

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

1975

№ 9

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:543.544.42

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ ПОЛИОЛОВ МЕТОДОМ МИКРОТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Б. Г. Беленький, И. А. Вахтина, О. Г. Тараканов

Описывается метод тонкослойной хроматографии полиолов на пластинах 6×6 см, покрытых силикагелем КСК, с проявлением хроматограмм реактивом Драгендорфа, основанный на использовании растворителей по адсорбционной активности подобных центральным звеням полиолов. В этих условиях R_f полиола чувствителен только к содержанию в нем гидроксильных групп (функциональности), но не чувствителен к его молекулярной массе. Разработанный метод может быть использован для определения примеси в олигомерах низкофункциональных полиолов. Для количественного анализа используется зависимость R_f «носика» хроматографического пятна от количества q , содержащегося в нем полиола. Линейная зависимость R_f от q сохраняется в диапазоне концентрации, различающихся на 2 порядка, и позволяет анализировать содержание примесей с точностью $\sim 3\%$.

Определение функциональности олигомеров (числа функциональных групп в молекуле) является важнейшим видом анализа этого класса соединений, непосредственно связанным с оценкой их реакционной способности. Для анализа функциональности олигомеров широко используют хроматографические методы [1]: колоночную адсорбционную, гель-проникающую и осадительную хроматографию. В то же время тонкослойная хроматография (ТСХ), которую в настоящее время достаточно широко применяют для определения ММР полимеров, композиционной неоднородности сополимеров, изучения блок-сополимеров, стереорегулярности гомополимеров [2, 3] мало используют как анализ для определения функциональности олигомеров, на что обращают внимание авторы обзора [1]. Действительно, в доступной литературе имеются лишь две работы, посвященные определению функциональности олигомеров: в работе [4] определяли содержание диола в полиоксиэтилентриоле и в нашей работе [5] найдены условия, позволяющие разделить по функциональности моно-, ди-, три- и пентолы независимо от их молекулярной массы. Настоящее исследование предпринято с целью создания высокоэффективного метода разделения полиолов различной функциональности методом ТСХ и разработки простого количественного метода определения низкофункциональных примесей в полиолах.

Для приготовления хроматографических пластинок использовали крупнопористый силикагель КСК с размером зерна 5–7 мкм. В некоторых случаях для снижения адсорбционной активности силикагель обрабатывали 1 M NaCl, содержащим 0,3 M NaOH. Использовали хроматографические пластиинки размером 9×12 и 6×6 см и толщиной слоя адсорбента 250 мкм, которые получали, заливая на стеклянную подложку 20%-ную водную суспензию силикагеля с 5% гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; 0,9 г силикагеля на одну пластиинку). Полученные пластиинки сушили на воздухе 12 час.

Перед хроматографированием пластиинки активировали, нагревая при 120° в течение 1 часа. Пробу полиолов из ацетонового раствора наносили градуированным стеклянным капилляром на пластиинку. Объем наносимой пробы не превышал 3 мкл, в пробе содержалось 15 мкг анализируемого вещества. Хроматографию проводили в батарейных стаканах объемом 0,5 л, используя в качестве растворителя этилацетат (ч.д.а.), насыщенный водой, с 2 об.% метилэтилкетона.

Проявление хроматограмм. Пластиинки высушивали на воздухе в течение 2–3 мин. для удаления растворителя и опрыскивали модифицированным реактивом

Драгендорфа [2], который готовили следующим образом. 1,7 г $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ растворяли при нагревании в 80 мл дистиллированной воды и добавляли 20 мл уксусной кислоты (раствор А); 40 г КІ растворяли в 100 мл воды (раствор Б); смешивали растворы А и Б, добавляли 200 мл уксусной кислоты и водой доводили объем до 1 л (раствор I). Приготавливали 20%-ный раствор BaCl_2 (раствор II). Смешивая растворы I и II в соотношении 2 : 1, получали реактив для проявления тонкослойных хроматограмм. При этом зоны полиолов окрашивались в ярко-малиновый цвет, который хорошо контрастировал с бледно-желтым фоном хроматографической пластиинки. Чувствительность детектирования составляла 0,5 мкг.

