

УДК 541.64:543.544

## РАЗДЕЛЕНИЕ ГОМО- И СОПОЛИМЕРОВ СЛОЖНЫХ ОЛИГОЭФИРОВ В ИЗОКРАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ И АНАЛИЗ ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ТИПАМ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ<sup>1</sup>

© 1997 г. В. В. Евреинов, Н. Н. Филатова, А. В. Горшков, С. Г. Энелис

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

117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 29.04.96 г.

Принята в печать 01.07.96 г.

Методом жидкостной хроматографии в критических условиях проведено разделение гидроксилсодержащих сложных олигоэфиров на основе адипиновой кислоты и двух диолов (этилен- и бутиленгликоля) по числу концевых функциональных групп в макромолекулах. Критические условия, соответствующие точке перехода клубок-адсорбированный клубок для одного из гомополимеров – полибутиленгликольадипината, были реализованы на стандартных хроматографических колонках Zorbax-NH<sub>2</sub> в бинарном растворителе гексан-МЭК. Получены количественные данные об относительном содержании бес-, моно- и бифункциональных молекул в промышленных образцах сополимеров различных фирм. Одновременно осуществлено разделение бифункциональных по OH-группам гомо- и сополимеров в изократическом режиме.

Наиболее эффективным хроматографическим методом анализа РТФ олигомеров является разделение в критической области (РКО) [1, 2]. Суть метода РКО заключается в том, что в критической точке перехода клубок-адсорбированный клубок практически исчезает типичное для хроматографии полимеров разделение макромолекул по ММ. При этом ММР становится как бы “невидимым” и создаются уникальные возможности для разделения олигомеров по числу и типу функциональных групп, топологии (линейные, циклические и разветвленные структуры) и составу (смеси гомополимеров, гомо- и сополимеров, сополимеры с разным характером чередования сомономеров в макромолекулах и т.п.).

Настоящая работа посвящена созданию высокоэффективной методики анализа РТФ сополимеров сложных олигоэфиров на основе адипиновой кислоты и двух диолов: этиленгликоля и бутиленгликоля, а также исследованию возможности разделения в изократическом режиме, в критических условиях для одного из гомополимеров, гомо- и сополимеров на основе адипиновой кислоты, этиленгликоля и бутиленгликоля.

Сложные гидроксилсодержащие олигоэфиры на основе АК и диолов находят широкое применение для получения эластичных пенополиурета-

нов, kleев и термопластов на полиуретановой основе. При синтезе олигоэфиров в результате целевых и побочных реакций образуются макромолекулы с различными типами структурной (концевые группы, состав) и топологической неоднородности. Естественно, что структурная и топологическая неоднородность олигоэфиров существенно влияет как на их реакционную способность, так и на физико-химические и механические свойства полимеров на их основе [1]. Такие параметры структурной и топологической неоднородности олигомеров как РТФ, состав, разветвленность, доля циклических макромолекул являются весьма информативными при контроле качества олигомерной продукции, а также при изучении механизмов синтеза и превращения олигомеров и прогнозирования свойств результатирующих полимеров.

Ранее для сложных гомоолигоэфиров на основе адипиновой кислоты и различных диолов – полидиэтиленгликольадипината (ПДЭГА) [3], полипропиленгликольадипината (ППГА), полиэтиленгликольадипината (ПЭГА) [4] и полибутиленгликольадипината (ПБГА) [5], а также для сополимеров на основе адипиновой кислоты, диэтilenгликоля и многоатомных спиртов – trimetilolпропана, глицерина и пентаэритрита [6] были разработаны методики анализа РТФ с использованием метода РКО, который позволил разделить макромолекулы в лабораторных и промышленных образцах олигоэфиров по числу

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5418) и Международного научного фонда (грант J4S 100).

и типу ОН-групп, определить доли циклических и разветвленных макромолекул.

Исследование методом РКО распределения по типам функциональности сложных сополиэфиров на основе адипиновой кислоты, этиленгликоля и бутиленгликоля – ПЭГА–ПБГА, наталкивается на принципиальные сложности, связанные с тем, что на деление сopolимера по функциональности накладывается деление по составу. Поэтому для анализа РТФ сopolимеров ПЭГА–ПБГА была специально подобрана хроматографическая система, позволяющая наряду с подавлением деления по ММ (за счет реализации критических условий для одного из гомополимеров – ПБГА) обеспечить минимальную селективность при делении по составу и оптимальную селективность при делении по функциональности.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили на хроматографе "Waters-590", детектор – дифференциальный рефрактометр "Waters-410". Результаты обрабатывали на компьютере АРС-4 марки NEC. Для анализа РТФ гомополимера ПБГА и сopolимера ПЭГА–ПБГА использовали в качестве неподвижной фазы две последовательно соединенные колонки Zorbax-NH<sub>2</sub> размером 250 × 4 мм со средним диаметром пор и размером частиц 100 Å и 10 мкм соответственно.

