

ANALYSIS OF REACTIVE OLIGOMERS AND DISTRIBUTION WITH RESPECT TO THE FUNCTIONALITY TYPE

S. G. ENTELIS

A method of analysis of structural inhomogeneties inherent to hydroxylterminated reactive oligomers is described. Apart from MWD, the main oligomer characteristic is FTD-functionality type distribution. The method of high-performance liquid chromatography under critical conditions has been used for analyses.

Описан метод анализа структурных неоднородностей реакционноспособных гидроксилсодержащих олигомеров. Наряду с молекулярно-массовым распределением их важнейшей характеристикой является распределение по типу функциональности. Для анализа использован метод высокоэффективной жидкостной хроматографии в критических условиях.

© Энтелис С.Г., 1996

АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ТИПУ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

С. Г. ЭНТЕЛИС

Московский физико-технический институт,
Долгопрудный Московской обл.

ВВЕДЕНИЕ

В статье [1] на ряде примеров было показано, что практически при любом методе синтеза реакционноспособного олигомера с концевыми функциональными группами наряду с макромолекулами целевой функциональности могут образовываться функционально-дефектные макромолекулы (ФДМ). Причем образуются молекулы не только иной функциональности, но и топологии. Неоднородности весьма разнообразны: бифункциональные молекулы могут быть линейными или разветвленными, линейные молекулы могут быть моно- или бифункциональными, бесфункциональные молекулы могут быть линейными или циклическими и т.д. Более того, каждый вид макромолекул имеет свое молекулярно-массовое распределение (ММР).

Из предыдущей статьи [1] следует, что для химика и технолога чрезвычайно важно знать распределение по типу функциональности (РТФ) олигомерного сырья, так как физико-химические и физико-механические характеристики полученных из них результирующих полимеров зависят от функциональности и топологии исходных реакционноспособных олигомеров. Однако при попытках хроматографического анализа сложной смеси макромолекул разной структуры и функциональности деление по размерам — по молекулярной массе — является доминирующим, на его фоне почти невозможно проанализировать полимер по другим типам неоднородностей. Возникла проблема создания такого метода, который дал бы возможность, подавив деление по молекулярной массе, количественно анализировать другие типы структурной неоднородности макромолекул. В первую очередь надо было иметь экспресс-методику анализа по РТФ [2]. Этим методом стала жидкостная хроматография полимеров в критических условиях [3], принципы которой описаны в настоящей статье.

Жидкостная хроматография (классический метод анализа сложных смесей) была предложена еще в 1903 году выдающимся российским ботаником М.С. Цветом. В химии полимеров широко распространена так называемая гелъхроматография, которая наиболее эффективна в разделении макромолекул

по размерам, и используется для анализа ММР. Адсорбционная хроматография — другой распространенный вид — в отличие от гелехроматографии чувствительна ко всем видам неоднородностей и не дает возможности провести анализ функциональности или топологии на фоне разделения по размерам.

Реализуя хроматографию в особых условиях, названных нами критическими, можно почти полностью исключить деление макромолекул по размерам и с высокой степенью чувствительности анализировать малейшие особенности их структуры. Достигаются критические условия подбором состава бинарного элюента, при котором энтропийные потери при переходе макромолекулы из растворителя в пору адсорбента точно компенсируются энергетическим выигрышем за счет взаимодействия сегментов цепи макромолекулы с его поверхностью. Это соответствует критической точке фазового перехода второго рода: свободный клубок макромолекулы в растворе — адсорбированный клубок.

