

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА МОНОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ  
В СЛОЖНЫХ ОЛИГОЭФИРАХ ХРОМАТОГРАФИЕЙ В ТОНКИХ СЛОЯХ**

*Вахтина И. А., Широкова Г. В., Окунева А. Г.*

Описано применение хроматографии в тонких слоях силикагеля для определенияmonoфункциональных примесей в сложных гидроксилсодержащих олигоэфирах. Выбраны оптимальные условия, позволяющие определять monoфункциональные примеси с точностью 25–30% от определяемого количества при их содержании в олигоэфире от 1 до 5%. Показано, что при хроматографировании в системе толуол – этанол на силикагеле адсорбция осуществляется по концевым гидроксильным группам. Длина гликоловой цепочки, определяющая концентрацию сложноэфирных связей, практически не влияет на хроматографическое поведение олигоэфиров.

Простота метода тонкослойной хроматографии (ТСХ), несложная техника эксперимента и быстрота выполнения анализа сделали этот метод одинаково применимым как для лабораторных исследований, так и для контроля промышленной продукции. В частности, мы широко используем ТСХ для обнаружения неоднородности по функциональности и композиционной неоднородности гидроксилсодержащего сырья для производства полиуретанов – простых и сложных олигоэфиров [1–3]. Представляет существенный интерес перспектива использования ТСХ для анализа продуктов в новых производственных процессах.

Настоящая работа обобщает результаты оптимизации эксперимента по ТСХ сложных олигоэфиров. В таблице приведены характеристики исследованных олигоэфиров, полученных высокотемпературной поликонденсацией в расплаве из адициновой кислоты или фталевого ангидрида и гликолов с разной длиной цепи.

**Характеристика олигоэфиров на основе адициновой кислоты и результаты их анализа**

Полимер, №	Гликоль, использованный в синтезе	ММ (вы- числена по ОН-групп- пам)	Кислотное число, мг КОН/г	Число сложно- эфирных связей в молекуле	Монофункциональ- ные примеси (%), определенные	
					ТСХ	КЖХ **
1	Пропиленгликоль	7200	0,98	35,0	<1	–
2	»	5965	0,57	28,8	<1	–
3	»	4790	0,41	23,1	1	–
4	»	3660	0,55	17,6	1,0–1,5	–
5	»	3160	0,26	15,1	1,0–1,5	–
6	»	2740	0,41	13,1	2,5–3,0	–
7	»	2220	0,56	10,6	2,0–2,5	2,0
8	»	1300	0,45	6,0	2,0–2,5	–
9	Этиленгликоль	2000	0,35	10,0	2,0–2,5	–
10	Дизиленгликоль	2280	0,59	9,3	2,0–3,0	–
11	»	510	0,37	2,0	Следы	–
12	Бутандиол	1970	0,50	8,6	4,0–5,0	4,6
13	»	500	0,62	2,0	2,5–3,0	–
14	Бутандиол + пропиленгли- коль (1 : 1)	2000	0,48	8,3	4,0–5,0	5,1
15	Бутандиол + этиленгликоль (1 : 1)	2190	0,34	10,5	2,0–3,0	2,1
16	Гександиол	2010	0,27	7,7	1,0	–
17	Дизиленгликоль *	640	0,41	2,3	Следы	–

\* Получен с использованием фталевого ангидрида.  
\*\* КЖХ — колоночная жидкостная хроматография.

Основная цель хроматографического анализа этих олигоэфиров – определение в них количества монофункциональных компонентов, являющихся нежелательной примесью при производстве полиуретанов. В качестве адсорбента хорошо зарекомендовал себя силикагель производства Горьковского опытного завода ВНИИИП, который был использован и в настоящей работе. Однаково хорошо работают КСК-1 и КСК-2 с радиусом пор 180 и 70 Å. В обоих случаях размер пор в несколько раз превосходит размер молекулярного клубка олигоэфиров в растворе (по литературным данным и нашим более ранним исследованиям, среднеквадратичный размер молекулы олигоэфира с  $M=3000$  в циклогексаноне и хлороформе 20–40 Å). Рабо-

