ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XII 1970 № 4

УДК 541(24+64):678.674

МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬ ОЛИГОМЕРНЫХ ПОЛИДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬАДИПИНАТОВ

В. В. Евреинов, В. И. Гербич, Л. И. Сарынина, С. Г. Энтелис

В настоящее время олигомерные сложные полиэфирдиолы широко используются для получения уретановых полимеров. Молекулярно-весовое распределение (МВР) и функциональность (среднее количество концевых гидроксильных групп на молекулу полиэфира) наряду с реакционной способностью полиэфирдиолов, являются основными исходными параметрами для разработки целенаправленного синтеза полиуретанов. МВР полидиэтиленгликольадипинатов (ПДЭГА) — полиэфиров, получаемых на основе диэтиленгликоля и адипиновой кислоты [1] ранее изучали методами элюентной [2, 3] и осадительной хроматографии [3, 4], и также экстракцией из тонких пленок [5], однако функциональность исследуемых олигомеров в этих работах не рассматривалась. В настоящей работе исследуется возможность изучения МВР ПДЭГА и определения их функциональности, а также получения фракций различных молекулярных весов для дальнейшего изучения их реакционной способности.

Экспериментальная часть

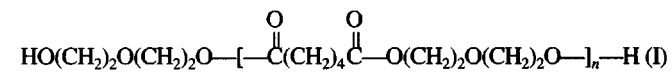
При выборе метода фракционирования мы остановились на элюентной хроматографии (твердая фаза — силикагель, элюент — метилэтилкетон), которая позволяет в равной степени проводить как аналитическое, так и препаративное фракционирование ПДЭГА [2]. В качестве объектов исследования были выбраны полиэфирдиолы со среднечисловыми молекулярными весами, определенными по концевым гидроксильным группам M_n^{OH} = 370, 750, 970, 2240.

Таблица 1

Физико-химические свойства ПДЭГА

M_n^{OH}	Содержание ОН, вес. %	n_D^{20}	Вязкость, *пуазы*, 25°С
370	9,80	1,4718	2,63
750	4,56	1,4730	10,4
980	3,46	1,4741	17,9
2240	1,52	1,4759	68,5

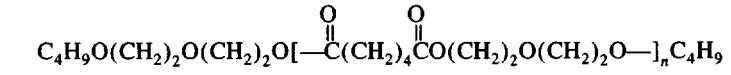
Исходные реагенты. Полидиэтиленгликольадипинаты



$$HO(CH_2)_2O(CH_2)_2O—[—\overset{O}{\overset{\|}{C}}(CH_2)_4\overset{O}{\overset{\|}{C}}—O(CH_2)_2O(CH_2)_2O—]_n—H \quad (I)$$

очищали от летучих компонентов и следов влаги в тонком слое (80°, $P_{ост}$ = 1 *мм*) при медленном пропускании через осушительную колонку. Влажность, определяемая по методу Фишера [6], не превышала 0,1%. Полиэфирдиолы хранили в ампулах под вакуумом (табл. 1).

Дибутиловый эфир диэтиленгликольадипината (ДБ ПДЭГА) — вещество, по химической природе аналогичное ПДЭГА, но не имеющее концевых гидроксильных групп [7]:



$$C_4H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2O[—\overset{O}{\overset{\|}{C}}(CH_2)_4\overset{O}{\overset{\|}{C}}O(CH_2)_2O(CH_2)_2O—]_nC_4H_9$$

M_n = 700; ОН, % = 0; d_4^{20} 1,105; влажность — 0,05%.

Цетиловый спирт, M = 242, марки «Reneal», ч.д.а. и полиэтиленгликоли (ПЭГ) с M = 500 и 2000 марки «Schuchardt» использовали без дополнительной очистки как эталонные вещества для определения константы прибора при измерении молекулярных весов.

Метилэтилкетон (МЭК), марки «Reneal». ч.д.а. использовали в качестве растворителя и элюента $T_{кип}$ = 79,6°, d_4^{20} 0,8050; n_D^{20} 1,3788.