АНАЛИЗ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ, ХРОМАТОГРАФИЯ

Проблемы анализа таких крупномасштабных структурных особенностей не могут быть решены с помощью классических спектральных методов УФ, ИК и ЯМР. Эти методы “чувствуют” лишь локальную структуру — на уровне сегментов, из которых состоит макромолекула, то есть нескольких мономерных единиц. Поэтому при анализе структурных неоднородностей полимерных веществ широко применяются разные виды жидкостной хроматографии. На рис. 1 схематически представлена установка для жидкостной хроматографии, которая состоит из колонки 1 с мелкодисперсным твердым пористым адсорбентом (“неподвижной фазой”), заполненной растворителем, содержащим анализируемый олигомер. Насос 2 подает элюент (“подвижную фазу”), который с определенной, точно заданной скоростью проходит через колонку и анализатор 3. Анализатор, обычно УФ-спектрометр или рефрактометр, фиксирует концентрацию анализируемого вещества в выходном потоке. Опыт проводят так: в установившийся поток растворителя, который в хроматографии называют элюентом, впрыскивается малое количество раствора анализируемого вещества. С этого момента фиксируется концентрация вещества в растворе от времени, которое называется временем удерживания t_R , или, что то же, при фиксированном потоке, от объема удерживания V_R . Часть растворенного вещества адсорбируется неподвижной фазой и попадает в поры адсорбента, объем которых V_p . Другая часть остается в растворе в межчастичном объеме V_0 . Имеет место распределение анализируемого растворенного вещества между порами и раствором, характеризующееся коэффициентом распределения

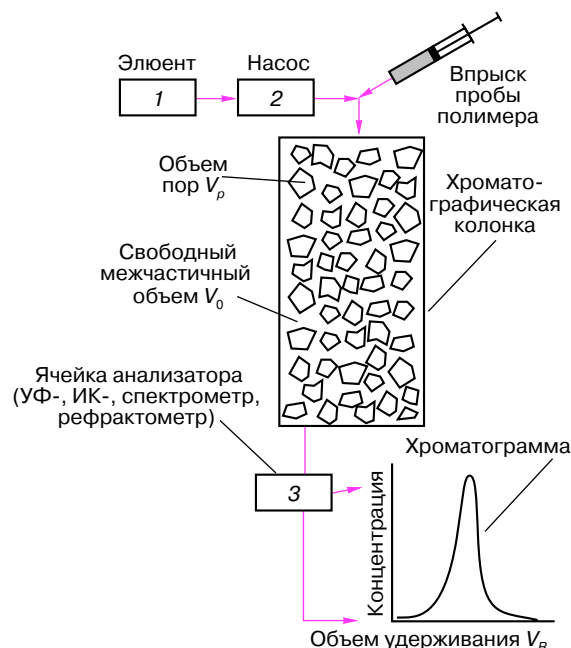


Рис. 1. Схема установки для жидкостной хроматографии полимеров. 1 — хроматографическая колонка, 2 — насос для подачи элюента, 3 — анализирующая ячейка.

$$K_D = \frac{\text{концентрация макромолекул в порах}}{\text{концентрация макромолекул в р-ре}}, \quad (1)$$

который, по существу, является константой равновесия адсорбции. При адсорбции основной цепи макромолекулы ($K_D = K_D^m$) можно записать:

$$-RT \ln K_D^m = \Delta F_{\text{АДС}}^m = \Delta U_{\text{АДС}}^m - T \Delta S_{\text{АДС}}^m. \quad (2)$$

В уравнении (2) $\Delta F_{\text{АДС}}^m = F_p^m - F_0^m$. Это изменение свободной энергии цепи макромолекулы при переходе из раствора в пору адсорбента, или, иначе, свободная энергия адсорбции, $\Delta U_{\text{АДС}}^m = U_p^m - U_0^m$ и $\Delta S_{\text{АДС}}^m = S_p^m - S_0^m$ — энергия и энтропия адсорбции соответственно. Объем удерживания V_R связан с V_0 , V_p и K_D уравнением (3), которое является основным уравнением хроматографии:

$$V_R = V_0 + K_D V_p. \quad (3)$$

Важнейшим обстоятельством является то, что адсорбция из раствора является конкурентной адсорбцией, то есть неподвижная фаза адсорбирует не только растворенный полимер, но и растворитель, которые конкурируют друг с другом за место в порах и на поверхности адсорбента. Из дальнейшего будет ясно, почему наличие этой конкуренции в случае хроматографии олигомеров имеет принципиальное значение. Из уравнений (2) и (3) видно, что величина объема удерживания V_R^m зависит от K_D^m , определяемого свободной энергией адсорбции $\Delta F_{\text{АДС}}^m$, которая,

в свою очередь, зависит от соотношения энергии и энтропии адсорбции.