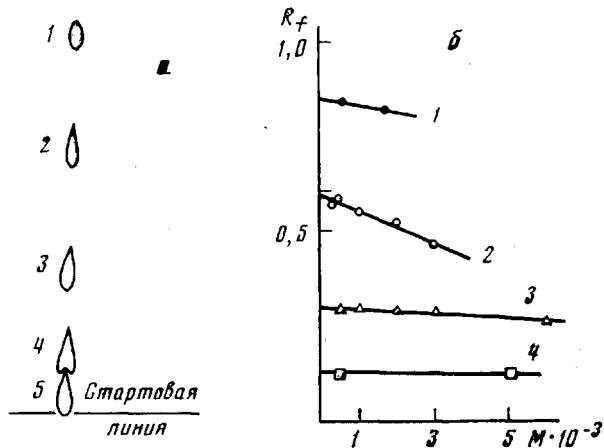


Рис. 1. а – Тонкослойная хроматограмма ПОПП; б – зависимость R_f от молекулярной массы и функциональности ПОПП

а: 1 – моноол ($M=1680$), 2 – диол ($M=2000$), 3 – триол ($M=2000$), 4 – пентол ($M=1950$), 5 – октол ($M=1350$) (силикагель КСК, элюент – этилацетат, насыщенный водой с 2% метилэтилкетона); б: 1 – моноолы, 2 – диолы, 3 – триолы, 4 – пентолы

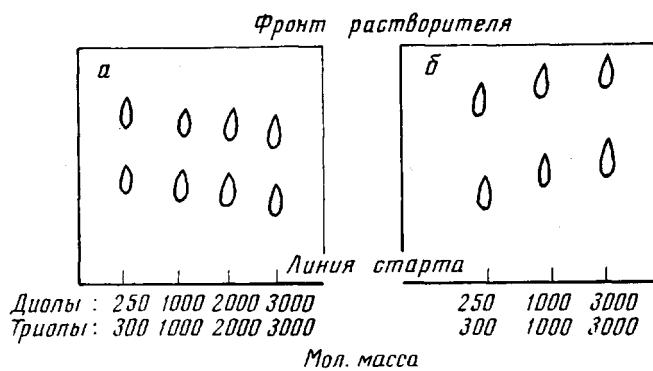


Рис. 2. Хроматограммы смесей диолов и триолов различной ММ:

а – силикагель КСК, б – силикагель КСК, обработанный NaOH и NaCl

Анализируемые полимеры. Для хроматографического анализа использовали полиоксипропиленполиолы (ПОПП) с $M=450$ – 6000 , полученные анионной полимеризацией окси пропилена с использованием спиртов с числом ОН-групп от 1 до 8 [6]. Коэффициент полидисперсности ПОПП $M_w/M_n < 1,2$. Полиоксипропиленполиолы – монодисперсные по функциональности фракции, что достигалось полным удалением «дефектных» (в основном,mono- и диольных) молекул, как это описано в работе [7], ММ которых, определенные эбулиоскопически и вычисленные по содержанию гидроксильных групп, одинаковы (точность измерения ММ составляла $\pm 4\%$).

Тонкослойная хроматография полиоксипропиленполиолов. Адсорбционная активность полиоксипропиленовых олигомеров связана главным образом с числом концевых гидроксильных групп [8]. Поэтому при выборе элюента, специфически взаимодействующего с силикагелем [9], но содержащего функциональные группы менее адсорбционно-активные, чем гидроксильы, адсорбционная хроматография ПОПП будет происходить с разделением олигомеров по функциональности. Действительно,

при ТСХ с использованием в качестве элюента этилацетата, насыщенного водой, удается разделить моно-, ди-, три- и пентолы в большом диапазоне ММ, как это показано на рис. 1, а и б, где изображена зависимость R_f^* от ММ для ПОПП различной функциональности. Из рис. 1, а видно, что имеются существенные различия в хроматографической подвижности ПОПП различной функциональности. При этом наблюдается и небольшая зависимость R_f от молекулярной массы ПОПП, не перекрывающаяся, однако, с влиянием на R_f функциональности последнего. Интересно отметить, что зависимость R_f для ПОПП от молекулярной массы может быть подавлена или даже несколько изменена при уменьшении адсорбционной активности силикагеля. На рис. 2 представлены хроматограммы ди- и триолов (в незакрепленном слое силикагеля) на обычном силикагеле КСК и обработанном растворами NaOH и NaCl, что, как известно [9], приводит к понижению адсорбционной активности силикагеля. Видно, что при хроматографии ПОПП на обработанном NaOH и NaCl

