

6. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971, с. 424.
7. Arlie J. P., Spegt P., Skoulios A. Etude de la cristallisation des polymères. II. Structure lamellaire et repliement des chaînes du polyoxyéthylène. — Makromolek. Chem., 1967, B. 104, № 2373, S. 212.
8. Anderson F. R. Morphology of isothermally bulk-crystallized linear polyethylene. — J. Appl. Phys., 1964, v. 35, № 1, p. 64.
9. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. Л.: Химия, 1966, с. 336.
10. Hoffman J. D. Theoretical aspects of polymer crystallization with chain folds: bulk polymers. — SPE Trans., 1964, v. 4, № 4, p. 315.
11. Mandelkern L., Allen A., Gopalan M. The enthalpy of fusion of linear polyethylene. — J. Phys. Chem., 1968, v. 72, № 1, p. 309.
12. Barrales-Rienda J. M., Fatou J. M. G. Effect of molecular weight on the rate of crystallization of polyethylene fractions of high undercooling. — Polymer, 1972, v. 13, № 8, p. 407.
13. Price F. P. Spherulite growth rates in polyethylene crosslinked with high energy electrons. — J. Phys. Chem., 1960, v. 64, № 1, p. 169.
14. Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969, с. 420.

Киевский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
26.V.1980

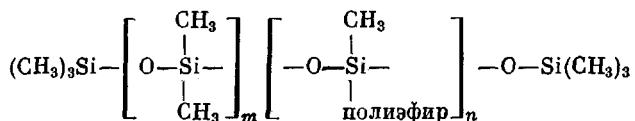
УДК 541.64:647.1'128:543.544

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА И ПРОСТЫХ ПОЛИЭФИРОВ

*Вахтина И. А., Андреев А. П., Ковылина Г. Д.,
Тараканов О. Г.*

В настоящее время тонкослойная хроматография используется для анализа полидисперсности полимеров [1, 2], определения распределения по типам функциональности и композиционной неоднородности олигомерного сырья для производства полиуретанов [3, 4]; она может оказаться полезной и при определении различных примесей в промышленных полимерах.

В данной работе тонкослойную хроматографию применяли для определения неоднородности по составу кремнийорганических соединений, используемых в качестве пеностабилизаторов в полиуретановых композициях и представляющих собой привитые сополимеры полидиметилсилоксана и простого полиэфира общей формулы



Значения m и n задаются в процессе синтеза. В качестве полиэфиров используют гомополимеры окиси этилена с $M=500$ или статистические сополимеры окиси этилена с окисью пропилена (1:1), имеющие $M=1600$ или 2500. Полиэфиры этого типа имеют узкое ММР.

В работах [5, 6] показано, что исследуемые сополимеры имеют широкое распределение по числу привитых полиэфирных блоков. Возрастание ММ пропорционально числу привитых полиэфирных блоков, так как для фракции полидиметилсилоксана

разной ММ сохраняется постоянное соотношение звеньев $-O-Si-$ и звеньев с активными водородами, по которым прививается полиэфирный блок

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H \\ | \\ Si-O- \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Использовали метод адсорбционной тонкослойной хроматографии, адсорбент — силикагель КСК. Фракцию с размером зерна 10–20 мкм закрепляли на пластинах гипсом (5%). В аналитическом варианте использовали пластиинки с толщиной слоя 250 мкм. Хроматографирование проводили в обычной камере, насыщенной парами растворителей; в препаративном варианте использовали круговую тонкослойную хроматографию. Толщина слоя 500 мкм; хроматографирование в сэндвич-камерах, в которых создается градиент концентрации вытеснителя за счет его испарения в пространство камеры при движении растворителя по пластинке. Растворитель в обоих случаях — смесь диоксана с водой в соотношении 1 : 1. Вода дистиллированная, диоксан марки х.ч. Проявитель — реактив Драгендорфа с последующим насыщением пластиинки парами иода. При этом сополимер проявляется в виде коричневых пятен на бледно-желтом фоне.

