)	2.46	3.20	4.93 + 6.14**	10.87	2.8	23.4	6.7 + 53.3**	13.80
	ПДЭГА (эталон)	2.32	3.26	6.01	—	17.0	21.5	61.5	—

* Данные для молекул типа $\begin{array}{c} OH \\ | \\ HO \sim OH \\ | \\ OH \end{array}$.

** Данные для молекул типа $\begin{array}{c} OH \\ | \\ R \sim OH \\ | \\ OH \end{array}$ и $HO \sim OH$ соответственно.

ческих и разветвленных структур). При этом объемы удерживания функциональных молекул (положение хроматографических пиков макромолекул разного типа функциональности на хроматограммах) определяются селективностью хроматографической колонки и размером пор адсорбента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили на хроматографе "Waters-590", детектор — дифференциальный рефрактометр "Waters-410". Результаты обрабатывали на компьютере АРС-IV марки NEC. Для анализа РТФ П-2200 и его аналогов использовали колонку Zorbax-Sil Golden размером 80 × 6 мм со средним диаметром пор и размером частиц 8 нм и 3 мкм соответственно. Компонентами бинарного элюента являлись ТГФ квалификации ч. и этилацетат (ЭА) квалификации х. ч. Скорость подачи элюента во всех случаях составляла 0.5 мл/мин, объем петли узла ввода пробы 10 мкл, концентрация образца в пробе с ~0.5 - 1.0 мас. %.

В качестве объектов исследования использовали промышленные образцы 1 - 6 и 9, а также лабораторные образцы 7, 8, 10 - 12 (таблица).

Анализируемые образцы не подвергали дополнительной очистке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Критические условия для макромолекул различной химической природы могут быть реализованы при варьировании таких параметров хроматографической системы, как состав подвижной фазы, температура, природа неподвижной фазы и т.п., определяющих энергию взаимодействия звеньев цепи с адсорбентом. Экспериментально критические условия проще всего реализовать для конкретного адсорбента и олигомера, изменяя состав подвижной фазы, например, бинарного растворителя, в одном из компонентов которого (полярном) за счет конкурентной адсорбции растворителя наблюдается эксклюзионный режим, а в другом (менее полярном) — адсорбционный. Регистрацию критической области (критического состава бинарного растворителя) осуществляют по исчезновению деления бесфункциональных или функциональных молекул по размерам.

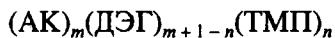
Для полизифиров П-2200 и его аналогов критические условия находили по бифункциональным

образцам полидиэтиленгликольадипинатов (ПДЭГА) с $M_n = 1000 - 3000$ и $f_n = 2$, варьируя состав бинарного растворителя ЭА-ТГФ. Если объемы удерживания ПДЭГА с $M_n = 3000$ были больше, чем с $M_n = 1000$, то в смесь ЭА-ТГФ добавляли несколько процентов ТГФ; в противном случае добавляли ЭА. Такую процедуру последовательных приближений повторяли до тех пор, пока объемы удерживания образца с $M_n = 1000$ и 3000 имели близкие значения. Критический состав бинарного элюента для ПДЭГА соответствовал смеси ЭА: ТГФ состава 97 : 3 по объему.

	$M_n (\text{HO} \sim \text{OH})$	1000	2000	3000
$V_R, \text{ мл}$		6.10	6.30	6.05

Следует отметить, что критический состав растворителя для выбранной хроматографической системы может несколько меняться во времени или из-за изменения влажности элюента, или при использовании свежей порции растворителей, или при переходе на другую колонку того же типа. Поэтому перед каждой серией измерений РТФ полизифиров необходимо убедиться с помощью тестовых образцов ПДЭГА различной молекулярной массы, что разделительная система находится в критическом режиме, и в случае необходимости провести коррекцию критического состава растворителя.