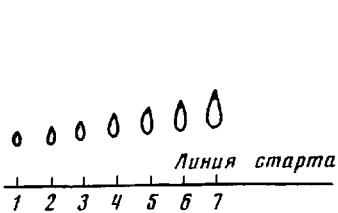


Рис. 3

Рис. 3. Хроматограмма ПОПП с $M=1000$ и содержанием основного вещества 6, 20, 30, 35, 50, 65 и 100 мкг (1-7) соответственно

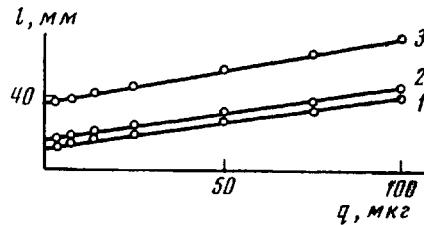


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость длины хроматографического пятна l полиоксипропилендиола от веса хроматографируемого образца q ; элюент – этилацетат, насыщенный водой с 2% метилэтилкетона; $M=1000$ (1, 3) (3 – элюент, с добавкой 10% метилэтилкетона) и 425 (2)

силикагеле КСК R_f растет с повышением ММ диола и триола. Возможно, что это связано с молекулярно-массовой зависимостью характерной для ГПХ [2], когда хроматографическая подвижность определяется не ММ, а соотношением размера пор адсорбента и размера макромолекулы. Однако и при такой молекулярно-массовой зависимости сохраняются резкие различия хроматографического поведения ПОПП различной функциональности. Таким образом, выбранные нами условия ТСХ (рис. 1) позволяют определять функциональность ПОПП независимо от ММ.

Количественный анализ низкофункциональных примесей (моноолов, диолов) в образцах ПОПП представляет большой практический интерес, поскольку содержание этих примесей определяет качество полученных на основе ПОПП полиуретанов. В работе [5] для этого использовали метод Зеера [10], связывающий площадь хроматографического пятна с количеством ПОПП. Использование более точного метода [11] количественного анализа по размерам хроматографического пятна в случае ТСХ полиоксипропиленполиола невозможно вследствие негауссовой формы хроматографических пятен ПОПП, как это видно из рис. 3. Действительно, хроматографические пятна ПОПП имеют заостренный «носик» с резко очерченной передней границей, в то время как задний фронт хроматографического пятна размыт. Подобная форма хроматографической зоны обусловлена концентрационными эффектами при высокой изотерме адсорбции ПОПП, когда точки с большой концентрацией движутся по хроматографической пластинке быстрее. В результате точка с максимальной концентрацией находится в передней части хроматографического пятна, а его боковые зоны, где концентрация вещества меньше, отстают. Эти концентрационные эффекты и обуславливают специфическую заостренную вперед форму хроматографического пятна, носик которого соответствует точке максимальной концентрации полиола.

Возникает естественная мысль использовать величину хроматографической подвижности носика хроматографического пятна для определения количества, содержащегося в нем ПОПП. Проведенные эксперименты показали, что существует линейная зависимость между R_f передней границы («носика») хроматографического пятна и количеством содержащегося в нем вещества. Эта зависимость сохраняется постоянной в диапазоне концентраций, различающихся на два порядка, и склон зависимости связан с молекулярной массой ПОПП и длиной пробега вещества по хроматографической пластинке (рис. 4). Попробуем получить эту зависимость теоретически.

* R_f – отношение длины пробега вещества по пластинке l_x к пробегу растворителя l_s : $R_f = \xi l_x / l_s$ (где ξ – коэффициент, учитывающий неполную смачиваемость пластинки растворителем, $\xi \sim 1,1$).