тали на закрепленных слоях силикагеля, для чего при приготовлении пластинок вносили 5% гипса. Фракции мелкодисперсного силикагеля приготавливали седиментацией в воде, предварительно размолов его в шаровой мельнице [4]. Лучшее разделение обеспечивает силикагель с размером зерна 5–10 мкм (четырехчасовая фракция). Фракции с размером зерна менее 2 мкм увеличивают время анализа за счет более медленного продвижения растворителя по пластинке, не улучшая при этом отделение монопримесей. Использование крупнозернистого силикагеля нежелательно (более 40 мкм), так как границы пятен при проявлении менее четки, что затрудняет визуальные определения. Перед употреблением пластинки активировали 1 ч при 110°. Анализируемые олигоэфиры наносили из 10%-ных растворов в ацетоне откалиброванным капилляром: в стеклянную трубочку диаметром 3–4 мм вклеивали эпоксидной смолой капилляр нужного объема (длина капилляра 4–5 мм), который полностью заполнялся и обеспечивал постоянство количества наносимого вещества. Диаметр стартовых пятен не превышал 1,5 мм.

Хроматографирование проводили в камерах с предварительным насыщением их парами растворителей (смесь толуола с этиловым спиртом). Для проявления хро-

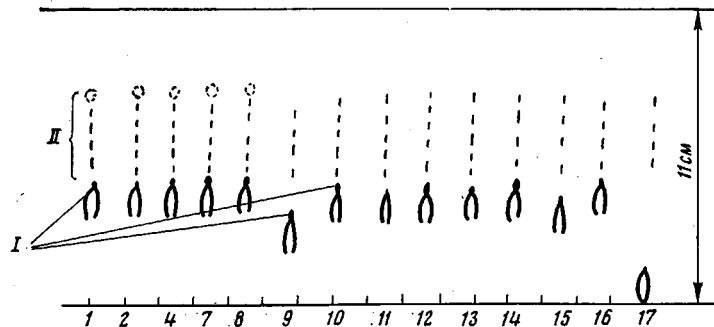


Рис. 1. Тонкослойные хроматограммы олигоэфиров в системе толуол:этанол (93:7 по объему). Силикагель КСК-2, четырехчасовая фракция. Номера соответствуют образцам в таблице. I – монофункциональные примеси, II – неидентифицированные низкомолекулярные примеси, проявляющиеся в виде следовых количеств

матограмм пластинки обрабатывали реагентом Драгендорфа, а затем парами иода. Олигоэфиры проявлялись в виде темно-коричневых пятен на светло-желтом фоне. Надо отметить, что обычно применяемая для проявления органических веществ обработка пластинок концентрированной серной кислотой с последующим прогреванием неэффективна для олигоэфиров (пятна получаются менее четкими и вдвое увеличивается предельно определяемая концентрация монопримесей).

При хроматографировании олигоэфиров рассчитывали  $R_f$  по переднему фронту элюции, исходя из формы пятна, в котором наибольшую концентрацию вещества наблюдали на верхнем крае. На рис. 1 приведены хроматограммы исследованных олигоэфиров. Сопоставляя данные таблицы и рис. 1, можно сделать вывод: в системе толуол – этанол адсорбция осуществляется по концевым гидроксильным группам; вклад в адсорбцию сложноэфирных групп незначителен. Это подтверждает независимость  $R_f$  от ММ и слабая зависимость от длины гликоловой цепочки. Так, образец 16, синтезированный с использованием гександиола, имеет такую же длину пробега по пластинке, как и образцы на основе пропиленгликоля. Как можно видеть из таблицы, концентрация сложноэфирных групп, определяемая природой гликоля, также не влияет на хроматографическое поведение олигоэфиров. Несколько меньшую длину пробега по пластинке имеет олигоэфир на основе этиленгликоля, что при одинаковой с образцами 12, 14 и 16 молекулярной массе и одинаковом с образцами 7 и 15 числе сложноэфирных связей можно объяснить только специфическим взаимодействием этиленгликоловых остатков. Различия в длине пробега образца 9 с остальными олигоэфирами исчезают только при увеличении полярности системы за счет увеличения количества этанола до 20 об.%. Замена адициновой кислоты в олигоэфире на фталевый ангидрид (образец 17) привела к кардинальному изменению его адсорбционной способности: адсорбция по ароматическому ядру превалирует над адсорбцией по гидроксильным группам.