Общая формула сополимера П-2200 может быть записана так:



Из данных завода-изготовителя для промышленных образцов П-2200 значения ацитильных чисел (АЧ) = 57 - 63 мг КОН/г. Предположив, что П-2200 содержит только концевые OH-группы, нетрудно оценить их концентрацию c_{OH} (мас. %) в образцах, их эквивалентную молекулярную массу M_s и среднюю функциональность f_n .

$$c_{\text{OH}} = (0.017 \times 100 \times \text{AЧ}) / 56.1 \sim 1.72 - 1.90$$

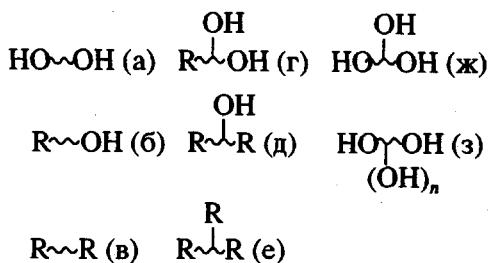
$$M_s = (17 \times 100) / c_{\text{OH}} \sim 990 - 895$$

$$f_n = M_n / M_s \sim 2.02 - 2.20$$

Это означает, что, например, для $(f_n)_{\text{ср}} = 2.1$ на 10 молекул П-2200 с $n = 0$ имеется одна молекула с одним звеном ТМП ($n = 1$) и в этом случае для П-2200 с $M_n = 2000$ $m_{\text{ср}} = 8$ и $n_{\text{ср}} = 0.1$.

Ранее при исследовании РТФ полидиэтиленгликольадипинатов было показано [3, 4], что в процессе синтеза, наряду с целевым, бифункциональным по OH-группам продуктом, образуется некоторое количество бес- и монофункциональных молекул, содержащих нереакционноспособные концевые группы R.

Для П-2200 наличие двух типов концевых функциональных групп (OH и R) может приводить к восьми различным по функциональности макромолекулам:



Молекулы типа а - в без звеньев ТМП и молекулы типа г - с $f_n \geq 2$ на основании приведенных выше оценок ($f_n = 2.02 - 2.20$) должны составлять ~80 - 98%, причем объемы удерживания V_R молекул типа а и г ($\text{HO} \sim \text{OH}$), б и д ($\text{R} \sim \text{OH}$), в и е ($\text{R} \sim \text{R}$) могут быть очень близки и каждая из этих пар может вымываться из колонки одним пиком. Молекулы типа ж должны составлять от 3 до 20%; концентрация молекул типа з менее 1% из-за малой вероятности значений $n = 2$ при $n_{\text{ср}} = 0.1$. Поэтому значительно меньше 1% должны суммарно составлять и молекулы типа г, д и е в соответствующих парах, так как обычно доля бес- и монофункциональных молекул в бифункциональных образцах составляет до 3 - 10%.

Поскольку приведенные оценки n и $n_{\text{ср}}$ делали из предположения наличия в системе только макромолекул с концевыми OH-группами, образование макромолекул с концевыми группами R, при сохранении среднего АЧ = 57 - 63 и $f_n = 2.02 - 2.2$ требует несколько повышенного содержания ТМП в П-2200, т.е. $n_{\text{ср}} > 0.1$. Проведенные оценки справедливы как для П-2200, так и для его аналогов.

На рис. 1а в качестве примера приведена РТФ-хроматограмма П-2200 (образец 3, комнатная температура), а на рис. 1б, 1в, 1г - хроматограммы его аналогов - П-2200 (ПЭР) (образец 9), П-2200 (Г) и П-2200 (ДМА) соответственно.

Данные РТФ-анализа и отнесение хроматографических пиков представлены в таблице. Образцы 1 - 5 анализировали при комнатной температуре, образцы 6 - 12 - при 40°C. Хроматографические пики молекул типа R ~ R, R ~ OH и HO ~ OH идентифицировали по используемому в качестве стандарта образцу ПДЭГА с $M_n = 1000$ и $f_n = 1.5$. Следует отметить, что П-2200 фактически является сополимером на основе АК и двух сомономеров ДЭГ и ТМП; другие олигомеры - также сополимеры. В общем случае проблема анализа РТФ сополимеров неизмеримо сложнее, чем гомополимеров, имеющих регулярное чередование мономеров в цепи, так как на деление сополимеров по функциональности в критических условиях накладывается деление по составу и