Фракционирование ПДЭГА проводили на колонках, заполненных силикагелем при 30 ± 0,1°. Силикагель марки АСК, использовавшийся в качестве твердой фазы, предварительно измельчали. Затем отбирали фракцию с размером частиц 0,25—0,32 *мм*, которую при 60° обрабатывали химически чистой соляной кислотой (1 : 1), отмывали от кислоты и сушили в течение 6 час. при 200°.

Аналитическая колонка имела высоту 500 *мм*, диаметр 20 *мм*, препаративная — 1300 и 40 *мм* соответственно. Скорость подачи элюента: 0,5 *мл/мин* при аналитическом и 5 *мл/мин* при препаративном фракционировании. Образцы ПДЭГА вводили в колонку в виде 20—50%-ных растворов в МЭК.

Концентрацию ПДЭГА во фракциях измеряли на интерферометре ИТР-2. На рис. 1 приведена градуировочная прямая в координатах показатель преломления — концентрация для полиэфиров различного молекулярного веса.

Молекулярные веса исходных полиэфирдиолов и фракций определяли методом измерения тепловых эффектов конденсации (ИТЭК) [8] и химическим методом — ацетилированием концевых гидроксильных групп по Верлею [9]. В первом случае константу прибора и молекулярный вес рассчитывали по формуле:

$$M_n = \frac{k \cdot c\ M_0}{\Delta n \cdot 100},$$

где M_n — среднечисловой молекулярный вес; c — концентрация измеряемого образца, вес. %; M_0 — молекулярный вес растворителя (МЭК); k — константа прибора, определяемая по эталонному веществу; Δn — показания шкалы прибора.

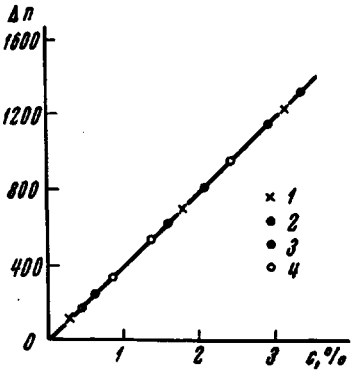


Рис. 1.

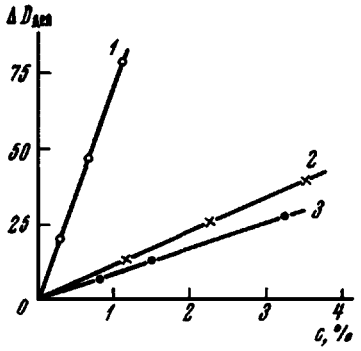


Рис. 2.

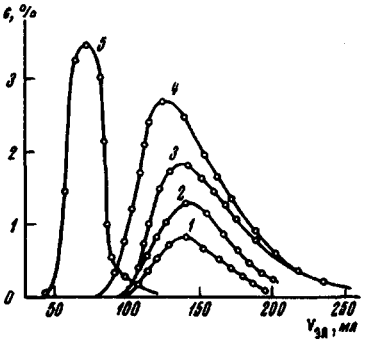


Рис. 3.

Рис. 1. Зависимость показаний шкалы интерферометра от концентрации ПДЭГА для образцов с молекулярным весом: 370 (*1*); 750 (2); 980 (*3*); 2240 (*4*).

Рис. 2. График для определения константы прибора при измерении молекулярных весов методом ИТЭК: *1* — цетиловый спирт; *2* — ПЭГ-1500 и *3* — ПЭГ-2000.

Рис. 3. Зависимость объема элюента от концентрации полимера ПДЭГА: *1* — 0,5; *2* — 0,8; *3* — 1,0; *4* — 1,5 *г*; ДБ ПДЭГА: *5* — 1,0 *г*.

Константа прибора, определенная по трем эталонным веществам из угла наклона прямых в координатах деление шкалы ЭПП-09 — концентрация (рис. 2), приведена ниже.

Образец	ПЭГ-2000	ПЭГ-1500	Цетиловый спирт	$k_{ср}$
k	23 400	23 600	23 500	23 400±200

При расчетах молекулярных весов фракций принимали среднее значение Δn двух параллельных замеров при одной концентрации. В случае определения среднечисловых молекулярных весов химическим методом значение M_n^{OH} во всех случаях вычисляли из предположения, что каждая молекула содержит две концевые гидроксильные группы:

$$M_n^{OH} = \frac{P \cdot 34}{P_{OH}} = \frac{34}{c_{OH}}, \qquad (1)$$

где $c_{OH} = \frac{P_{OH}}{P}$, P — навеска полиэфирдиола, *г*; P_{OH} — вес групп ОН, найденный химическим методом, *г*.

