

**КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ ГРУПП В ПОЛИМЕРАХ
И СОПОЛИМЕРАХ ВИНИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА ЭТИЛЕНГЛИКОЛАЯ**

T. T. Минакова, Т. А. Усманова, Э. И. Бродская, Б. А. Трофимов

Разработан ИК-спектральный метод определения эпоксидных групп в мономерном, олигомерном винилглицидиловом эфире этиленгликоля, продуктах его модификации и сополимеров на его основе.

Ранее было показано, что полимеры и сополимеры винилглицидилового эфира этиленгликоля (ВГЭ) являются перспективными пенообразующими реагентами, а также образуют покрытия с высокими физико-механическими показателями [1, 2]. Суммарность полезных свойств определяется содержанием эпоксидгрупп в полимерах. Это обусловило необходимость разработки удобного и быстрого метода их контроля с помощью ИК-спектроскопии. Имеющиеся в литературе спектральные методы определения эпоксидных групп пригодны только для растворимых продуктов и часто требуют токсичных растворителей [3—5].

Нами разработан количественный метод определения эпоксидных групп по спектрам поглощения в ИК-области для мономерного, олигомерного ВГЭ; продуктов его модификации и различных сополимеров на его основе. Полосы поглощения, характеризующие эпоксидгруппы в мономерных веществах, присутствуют в спектрах высокомолекулярных эпоксидных соединений и полимерных материалов, полученных на их основе [3].

В качестве эталона использован эпихлоридрин, содержание эпоксидгрупп в котором принято за 100%. Эпоксидгруппы в мономере определяли по обертонной полосе в области 4520 см^{-1} в растворе в хлороформе, так как полосы поглощения, характерные для эпоксифрагментов в областях 915 , 1250 , 3040 см^{-1} , не могут быть использованы из-за перекрытия с различными полосами винильной группы. Показано, что в свежеперегнанном ВГЭ содержится 100% эпоксидгрупп. В свежеприготовленных олигомерах ВГЭ содержание эпоксидгрупп колеблется в пределах 93—96%. При хранении их содержание уменьшается до 51% (таблица).

Содержание эпоксидных групп в олигомерах ВГЭ и продуктах их превращений, найденное различными методами

| Образец, № | Анализируемое соединение | $M \cdot 10^{-2}$ | Содержание эпоксидгрупп (%), найденное | | |
|------------|--|-------------------|--|-----------------------|---------------|
| | | | в растворе CHCl_3 | с внутренним эталоном | по методу [8] |
| 1 | Свежеприготовленный олигомер ВГЭ | 10 | 95,3 | 96,5 | 94,8 |
| 2 | То же после 3 месяцев хранения | 10 | 83,2 | 85,3 | 82,2 |
| 3 | То же после 1 года хранения | 10 | 50,9 | 51,1 | 49,3 |
| 4 | Олигомер ВГЭ, модифицированный пропаргиловым спиртом | 11 | — | 46,7 | — |
| 5 | То же, бутиандиолом | 12 | — | 69,7 | — |
| 6 | Сополимер ВГЭ с N-винилцирролидоном | 300 | 18,3 * | 18,0 | — |
| 7 | Сополимер ВГЭ с N-винилкаапролактамом | 120 | 15,3 ** | 15,0 | — |
| 8 | Сополимер ВГЭ и винилацетата | 85 | 23,6 *** | — | — |

* Найдено эпоксидгрупп по содержанию $C=O$ 16,4, по азоту 17,8%. ** По $C=O$ 18,0; по N 16,7%. *** По $C=O$ 22,4%.

Для количественного определения эпоксидных фрагментов в вязких олигомерах нами использован метод внутреннего эталона [6]. В качестве аналитической использовали полосу при 915 см^{-1} , внутренним эталоном служила полоса валентных колебаний карбонильной группы 1735 см^{-1} в олигомерном 1-винилокси-2-ацетоксизетане $\text{--CH}_2\text{--CH(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3\text{--}$, который специально вводился в исследуемый образец.

