

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:543.544:547.422

**ПРИМЕНЕНИЕ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ АНАЛИЗА
МОЛЕКУЛЯРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ СОПОЛИМЕРОВ
ОКИСИ ПРОПИЛЕНА С ОКИСЬЮ ЭТИЛЕНА**

Вахтина И. А., Петракова Е. А., Кнопп Х., Гладковский Г. А.

Изучена молекулярная неоднородность простых полиэфиров — сополимеров окисей пропилена и этилена. В качестве метода исследования использовали хроматографию в тонких слоях силикагеля. Разделение основано на различии в адсорбционном взаимодействии оксиэтильных и оксипропильных звеньев в молекуле. Подобраны четыре системы растворителей, позволяющие разделять как гомополимеры окиси пропилена, так и сополимеры с широким распределением по составу. Показана возможность использования метода тонкослойной хроматографии для определения состава и строения сополимеров.

Ранее описано применение тонкослойной хроматографии (ТСХ) для анализа неоднородности по функциональности простых и сложных полиэфирполиолов — основного сырья для производства полиуретанов [1—3]. В настоящее время большинство полиуретанов производят на основе сополимеров, содержащих различное количество по-разному расположенных оксиэтильных звеньев в цепи. Получаемые на их основе пенополиуретаны отличаются высоким качеством и воспроизводимой технологией. Так как состав сополимеров влияет на механические свойства полиуретанов [4], необходимо иметь информацию о составе и строении сополимеров каждой промышленной партии. Между тем прямые методы определения указанных молекулярных характеристик сополимеров практически отсутствуют, не считая метода ЯМР ^{13}C [5], который также дает только средние значения, если его не сочетать с фракционированием образца.

Объект настоящего исследования — сополимеры окиси пропилена (ОП) с окисью этилена (ОЭ) разного состава и строения с $M=500$ — 5000 . ТСХ осуществляли на пластинках 6×9 и 9×12 см с силикагелем КСК (трехчасовая фракция), закрепленным гипсом. Хроматографирование проводили аналогично описанному [2], после чего пятна детектировали, обрызгивая реактивом Драгендорфа, а затем парами иода. Полиолы проявляются в виде темно-коричневых пятен на светло-желтом фоне.

Исследование молекулярных характеристик сополимеров более сложно, чем гомополимеров, так как в случае сополимеров наблюдается три типа неоднородности: по молекулярной массе, функциональности (для данных продуктов — по числу концевых гидроксильных групп в молекуле) и составу. Для четкого разделения по составу с помощью ТСХ необходимо исключить влияние на адсорбцию молекулы ее размера и функциональности. Как известно, для олигомеров зависимость от ММ выражена довольно сильно. Исключить влияние ММ и функциональности на разделение по составу удалось, используя в качестве растворителя метилэтилкетон, насыщенный водой (при 20°). В этой системе, обладающей сильной вытесняющей способностью по отношению к гидроксильным группам и простым эфирным связям, нет разделения по ММ и функциональности, что можно видеть на рис. 1, *a*, *b*, где образцы триолов с $M=500$ — 5000 , диола и триола (рис. 1, *a*) имеют одинаковое R_f^* =0,92. Рис. 1, *b* подтверждает, что в выбранной системе разделение идет только по числу оксиэтильных звеньев в молекуле — образцы 3—5, содержащие по 7 оксиэтильных звеньев, имеют $R_f=0,86$, а образцы с 57 и 12 звеньями соответственно 0,39 и 0,75. Наблюдается разделение только по составу (рис. 1, *c*). За счет того, что оксиэтильные звенья на силикагеле адсорбируются сильнее оксипропильных, молекулы полиолов с большим содержанием ОЭ имеют меньшую длину пробега по пластинке. Образцы, тонкослойные хроматограммы которых показаны на рис. 1, *c*, имеют широкое распределение по составу, чем и обусловлена вытянутость пятен

* R_f определяли по длине пробега переднего края хроматографического пятна.

