

ЛИТЕРАТУРА

1. P. H. Hermans, A. Weidinger, Makromolek. Chem., 44-46, 24, 1961.
2. A. Weidinger, P. H. Hermans, Makromolek. Chem., 50, 98, 1961.
3. M. A. Мартынов, К. А. Вылегжанина, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972, стр. 8.

THE DETERMINATION OF X-RAY CRYSTALLINITY DEGREE OF POLYETHYLENE GLYCOL OXALATE HAVING VARIOUS CONTENT OF URETHANE GROUPS

Kuleshov I. V., Alksnis A. F.

Summary

The method has been created for the determination of X-ray crystallinity degree of polyethylene glycol oxalat with various content of urethane groups. It is ascertained that the type of crystalline polyethylene glycol oxalat cell does not depend upon the quantity of immersed urethane groups. However, the percentage of urethane groups affects on the shape of nomogram for the determination of specimen crystallinity degree.

УДК 541.64 : 543.544

ПРЕПАРАТИВНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ПОЛИОКСИПРОПИЛЕНПОЛИОЛОВ ПО ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ В ТОНКИХ СЛОЯХ

Вахтина И. А., Петракова Е. А., Пенцель У., Тараканов О. Г.

Тонкослойная хроматография (TCX) на силикагеле используется в препаративном варианте для разделения по функциональности полиоксипропиленполиолов. Разработанная методика позволяет разделять компоненты в полиоксипропиленполиолах с одной, двумя и тремя гидроксильными группами в молекуле и количественно выделять их. Исследовано влияние на разделяющую способность таких факторов, как размер зерна силикагеля, толщина слоя адсорбента, количество наносимого для разделения вещества. Точность разделения в препаративной TCX подтверждена результатами исследования тех же образцов жидкостной колоночной хроматографией. Применяя для определения ММ и ММР выделенных компонентов гель-проникающую хроматографию, изучили состав по функциональности ряда полиоксипропиленполиолов.

Тонкослойная хроматография (TCX) как метод анализа молекулярных характеристик полимерных систем по достоинству оценена исследователями. В частности, она эффективно используется при изучении нового вида неоднородности олигомеров – распределения по типам функциональности. Применение аналитической TCX, как описано в работах [1–3], позволяет рассчитывать распределение по типам функциональности простых и сложных олигоэфиров, но для детального изучения компонентов полимерной системы необходимо знание их молекулярных характеристик. Разработанный вариант препаративной TCX дает возможность не только определять количество отдельных компонентов, но и извлекать с пластиинки чистые фракции для последующего гель-хроматографического анализа.

В препаративной TCX, как и в аналитическом варианте, разделение смеси зависит от целого ряда параметров: числа компонентов в исследуемой смеси, их относительных концентраций и разницы в R_f , * и, конечно же, от типа адсорбента, размера зерен и пористости, толщины слоя, количества наносимого для разделения вещества и системы растворителей.

* R_f – отношение длины пробега переднего «фронт» пятна хроматографируемого вещества к длине пробега «фронт» растворителя.

И хотя многие из этих факторов изменяются, в каждом конкретном случае существуют общие закономерности. Влияние различных факторов на разделение наиболее подробно описано в работах Штала [4] и в обзоре [5]. Но авторами были изучены условия препаративной ТСХ в основном мономерных низкомолекулярных веществ, биологических и лекарственных препаратов. При разделении же полимеров оказывается влияние специфических факторов, таких, как распределение по ММ, типам функциональности и композиционная неоднородность (для сополимеров).

Данная работа позволила выявить возможность применения ТСХ в препаративном варианте для изучения распределения по типам функциональности гидроксилсодержащих олигоэфиров, подобрать оптимальные условия выделения отдельных фракций в количествах, достаточных для исследования их ММ и ММР методом гель-проникающей хроматографии.