Этим методом содержание оксирановых циклов определяли в поли-ВГЭ (таблица, образцы 1—3), продуктах его модификации пропаргиловым спиртом и бутиандиолом (таблица, образцы 4 и 5). Концентрации исследуемого полимера и поли-ВГЭ подбирали таким образом, чтобы оптические плотности полос 915 , 1735 см^{-1} были примерно

одинаковы (10:1). Расчет проводили по формуле

$$\gamma = \frac{D_{915}^M}{D_{1735}^M} \cdot \frac{D_{1735}^O}{D_{915}^O} \cdot \frac{C_{1735}^M}{C_{915}^M} \cdot \frac{C_{915}^O}{C_{1735}^O} \cdot 100\%,$$

где γ — количество эпоксидных групп, D — оптические плотности соответствующих полос поглощения, C — навески олигомера и ВАЭ, верхние индексы «о» и «м» относятся к смеси исходного олигомера с эталоном и к смеси модифицированного продукта с эталоном соответственно.

Средняя квадратичная ошибка 11 серий измерений, полученная по Бартлетту [7], $\pm 0,6$.

Данный метод позволяет легко и быстро определять число оксированных циклов в вязких растворимых и нерастворимых продуктах на основе ВГЭ. Определение состава растворимых твердых сополимеров винилглицидилового эфира с N-винилпиролидоном (ВП), N-винилкапролактамом (ВК) и винилацетатом (ВА) проводили в растворе в хлороформе по полосе 4520 см^{-1} относительно мономера ВГЭ (таблица, образцы 6—8).

Для сравнения результатов состав сополимеров ВГЭ—ВП и ВГЭ—ВК определяли по содержанию азота по полосе 1690 см^{-1} , характерной для C=O-групп в виниллактатах; одновременно по полосе 1735 см^{-1} , соответствующей группе C=O в винилацетате, находили содержание эпоксидных групп в сополимере ВГЭ с винилацетатом.

Как видно из таблицы, различные методы дают сравнимые результаты. При определении состава по содержанию эпоксигрупп в нерастворимых твердых сополимерах основная трудность заключалась в том, что олигомер или мономер, которые могут быть использованы в качестве эталонов, и исследуемые сополимеры находятся в разных агрегатных состояниях. Поэтому было выполнено следующее исследование. Для ряда растворимых сополимеров определяли в растворе в хлороформе число эпоксигрупп γ_1 . Для них же находили отношение $\epsilon_{915}/\epsilon_{2240}$ по методу внутреннего эталона γ_2 . В качестве внутреннего стандарта выбрана полоса валентных колебаний C≡N-групп в полиакрилонитриле при 2240 см^{-1}

$$\gamma_1 = \frac{\epsilon_{4520}^{\text{соп}}}{\epsilon_{4520}^M} = \frac{D_{4520}^{\text{соп}} \cdot C_{4520}^M}{D_{4520}^M \cdot C_{4520}^{\text{соп}}} \cdot 100\%$$

$$\gamma_2 = \frac{\epsilon_{915}}{\epsilon_{2240}} = \frac{D_{915}^{\text{соп}} \cdot C_{2240}^{\text{соп}}}{D_{2240}^{\text{соп}} \cdot C_{915}^{\text{соп}}} \cdot 100\%$$

Для каждого растворимого образца величину γ_2 делили на соответствующее число процентов, определяемое γ_1 , и множили на 100%. Среднее арифметическое этих величин равно той величине, которая должна соответствовать 100% эпоксигрупп

$$\gamma_{\text{ист}} = \frac{\sum_{i=1}^m \gamma_2^i / \gamma_1^i}{m} \cdot 100\%$$

Зная величину $\gamma_{\text{ист}}$, данным методом можно определять состав любых нерастворимых твердых сополимеров на основе ВГЭ и продуктов их модификаций. Средняя квадратичная ошибка, полученная по Бартлетту, $\pm 0,9$.*

Спектры получены на приборе UR-20 в области 700 — 4700 см^{-1} . Скорость записи — $64 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$, щелевая программа 4. Для вязких продуктов взятые навески образца и эталона смешивали и снимали в тонком слое. Для твердых сополимеров взятые навески образца и эталона запрессовывали с 800 мг КВт. Растворимые продукты снимали в растворе в хлороформе при толщине слоя 1 см . Для полос 915 , 4520 см^{-1} и отношений оптических плотностей двух полос в методе внутреннего эталона проверена выполнимость закона Ламберта — Бера.

