

УДК 541.64:543.544:547.315.2

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ
БУТАДИЕНА*Барзыкина Р. А., Радугин В. С., Кузаев А. И.,
Эстрин Я. И.*

Комбинацией методов гель-проникающей и газожидкостной хроматографии определены параметры молекулярно-массового распределения олигобутадиенов, полученных при взаимодействии бутадиена с 2-гексиллитием в углеводородной среде. Для калибровки гель-хроматографа использовали олигомеры со степенями полимеризации от 1 до 8, полученные методом газожидкостной хроматографии. При обработке гель-хроматограмм ввели коррекцию на показатель преломления. При различных соотношениях инициатор:мономер (от 1,0:0,5 до 1,0:5) продукты реакции содержат довольно широкий набор гомологов со степенями полимеризации от 1 до 12.

При изучении кинетики и механизма взаимодействия инициаторов полимеризации с мономерами существенная информация может быть получена путем анализа ММР олигомеров, образующихся на начальной стадии реакции. В работе [1] показано, что ГПХ может быть методом абсолютного определения ММР олигомеров при условии предварительной калибровки прибора по индивидуальным олигомергомологам с учетом изменения показателя преломления в зависимости от ММ олигомера при использовании рефрактометрического детектора. В то же время ГПХ в стандартном варианте не всегда обладает достаточной разрешающей способностью для выделения отдельных олигомергомологов, которые могли бы служить реперными точками для калибровки. Значительно выше разрешающая способность метода ГЖХ [2], позволяющего разделить низкомолекулярные олигомергомологи в режиме программированного нагревания. Однако применение ГЖХ ограничено уменьшением летучести олигомеров с ростом их ММ, вследствие чего верхний предел определяемых значений ММ невысок.

В данной работе сделана попытка объединить возможности методов ГПХ и ГЖХ с целью определения параметров ММР олигомеров, образующихся при взаимодействии бутадиена (БД) с 2-гексиллитием (ГЛ) в углеводородной среде при соотношениях инициатор:мономер от 1,0:0,5 до 1,0:5,0. При этом методом ГЖХ были выделены относительно чистые олигомеры со степенями полимеризации 1–8, использованные для калибровки гель-хроматографа.

Олигомеры были получены при 305 К смешением гектановых растворов инициатора и мономера в герметичных ампулах в атмосфере аргона. Реагенты смешивали после предварительного тормостатирования ампулы, после чего смесь выдерживали в течение 24 ч при той же температуре до полного завершения реакции. Ампулы вскрывали в токе аргона и смесь дезактивировали добавлением метанола. Полученный раствор может быть непосредственно использован для хроматографического анализа. Для препаративного разделения полимер был получен в реакторе с мешалкой при соотношении ГЛ:БД=1:5 и высушен в вакууме.

В работе использовали хроматограф фирмы «Waters» с рефрактометрическим детектором и стирогелевыми колонками пористостью 20, 50 и 100 нм (298 К, элюент – ТГФ, скорость 1,1 мл/мин), а также хроматограф «Хром-41», детектор – катарометр, газ-носитель – гелий, температура колонок 363–653 К. В качестве аналитической использовали колонку диаметром $3 \cdot 10^{-3}$ м, длиной 1,2 м, наполненную сферохромом с 15% силикона SE-301, размер частиц $3,15 - 4 \cdot 10^{-4}$ м. В аналитическом варианте скорость нагревания составляла 10 град/мин. В препаративном варианте скорость нагревания составляла 5 град/мин, при этом использовали колонку диаметром $1,2 \cdot 10^{-2}$ м, длиной 1,6 м с теми же фазами, что и в аналитической; колонка была снабжена делителем, направлявшим часть потока (~5%) на катарометр, а основную часть потока через отводную трубку подавали в приемник с растворителем.

На рис. 1 приведены газожидкостные хроматограммы продуктов взаимодействия БД с ГЛ при различных их соотношениях. Как видно, вслед за пиком продукта моноприсоединения (C_{10}) следуют «триады» пиков. Было предположено, что каждая триада соответствует смеси продуктов с одной степенью полимеризации, но с различной микроструктурой цепи. Следует отметить, что последние триады слабо разрешены, а пики при 599 и 603 К вообще не разрешены, что может свидетельствовать о статистическом характере распределения звеньев различной микроструктуры в достаточно длинных олигомерных молекулах.