Компонентами бинарного элюента являлись гексан (ч.) и МЭК (х. ч.). Скорость подачи элюента во всех случаях составляла 1 мл/мин, объем петли узла ввода проб 10 мкл, концентрация образца в пробе с ~ 0.5–1.5 мас. %,  $T = 32^\circ\text{C}$ .

Объектами исследования служили следующие гомополимеры: ПБГА марок П 515 (образец 1) (НПО "Краситель", Рубежное, Украина), ПБА-2000 (образец 2) (ВНИИСК, Казань, Россия), Dansol-80 (образец 3) (фирма "Dainichecka", Япония) и сopolимеры – ПЭГА–ПБГА марок Dansol-56 (образец 4) (фирма "Dainichecka"), СМА-244 (образец 5) (фирма "Sainippon"), Sanester-2460 (образец 6) (фирма "Sanvo", Япония) и ТА-20 (образец 7) (фирма "ICE Daltes"), 0681-Bayer (образец 8) (фирма "Bayer", ФРГ).

Анализируемые образцы не подвергались дополнительной очистке. Образцы различных марок отличались друг от друга условиями синтеза, имели различные даты изготовления и разные условия хранения.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разделение ПЭГА–ПБГА по составу и функциональности проводили методом РКО в критических условиях для ПБГА. Нахождение этих условий сводилось к определению комбинации не-

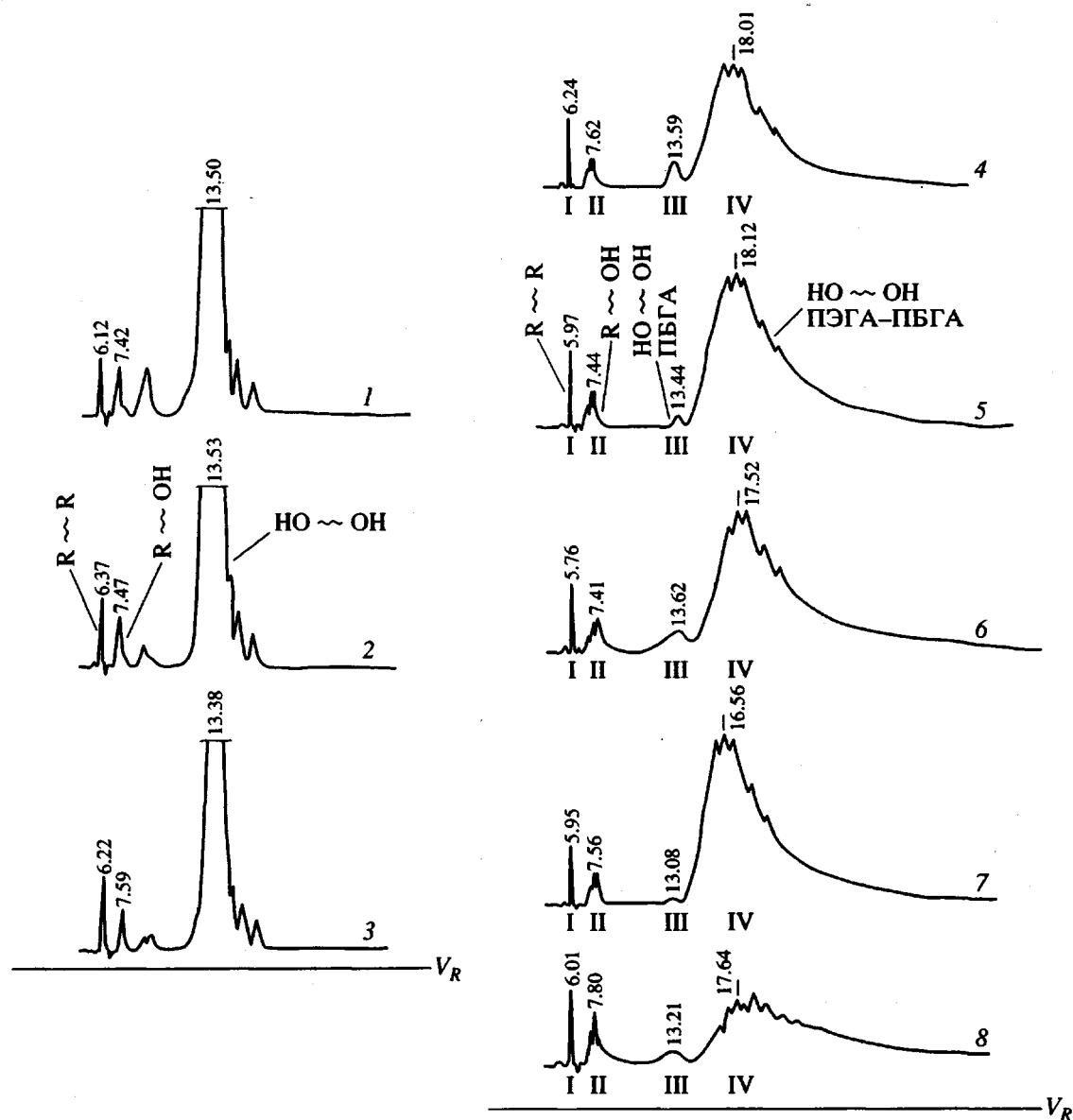
подвижная фаза–состав бинарного растворителя  $N_{kp}$ –температура, обеспечивающей нахождение макромолекул ПБГА вблизи критической точки адсорбции [5].