На рис. 2, где приведено схематическое изображение процесса перехода макромолекулы из раствора в пору, видно, что свободный клубок, в виде которого существует в растворе макромолекула, обладающий большим числом степеней свободы, в пору растягивается и закрепляется на ее поверхности. При этом теряется его подвижность и утрачивается часть степеней свободы. Последнее ведет к уменьшению энтропии: $\Delta S_{\text{Адс}}^m < 0$. В то же время, при наличии взаимодействия между макромолекулой и адсорбентом, энергия адсорбции $\Delta U_{\text{Адс}}^m < 0$ растет. Если энергия ниже нуля, значит, процесс энергетически выгоден. Поскольку адсорбция из раствора, как указывалось выше, является конкурентной адсорбцией, величина энергии адсорбции зависит от природы растворителя, то есть от его сродства к поверхности адсорбента. Рассмотрим возможные случаи.

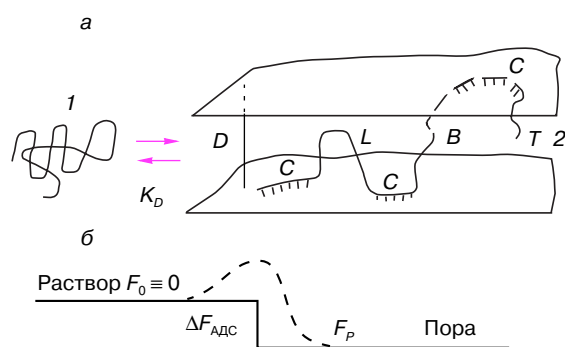


Рис. 2. Схематическое изображение макромолекулы в пору адсорбента. а: 1 – Свободный клубок в растворе, 2 – макромолекула в пору: D – диаметр поры, C – последовательность сегментов цепи, L – петля, B – мост, T – хвост. б: Изменение свободной энергии при адсорбции: F_0 – свободная энергия макромолекулы в растворе, F_p – свободная энергия макромолекулы в пору; $\Delta F_{\text{Адс}} = F_p - F_0$ – свободная энергия адсорбции.

Первый случай, когда полярный или донорный растворитель прочно адсорбируется и занимает поверхность адсорбента, и тем самым “мешает” адсорбироваться сегментам цепи макромолекулы. Тогда энергия взаимодействия адсорбент–макромолекула мала ($\Delta U_{\text{Адс}}^m \approx 0$) и вся свободная энергия адсорбции практически определяется изменением энтропии: $\Delta F_{\text{Адс}}^m \approx -T\Delta S_{\text{Адс}}^m$. Вся адсорбционная, а значит и хроматографическая, картина определяется изменением энтропии ($\Delta S_{\text{Адс}}^m < 0$). В этом случае, согласно уравнению (2):

$$\Delta F_{\text{Адс}}^m > 0 \text{ и } K_D^m < 1. \quad (4)$$

Последнее означает, в соответствии с уравнением (1), что макромолекула большую часть времени про-

водит в растворе. Такой хроматографический режим принято называть эксклюзионной или ситовой хроматографией. Известно, что энтропия макромолекулы тем больше, чем больше число звеньев в цепи – больше ее молекулярный вес. Это значит, что энтропийные потери ($\Delta S_{\text{Адс}}^m < 0$) тем значительнее, чем длиннее макромолекула, отсюда больше $\Delta F_{\text{Адс}}^m > 0$, меньше $K_D^m < 1$ и, соответственно, меньше V_R^m , согласно уравнению (3). Это значит, что при хроматографировании в эксклюзионном режиме первыми элюируются длинные, а последними – короткие макромолекулы, как видно из левых кривых на рис. 3.

