

которое образуется по реакции перекиси с сульфида [7] и накапливается в реакционной среде по мере увеличения концентрации сульфида, также способно, вероятно, инициировать полимеризацию [8]. Сложение этих процессов и может качественно описать зависимость скорости и степени полимеризации от концентрации КТС.

К тому же, как сказано выше, КТС-I — менее активный ингибитор полимеризации, инициированной ДЦПК (рис. 2). В этом случае снижение концентрации перекиси, а значит и скорости полимеризации, инициированной перекисью, а также накопление комплекса перекись — КТС происходит медленнее, что объясняет относительное смещение максимума скорости полимеризации для КТС-I по сравнению с зависимостями для других КТС.

КТС-I — также наиболее сильный фотоинициатор из изученных КТС. Это может объяснить рост как скорости, так и обратной степени полимеризации при концентрации сульфида больше 10^{-3} моль/л.

Таким образом, КТС активно участвуют в процессе радикальной полимеризации. В зависимости от способа инициирования КТС выступают либо как передатчики цепи, либо как фотоинициаторы, либо как ингибиторы полимеризации. Введение их в полимерную молекулу позволяет повысить термическую устойчивость полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полимеризация виниловых мономеров / Под ред. Хэма Д. М.: Химия, 1973, с. 13.
2. Берлин А. А., Шварева Г. Н., Макаров Ю. А., Аникина В. Б. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 4, с. 860.
3. Лепляев Г. В., Рафиков С. Р., Егоров Ю. И., Прохоров Г. М., Зайнулина Р. В., Корчев О. И. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 1, с. 22.
4. Козлов В. Т., Пашинин В. И., Кашевская Н. Г., Ланин С. Н. Химия высоких энергий, 1973, т. 7, № 1, с. 85.
5. Дронов В. И., Нигматуллина Р. Ф., Спирюхин Л. В., Никитин Ю. Е. Ж. орган. химии, 1978, т. 14, № 11, с. 2357.
6. Гладышев Г. П. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974, с. 159.
7. Pryor W. A., Bieckley H. T. J. Organ. Chem., 1972, v. 37, № 18, p. 2885.
8. Ghosh P., Mukherji N. Europ. Polymer J., 1979, v. 15, № 8, p. 797.

Институт химии
Башкирского филиала
АН СССР

Поступила в редакцию
6.II.1983

УДК 541.64:543.544

ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ РАЗВЕТВЛЕННЫХ СЛОЖНЫХ ОЛИГОЭФИРОВ МЕТОДАМИ ТОНКОСЛОЙНОЙ И КОЛОНОЧНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*Вахтина И. А., Окунева А. Г., Широкова Г. В.,
Гришина Т. Д., Тараканов О. Г.*

Сложные сильно- и слаборазветвленные олигоэфиры с реакционноспособными гидроксильными группами на концах цепей широко используют в промышленном производстве жестких и эластичных пенополиуретанов и полиуретановых покрытий. Наряду с ММР и распределением по типам функциональности (РТФ) разветвленность макромолекул является одной из основных характеристик олигомеров, определяющих их физические и технологические свойства.

Цель данной работы – изучение РТФ сложных олигоэфиров с разной степенью разветвленности методами тонкослойной (ТСХ) и колоночной (КЖХ) жидкостной хроматографии.

Исследовали сильноразветвленные олигоэфиры, синтезированные из триметилолпропана (ТМП) и адипиновой кислоты (АК), и слаборазветвленные олигоэфиры, полученные из диэтиленигликоля (ДЭГ), АК и ТМП, взятого из расчета 1 моль на 15 молей ДЭГ. Все олигоэфиры получены высокотемпературной поликонденсацией в расплаве с избытком гидроксилсодержащего компонента, что обеспечивает наличие в них концевых гидроксильных групп.

В синтезах использовали реагенты АК (ГОСТ 10558-82, сорт высший), ДЭГ (ГОСТ 10136-77), ТМП (импортного производства). Все растворители для хроматографии марки ч.д.а. применяли без специальной очистки.