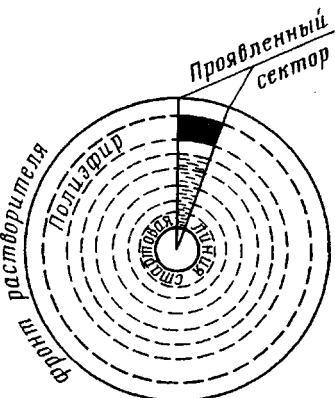


Рис. 1

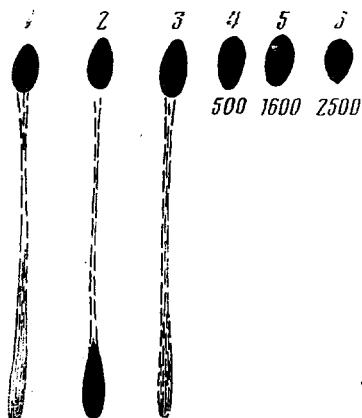


Рис. 2

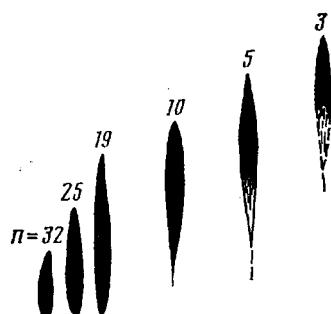


Рис. 3

Анализируемое вещество наносили калиброванным капилляром в виде 10%-ного раствора в ацетоне; в аналитическом варианте — 0,1 мг. В круговой препаративной хроматографии 100 мг вещества наносили равномерно по окружности с радиусом 1 см. В центр окружности подавали по капилляру растворитель, длина пробега которого по радиусу 6 см. Проявляли часть хроматограммы (узкая полоска по радиусу) так, чтобы были видны зоны разделения; всю остальную площадь пластиинки при этом закрывали. Согласно проявленным зонам (рис. 1), с пластиинки соскабливали силикагель с адсорбированным на нем веществом, переносили на фильтр, где вещество десорбируется при промывке спиртом. Круговая препаративная тонкослойная хроматография в отличие от обычной восходящей хроматографии является более емкой, позволяя наносить на одну пластиинку большее количество вещества, так как по мере продвижения его по радиусу круга увеличивается длина линии «фронт» и не создается повышенных концентраций.

На рис. 2 приведены тонкослойные хроматограммы нескольких образцов сополимеров. Верхние пятна — свободный полиэфир, который берется при синтезе в избытке 15–20%. В системе диоксан — вода, обладающей сильно вытесняющей способностью, полиэфиры имеют большую длину

Рис. 1. Круговая тонкослойная хроматография сополимера. Штриховой линией показаны зоны разделения фракций

Рис. 2. Тонкослойная хроматография образцов сополимеров (1–3) и полизифиров с $M=500$ (гомополимер окиси этилена), 1600 и 2500 (статистические сополимеры окиси пропилена с окисью этилена)

Рис. 3. Тонкослойная хроматография фракций сополимеров. Над хроматограммами указано число привитых полиэфирных блоков

пробега по пластинке ($R_f^A=0,80$). Форма их пятна эллиптическая, мало зависит от концентрации вещества. Адсорбция по простым эфирным связям, как и разница в адсорбции по оксиэтильным и оксипропильтым звеньям, в данной системе незначительны: полиэфиры разного состава и ММ (рис. 2, хроматограммы 4–6) имеют практически одинаковую длину пробега по пластинке. Адсорбционная активность сополимеров в этой системе растет с увеличением ММ, как можно видеть на рис. 3, где приве-

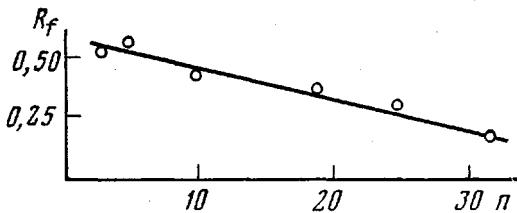


Рис. 4. Зависимость R_f фракций сополимера от числа привитых полиэфирных блоков

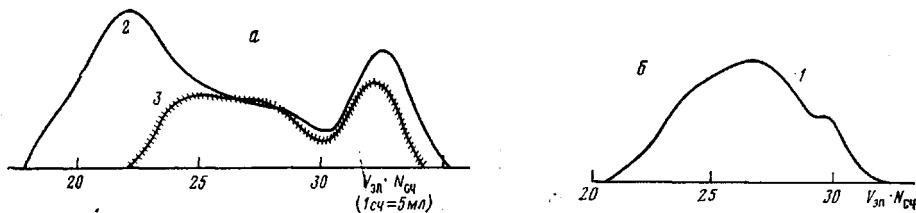


Рис. 5. Гель-хроматограммы сополимеров 2 и 3 (а) (соответствуют рис. 2) и сополимера 1 (б), из которого удален свободный полиэфир (номера хроматограмм соответствуют номерам сополимеров)

дены хроматограммы узких фракций сополимеров с известной ММ и числом привитых полиэфирных блоков.