Использовали пластинки $12 \times 18 \text{ см}$ с закрепленным слоем силикагеля. Силикагель КСК-2 со средним радиусом пор $62,5 \text{ \AA}$ и поверхностью $330 \text{ м}^2/\text{г}$. Фракции силикагеля с зернами определенного размера получали седиментацией в стаканах с водой [6]. Закрепляли слой разным количеством гипса (фракции мелкодисперсного гипса также получали седиментацией в воде). Слои на пластинке получали наливанием суспензии из силикагеля, гипса и воды. Перед употреблением пластинки активировали 1 час при 110° . Во избежание краевого эффекта по всем краям пластинки удаляли 3 мм слоя силикагеля. Растворителями служили ацетон, этилацетат и метилэтилкетон марки ч.д.а.

Анализируемые простые олигоэфиры – продукты, полученные анионной полимеризацией окиси пропилена с использованием в качестве стартовых веществ аллилового спирта, пропиленгликоля и глицерина. Полученные продукты содержат на конце цепи соответственно одну (ПОПМ), две (ПОПД) и три (ПОПТ) гидроксильные группы.

Анализируемый образец наносили на пластинку в виде раствора в ацетоне калиброванным капилляром на стартовую линию, отстоящую на $1,5 \text{ см}$ от нижнего края и расположенную вдоль длинной стороны пластинки. Для более равномерного нанесения вещества на каждом сантиметре стартовой линии равномерно распределяли 3 мкл раствора. Хроматографировали в камерах, насыщенных парами растворителей. Состав элюирующей смеси: 85% этилацетата, насыщенного водой, 15% метилэтилкетона. Дав растворителю улетучиться, прикрывали пластинку стеклом, оставив не прикрытым на 1 см один из краев пластинки, и обрызгивали его реактивом Драгендорфа, чтобы выявить расположение зон компонентов разной функциональности. С не обработанной реактивом Драгендорфа части пластинки по зонам снимали скальпелем или лезвием силикагель с адсорбированным на нем веществом и переносили на фильтр Шотта № 4. Для полной десорбции вещества с силикагеля достаточно промыть его на фильтре 20 мл ацетона. В зависимости от количества и соотношения компонентов различной функциональности для получения необходимого количества для анализа ММР методом ГПХ фракционирование проводили на двух-трех пластинках параллельно. Выделенные фракции высушивали при 60° . Все взвешивания проводили на полуавтоматических весах.

Поскольку конечной целью препаративной ТСХ всегда является выделение какого-либо одного или нескольких компонентов, целесообразно нанести на пластинку как можно больше разделяемого вещества. Есть несколько путей увеличения количества собираемого компонента: увеличение площади пластинки, толщины слоя и количества наносимого для разделения вещества. Хотя некоторые исследователи проводили ТСХ на пластинках большого размера ($20 \times 100 \text{ см}$ [7] и $50 \times 30 \text{ см}$ при толщине слоя 5 мм [8]), работать с такими пластинками трудно, так как требуемая равномерность слоя по всей пластинке трудно достигается при нанесении адсорбционного слоя методом наливания суспензии непосредственно в лаборатории. Неравномерность слоя может повлечь за собой искривление «фронтов» растворителя и полос разделяемого вещества и смещение зон при соскабливании их с пластинки. Выбрав удобный для работы размер пластинки ($12 \times 18 \text{ см}$), мы пошли по пути увеличения количества вещества, наносимого на пластинку.

При разработке методической части наибольшее внимание было уделено влиянию таких факторов, как размер зерна силикагеля, толщина слоя и количество нанесенного вещества на полноту разделения компонентов разных функциональностей и точность определения содержания этих компонентов в анализируемом образце. Коэффициент разделения рассчитывали по формуле $K_R = \Delta l / [\frac{1}{2}(\sigma_d + \sigma_m)]$, аналогичной общепринятой в газовой [9] и тонкослойной [10] хроматографии, где Δl – разница длии пробега компонентов соседних функциональностей; σ_d и σ_m – ширина полосы диода и моноиода соответственно. Результаты приведены в табл. 1.