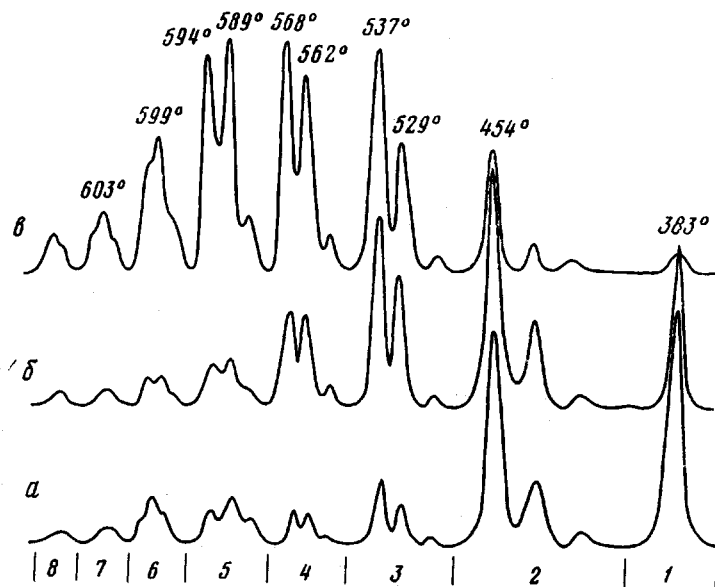


Рис. 1. Хроматограммы полибутадиенов, полученных при соотношениях ГЛ:БД=1:1,5 (а), 1:3 (б) и 1:5 (в)

Гель-хроматограммы тех же продуктов показывают (рис. 2), что частичное разрешение происходит лишь для первых двух членов олигомерного ряда; кроме того, в продуктах содержится значительное количество высокомолекулярных фракций, которые не проявляются в ГЖХ. Хроматограммы, показанные на рис. 2, можно разрешить графически, если знать положение максимума V_R индивидуальных олигомергомологов. С целью получения такой информации были сняты хроматограммы отдельных триад, выделенных препаративной ГЖХ. На рис. 3 приведены гель-хроматограммы триад, из которых были определены величины V_R для отдельных олигомеров. На всех хроматограммах наблюдали примеси более высокомолекулярных гомологов, в то время как высшие отсутствуют. Это связано с неполным разделением в препаративной ГЖХ, так как предыдущая фракция частично конденсируется в отводящем капилляре и захватывается последующей фракцией. На рис. 4 приведены экспериментальные данные для индивидуальных продуктов, а также калибровочные зависимости, ранее полученные для олигобутадиенов [3] и парафинов [4]. Следует отметить, что экспериментальные точки для первых членов олигомергомологов, включая БД с величиной V_R , равной 25,25 счета, совпадают с калибровочной зависимостью для парафинов. Для высших гомологов эта зависимость отклоняется в сторону зависимости для олигобутадиенов.

Полученные данные позволяют скорректировать калибровочную зависимость для олигобутадиенов (пунктирная линия) с целью получения абсолютных значений ММР. С помощью этой калибровочной зависимости были определены V_R для олигомеров, не выходящих в ГЖХ вследствие их недостаточной летучести, и проведено графическое разделение гель-хроматограммы на хроматограммы индивидуальных олигомеров с учетом формы

линии пика индивидуального соединения. При разделении учитывали, что для гель-хроматографа фирмы «Waters» форма линии индивидуальных соединений не зависит от их ММ и определяется только функцией приборного уширения. Пример такого разделения приведен на рис. 5. Для точного определения весовой доли компонента такого разделения еще недостаточно, так как сильная зависимость показателя преломления n_D олигомеров от их ММ существенно искажает соотношение пиков отдельных компонентов на хроматограмме по сравнению с реальным [1]. Для измерения величин n_D и введения коррекции на изменение n_D не имелось достаточно чистых фракций (как уже отмечалось, фракции, выделенные