Для определения режима фракционирования была исследована зависимость эффективности фракционирования от величины навески образца (рис. 3). При аналитическом фракционировании навески более 1 *г* максимум кривой зависимости c от $V_{эл}$ смещался, что свидетельствовало о перегрузке колонки [10]. Аналогичным образом была найдена оптимальная навеска для колонки препаративного фракционирования, равная 15—20 *г*. При фракционировании исходных ПДЭГА и соблюдении оптимальной навески и заданной скорости фракционирования обнаружено нарушение в последовательности выхода фракций по молекулярному весу. Вначале происходит вымывание полимера с нарастанием молекулярного веса, затем, по достижении определенной для каждого исходного ПДЭГА величины, оставшаяся часть элюируется с монотонно убывающим молекулярным весом. Такой «возврат фракции» приводит к характерным интегральным кривым МВР, приведенным на рис. 4. Рассчитанные по результатам фракционирования M_n, M_w и коэффициент полидисперсности M_w / M_n для исходных полиэфирдиолов сведены в табл. 2.

Анализ фракций методом ИК-спектроскопии показал, что фракции, которые элюируются аномально, не являются веществами другой природы или посторонней примесью. Количественный анализ интенсивности полосы поглощения 3500 $см^{-1}$, характерной для свободных гидроксильных групп, основанный на допущении, что интенсивность поглощения в области валентных колебаний —CH_2— группы (2950 $см^{-1}$) не меняется с изменением молекулярного веса фракции, дал возможность оценить значение c_{OH}. На рис. 5 приведены для сравнения концентрации гидроксильных групп во фракциях c_{OH}, найденные из спектральных данных и рассчитанные по значениям M_n (ИТЭК) в предположении, что каждая молекула ПДЭГА содержит две концевые гидроксильные группы (формула (1)). Значительное отличие для первых фракций, относящихся к аномальному участку интегральной кривой и совпадение значений c_{OH}, найденных двумя методами, для последующих фракций дает основание полагать, что в данных фракциях не все молекулы ПДЭГА имеют две концевые гидроксильные группы. Кроме того, при фракционировании помимо деления олигомерных полиэфиров по молекулярным весам наблюдается хроматографирование по содержанию концевых гидроксильных групп.

Таблица 2

Данные аналитического фракционирования исходных полиэфирдиолов

M_n^{OH}	M_n	M_w	$\frac{M_w}{M_n}$
370	356	460	1,30
740	814	1012	1,25
980	845	1084	1,28
2240	2082	2702	1,35

Рассмотренная картина фракционирования может быть объяснена тем, что механизм разделения в значительной степени обусловлен адсорбционным взаимодействием концевых гидроксильных групп с насадкой колонки. Было обнаружено специфическое взаимодействие ПДЭГА с силикагелем. В стационарных условиях при 30° наблюдается уменьшение концентрации ПДЭГА в растворе, помещенном над слоем силикагеля. В течение 1 часа (реальное время контакта ПДЭГА с насадкой колонки) адсорбция протекает на 90% от равновесия. Причем, адсорбция полиэфира обусловлена наличием концевых гидроксильных групп, так как структурный аналог ПДЭГА с «закрытыми» концевыми группами — ДБ ПДЭГА адсорбируется настолько слабо, что точность измерения концентрации интерферометром (±0,2%) не позволяет обнаружить адсорбцию.

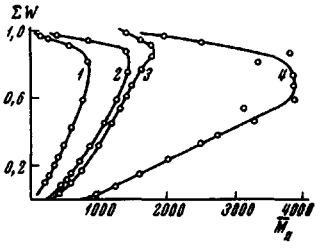


Рис. 4.

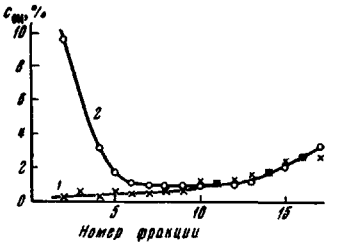


Рис. 5.