Форма пятна на хроматограммах, характерная для олигоэфиров, связана с концентрационной зависимостью: с увеличением концентрации увеличивается  $R_f$ . Это свойственно полиолам в системах, в которых они имеют типичную выпуклую изотерму адсорбции. Этим обусловлено полное отделениеmonoольного компонента при увеличении его содержания в олигоэфире до 5%, что можно видеть на рис. 2. Обычно содержание monoольных компонентов в промышленных партиях сложных олигоэфиров не превышает 3–5%, и это, к сожалению, не позволяет использовать для количественного определения вариант препартивной ТСХ, как это было сделано для простых олигоэфиров [5]. Коэффициент разделения можно увеличить уменьшением количества разделяемого вещества, но это неприменимо из-за незначительного содержания монопримесей, так как уменьшение общего количества наноси-

мого на пластинку вещества может привести к «потере» монопримесей: пятна олигоэфиров могут быть идентифицированы, если количество вещества в них не менее 0,005 мг.

При низком содержании определяемых компонентов они лучше обнаруживаются в нижней части пластиинки, так как если вещество продвигается на короткое расстояние от линии старта, оно меньше подвергается диффузионному размыванию. Но при малом  $R_f$ , монофункциональные примеси плохо разделяются с основным диольным компонентом, и это требует подбора оптимальных условий эксперимента с учетом среднего распределения по функциональности в анализируемых образцах. Обычно улучшает разделение повторное хроматографирование пластиинки в той же системе растворителей. При работе со сложными олигоэфирами наблюдали, что при

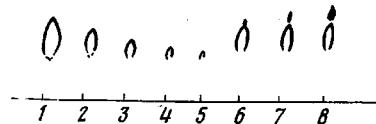


Рис. 2. Тонкослойные хроматограммы в системе толуол:этанол (90:10 по объему), трехчасовая фракция силикагеля: 1–5 – фракции образца 12 с  $M=2170$  и  $M_w/M_n=1,3$ , количество хроматографируемого образца соответственно 0,92; 0,46; 0,23; 0,115 и 0,057 мг; 6–8 – реперного образца полибутилен-гликольадипината, содержащего 3, 7 и 10% монофункциональных примесей соответственно

двух-, трех- и четырехкратном хроматографировании лучшее отделение монопримесей не достигалось, но четче проявлялись неидентифицированные низкомолекулярные примеси. При увеличении числа хроматографирований пятна основного компонента изменяют свою форму (рис. 3). Так что повторное хроматографирование целесообразно проводить только в том случае, если необходимо определить низкомолекулярные примеси (например, присутствующие в исходной адипиновой кислоте).

Визуально оценивая хроматограммы в тонком слое, можно убедиться, что содержание примесей ниже или выше определенного количества, полуколичественно

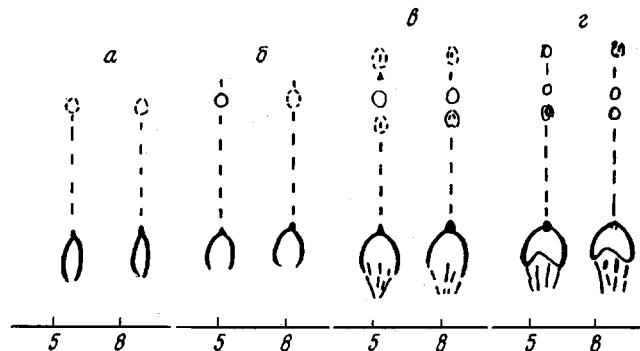


Рис. 3. Влияние числа хроматографирований на форму пятна на примере образцов 5 и 8 таблицы. а – г – число хроматографирований соответственно 1–4. Система толуол : этанол (93 : 7 по объему), трехчасовая фракция силикагеля КСК-2

оценив их. Вполне удовлетворительные результаты получаются при сравнении исследуемого образца с контрольными образцами, содержащими определенное количество исследуемой примеси. Немаловажное значение при этом приобретает интенсивность окрашивания пятна и четкость его границ. Определяемое вещество не следует наносить с краев пластиинки, а необходимо помещать его между двумя стандартами. При определении следовых количеств визуальным методом неизбежна ошибка. Как утверждает автор работы [6], она не менее 20% от определяемого количества. Мы проверяли точность определения монопримесей, фракционируя несколько партий полиэфиров на колонке, как описано в работе [7]. Результаты сравнения данных ТСХ и колоночной хроматографии приведены в таблице. Определение монофункциональных примесей на смесях известного состава показало, что точность измерения составляет 25–30% от определяемого количества при содержании монопримесей в интервале 1–5%.