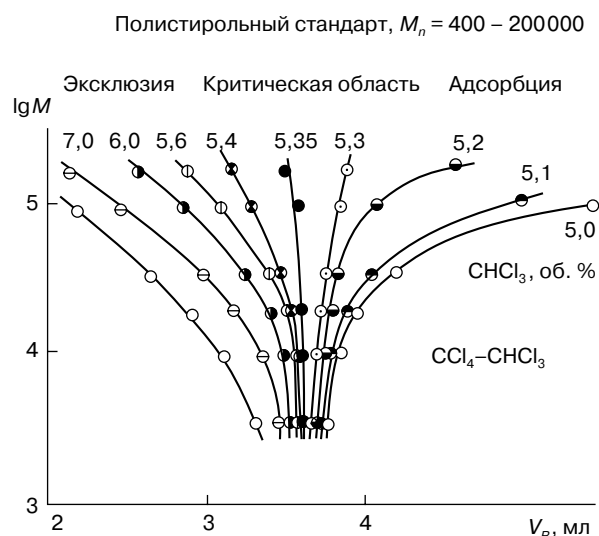


Рис. 3. Переход от эксклюзионного к адсорбционному режиму разделения через критические условия для полистирольных стандартов при изменении состава бинарного элюента ($\text{CCl}_4 - \text{CHCl}_3$). Содержание CHCl_3 в элюенте указано на рисунке. Условия: колонка Si 300, поток 0,5 мл/мин, УФ-детектор, $\lambda = 275 \text{ нм}$, $T = 27^\circ\text{C}$.

Второй случай, когда растворитель практически не имеет сродства к адсорбенту и не блокирует его поверхности. Тогда происходит сильная адсорбция цепи макромолекулы и выигрыш энергии превышает возможные энтропийные потери:

$$|\Delta U_{\text{Адс}}^m| > |T\Delta S_{\text{Адс}}^m| \quad (5)$$

при $\Delta U_{\text{Адс}}^m < 0$, тогда

$$\Delta F_{\text{Адс}}^m < 0 \text{ и } K_D^m > 1. \quad (6)$$

Такой режим называется адсорбционной хроматографией. Макромолекула большую часть времени проводит в адсорбированном состоянии. Чем больше адсорбирующихся звеньев цепи, то есть чем длиннее макромолекула, тем больше $K_D^m > 1$ и тем труднее ее “вымывать” с поверхности адсорбента, тем больше V_R^m . В этом режиме сначала элюируются

малые, а затем большие макромолекулы, как видно из правых кривых на рис. 3.

Третий случай, когда, специально подбирая состав смеси бинарных растворителей, можно сделать так, чтобы энергетический выигрыш при адсорбции компенсировал энтропийные потери:

$$|\Delta U_{\text{АДС}}^m| = |T\Delta S_{\text{АДС}}^m|. \quad (7)$$

Тогда

$$\Delta F_{\text{АДС}}^m = 0 \quad \text{и} \quad K_D^m = 1. \quad (8)$$

Это означает, что для цепи макромолекулы безразлично, где находится, в растворе или в поре. Хроматографически это означает, что прекращается деление макромолекул по молекулярной массе (ММ): удерживаемый объем, согласно уравнению (3), постоянная величина:

$$V_R^m = V_0 + V_p. \quad (9)$$

Такой хроматографический режим был назван нами критической хроматографией. На рис. 3 показано, как при хроматографировании полистирольного стандарта с широким набором молекулярных масс от 4000 до 200000 можно плавно переходить от эксклюзионного режима к адсорбционному через критическую область. Это достигается изменением соотношения $\text{CCl}_4\text{--CHCl}_3$ в бинарном элюенте.

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. Желательно, чтобы каждый из компонентов был “хорошим” растворителем для исследуемых образцов, удовлетворял требованиям детектирования и был “совместим” с используемой неподвижной фазой. Критический состав растворителя может несколько изменяться день ото дня, а также при смене бинарного растворителя или колонки. Поэтому перед каждой серией экспериментов по измерению РТФ образцов необходимо убедиться с помощью стандартных образцов разной молекулярной массы, что разделительная система находится в критическом режиме, и в случае необходимости провести коррекцию критического состава. Итак, в критическом режиме подавляется деление гомополимера, то есть полимера с однородной цепью, по размерам, по молекулярной массе.

Что же произойдет, если в цепь ввести одно или несколько звеньев другой природы, например концевые функциональные группы. Сегменты цепи с энергией адсорбции ΔU^m находятся в критических условиях, тогда как концевые группы (А) с энергией адсорбции ΔU_f , большей, чем ΔU^m , находятся в адсорбционном режиме. В этом случае линейная цепь