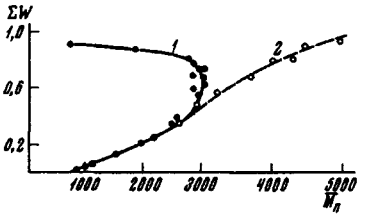


Рис. 6.

Рис. 4. Интегральные кривые МВР ПДЭГА разного молекулярного веса: *1* — 370; *2* — 750; *3* — 980; *4* — 2240.

Рис. 5. Изменение концентрации гидроксильных групп во фракции ПДЭГА с M_n^{OH} = 2240, определенное спектрально (*1*) и методом ИТЭК (2).

Рис. 6. Интегральная кривая препаративного фракционирования ПДЭГА M_n^{OH} = 2240: *1* — $M_n^{(ИТЭК)}$, *2* — M_n^{OH}.

Дополнительным подтверждением влияния адсорбции на механизм разделения является еще бо́льшее «искажение» интегральной кривой фракционирования в том случае, когда силикагель предварительно обработан ПЭГ с M = 2000, который в отличие от ПДЭГА адсорбируется необратимо, хотя и не насыщает все активные центры. С другой стороны, ДБ ПДЭГА, не имеющий концевых гидроксильных групп и не адсорбирующийся на силикагеле, в отличие от ПДЭГА выходит при значительно меньших значениях $V_{эл}$ (рис. 3). При этом наблюдается монотонное убывание молекулярного веса фракций, и характер зависимости lg M от $V_{эл}$ аналогичен зависимостям, получаемым при гель-хроматографии [11].

Нетрудно показать, что отклонение величины отношения $\frac{M_n^{OH}}{M_n}$ от единицы может служить количественной мерой доли «дефектных» молекул, имеющих менее двух концевых гидроксильных групп. Для определения доли таких молекул в исходном полиэфире и их распределения по молекулярным весам было проведено препаративное фракционирование ПДЭГА с M_n^{OH} = 2240 (рис. 6). При этом навеска полиэфира в отдельной фракции составляла около 1 *г*, что позволяло с достаточной точностью определить значение M_n^{OH}. Одинаковый характер кривых (рис. 4 и 6) аналитического и препаративного фракционирования свидетельствует об идентичности механизма разделения в обоих случаях.

Линейные олигомерные полиэфиры с точки зрения функциональности можно рассматривать как набор молекул трех типов, каждый из которых может иметь свое МВР в зависимости от механизма образования: R~~OH — монофункциональные молекулы, HO~~OH — бифункциональные молекулы, R~~R — молекулы, не содержащие концевых гидроксильных групп. Молекулы типа R~~R и R~~OH в олигомерах, применяемых для получения уретанов, присутствуют обычно как нежелательные примеси, если они специально не добавляются в качестве пластификаторов или регуляторов молекулярного веса уретана. В исследуемых ПДЭГА в качестве R может быть, например, группа —COOH, или какие-либо другие группы, образующиеся в результате побочных реакций и реакций обмена [12]. Если через $n_1 = P_1 / M_1$; $n_2 = P_2 / M_2$; $n_3 = P_3 / M_3$ обозначить количество молей, P_1, P_2, P_3 — навески и M_1, M_2, M_3 — молекулярные веса моно-, би- и «безгидроксильных» молекул, соответственно, то для системы, содержащей все три типа молекул, можно записать: $M_n^{OH} = 2P / n_1 + 2n_2$, $M_n = P / n_1 + n_2 + n_3$, где $P = P_1 + P_2 + P_3$ — общая навеска полиэфирдиола. Откуда:

$$n_1 = 2P\frac{\left(\frac{M_n^{OH}}{M_n^{OH}} - 1\right)}{M_n^{OH}} - 2n_3$$

$$n_2 = P\frac{\left(2 - \frac{M_n^{OH}}{M_n}\right)}{M_n^{OH}} + n_3$$

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{2\left[\frac{M_n^{OH}}{M_n} - \left(1 + \frac{n_3}{n_2}\right)\right]}{2 - \frac{M_n^{OH}}{M_n}}$$