ТСХ использовали для выяснения зависимости образования монофункциональных компонентов от условий проведения реакции и от качества применяемого сырья. В частности, были учтены влияние циклического ацетала и монозефира 1,4-бутандиола и масляной кислоты на качество сложных олигоэфиров [7], образование мо-

нофункциональных примесей за счет взаимодействия стабаксола с концевыми карбоксильными группами олигоефира [8] и циклического ацетала при синтезе поли-бутиленгликольадипинатов [7].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Беленский Б. Г., Вахтина И. А., Тараканов О. Г. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 9, с. 2116.
2. Вахтина И. А., Окунева А. Г., Техриц К., Тараканов О. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 471.
3. Вахтина И. А., Петракова Е. А., Кнопп Х., Гладковский Г. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2388.
4. Беленский Б. Г., Ганкина Э. С. Тонкослойная хроматография полимеров. Л.: ИВС АН СССР, 1970, с. 4.
5. Вахтина И. А., Петракова Е. А., Пенцель У., Тараканов О. Г. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1571.
6. Шеллард Э. Количественная хроматография на бумаге и в тонком слое. М.: Мир, 1971, с. 150.
7. Вахтина И. А., Окунева А. Г., Тараканов О. Г. Пласт. массы, 1980, № 2, с. 4.
8. Окунева А. Г., Хлысталова Т. К., Кожокина И. И., Страхов В. В. Пласт. массы, 1980, № 7, с. 23.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
4.V.1981

#### DETERMINATION OF AMOUNT OF MONOFUNCTIONAL COMPONENTS IN OLIGOESTERS BY THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY

*Vakhtina I. A., Shirokora G. V., Okuneva A. G.*

#### Summary

The application of the chromatography in thin layers of silica gel to the determination of monofunctional impurities in hydroxyl-containing oligoesters is described. The optimal conditions permitting to determine impurities with the accuracy 25-30% of the quantity being determined at their content in oligoester being equal to 1-5% are found. At the chromatographation in the toluene - ethanol system on silica gel the adsorption is shown to proceed with the participation of end hydroxyl groups. The length of glycol chain determining the concentration of ester bonds does not affect practically the chromatographic behaviour of oligoesters.

УДК 541(64+24):543.544

#### СОЧЕТАНИЕ ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФА С АВТОМАТИЧЕСКИМ ВИСКОЗИМЕТРОМ. ГРАДУИРОВКА ПО МОЛЕКУЛЯРНЫМ МАССАМ ПОЛИМЕРА С УЧЕТОМ ПРИБОРНОГО УШИРЕНИЯ

*Taganov N. G.*

Разработана новая градуировочная процедура в гель-проникающей хроматографии, основанная на применении дискретных данных автоматического вискозиметра, используемого в качестве дополнительного детектора элюируемого вещества на выходе из колонок. Градуировка проводится с учетом приборного уширения и допускает ее ограниченное применение для разветвленных полимеров и сополимеров. Проведен анализ возможностей метода для оценки ММР линейных и разветвленных гомо- и сополимеров.

В последние годы в литературе значительно возрос интерес к использованию автоматического вискозиметра как дополнительного детектора в ГПХ [1-4]. Это связано с найденной в работах Бенуа и сотр. [5] универсальной градуировочной зависимостью в ГПХ в координатах произведение характеристической вязкости на молекулярную массу полимера - элюентный объем его выхода из гель-хроматографических колонок. Эта зависимость одна и та же как для линейных полимеров различной природы, так и для сополимеров и разветвленных полимеров. Поэтому данные о характеристической вязкости фракций полимера, получаемые на выходе из ГПХ-колонок, наряду с концентрационной элюентной кривой, вообще говоря,