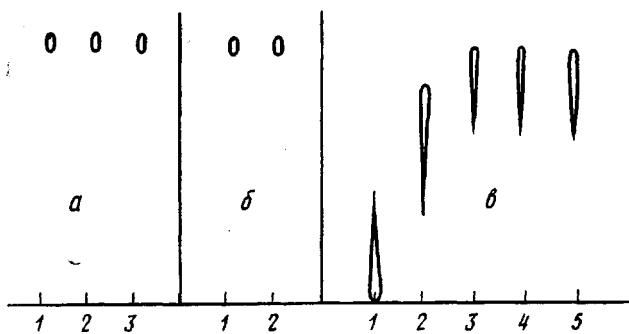


Рис. 1. Тонкослойные хроматограммы полиэфирполиолов (элюент метилэтилкетон, насыщенный водой):

a — гомополимеры ОП (триолы) с $M=500$ (1), 3000 (2), 5000 (3); *b* — гомополимеры ОП: 1 — диол с $M=4000$; 2 — триол с $M=5000$; 3 — сополимеры ОП с ОЭ с $M=5000$ (триолы); 4 — сополимер ОП с ОЭ с $M=3000$ (триол); 5 — сополимер ОП с ОЭ с $M=3000$ (диол); среднее содержание числа оксиэтильных звеньев в молекуле: 1 — 57, 2 — 12, 3—5 — 7

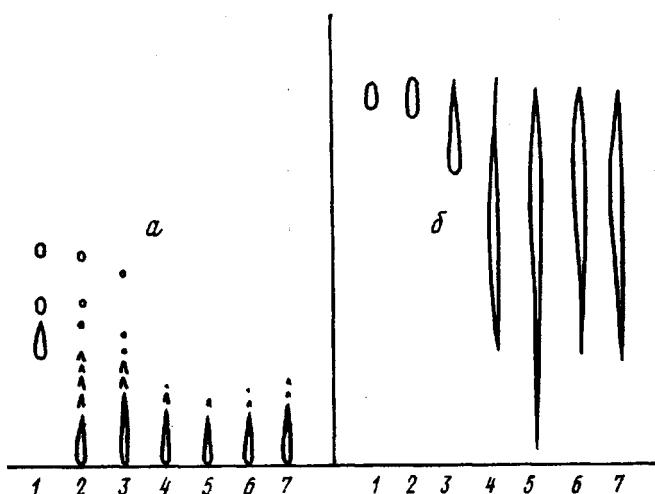


Рис. 2. Тонкослойные хроматограммы полиэфиров — триолов (образцы 1—7):

1 — гомополимер ОП (нижнее пятно — триол, среднее — диол, верхнее — моноол); 2—5 — концевые блок-сополимеры с содержанием ОЭ соответственно 5, 10, 15 и 20%; 6, 7 — промышленные партии полиэфиров. Системы растворителей: *a* — гексан : метилэтилкетон : метанол — 6 : 2 : 1; *b* — диоксан : вода = 10 : 1

(разница R_f , фракций с разным содержанием ОЭ). Для таких образцов целесообразно проводить хроматографирование на двух пластинах в разных системах растворителей: система гексан : метилэтилкетон : метанол (6:2:1) позволяет разделять гомополимер ОП и фракции с низким содержанием оксиэтильных звеньев (1—2 звена в цепи), при этом фракции с более высоким содержанием оксиэтильных звеньев остаются на старте; более полярная система диоксан : вода (10:1) разделяет фракции с содержанием оксиэтильных звеньев 20—100%.

На рис. 2 приведены тонкослойные хроматограммы ряда образцов сополимеров, полученных в лабораторных условиях (2—5), и двух промышленных партий (6, 7). Лабораторные образцы представляли собой концевые блок-сополимеры, полученные присоединением различного известного количества ОЭ к одному и тому же гомополимеру ОП [1]. Сравнение ТХС этих образцов с промышленными партиями в двух системах растворителей позволяет со всей определенностью утверждать, что обе промышленные партии также представляют собой концевые блок-сополимеры с содержанием оксиэтильных звеньев x , где $15 < x < 20$. Данные спектров ЯМР ^{13}C дали для этих партий содержание оксиэтильных звеньев 16—18%.