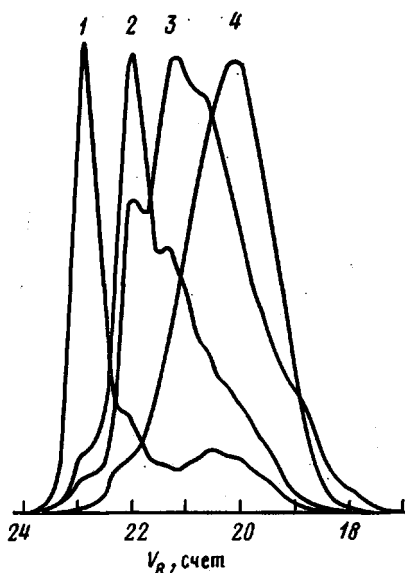


Рис. 2

Рис. 2. Гель-хроматограммы полибутадиенов, полученных при соотношениях ГЛ:БД 1:0,5 (1), 1:1,5 (2), 1:3 (3) и 1:5 (4)

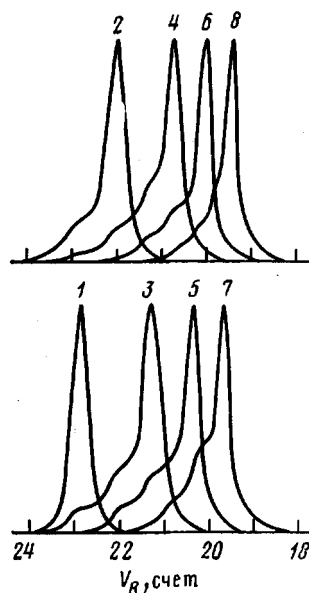


Рис. 3

Рис. 3. Гель-хроматограммы триад индивидуальных продуктов, выделенных препаративной ГЖХ. Цифры у кривых соответствуют числу мономерных звеньев

препаративной ГЖХ, в значительной степени загрязнены низшими компонентами); по той же причине было весьма ненадежно использование измерения площади гель-хроматограммы в зависимости от навески [1]. Поэтому был использован другой подход.

Показатель преломления вещества может быть вычислен из его мольной рефракции и мольного объема

$$R_m = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M}{d},$$

откуда

$$n_D = \sqrt{\frac{2r+1}{1-r}},$$

где $r = R_m/V$, R_m — мольная рефракция; $V = M/d$ — мольный объем. Мольные рефракции были вычислены по аддитивной формуле как сумма атомных инкрементов с учетом экзальтации связи $-C=C-$ для формулы $C_6H_{11}(CH_2-CH=CH-CH_2)_nH$. Мольные объемы также были вычислены по аддитивной формуле для углеводов, соответствующие инкременты взяты из работы [5]

$$(R_m)_i = 29,908 + 18,005i$$

$$V_i = 130,28 + 58,92i,$$

где $i=1, \dots, n$ — степень полимеризации. Вычисленные значения R_m , V и n_D приведены в табл. 1, а на рис. 6 для сравнения также нанесены значения n_D^{298} индивидуальных углеводов, по строению приближающихся к структуре олигомеров. Можно отметить также достаточно хорошее совпадение рассчитанных значений n_D с табличными для первых членов ряда.

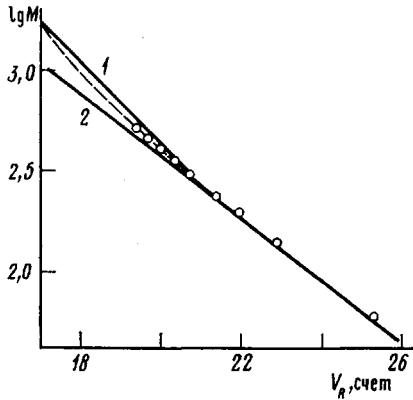


Рис. 4

Рис. 4. Калибровочная зависимость $\lg M$ от V_R для олигобутадиенов (1) и парафинов (2). Точки соответствуют индивидуальным продуктам