тически. Известно, что R_f максимума пятна, содержащего q вещества R_{f_q} , связан с концентрацией вещества в максимуме пятна следующим соотношением:

$$R_{f_q} = l_q/l_s = 1/[1 + (V_s/V_m)(m_c/c)] = 1/[1 + (V_s/V_m)K_d(c)], \quad (1)$$

где l_q и l_s – пробег максимума хроматографического пятна и фронта растворителя на пластиинке, соответственно, c и m_c – концентрация вещества в максимуме пятна для подвижной и неподвижной фаз, объемы которых составляют соответственно V_m и V_s ; K_d – коэффициент распределения ($K_d = m_c/c$). Соотношение m_c и c можно определить с помощью уравнения Френделлиха, которое во многих случаях хорошо описывает адсорбцию полимеров [11, 12]

$$m_c = \alpha c^\beta, \quad (2)$$

где α и β – константы.

Если полагать, что максимальная концентрация хроматографической зоны – c_m составляет k -ую часть распределенного в зоне количества вещества q (например, при гауссовой форме пятна $c_m = q/2\pi\sigma_x\sigma_y$, где σ_x и σ_y – стандартные отклонения, характеризующие хроматографическое размывание), то концентрация вещества в подвижной фазе в максимуме хроматографического пика c составляет

$$c = k' R_{f_q} \cdot q, \quad (3)$$

где $k' = k/V_m$ – константа (в определенном диапазоне анализируемых концентраций).

Подставляя уравнение (2) и (3) в уравнение (1), получаем

$$R_{f_q} = \frac{1}{1 + \alpha'(k' R_{f_q} q)^{\beta-1}}, \quad (4)$$

где $\alpha' = \alpha V_s / V_m$.

Выпивав аналогичное выражение для предельно малого количества вещества q_0 , не оказывающего концентрационного влияния на R_{f_q} ,

$$R_{f_{q_0}} = \frac{1}{1 + \alpha'(k' R_{f_{q_0}} q_0)^{\beta-1}}, \quad (5)$$

имеем из уравнений (4) и (5):

$$1/R_{f_q} - 1/R_{f_{q_0}} = \alpha' [R_{f_{q_0}}(k' R_{f_{q_0}})^{\beta-1} - R_{f_q}(k' q R_{f_q})^{\beta-1}] \quad (6)$$

Разлагая величины в круглых скобках в ряд Тейлора около единицы, ограничиваясь первыми членами разложения и учитывая (1), получаем из уравнения (6) после несложного преобразования искомое соотношение

$$\Delta l = l_q - l_{q_0} \approx \frac{\alpha'(1-\beta)}{(1+\alpha')} k' l_{q_0} R_{f_{q_0}} q = \gamma q, \quad (7)$$

где $\gamma = \alpha'(1-\beta) k' \lg_{q_0} R_{f_{q_0}} / (1+\alpha')$.

Из уравнения (7) видно, что Δl линейно связана с q , как это следует и из экспериментальных наблюдений. Формула (7) показывает, что количественный анализ, основанный на измерении длины хроматографического пятна Δl , будет тем чувствительнее, чем меньше адсорбируемость полимера, поскольку при уменьшении адсорбируемости понижается β и увеличивается $R_{f_{q_0}}$, а следовательно, увеличивается и наклон зависимости $\Delta l(q)$.

Этот вывод согласуется с экспериментальными данными, представленными на рис. 4. Таким образом, полученная в эксперименте линейная зависимость Δl от q , вполне объяснима в рамках теории адсорбционной хроматографии полимеров.

Разработанный нами новый метод количественного анализа тонкослойных хроматограмм, отличающийся крайней простотой, является вместе с тем достаточно точным ($\sigma_q/q = 3\%$), и может быть рекомендован для практического использования, в частности для определения примеси низкофункциональных компонентов в полиокси-пропиленполиоле.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Энгелис, В. В. Евреинов, А. И. Кузаев, Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 201.
2. Б. Г. Беленький, Е. С. Ганкина, J. Chromatography, 53, 3, 1970.
3. Б. Г. Беленький, Ж. аналит. химии, 27, 883, 1972.
4. W. A. Mameniskis, J. Appl. Polymer Sci., 14, 1189, 1970.
5. И. А. Вахтина, Р. И. Хренова, О. Г. Тара��анов, Ж. аналит. химии, 28, 1625, 1973.
6. G. Gee, W. C. E. Higginson, K. I. Taylor, H. W. Trenholme, J. Chem. Soc., 1964, 4298.
7. И. А. Вахтина, О. Г. Тара��анов, Р. И. Хренова, Высокомолек. соед., A16, 2598, 1974.
8. G. Y. Howard, P. McConnel, J. Phys. Chem., 71, 2974, 1967.
9. А. В. Киселев, А. И. Яшин, Газоадсорбционная хроматография, «Наука», 1967.
10. A. Seher, Die Narburg, 4, 466, 1960.
11. В. Н. Нестеров, Б. Г. Беленький, Д. П. Эрастов, Биохимия, 33, 537, 1968.
12. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Коллоидн. ж., 27, 217, 1965.