Положение сополимеров на пластинке свидетельствует об адсорбционном механизме их разделения. Построенная по этим данным калибровочная зависимость в координатах R_f – число привитых полиэфирных блоков (рис. 4) может быть использована для определения состава и ММ промышленных образцов. Так, по хроматограммам рис. 2 видно, что образец 2 содержит значительное количество высокомолекулярных фракций с числом привитых полиэфирных блоков 30–25, а в образце 3 эти фракции отсутствуют и он имеет распределение, близкое к стандартному образцу 1. Это было подтверждено гель-хроматограммами, приведенными на рис. 5, а, б. Гель-хроматограммы сняты на приборе «Вотерс» с системой из четырех стирогелевых колонок с проницаемостью 500, 1000, 1000 и 3000 Å в этил-акетате. В образце 2 присутствуют фракции повышенной ММ (область счетов 18–22). Образец 2 показал плохое качество при введении его в полиуретановую композицию, что можно объяснить присутствием в нем 50% очень высокомолекулярных компонентов.

Из рис. 3 видно, что полное разделение достигается для фракций, различающихся по числу привитых полиэфирных блоков в 5–6 раз (например, 19 и 3 полиэфирных блока, 25 и 5). Коэффициент разделения, определяемый как $K_R = \frac{\Delta R_f R_n}{1/2(\sigma_1 + \sigma_2)}$ (R_n – величина пробега элюента по пластинке; σ_1 и σ_2 – длины сравниваемых хроматографических пятен), зави-

¹ R_f – относительная скорость движения вещества и растворителя (расчитывается как отношение расстояния, пройденного по пластинке веществом, к расстоянию, пройденному растворителем).

сит от длины сравниваемых пятен и расстояния между ними. Поскольку все фракции, тонкослойные хроматограммы которых приведены на рис. 3, имеют узкие ММР ($M_w/M_n \leq 1,10$), размывание пятен в направлении движения растворителя, как можно предположить, определяется расположением привитых полиэфирных звеньев по цепи, создающих определенные затруднения при подходе к адсорбционной поверхности звеньев
 $\searrow \text{Si}-\text{O}-$.

Полное отделение полиэфиров от сополимеров за счет их разной адсорбируемости использовали в круговой тонкослойной хроматографии для получения чистых сополимеров с целью дальнейшего их анализа методом ГПХ. С помощью тонкослойной хроматографии удается выделить низкомолекулярные фракции сополимеров, которые при ГПХ исходных образцов «закрыты» полиэфиром, элюирующимся этими же объемами (рис. 5, а, счеты 31–34). Истинное ММР сополимеров в отсутствие свободного полиэфира бимодально (рис. 5, б). Пик в низкомолекулярной области (счеты 29–30), по-видимому, является фракцией, образовавшейся в результате реакции между полиэфиром и низкомолекулярной циклической фракцией полидиметилсилоксана.

Авторы благодарят Б. Г. Беленького за ценные советы и обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беленький Б. Г., Ганкина Э. С. Тонкослойная хроматография полимеров. Л.: ИВС АН СССР, 1970.
2. Беленький Б. Г., Виленчик Л. З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978, с. 278.
3. Беленький Б. Г., Вахтина И. А., Тараканов О. Г. Определение функциональности полиолов методом микротонкослойной хроматографии.– Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 9, с. 2116.
4. Вахтина И. А., Петракова Е. А., Кнопп Х., Гладковский Г. А. Применение тонкослойной хроматографии для анализа молекулярной неоднородности сополимеров оксида пропилена с окисью этилена.– Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2388.
5. Вахтина И. А., Андреев А. П., Гурылев А. В., Тараканов О. Г. Исследование состава и молекулярно-массовых характеристик привитых сополимеров полидиметилсилоксана и простых полиэфиров.– Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 6, с. 416.
6. Wachtina I. A., Andreev A. P., Tarakanov O. G. Gelchromatographische Untersuchung der Zusammensetzung von Polydimethylsiloxan mit Polyätheralkoholen.– Plast. und Kautschuk, 1979, № 11, p. 626.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
29.V.1980

УДК 541.64:547.476

О РАВНОВЕСИИ МЕЖДУ ЦИКЛИЧЕСКИМИ И ЛИНЕЙНЫМИ ГОМОЛОГАМИ δ -ВАЛЕРОЛАКТОНА

Халатур П. Г., Плетнева С. Г., Напулов Ю. Г.

В последнее время для получения гетероциклов большого размера используют хроматографическое разделение продуктов, образующихся в результате полимеризационных процессов [1]. При этом важно знать равновесное распределение циклов по размерам и константы равновесия реакций.

В настоящем сообщении приведены данные расчета равновесного содержания макроциклических гомологов δ -валеролактона, образующихся в