Для количественной оценки распределения по составу была проведена калибровка пластинок узкими фракциями сополимера известного состава, полученными колючной хроматографией, как описано ранее [6]. Тонкослойные хроматограммы калибровочных образцов показаны на рис. 3, а на рис. 4 приведена зависимость

R_f , от содержания оксиэтильных звеньев, что позволяет с достаточной точностью проводить идентификацию пятен на тонкослойных хроматограммах сополимеров. Как уже упоминалось в начале настоящего сообщения, сочетание анализа распределения по составу и по функциональности дает новую неожиданную информацию о строении сополимеров ОП с ОЭ.

На рис. 5 показаны тонкослойные хроматограммы ряда образцов сополимеров ОП с ОЭ одинакового состава (20% оксиэтильных звеньев). Хроматографирование в системе для разделения гомополимеров ОП по функциональности (этилацетат,

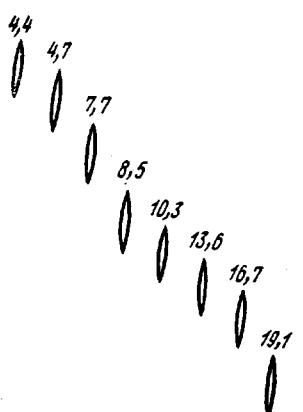


Рис. 3

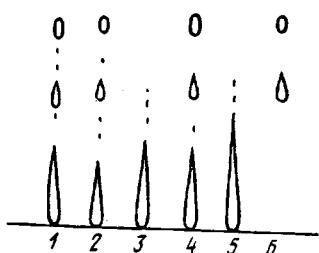


Рис. 5

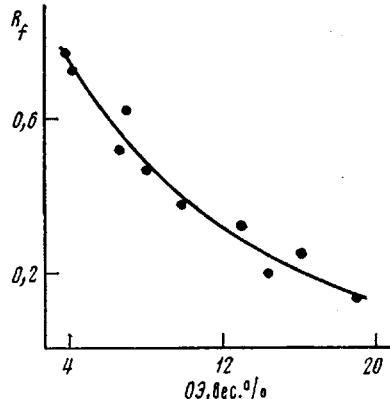


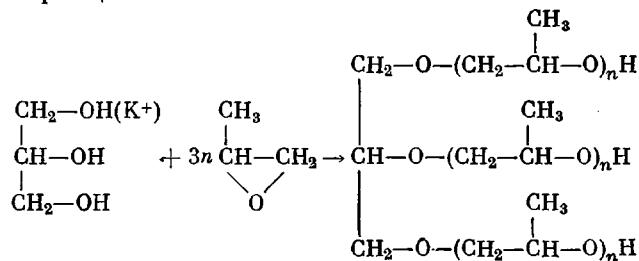
Рис. 4

Рис. 3. Тонкослойные хроматограммы калибровочных образцов (содержание ОЭ указано на рисунке в весовых процентах). Элюент — метилэтилкетон, насыщенный водой

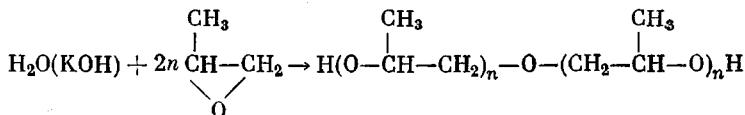
Рис. 4. Зависимость R_f от содержания ОЭ во фракциях

Рис. 5. Тонкослойные хроматограммы: 1—5 — образцы одинакового состава (20% ОЭ), но различного строения; 6 — гомополимер ОП (диол + моноол)