Критические условия определяли по бифункциональным образцам ПБГА с  $M_n = 1000$  и 2000, варьируя состав бинарного растворителя гексан–МЭК. Если объемы удерживания  $V_R$  ПБГА с  $M_n = 2000$  были больше, чем для ПБГА с  $M_n = 1000$ , то в смесь гексан–МЭК добавляли несколько процентов более полярного МЭК, в противном случае добавляли гексан. Такую процедуру повторяли до тех пор, пока объемы удерживания образцов с  $M_n = 1000$  и 2000 не становились близкими (13.60 и 13.53 мл соответственно).

Критический состав бинарного элюента для ПБГА соответствует значению  $N_{kp} = 32$  об. % гексана ( $T = 32^\circ\text{C}$ ). В этих условиях гомополимер ПЭГА с функциональностью  $f = 2$  имеет достаточно большие времена удерживания (коэффициент распределения  $K_d > 15$ ), что приводит к значительному уширению зоны его выхода за счет ММР. Тем не менее макромолекулы сopolимера любого состава должны вымываться из колонки. Косвенным доказательством этого является тот факт, что начало выхода гомополимера ПЭГА с ММ, равной ММ сopolимера, можно обнаружить с опытах с предельными концентрациями вводимых проб – при перегрузке колонки.

На рисунке в качестве примера приведены типичные РТФ-хроматограммы трех образцов ПБГА (образцы 1–3), полученные в найденных критических условиях. Значения объемов удерживания  $V_R^{(i)}$  для макромолекул с функциональностью  $f = i$ :  $V_R^{(0)} = 6.12$ –6.37 мл,  $V_R^{(1)} = 7.53$ –7.60 мл,  $V_R^{(2)} = 13.38$ –13.53 мл представлены на рисунке, а относительное содержание молекул с разными значениями  $f$  в анализируемых образцах – в таблице. На рисунке также показаны РТФ-хроматограммы сopolимеров ПЭГА–ПБГА (образцы 4–8) с концевыми ОН-группами. Идентификация ряда пиков на этих хроматограммах не вызывает затруднений. Пики I ( $V_R^{(0)} = 5.95$ –6.35 мл) и II ( $V_R^{(1)} = 7.41$ –7.80 мл) относятся к бес- и монофункциональным макромолекулам. Некоторое уширение и "расщепление" этих пиков связано с тем, что в условиях, критических для ПБГА, для бес- и монофункциональных неоднородных молекул сopolимера ПЭГА–ПБГА может наблюдаться некоторое разделение по ММ и составу.

Пик III ( $V_R^{(2)} = 13.08$ –13.53 мл) относится, очевидно, к бифункциональной фракции гомополимера ПБГА в сopolимере, пик IV – к бифункциональным макромолекулам сopolимера ПЭГА–ПБГА.