становится как бы “невидимой” на хроматограмме и все деление идет по числу и природе функциональных групп. На рис. 4 наглядно представлено, как проявляют себя в хроматограмме различные структурные и топологические неоднородности, когда линейная часть макромолекулы имеет $\Delta F_1^m = 0$ и не проявляет себя в хроматограмме. Наличие функциональных групп со свободной энергией адсорбции $\Delta F_f \neq 0$, а также разветвленных ($\Delta F_b \neq 0$) и циклических макромолекул ($\Delta F_c(N) \neq 0$) проявляет себя в хроматограммах. В последнем случае циклы с разным числом звеньев (N) разделяются между собой. В нижней части рис. 4 представлены

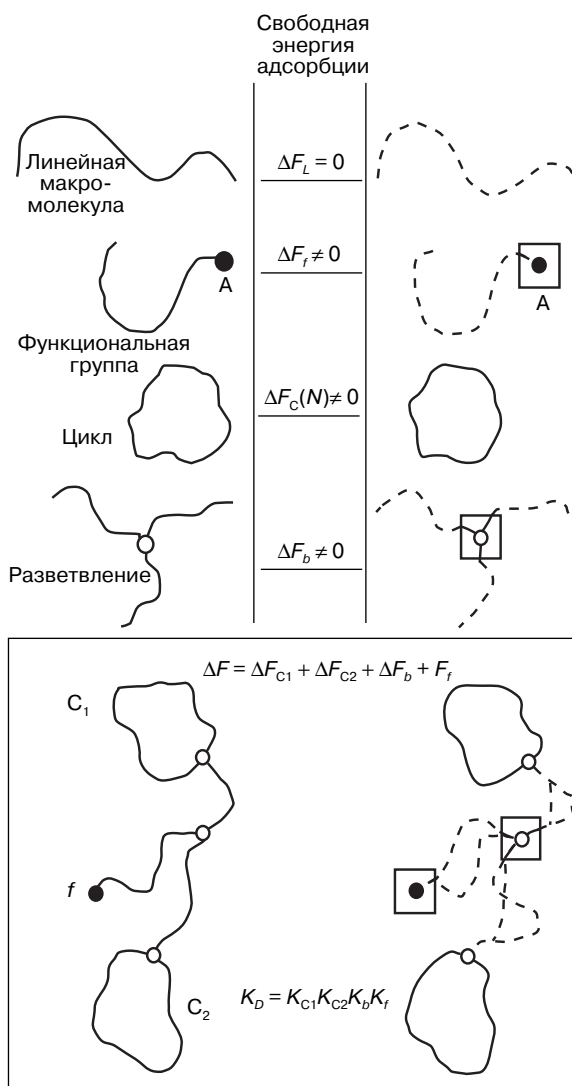


Рис. 4. Элементарные неоднородности макромолекул в критических условиях (вверху). Свободная энергия адсорбции в критических условиях для макромолекулы, включающей линейные участки и элементарные неоднородности различных типов (внизу).

молекулы олигомеров сложной комбинированной структуры. В сложных случаях свободная энергия адсорбции такой молекулы аддитивно складывается из свободных энергий отдельных фрагментов:

$$\Delta F_{\text{Адс}} = \Delta F_{C_1} + \Delta F_{C_2} + \Delta F_b + \Delta F_f \quad (10)$$

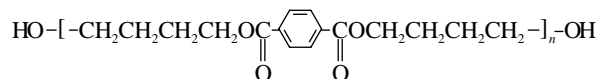
и соответственно

$$K_D = K_{C_1} K_{C_2} K_b K_f \quad (11)$$

Штриховой линией изображены “невидимые” линейные участки макромолекулы.

Ниже представлен ряд примеров того, как критическая хроматография открывает огромные возможности для анализа структурных неоднородностей олигомеров разных типов. На рис. 5 приведены экс-

периментальные хроматограммы образцов гидроксилодержавшего полибутилентерефталата (ПБТФ). Структура звеньев ПБТФ



позволяет использовать в ячейке анализатора УФ-детектор (см. рис. 1), что существенно повышает чувствительность. Приведенные хроматограммы демонстрируют переход через критические условия при изменении содержания неполярного гептана в смеси гептан-тетрагидрофуран (ТГФ). Сложные хроматограммы как в адсорбционном (*a*), так и в эксклюзионном (*б*) режимах. В хроматограммах *a* и *б* каждый из пиков, обозначенных цифрами,