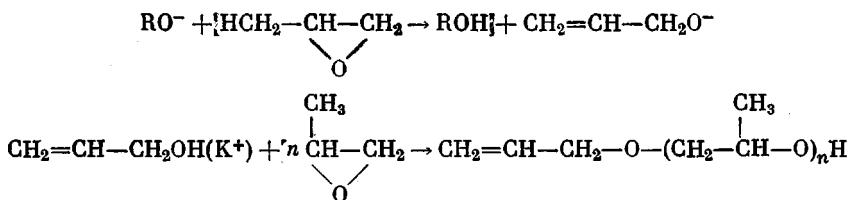
насыщенный водой: метилэтилкетон (9:1)) позволило удержать вблизи старта молекулы олигомера, содержащие оксиэтильные звенья, в то время как гомополимер ОП разделился по функциональности: верхнее пятно соответствует моноолу, ниже пятно — диолу. Как можно видеть, хроматограммы образцов 1—5 не идентичны. Объяснить наблюдаемые различия в поведении сополимеров одинакового состава можно, вспомнив некоторые особенности получения полифункциональных олигомеров анионной полимеризацией ОП. Если в качестве стартового вещества взять глицерин, то наряду с триолом, получающимся в результате оксипропилирования глицерина, согласно реакции



идет образование диола за счет присутствующей в системе влаги



причем при постепенном введении мономера в зону реакции влага, вносимая с мономером, приводит к зарождению новых молекул диола по мере попадания влаги в реакционную смесь. Моноол образуется в результате реакции передачи цепи на мономер [7]



Если такую реакционную смесь подвергнуть сополимеризации с окисью этилена, то при соотношении $\text{OЭ}/\text{ОП} > 3$ [8] практически все концевые OH-группы прореагируют с ОЭ. В этом случае как триолы, так и диолы и моноолы будут сдерживать оксигентильные звенья и останутся в избранных условиях ТСХ на старте (рис. 5, образцы 3 и 5). Если сополимер получен обратным путем: к глицерину присоединили ОЭ, а затем ОП, то в этом случае часть диолов и все моноолы будут представлять собой гомополимер ОП и дадут интенсивные пятна моноолов и диолов (образец 4). В промежуточных случаях, когда к глицерину сначала присоединяется часть ОП, затем ОЭ и после этого снова ОП, доля гомополимерного моноола и диола тем меньше, чем меньшая доля ОП присоединяется после присоединения ОЭ (рис. 5, образцы 1 и 2).

Таким образом, с помощью указанного метода можно различить блок-сополимеры с разным расположением полиоксигентильных блоков в цепи, что не удается сделать ни одним из известных методов анализа сополимеров.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
16 II 1978

Литература

1. W. A. Mameniskis, J. Appl. Polymer Sci., 14, 1189, 1970.
2. И. А. Вахтина, О. Г. Тараканов, Р. И. Хренова, Высокомолек. соед., А16, 2598, 1974.
3. И. А. Вахтина, А. Г. Окунева, К. Техриц, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., А18, 471, 1976.
4. D. G. Powell, J. E. Puiq, B. G. van Leeuwen, J. Cellular Plast., 8, 90, 1972.
5. P. J. Green, E. B. Whipple, Polymer Preprints, 12, 354, 1971.
6. И. А. Вахтина, Е. А. Петракова, О. Г. Тараканов, В сб. Методы анализа исходного сырья для пенополиуретанов, НИИТЭХим, 1976, стр. 60.
7. D. M. Simons, J. J. Verbanc, J. Polymer Sci., 44, 303, 1960.
8. Г. А. Гладковский, Е. В. Рыженкова, Высокомолек. соед., А13, 636, 1971.

THE USE OF THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY FOR ANALYZING MOLECULAR HETEROGENEITY OF THE COPOLYMERS OF PROPYLENE OXIDE WITH ETHYLENE OXIDE

Vakhtina I. A., Petrakova E. A., Knopp H., Gladkovsky G. A.

Summary

Molecular heterogeneity of simple polyesters – copolymers of propylene oxide with ethylene oxide has been studied. The chromatography in thin layers of silica gel has been used as the method of investigation. Separation is based on the difference in adsorption interaction between the oxyethylic and oxypropyl units in a molecule. Four systems of solvents have been selected allowing to separate both the propylene oxide homopolymers and the copolymers with wide distribution according to the constitution. The possibility is shown to use the thin-layer method for determining the constitution and structure of copolymers.