Хроматограммы гомополимера ПБГА (1–3) и сополимера ПЭГА–ПБГА (4–8), полученные при разделении в критических условиях. Цифры у пиков соответствуют значениям  $V_R$ .

Параметры РТФ для сополимера ПЭГА–ПБГА приведены в таблице, а значения  $V_R^{(1)}$  для зон различной функциональности – на рисунке (образцы 4–8).

Наиболее сложный вопрос интерпретации полученных результатов разделения – природа пиков в зоне IV, относящейся к бифункциональному сополимеру ( $V_R^{(2)} = 14$ – $35$  мл). Разделение зоны на отдельные пики возможно по двум причинам. Во-первых, как известно, если на концах макромолекулы содержатся адсорбирующиеся группы, то в широких порах (или для достаточно малых степеней полимеризации) должно происходить деле-

ние по размерам, связанное с корреляцией в расположении концов адсорбированной цепи [7]. Типичный пример такого разделения, отражающего по сути ММР низкомолекулярной фракции бифункциональных молекул ПБГА, приведен на рисунке.

Однако, если сравнить зоны вымывания бифункциональных макромолекул гомо- и сополимера (рисунок), то легко обнаружить качественное различие в характере чередования пиков. Действительно, для линейного однородного гомополимера разделение довольно быстро исчезает, и начиная с какой-то ММ, при которой размер макромолекулы приблизительно равен размеру поры адсорбента, все макромолекулы выходят

## Данные РТФ-анализа гомополимеров ПБГА и сополимеров ПЭГА-ПБГА

Образец, №	Марка олигоэфира	$M_n \times 10^{-3}$	Состав образца, мас. %			
			HO~OH		HO~R	R~R
			ПЭГА-ПБГА	ПБГА		
1	ПБА-515	2	—	94.1	3.3	2.6
2	ПБА-2000	2	—	95.5	2.2	2.3
3	Dansol-80	2	—	95.3	2.0	2.7
4	Dansol-56	2	92.4	4.4	3.2	0.6
5	CMA-244	2	96.5	1.1	1.7	0.7
6	Sanester-24620	2	93.1	3.8	3.1	0.5
7	ТА-20	2	96.8	0.4	2.2	0.6
8	0681-Bayer	3	88.5	3.6	7.2	0.7

одним узким пиком при  $V_R^{(2)} = 13.38\text{--}13.53$  мл. Для сополимеров же разделение бифункциональных молекул происходит в гораздо более широком диапазоне объемов удерживания,  $V_R^{(2)} = 14\text{--}35$  мл. Очевидно, что второй причиной появления в зоне бифункциональных молекул сополимера частично разрешенных пиков является различие в составе макромолекул сополимера ПЭГА-ПБГА; по этой же причине может уширяться зона монофункциональных молекул. Наиболее разумное предположение в данном случае – различные пики в зоне бифункционального сополимера отвечают разным количествам звеньев ПЭГА в макромолекулах. При этом все макромолекулы сополимера, имеющие равное количество звеньев ПЭГА, должны выходить примерно в одном месте. Аналогичная картина наблюдалась при исследовании методом РКО распределения по составу сополимеров окиси этилена и окиси пропилена [8].

В пользу такого довольно неожиданного вывода могут быть рассмотрены следующие аргументы.

Как видно из эксперимента, гомополимер ПЭГА должен адсорбироваться в критических условиях для ПБГА. Это означает, что для звеньев ПЭГА в сополимере энергия взаимодействия с поверхностью адсорбента больше, чем для звеньев ПБГА. Вследствие этого объемы удерживания для всех типов молекул сополимера больше, чем таковые для гомополимера ПБГА.

Поскольку эксперимент проводился в критических условиях для ПБГА, звенья ПБГА, связывающие адсорбированные звенья ПЭГА, не давали вклад в разделение, и цепь сополимера представляла собой в этих условиях цепь адсорбирующихся звеньев ПЭГА, соединенных "невидимыми" кусками цепей ПБГА. Ясно, что такая цепь должна адсорбироваться в соответствии с количеством звеньев ПЭГА в макромолекуле и с характером их чередования в цепи. Теперь необ-

ходимо понять, какой из факторов – количество адсорбирующихся звеньев сополимера или характер их чередования, определяет разделение в условиях эксперимента.