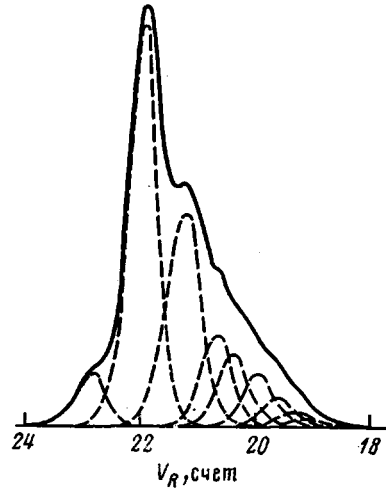


Рис. 5

Рис. 5. Пример разделения гель-хроматограммы на пики индивидуальных соединений

Кроме того, сравнение предельного значения $(n_D^{298})_{i \rightarrow \infty} = 1,5208$ со значением n_D^{298} 1,5112, найденным для олигобутадиена с $M=8000$ также свидетельствует о том, что предлагаемый подход достаточно корректен. В табл. 1 приведены также значения поправочных коэффициентов, определенных по формуле [1]

$$K = \frac{n_D^m - n_D^0}{n_D^i - n_D^0}$$

с использованием вычисленных значений n_D^i : n_D^m 1,5112, n_D^0 1,4030, где n_D^m — предельное значение показателя преломления при $i \rightarrow \infty$, n_D^0 — показатель преломления растворителя, n_D^i — показатель преломления i -го олигомеромолога.

В табл. 2 приведены результаты расчетов ММР олигобутадиенов по результатам графического разделения гель-хроматограмм как без учета, так и с учетом поправочных коэффициентов. Как и следовало ожидать, введение поправочных коэффициентов сильнее всего сказывается на результатах расчетов для наиболее низкомолекулярных олигомеров. Следует отметить, что в гель-хроматограммах продукта, полученного уже при соотношении ГЛ:БД=1:3, проявляется наличие олигомерных молекул со степенью полимеризации 12, в то время как методом ГЖХ удается зафиксировать только октамер. Тем не менее наблюдали неплохое совпадение в соотношении интенсивностей H_i/H_m пиков, найденных графическим разрешением гель-хроматограмм с учетом поправочных коэффициентов и соотношении площадей S_i/S_m соответствующих триад в газожидкостных хроматограммах как это видно из табл. 3.

Необходимо отметить, что при проверке чувствительности катарометра по отношению к олигомеромологам разной степени полимеризации была

Таблица 1

Вычисленные значения мольных объемов, мольных рефракций, показателя преломления и поправочных коэффициентов

| <i>i</i> | <i>V</i> | R_M | r | n_D^{298} | <i>K</i> |
|----------|----------|---------|--------|-------------|----------|
| 1 | 189,2 | 47,913 | 0,2534 | 1,4175 | 7,67 |
| 2 | 248,12 | 65,918 | 0,2657 | 1,4416 | 2,85 |
| 3 | 307,04 | 83,923 | 0,2733 | 1,4564 | 2,08 |
| 4 | 365,96 | 101,928 | 0,2785 | 1,4666 | 1,75 |
| 5 | 424,88 | 119,933 | 0,2823 | 1,4739 | 1,57 |
| 6 | 483,80 | 137,938 | 0,2851 | 1,4795 | 1,45 |
| 7 | 542,72 | 155,943 | 0,2873 | 1,4840 | 1,37 |
| 8 | 601,64 | 173,948 | 0,2891 | 1,4875 | 1,32 |
| 9 | 660,56 | 191,953 | 0,2906 | 1,4904 | 1,27 |
| 10 | 719,48 | 209,958 | 0,2918 | 1,4929 | 1,24 |
| 11 | 778,40 | 227,963 | 0,2929 | 1,4950 | 1,21 |
| 12 | 837,32 | 245,968 | 0,2938 | 1,4968 | 1,18 |
| ∞ | — | — | 0,3056 | 1,5208 | — |

Таблица 2

Параметры ММР олигобутадиенов

| Полимер * | С коррекцией | | | Без коррекции | | |
|-------------|--------------|-------------|-----------------------|---------------|-------------|-----------------------|
| | \bar{M}_w | \bar{M}_n | \bar{M}_w/\bar{M}_n | \bar{M}_w | \bar{M}_n | \bar{M}_w/\bar{M}_n |
| ПБ (1:0,65) | 150 | 145 | 1,03 | 174 | 158 | 1,10 |
| ПБ (1:1,5) | 226 | 205 | 1,10 | 267 | 232 | 1,15 |
| ПБ (1:3) | 281 | 248 | 1,13 | 339 | 307 | 1,10 |
| ПБ (1:5) | 334 | 310 | 1,11 | 368 | 340 | 1,08 |

* В скобках указано соотношение бутадиена и 2-гексилития при полимеризации.