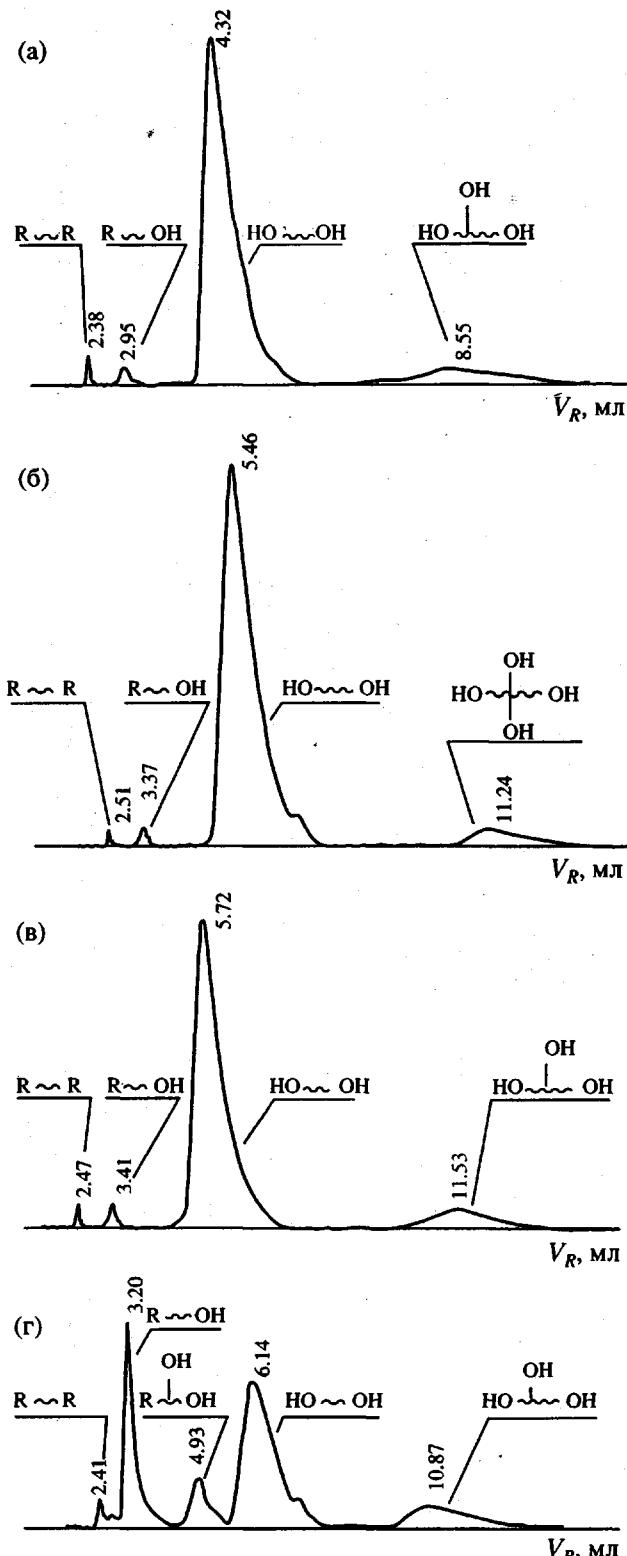
структуре (характеру чередования мономеров в цепи) [5]. Влияние состава и структуры сополимеров на деление по функциональности существенно усложняет, а в ряде случаев делает невозможным анализ РТФ сополимеров в критических условиях. Для решения задачи РТФ анализа П-2200 и его аналогов необходимо было подобрать неподвижную фазу (тип колонки), обеспечивающую минимальные различия в энергии адсорбции поверхностью адсорбента звеньев мономера ДЭГ с одной стороны и сомономеров ТМП, ПЭР и Г в цепи полизэфира — с другой. В этом случае разделением по составу, приводящим к искажению результатов РТФ анализа, можно пренебречь на фоне преобладающего деления по функциональности. Косвенным подтверждением такого предположения является возможность использования для регистрации критических условий и идентификации хроматографических пиков П-2200 линейных ПДЭГА с регулярным чередованием мономеров в цепи.