Из приведенных выражений видно, что для оценки мольной доли каждого из указанных выше типов молекул, помимо значения M_n и M_n^{OH} необходимо независимым образом определить количество одного из них, или иметь возможность удалить его из системы. В частном случае, когда $n_3 = 0$

$$n_1 = 2P'\frac{\left(\frac{M_n^{OH}}{M_n} - 1\right)}{M_n^{OH}};$$

$$n_2 = P'\frac{\left(2 - \frac{M_n^{OH}}{M_n}\right)}{M_n^{OH}};$$

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{2\left(\frac{M_n^{OH}}{M_n} - 1\right)}{2 - \frac{M_n^{OH}}{M_n}} \qquad (2)$$

$$P' = P_1 + P_2$$

Аналогичным образом для случая, когда $n_1 = 0$

$$n_3 = P''\frac{\left(\frac{M_n^{OH}}{M_n} - 1\right)}{M_n^{OH}}, \quad n_2 = \frac{P''}{M_n^{OH}},$$

$$\frac{n_3}{n_2} = \frac{M_n^{OH}}{M_n} - 1 \quad P'' = P_2 + P_3 \qquad (3)$$

Приведенные зависимости (2) и (3) позволяют определять суммарную мольную долю каждого из типов молекул уже в исходном полиэфире, без его фракционирования, если $n_1 = 0$ или $n_3 = 0$, зная только P, M_n и M_n^{OH}[1]. Но в этом случае требуется достаточно высокая точность измерения молекулярных весов, так как даже

[1]Подобные зависимости, позволяющие определять мольные доли молекул, имеющих различное количество функциональных групп, могут быть выведены аналогичным образом для любых смесей: моно-, и три-, би- и три-, би- и тетрафункциональных и т.д.

10 мол. % примеси моно- или безгидроксильных молекул приводит к различию между M_n и M_n^{OH} соответственно на 5 и 10%, т.е. лежит в пределах ошибки измерений (рис. 7). При фракционировании за счет адсорбции по

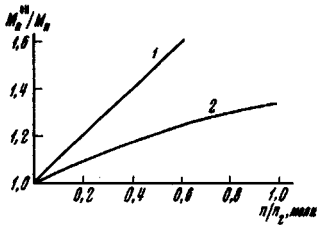


Рис. 7.

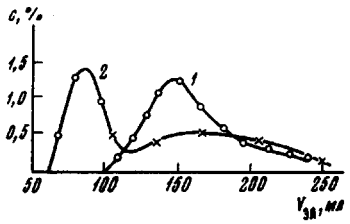


Рис. 8.

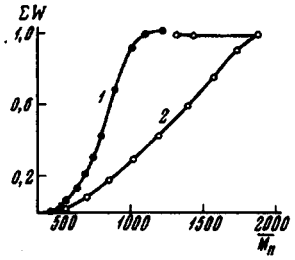


Рис. 9.

Рис. 7. Зависимость отношения M_n^{OH} / M_n от мольной доли монофункциональных ($n_3 = 0$) и безфункциональных ($n_1 = 0$) молекул: *1* — n_1; *2* — n_3.

Рис. 8. Зависимость c от $V_{эл}$ для фракций, полученных при препаративном фракционировании ПДЭГА с $M_n^{OH} = 2240$: *1* — фракция 19; *2* — фракция 1—2.

Рис. 9. Интегральные кривые МВР: *1* — ПЭДГА с $M_n^{OH} = 2240$, *2* — фракция 19 ПДЭГА.