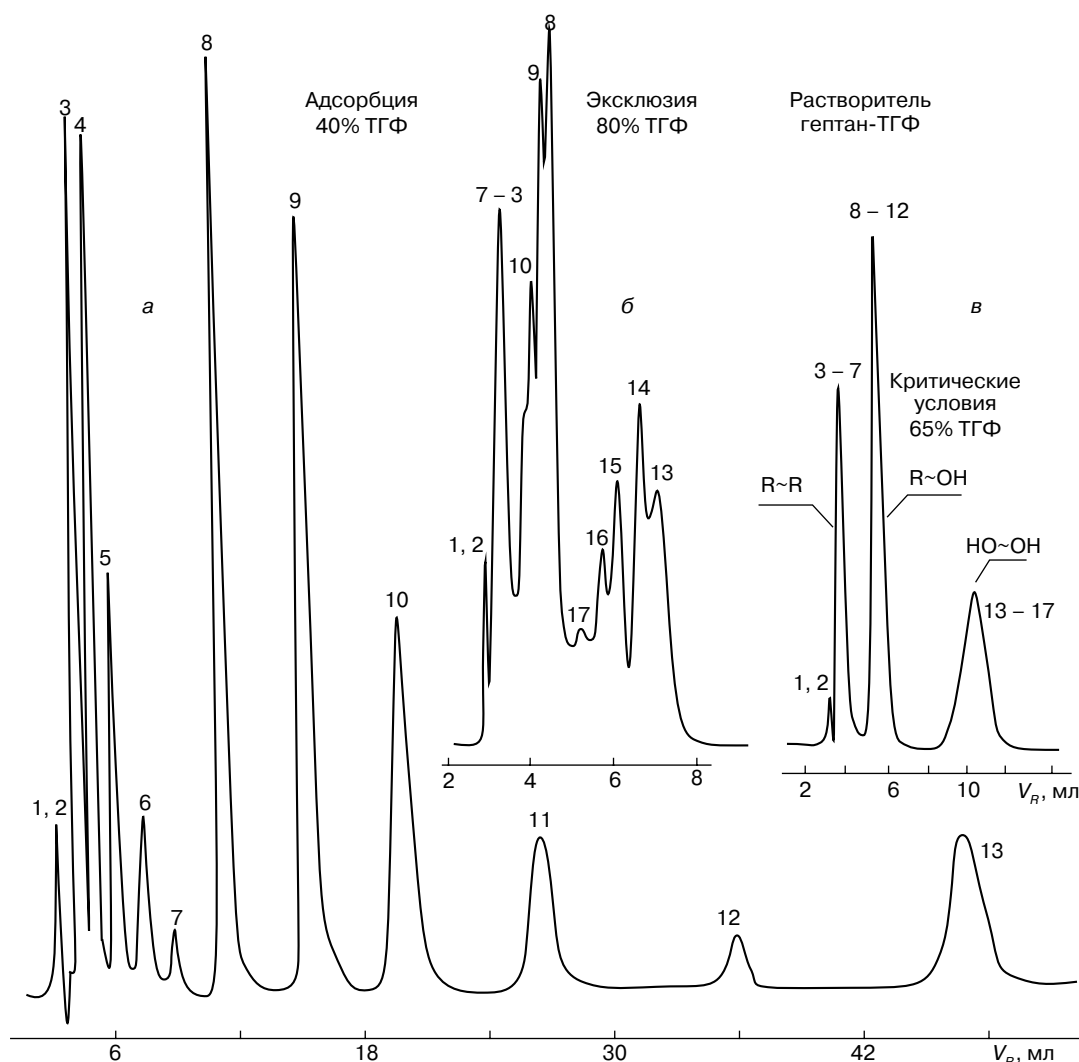


Рис. 5. Переход через критические условия для гидроксилодержавшего ПБТФ при изменении состава бинарного элюента гептан-тетрагидрофуран (об. %). *a* – адсорбционный режим, *б* – эксклюзионный режим, *в* – критическая область; состав пиков 1 – 17 указан в тексте.