Иркутский институт органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
6 VI 1975

* Выражаем благодарность Н. М. Дериглазову за математическую обработку результатов измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Атавин, Т. Т. Минакова, Л. В. Морозова, С. Б. Леонов, Л. В. Рогинская, Авт. свид. 415050, 1973; Бюлл. изобретений, 1974, № 6.
2. Т. Т. Минакова, А. С. Атавин, Р. Д. Якубов, Е. П. Вялых, Л. В. Морозова, Изв. СО АН СССР, 1974, 116.
3. А. П. Крешков, М. А. Рыбальченко, Труды комиссии по аналитической химии, 13, 388, 1963.
4. А. М. Носков, Ж. прикл. химии, 22, 74, 1975.
5. Л. Н. Пирожная, Высокомолек. соед., A12, 2446, 1970.
6. E. Stephen, J. W. Wiberley, S. Sprague, E. Campbell, Analyt. Chem., 29, 210, 1957.
7. К. Doeberl, Статистика в аналитической химии. «Мир», 1969, стр. 138.
8. М. Ф. Сорокин, К. А. Лялюшко, Практикум по химии и технологиям пленкообразующих веществ, «Химия», 1971.

УДК 541.64:543.544

ПРИМЕНЕНИЕ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕОДНОРОДНОСТИ ПО СОСТАВУ ПОЛИБУТИЛЕНГЛИКОЛЬАДИПИНАТОВ

И. А. Вахтина, А. Г. Окунева, К. Техриц, О. Г. Тараканов

Изучен состав по функциональности ряда промышленных полибутиленгликольадипинатов (ПБГА) с помощью специально разработанной методики хроматографии в тонком слое на пластинках, покрытых силикагелем, закрепленном гипсом. В системе растворителей бензол — этиловый спирт (3:1 по объему) были полностью разделены сложные линейные и разветвленные полизэфиры. Применение тонкослойной хроматографии позволило выяснить влияние монофункциональных примесей в 1,4-бутандиоле на свойства ПБГА. Увеличение содержания монофункциональных примесей в ПБГА от 1 до 5% снижает молекулярную массу. Показано влияние природы катализатора на состав по функциональности ПБГА.

Полибутиленгликольадипинаты (ПБГА), используемые в качестве гидроксилсодержащего сырья при производстве полиуретанов, неоднородны по составу. Как показано в работах [1, 2], близкие по способу получения к ПБГА продукты имеют в своем составе наряду с основным компонентом — диолом «дефектные» молекулы (бес- и монофункциональные). Изменение состава полизэфира от партии к партии будет оказывать влияние на свойства конечных продуктов. Применяемая для анализа состава по функциональности жидкостная колоночная хроматография [3] позволяет с точностью до $\pm 1\%$ определить количество дефектных молекул в полиолах. Основным недостатком этого метода нахождения распределения по типу функциональности (РТФ) олигомеров — его длительность. В лучшем случае при использовании колоночной хроматографии сведения о составе по функциональности можно получить через 2–3 дня. Для контроля технологического процесса желательно применение более быстрых методик. По нашему мнению, тонкослойная хроматография (ТСХ) может удовлетворить предъявляемым производством требованиям. Как известно, ТСХ характеризуется большой чувствительностью при хорошей воспроизводимости, быстротой анализа и простотой оформления.

Цель данной работы — изучение состава по функциональности промышленных ПБГА и зависимости его изменения от некоторых технологических параметров с помощью специально для этого разработанной методики ТСХ.

В работе использовали вариант адсорбционной хроматографии в тонком слое силикагеля (КСК-1), закрепленном гипсом (5%) на пластинках (6×9 см). Фракции силикагеля (и гипса) с размером зерен 5–7 μm получали по методике [4]. Пластинки готовили, как описано в работе [5]. 1 мл раствора ПБГА в ацетоне, содержащего 50 мкг вещества, наносили на стартовую линию калиброванным капилляром. Хроматографирование проводили в батарейном стакане емкостью 1 л с притертой крышкой. Применяя смесь бензола с 25% (по объему) этилового спирта, удалось полностью разделить линейные и разветвленные сложные полизэфиры.

Разветвленные полизэфиры получены высокотемпературной поликонденсацией триметилолпропана с адипиновой кислотой. Монофункциональный ПБГА синтезировали поликонденсацией бутандиола, содержащего 30% моноэфира масляной и адипиновой кислот. Бесфункциональные полизэфиры получали ацетилированием гидроксильных групп ПБГА различных молекулярных масс (ММ). Реакцию ацетилирования проводили при 100° в течение 3 час., избыток уксусного ангидрида удаляли вакуумированием, после чего проводили повторный анализ на содержание OH-групп. В использованных в качестве реферных образцов полизэфирах OH-группы отсутствовали. На рис. 1 можно видеть, что в используемой системе зависимость R^* , от

* При расчете R^* за длину пробега вещества принимали длину пробега переднего края хроматографического пятна, где сосредоточена наибольшая концентрация вещества.