концевым гидроксильным группам следует ожидать, что молекулы типа R~~R будут элюироваться раньше (рис. 3). Уже небольшие количества молекул типа R~~R и R~~OH могут быть определены с достаточной точностью, так как они в основном выходят с первыми фракциями, давая существенные различия в величине M_n и M_n^{OH}. Доля таких молекул может быть определена в каждой фракции, а при достаточно узких фракциях может быть получено истинное МВР каждого из типов молекул в исходном полиэфире. Еще большая четкость разделения по типам молекул достигается при повторном фракционировании препаративных фракций на аналитической колонке. На рис. 8 приведены в координатах c — $V_{эл}$ результаты фракционирования фракций 1—2 ($P = 0{,}6$ г, $M_n = 570$) и 19 ($P = 0{,}62$ г, $M_n = 1000$), полученных при фракционировании ПДЭГА с $M_n = 2240$ (рис. 6). Интегральная кривая МВР этого полимера, как и интегральные кривые всех исходных ПДЭГА, имеет два достаточно четких участка, соответствующих бифункциональным молекулам ($M_n^{OH} = M_n$) и дефектным молекулам $(M_n^{OH} > M_n)_x$. Фракция 19, как можно было ожидать, содержит менее 1% молекул типа R~~R и R~~OH (рис. 9). Коэффициент полидисперсности этой фракции, рассчитанный по результатам фракционирования, равен 1,15. В отличие от фракции 19, фракция 1—2 состоит из двух частей, по-разному разделяемых в ходе фракционирования (рис. 8). Первая часть вымывается подобно ДБ ПДЭГА, вторая часть — как диэтиленгликольадипинат. Данные МВР этой фракции приведены в табл. 3. Несмотря на то, что основное количество молекул типа R~~R элюируется до выхода гидроксилсодержащих молекул (рис. 3), фракция 1—2 содержит до 50% таких молекул. Это, очевидно, вызвано тем, что ДБ ПДЭГА неполностью соответствует по химическому строению и, следовательно, адсорбционной способности молекулам типа R~~R, действительно присутствующим в полиэфирдиоле. Возможно, что эти молекулы циклического строения [13], которые элюируются иначе, чем ДБ ПДЭГА и могут вымываться одновременно с моно- и бифункциональными молекулами. В этом случае количественная трактовка значительно усложняется, так как требуется независимый метод определения одного из типов молекул. Подобные явления «возврата фракций» и отличия между M_n и M_n^{OH}, обусловленные присутствием молекул, содержащих менее двух концевых гидроксилов, наблюдались при фракционировании на силикагеле политетрагидрофурана и сополимеров тетрагидрофурана с α-окисями. Рассмотренный способ одновременного определения МВР и функциональности олигомеров, а также их разделения по типам молекул может быть распространен на олигомеры с функциональными группами другой природы (x) при наличии

Таблица 3

Данные фракционирования на аналитической колонке фракций 1—2 ПДЭГА $M_n^{OH} = 2240$

Вес фракции P_i	M_n	P_i	M_n	M_n^{OH}
0,099	373			
0,123	429	0,2967	423	0
0,0747	507			
0,0302	1160			
0,0444	780			
0,0741	1013	0,2177	640	1400
0,0690	350			

соответствующей твердой фазы, разделение на которой будет определяться в основном адсорбцией по этим группам, и достаточно точных методов определения M_n и M_n^x. Дополнительные возможности для увеличения точности определения каждого из типов молекул заключаются в подборе более эффективной по разделяющей способности твердой фазы и режимов фракционирования.

Выводы

1. Проведено фракционирование олигомерных полидиэтиленгликольадипинатов (ПДЭГА) с молекулярным весом 370, 740, 980, 2240 методом элюентной хроматографии с использованием силикагеля марки АСК в качестве твердой фазы и метилэтилкетона в качестве элюента.

2. Установлено, что фракционирование ПДЭГА в основном определяется адсорбционным взаимодействием концевых гидроксильных групп ПДЭГА с силикагелем.

3. В ходе фракционирования было обнаружено для всех исследованных ПДЭГА явление обратимости фракций по молекулярному весу, которое вызвано присутствием молекул, имеющих меньше двух концевых гидроксильных групп. С ростом молекулярного веса исходного ПДЭГА число возвратных фракций увеличивается.

4. Показано, что отклонение отношения M_n^{OH}/M_n от единицы для исходных полиэфиров и их фракций может служить количественной мерой доли молекул, имеющих меньше двух концевых гидроксильных групп и их МВР.