На рисунке показано влияние размера зерна силикагеля на разделение олигоэфиров. Лучшие результаты получены на силикагеле с размером зерна $10-15 \text{ мкм}$, полученным седиментацией в стаканах с водой (уровень воды 18 см , толщина слоя силикагеля не более 1 см , время седиментации от 2 до 3 час). Все данные табл. 1 получены на этом же силикагеле.

В аналитическом варианте ТСХ при разделении олигоэфиров мы работали обычно на слоях силикагеля толщиной 250 мкм . Увеличение толщины слоя, как можно видеть из табл. 1, приводит к лучшему разделению при постоянном количестве ве-

Таблица 1

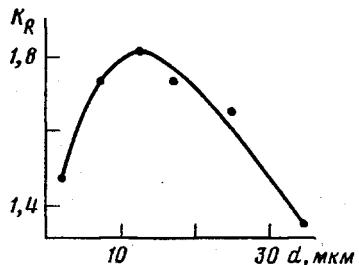
Зависимость разрешающей способности ТСХ от количества вещества

Толщина слоя, мкм	Вещество на пластинке, мг	l_m , мкм	R_{fM}	l_d , мкм	R_{fd}	σ_m , мкм	σ_d , мкм	Расстояние между полосами моноола и диола, мкм	K_R
0,25	1	33	0,31	14	0,13	10	9	10	2,1
	2	34	0,32	17	0,16	9	8	9	2,1
	3	48	0,46	30	0,29	10	9	8	1,8
	4	49	0,47	33	0,31	10	8	7	1,8
	6	51	0,49	34	0,32	12	11	6	1,7
	8					Нет разделения			
0,50	1	48	0,46	23	0,22	12	8	15	2,5
	2	50	0,48	25	0,24	12	10	14	2,3
	3	52	0,50	28	0,27	13	11	13	2,1
	4	53	0,50	28	0,27	14	13	12	1,9
	6	55	0,52	29	0,28	16	14	11	1,7
	8	55	0,52	29	0,28	21	15	8	1,4
	10					Нет разделения			
0,75	1	34	0,32	12	0,11	11	9	12	2,2
	2	35	0,33	15	0,14	12	10	9	1,8
	3	36	0,34	16	0,15	14	9	9	1,8
	4	39	0,37	17	0,16	14	10	10	1,8
	6	42	0,40	18	0,17	15	13	10	1,7
	8	48	0,46	24	0,23	16	12	10	1,7
	10	51	0,49	26	0,25	14	16	8	1,5
	16					Нет разделения			

Приложение. l_m , l_d — длина пробега полосы моноола и диола соответственно; R_{fM} , R_{fd} — моноола и диола соответственно (определен по середине полос).

щества. Это объясняется увеличением общего объема адсорбента. При переходе к пластинкам с толщиной слоя 750 мкм и выше увеличили количество связующего (гипса) с 5 до 10%. Пластинки со слоями толщиной 1000 мкм и выше при нанесении слоев наливанием суспензии на стекло получались большей частью некачественными (шершавление верхнего слоя). При этой же толщине слоя наблюдали появление раз-

Зависимость коэффициента разделения K_R моно- и дифункциональных компонентов от размера зерна d силикагеля КСК-1; толщина слоя 500 мкм



мытых зон перед основной полосой за счет эффекта размывания в перпендикулярном к пластинке направлении.

На использованных в данной работе пластинках было проверено изменение плотности слоя на частиках 2-, 3-, 4-часовых фракций силикагеля (0,360; 0,367 и 0,370 г/см³ соответственно). Замеры толщины слоя показали, что он сохраняется равномерным по всей площади пластинки. Проявление всей поверхности контрольных пластинок не обнаружило искривления полос или их заметного уширения по всей пластинке.