Из таблицы следует, что промышленные образцы П-2200 (образцы 1 - 5) имеют близкое к расчетным (исходя из их АЧ.) содержание трифункциональных молекул ~5 - 10%; они также содержат ~82 - 88% би-, 3.5 - 5.5% моно- и 2.6 - 4.0% бесфункциональных молекул. Импортный образец марки Systol-219 (ФРГ) отличается несколько завышенным содержанием моно- (~10.6%) и три- (~14%) и заниженным (~73%) бифункциональных молекул. Лабораторные образцы 8 и 10 П-2200 (ПЭР) имели заниженное содержание трифункциональных молекул (2.6 и 2.8%) по отношению к промышленному (~8.7%). В последнем случае замена ТМП на ПЭР практически не приводит к изменению РТФ-аналога по сравнению с П-2200. В свою очередь замена АК на ДМА (образец 12) приводит к значительному изменению РТФ — резкому увеличению доли моно- (с 3.5 до 23.4%) и трифункциональных (до 14%) молекул. При этом зона бифункциональных молекул вымывается в виде двух пиков (рис. 1г) один из которых предпо-

ОН

ложительно молекулы типа $e R \sim OH$. Аналогичный случай разделения в критических условиях бифункциональных по OH-группам молекул по типам $HO \sim OH$ и $HO \sim OH'$, где гидроксильные группы OH и OH' отличались локальным окружением, ранее наблюдали при анализе олигокапролактондиолов [6].

В заключение следует отметить, что разработанная методика анализа РТФ П-2200 и его аналогов позволяет количественно определять относительное содержание в образцах макромолекул с разным числом и типом функциональных групп. Эффективность разделения по функциональности достаточно для того, чтобы при необходимости отобрать фракции макромолекул различной



Хроматограммы образцов П-2200 и его аналогов, полученные при разделении в критических условиях ("Waters-590", рефрактометр, колонка Zorbax-Sil Golden, элюент ЭА: ТГФ = 97 : 3 об. %, 0.5 мл/мин, объем пробы 10 мкл, $c \sim 0.5 - 1\%$). Образцы 3 (а) комнатная температура, 9 (б), 11 (в) и 12 (г). $T = 40^\circ C$.

функциональности и исследовать их ММР, т.е. получить полную информацию о ММР и РТФ полиэфиров. По полноте получаемой информации о РТФ полиэфиров типа П-2200 методика не имеет отечественных и зарубежных аналогов. Анализ РТФ может быть осуществлен на стандартном ВЭЖХ оборудовании. Определение РТФ коррелирует с традиционными химическими методами, позволяющими измерять суммарные концентрации функциональных групп в образцах.

Авторы выражают благодарность В.З. Маслошу и В.С. Михайлову за предоставленные образцы полиэфиров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузав А.И. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985. С. 304.
2. Entelis S.G., Evreinov V.V., Gorshkov A.V. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 76. P. 129.
3. Горшков А.В., Евреинов В.В., Энтелис С.Г. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 4. С. 958.
4. Филатова Н.Н., Горшков А.В., Евреинов В.В., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 953.
5. Gorshkov A.V., Much H., Becker H., Pash H., Evreinov V.V., Entelis S.G. // J. Chromatogr. 1990. V. 523. P. 91.
6. Горшков А.В., Оверим Т., ван Аальтен Х., Евреинов В.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 818.

Functionality-Type Distribution in Branched Polyesters Containing Hydroxy Groups: Chromatographic Study

V. V. Evreinov, N. N. Filatova, A. V. Gorshkov, and S. G. Entelis

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract – Four types of branched polyesters based on adipic acid, diethylene glycol and trimethylolpropane, pentaerythritol, or glycerol, or on diethylene glycol, dimethyl adipate, and trimethylolpropane were fractionated with respect to functionality types (the number and type of end groups) using HPLC under the critical conditions (in the vicinity of the coil–adsorbed coil transition). A serial Zorbax-Sil Golden column with ethyl acetate–tetrahydrofuran as a binary solvent was used. Under the critical conditions macromolecules are not fractionated with respect to size, and the chromatograms gave knowledge directly on the relative content of linear and branched functional molecules with different numbers of end groups. A universal chromatographic procedure for analyzing the functionality-type distribution that is invariant with respect to molecular mass distribution, was proposed.