Таблица 3

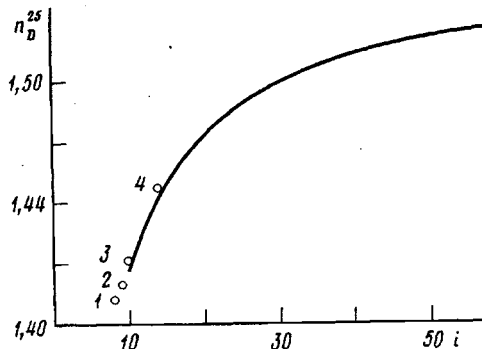
Сопоставление данных ГПХ и ГЖХ

| <i>i</i> | ПБ (1:5) | | | ПБ (1:3) | | |
|----------|------------------|---------------|---------------------|------------------|---------------|---------------------|
| | с коррекцией | без коррекции | S_i/S_M из ГЖХ | с коррекцией | без коррекции | S_i/S_M из ГЖХ |
| | H_i/H_M из ГПХ | | | H_i/H_M из ГПХ | | |
| 1 | 0,18 | 0,04 | 0,06 | 0,33 | 0,09 | 0,44 |
| 2 | 0,24 | 0,15 | 0,30 | 0,94 | 0,68 | 1,23 |
| 3 | 0,69 | 0,58 | 0,70 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| 4 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 0,65 | 0,77 | 0,64 |
| 5 | 0,83 | 0,93 | 0,86 | 0,34 | 0,45 | 0,34 |
| 6 | 0,56 | 0,67 | 0,60 | 0,26 | 0,37 | 0,22 |
| 7 | 0,40 | 0,50 | 0,31 | 0,14 | 0,21 | 0,11 |
| 8 | 0,24 | 0,32 | — | 0,08 | 0,13 | — |
| 9 | 0,11 | 0,16 | — | 0,06 | 0,09 | — |
| 10 | 0,04 | 0,05 | — | 0,04 | 0,07 | — |
| 11 | 0,02 | 0,03 | — | 0,02 | 0,04 | — |
| 12 | 0,01 | 0,01 | — | 0,01 | 0,02 | — |

получена линейная зависимость суммарной площади хроматограммы от величины вводимой пробы, общая для разных фракций, что позволяет считать массовую долю каждой фракции пропорциональной соответствующей площади хроматографического пика.

Таким образом, совместное использование методов ГПХ и ГЖХ позволило провести достаточно надежную идентификацию отдельных олигомер-

Рис. 6. Зависимость показателя преломления от числа углеродных атомов в цепи олигобутадиена. Точки соответствуют n_D^{25} модельных углеводородов: 2-метилгептена-5 (1); 4-метилоктена-2 (2); 2-метилнонена-5 (3) и тетрадекадиена-5,9 (4)



гомологов, построить калибровочную зависимость и определить параметры ММР олигомеров, полученных при взаимодействии БД с ГЛ. Предлагаемый подход может быть использован при исследовании аналогичных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузаев А. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1146.
2. Юдин В. П., Каргашева Г. П. В кн.: Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1980, ч. 1, с. 233.
3. Кузаев А. И., Линде В. А., Эстрин Я. И., Афанасьев Н. А., Багурин С. М., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 3, с. 585.
4. Кузаев А. И. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 3, с. 202.
5. Брейтшнайдер С. Свойства газов и жидкостей. Инженерные методы расчета / Под ред. Романкова П. Г. М.-Л.: «Химия», 1966. 535 с.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
17.II.1981

CHROMATOGRAPHIC STUDY OF BUTADIENE OLIGOMERIZATION

*Barzykina R. A., Radugin V. S., Kuzaev A. I.,
Estrin Ya. I.*

Summary

The parameters of MMD of oligobutadienes synthesized through the reaction of butadiene with 2-hexyl lithium in hydrocarbon medium have been determined by the combination of gel permeation and gas-liquid chromatography methods. For the calibration of gel chromatograph the oligomers with polymerization degrees from 1 to 8 established by gas-liquid chromatography method were used. At the treatment of gel chromatogram the correction to refraction index was introduced. At various ratios initiator: monomer (from 1.0:0.5 to 1.0:5) the reaction products were shown to contain the rather wide range of homologs with polymerization degrees from 1 to 12.