относится к фракциям разной степени полимеризации (N) и функциональности (f): 1, 2 – растворитель; 3 – 7 – бесфункциональные ($f = 0$) гомологи с $N = 0 - 4$; 8 – 12 – монофункциональные ($f = 1$) гомологи с $N = 0 - 4$; 13 – 17 – бифункциональные ($f = 2$) гомологи с $N = 0 - 4$. Так как в критических условиях (θ) нет деления по степени полимеризации, все эти пики собираются вместе только по типу функциональности: бес-, моно- и бифункциональные олигомеры. Хроматограмма предельно упрощается. Измерив площадь под пиком, можно количественно определить содержание в полимере фракции с данной функциональностью.

Следующий пример эффективности использования критической хроматографии продемонстрирован на рис. 6. Приведенная хроматограмма относится к одному из самых распространенных реакционноспособных олигомеров (PCO) – эпоксидным смолам. Принято считать, что эти PCO

имеют на концах цепи только эпоксидные группы ($\text{>C-C<} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$), однако в действительности существует

15 типов линейных и 34 типа разветвленных макромолекул. Естественно, что в адсорбционном режиме хроматограмма эпоксидной смолы состоит из множества пиков, отнести которые к определенным структурам макромолекул не представляется возможным. Однако в критических условиях, когда подавляется разделение линейных макромолекул по размерам, можно получить хроматограмму, которая позволяет провести количественный анализ всех представленных в образце эпоксидной смолы структур (рис. 6).

Ранее упоминалось, что для получения сетчатых пространственных структур полимерных материалов наряду с линейными PCO должны использоваться разветвленные три- и полифункциональные