При проверке возможного увеличения количества наносимого вещества критерием служило расстояние между полосами. Считали, что, если окончание одной полосы отстоит от начала полосы следующего компонента менее чем на 8 мкм, разделенные компоненты могут быть не очень чистыми.

В описанном варианте количественная ТСХ в сочетании с ГПХ применяется для определения неоднородности по функциональности полиоксипропиленполиолов. Ошибка метода количественной ТСХ не превышает 2 абс. %.

В табл. 2 приведены характеристики некоторых исследованных образцов и результаты анализа их молекулярных параметров. ММ и полидисперсность рассчитывали из гель-хроматограмм, полученных на приборе «Вотерс» на колонках, заполненных стирогелем с проницаемостью 3·10³, 10³, 10³ и 500 А. Образец 2 был, кроме того,

Таблица 2

Характеристика и молекулярные параметры исследованных образцов ПОПИ

Образец, №	Тип целевого продукта	ММ *	Результаты анализа РТФ			
			состав по функциональности	вес.%	ММ _{ГПХ}	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
1	ПОПИ	1640	Моноол	58	1500	1,07
			Диол	{ 30 12	3200 1500	1,14
2	ПОПИ	2350	Моноол	77	2300	1,11
			Диол	{ 10 13	4500 2300	1,20
3	ПОПИ	2215	Моноол	86	2500	1,09
			Диол	{ 9 5	4400 2500	1,12
4	ПОПИ	2680	Моноол	24	1600	1,13
			Диол	{ 17	1680 3270	1,14
			Триол	59	4820	1,05

* Определено по ОН-группам и иодному числу.

расфракционирован колоночной жидкостной хроматографией, как описано в работе [11], и определено суммарное количество диола в нем (22%, что, как видно из табл. 2, хорошо согласуется с результатом количественной ТСХ).

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
5 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Вахтина, Р. И. Хренова, О. Г. Тараканов, Ж. аналит. химии, 1973, № 8, 1625.
2. Б. Г. Беленъкий, И. А. Вахтина, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., A17, 2116, 1975.
3. И. А. Вахтина, А. Г. Окунева, К. Техриц, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., A18, 471, 1976.
4. E. Stahl, Z. analyt. Chem., 236, 294, 1968.
5. R. Bouvier-Cavoret, A. Lamotte, La Chromatographie préparative, Lyon, 1974, p. 1337.
6. Б. Г. Беленъкий, Э. С. Ганкина, Тонкослойная хроматография полимеров, ИВС АН СССР, 1970, стр. 4.
7. H. Halpaap, Chem.-Ingr-Teckn., 35, 488, 1963.
8. G. W. Clark, J. Chromatogr., 34, 262, 1968.
9. H. Purnell, Gas Chromatogr., N. Y. 1962, p. 115.
10. Б. Г. Беленъкий, В сб. Успехи хроматографии, «Наука», 1972, стр. 139.
11. И. А. Вахтина, О. Г. Тараканов, Р. И. Хренова, Высокомолек. соед., A16, 2598, 1974.

PREPARATIVE SEPARATION OF POLYOXYPROPYLENE POLYOLS
WITH DIFFERENT FUNCTIONALITIES IN THIN LAYERS

Vakhitina I. A., Petrakova Ye. A., Pentsel' U., Tarakanov O. G.

Summary

Thin-layer chromatography on silica gel is used in preparative version for the separation of polyoxypropylene polyols with different functionality. The method proposed permits to separate and to pick out quantitatively the components of polyoxypropylene polyols with one, two and three hydroxyls in a molecule. The influence of dimensions of silica gel particles, the thickness of the adsorbent layer and the quantity of separated substance on the separation capacity has been studied. The accuracy of the separation in preparative layer chromatography was confirmed by results of studying of the same samples by the liquid-column chromatography. The functionality composition of some polyoxypropylene polyols was studied with using gel-permeation chromatography for the determination of molecular masses and MMD of separated components.