5. В результате фракционирования получены фракции, содержащие строго бифункциональные молекулы.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
21 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Равновесная поликонденсация, изд-во «Наука», 1968.
2. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Апухтина, Р. П. Тигер, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., **А9**, 200, 1967.
3. В. И. Валуев, Н. П. Апухтина, Л. В. Мозжухина, Л. П. Москевич, Е. П. Пискарева, Р. А. Шляхтер, Е. Г. Эренбург, Высокомолек. соед., **А9**, 1879, 1967.
4. M. T. Pope, T. J. Weekly, R. I. Williams, J. Chem. Soc., 1959, 3442.
5. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Апухтина, Высокомолек. соед., **Б10**, 147, 1968.
6. Ю. Митчел, Д. Смит, Акваметрия. Изд-во иностр. лит., 1952.
7. Р. С. Барштейн, П. З. Ли, Пласт. массы, 1967, № 9, 30.
8. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., **А9**, 2574, 1967.
9. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Изд-во хим. лит., 1959, стр. 79.
10. M. Cantov, R. Porter, J. F. Johson, J. Polymer Sci., **B4**, 707, 1966.
11. Д. Д. Новиков, Б. П. Внуковский, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., **Б9**, 495, 1967.
12. Е. Феттес, Химические реакции полимеров, **1**, изд-во «Мир», 1967, стр. 452.
13. H. Jacobson, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., **18**, 1600, 1607, 1950.

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

Комментарий к статье "Молекулярно-весовое распределение и функциональность олигомерных полидиэтиленгликольадипинатов"
***В.В. Евреинов, В.И. Гербич, Л.И. Сарынина, С.Г. Энтелис* // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 4. С. 829.**

Статья, посвященная исследованию функциональности макромолекул методом жидкостной хроматографии, появилась в 1970 г. и положила начало двум направлениям: введению понятия распределения по типам функциональности (РТФ) и установлению его роли в синтезе олигомеров и свойствах полимеров на их основе; созданию метода критической хроматографии полимеров.

К тому времени в промышленности, использующей новые полимерные материалы (в частности, в химии полиуретанов), сложилось убеждение, что свойства результирующих полимеров наряду с ММР в значительной степени определяются числом и типом концевых функциональных групп исходных олигомеров. В силу связанности функциональных групп цепью олигомера традиционные методы исследования

оказались не в состоянии решить проблему определения РТФ (т.е. количества макромолекул с разным числом и типом концевых групп). Методом, способным справиться с этой проблемой, представлялась жидкостная хроматография.

В рассматриваемой статье авторам удалось впервые разделить макромолекулы с разным числом концевых групп и убедительно показать существование дефектности по функциональности. Это позволило ввести понятие РТФ, столь же важное для химии олигомеров, как и ММР для химии высокомолекулярных соединений [1]. Оказалось также, что найденная система разделения, обладает весьма необычными свойствами: разделение по типам функциональности превалирует над разделением по молекулярным массам. Дальнейшее исследование этого вопроса, потребовавшее привлечения теории адсорбции полимеров, показало, что изучаемая система близка к критической точке адсорбции, в которой разделение по ММ должно исчезать. Этот факт в конечном счете привел к созданию метода критической хроматографии [2], позволившего полностью решить проблему определения РТФ почти всех выпускаемых промышленностью олигомеров.

Понятие критической точки адсорбции столь же фундаментально в хроматографии полимеров, как и понятие θ-точки Флори в растворах. Использование в хроматографии представлений современной теории критических явлений позволило единым образом связать все существующие режимы разделения [3], а также открыть особый, критический режим, в котором оказалось возможным исследовать разные типы неоднородности макромолекул: число и тип концевых групп, строение и состав блок-сополимеров, цикличность и разветвленность.

С конца 80-х годов критическая хроматография получает распространение и за рубежом [4]. Современный этап развития метода характеризуется сочетанием его с другими аналитическими методами, в частности с использованием в качестве детекторов спектрометров лазерного светорассеяния и масс-спектрометров. Основной целью исследований является изучение возможностей метода для определения характера упорядочения звеньев в статистических сополимерах, что может позволить подойти к исследованию первичных последовательностей макромолекул биологического происхождения.

Оба направления, появившиеся в продолжение исследований, начатых в рассматриваемой статье, от формулировки основных идей до их экспериментального воплощения являются заслугой отечественной научной школы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузаев 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. *Горбунов А.А., Скворцов А.М.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2170.
4. *Pasch H.* // Adv. Polym. Sci. 1996. V. 128. P. 1.