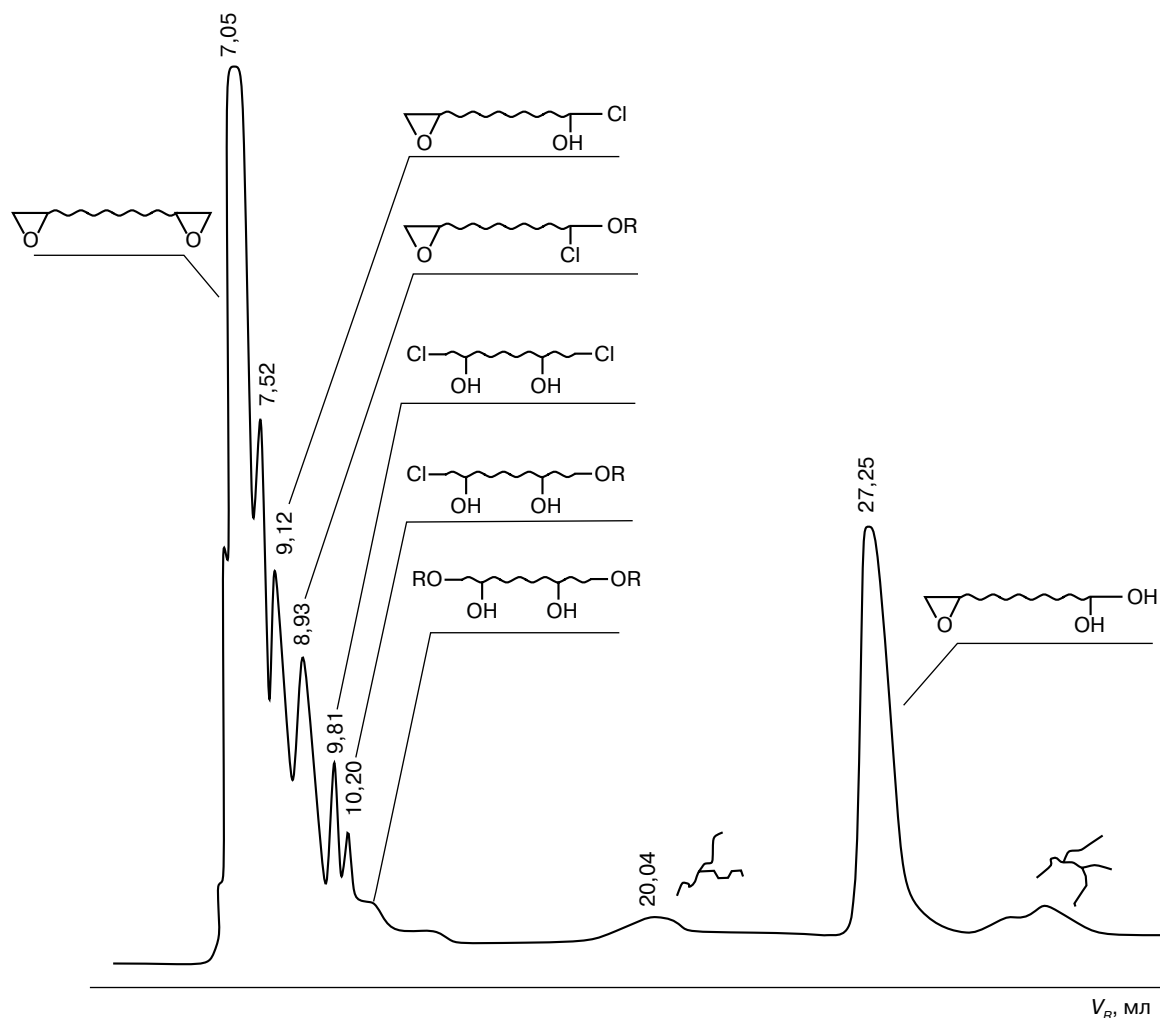


Рис. 6. РТФ-хроматограмма эпоксидной смолы ($M_n = 2000$) в критических условиях.

PCO. Анализ олигомерного сырья на содержание таких макромолекул, то есть РТФ-анализ, весьма важен для технологов, получающих полимерные материалы. Для РТФ-анализа сложных полифункциональных объектов существенно не только подобрать состав бинарного растворителя, но и использовать крупнопористый адсорбент (“неподвижную фазу”) с нужным размером пор D . Для четкого анализа полифункциональных макромолекул нужны носители с $D = 300 - 500 \text{ \AA}$.

Для получения полимерных материалов с заданным комплексом свойств часто используются блок-сополимеры, макромолекулы которых состоят из двух – трех блоков разной природы. Создавая критические условия для одного из блоков (он при этом становится “невидимым”), можно проанализировать молекулярно-массовое распределение других блоков PCO.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Неотъемлемой частью полимерной химии являются методы исследования структуры полимеров. Хроматографии принадлежит одно из первых мест в перечне современных методов.

Хроматография в критических условиях – это совсем новый вариант жидкостной хроматографии макромолекул, возможности которой были продемонстрированы в статье на ряде примеров.

Приведенные примеры говорят о том, что любой метод синтеза PCO должен сопровождаться анализом РТФ. Это нужно не только для охарактеризования продукта, но также для оптимизации процесса синтеза олигомера.

Хочется пожелать, чтобы обе статьи, посвященные сравнительно новой области полимерной химии – химии реакционноспособных олигомеров – заинтересовали составителей современных учебников по химии. В главах по высокомолекулярным со-

единениям, например, в XIII главе учебника по химии Т.Е. Рудзитиса и Ф.Г. Фельдмана [4] не хватает параграфа о реакционноспособных олигомерах и материалах на их основе (полиуретанах, эпоксидных смолах и др.). Ученики, получающие знания о полимерах и олигомерах, сразу же должны освоиться с такими фундаментальными характеристиками как ММР и РТФ. Введение этих понятий в школьный курс потребует хотя бы элементарного знакомства с хроматографией, в том числе и с хроматографией в критических условиях. Понятия хроматографии, энергии, равновесия уже знакомы ученикам 10 – 11-х классов из школьных курсов [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Энтелис С.Г.* Реакционноспособные олигомеры и их распределение по типу функциональности // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 7. С. 59 – 66.
2. *Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузаев А.И.* Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985.
3. *Филатова Н.Н. и др.* Распределение по типам функциональности полибутиленгликольадипинатов, измеренное методом жидкостной хроматографии в критических условиях // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 1995. Т. 37. № 2. С. 358 – 363.
4. *Рудзитис Т.Е., Фельдман Ф.Г.* Химия 11. М.: Просвещение, 1992. Гл. XIII.
5. Справочник школьника. Химия / Под. ред. И.П. Пышнограевой. М.: Филологическое общество “Слово”, 1995.

* * *

Сергей Генрихович Энтелис, профессор, доктор химических наук, главный научный сотрудник Института химической физики Российской Академии наук, профессор кафедры химической физики Московского физико-технического института. Соавтор 7 монографий и более 500 научных статей по различным вопросам химии полимеров, химической кинетики и физической химии.