УДК 541.64:543.544

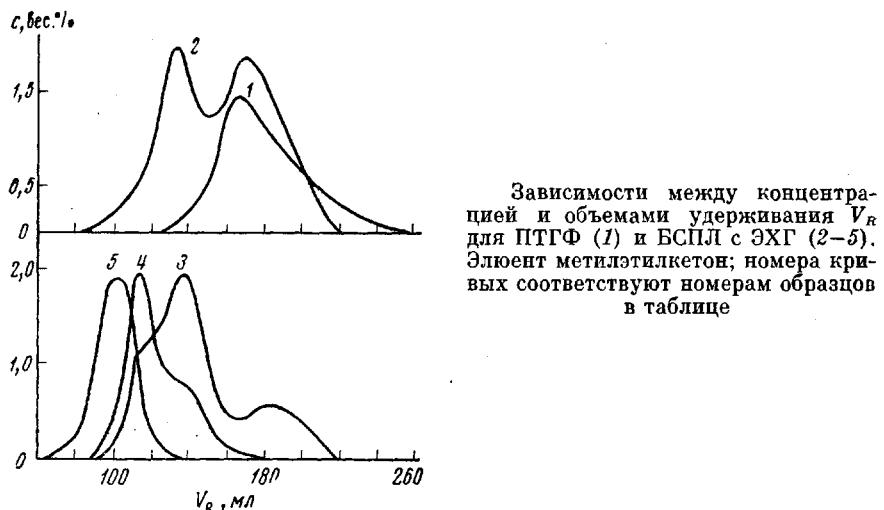
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ТЕТРАГИДРОФУРАНА И ЭПИХЛОРГИДРИНА ПО ТИПАМ БЛОЧНОСТИ

А. И. Кузаев, О. М. Ольхова, С. Г. Энгелис

Методом адсорбционной жидкостной хроматографии исследованы блок-сополимеры тетрагидрофурана с эпихлоргидрином. Показана возможность разделения указанных сополимеров по типам блочности на колонке, заполненной силикагелем.

Известно, что при катионной полимеризации простых циклических эфиров в присутствии диольных макромолекул последние взаимодействуют с растущими цепями, приводя к образованию лигомерных блок-сополимеров (БСПЛ) [1, 2]. Однако до настоящего времени не известны методы идентификации таких БСПЛ.

Нами при исследовании катионной полимеризации эпихлоргидрина (ЭХГ) в присутствии политетраметиленгликоля (ПТГФ) использован метод колоночной адсорбционной хроматографии на силикагеле [3]. В таблице приведены условия полимеризации, а на рисунке – хроматограммы продуктов реакции. Как видно из представленны



данных, при мольном соотношении ЭХГ : ПТГФ = 0,66 хроматограмма полимера состоит из двух пиков (кривая 2). Правый пик относится к ПТГФ, а левый – к блок-сополимеру ЭХГ с ТГФ типа АБ (где А – звенья ЭХГ и Б – блок ПТГФ). При средней молекулярной массе образца 2 $M_n = 600$, для БСПЛ $M_n = 710$, что указывает на присоединение одной или двух молекул ЭХГ к макромолекуле ПТГФ.

С ростом соотношения ЭХГ : ПТГФ в системе образуется БСПЛ типа АБА, что подтверждается появлением третьего пика в области элюентных объемов $V_R = 100$ –120 мл (кривые 3, 4), при этом ПТГФ расходуется нацело. При значительном избытке ЭХГ в процессе полимеризации полностью расходуется БСПЛ типа АБ, и продуктом