Для процесса поликонденсации с участием адииновой кислоты и двух диолов естественно предположить, что звенья ПЭГА и ПБГА распределены в цепи случайно. Выберем макромолекулу длины  $N$ , содержащую  $m$  звеньев ПЭГА. Эти  $m$  звеньев могут распределиться в макромолекуле большим числом способов, среди которых можно выделить два крайних варианта: равномерное распределение, когда расстояние между всеми адсорбирующими звеньями одинаково, и распределение, при котором все адсорбированные звенья сгруппированы в один блок. В первом случае объем удерживания будет наименьшим, а во втором – наибольшим для всех макромолекул фиксированной длины [8]. Для всех остальных вариантов распределения  $m$  звеньев в цепи объемы удерживания находятся между этими двумя крайними точками.

Используя модель гауссовой цепи и зная параметры энергетического взаимодействия с поверхностью адсорбента звеньев ПЭГА, можно оценить "ширину" зоны вымывания макромолекул сополимера длиной  $N$ , содержащих  $m$  звеньев ПЭГА. Как показывает такой расчет, для статистических сополимеров окиси этилена и окиси пропилена эта область достаточно узкая. Добавление еще одного  $m + 1$  адсорбирующегося звена в цепь увеличивает объем удерживания  $V_R$  на величину, большую, чем "ширина" зоны вымывания. Таким образом, естественно предположить, что частично разрешенные пики, обнаруженные на хроматограммах сополимера, отражают распределение по количеству адсорбирующихся звеньев ПЭГА в цепи. Следует подчеркнуть, однако, что данное распределение не является распределением по составу в точном смысле этого слова.

В пики, соответствующие макромолекулам с фиксированным значением числа адсорбирующихся звеньев  $m$ , вносят вклад макромолекулы разной длины, содержащие все возможные наборы неадсорбирующихся звеньев ПБГА.

Как следует из данных РТФ-анализа (таблица), исследованные образцы сополимера ПЭГА-ПБГА содержат от 92.1 до 97.2 мас. % целевого бифункционального продукта (при этом доля бифункционального гомополимера составляет от 0.4 до 4.5 мас. %), от 1.7 до 7.2 мас. %mono- и 0.5–0.7 мас. % бесфункциональных по OH-группам линейных и циклических макромолекул. Результатом настоящего исследования явилось создание и апробирование экспресс-метода анализа РТФ сополимера ПЭГА-ПБГА, метод практически инвариантен к ММР анализируемых образцов и имеет высокую точность (1–3%). Особенno следует отметить возможность разделения данным методом в изократическом режиме целевых бифункциональных гомо- и сополимеров близких ММ, что достаточно уникально и не имеет аналогов в мировой практике высокоэффективной жидкостной хроматографии полимеров. Очевидно, что подобный

подход может быть использован для анализа РТФ и состава сложных сополиэфиров различной природы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энтелис С.Г., Еvreинов В.В., Кузав А.И. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985.
2. Entelis S.G., Evreinov V.V., Gorshkov A.V. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 76. P. 129.
3. Горшков А.В., Еvreинов В.В., Энтелис С.Г. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 4. С. 958.
4. Филатова Н.Н., Горшков А.В., Еvreинов В.В., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 953.
5. Филатова Н.Н., Минина Е.О., Горшков А.В., Еvreинов В.В., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 2. С. 358.
6. Еvreинов В.В., Филатова Н.Н., Горшков А.В., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 12. С. 2076.
7. Горбунов А.А., Скворцов А.М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 946.
8. Gorshkov A.V., Much H., Becker H., Pash H., Evreinov V.V., Entelis S.G. // J. Chromatog. 1990. V. 523. P. 91.

### Separation of Homo- and Copolymers of Oligoesters in the Isocratic Mode and Analysis of Their Functionality-Type Distribution by Liquid Chromatography under Critical Conditions

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

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

**Abstract**—Hydroxyl-containing oligoesters based on adipic acid and two diols (ethylene- and butylene glycols) were separated with respect to the number of end functional groups using liquid chromatography under critical conditions. For one of the homopolymers, poly(butylene glycol adipinate), the critical conditions, which correspond to the point of the coil–adsorbed coil transition, were attained using Zorbax–NH<sub>2</sub> standard chromatographic columns and a hexane–methyl ethyl ketone binary solvent. The quantitative data on the relative content of non-, mono-, and bifunctional molecules in various commercial copolymers were obtained. Concurrently, homo- and copolymers (bifunctional with respect to OH groups) were separated under isocratic conditions.