ТСХ проводили на стеклянных пластинках 9×12 см, на которые наносили слой силикагеля КСК-2 со средним радиусом пор 62,5 Å, удельной поверхностью 330 м²/г

Результаты фракционирования сильноразветвленного олигоэфира, полученного из ТМП и АК при мольном соотношении равном 4:3

| Объединенная фракция, № | Содержание фракции, % | Содержание OH-групп, % | M | \bar{f}_n |
|-------------------------|-----------------------|------------------------|--------|-------------|
| 1 | 2,6 | — | 300 | 1,0 |
| 2 | 2,0 | 6,80 | 500 | 2,0 |
| 3 | 37,0 | 12,83 | 490 | 3,7 |
| 4 | 12,7 | 7,59 | 1 400 | 6,2 |
| 5 | 4,4 | 10,09 | 1 600 | 9,5 |
| 6 | 40,0 | 2,91 | 11 000 | 18,8 |
| 7 | 1,3 | 6,38 | 7 400 | 27,7 |
| Исходный образец | — | 10,80 | 920 | 5,8 |

и размером зерна 5–10 мкм. Слой закрепили на пластинке гипсом, толщина слоя 250 мкм. Перед употреблением пластиинки активировали 1 ч при 120°. Подбор оптимальных условий разделения проводили аналогично методу, описанному в работе [1]. Элюирующие системы – смесь бензола или толуола с этиловым спиртом в разных соотношениях. Проявление проводили реактивом Драгендорфа с последующим насыщением пластиинки парами иода; чувствительность метода 0,8 мкг.

Фракционирование по функциональности методом КЖХ проводили аналогично методу, описанному для линейных сложных олигоэфиров [2], используя в качестве элюента смесь толуола с этиловым спиртом, начиная с соотношения 9:1 и постепенно увеличивая полярность системы; последние фракции вымывались 100 мл этилового спирта. Во фракциях определяли содержание гидроксильных групп методом ацетилирования, модифицированным для навесок 0,5–0,1 г; ММ измеряли эбулиоскопически в ацетоне. По полученным результатам рассчитывали среднечисленную функциональность \bar{f}_n . Бесфункциональные образцы получали обработкой гидроксилсодержащих олигоэфиров уксусным ангидридом с последующим удалением его избытка в вакууме.

В качестве дополнительного метода использовали ГПХ. Измерения проводили на приборе «Воттерс-200» с системой из четырех стирогелевых колонок с проницаемостью 3000, 1000, 1000 и 500 Å в этилацетате. Скорость 1,2 мл/мин, рабочая температура 30°, детектирование – рефрактометрическое.

На рис. 1 показаны ТС-хроматограммы исходного олигоэфира на ТМП и АК и его фракций, полученных КЖХ. Анализируя данные рис. 1 и таблицы, видим, что разделение происходит по числу гидроксильных групп в молекуле независимо от ММ. Независимость адсорбции от ММ подтверждает также рис. 2, где приведены ТС-хроматограммы двух разветвленных и двух линейных гидроксилсодержащих олигоэфиров разной ММ и тех же олигоэфиров, содержащих ацетатные группы вместо гидроксильных. Ранее было показано [1], что адсорбция олигоэфиров не зависит от длины гликолевой цепочки и концентрации сложноэфирных связей. Как можно видеть на рис. 1, при возрастании числа гидроксильных групп в молекуле сильноразветвленного олигоэфира до 19–20 адсорбционное взаимодействие становится столь сильным, что олигоэфиры остаются на старте и, чтобы десорбировать их, необходимо обогатить элюирующую

смесь полярным компонентом. Так, при содержании в смеси 30%-ного этилового спирта фракции с 18,8 и 27,7 гидроксильными группами имеют R_f 0,66 и 0,61, но при этом низкофункциональные компоненты уходят с фронтом растворителя.

Из приведенных в таблице результатов анализа фракций видно, что увеличение функциональности и возрастание ММ не всегда находятся в прямой зависимости. Например, фракция с $\bar{f}_n=18,8$ имеет $M=11\,000$, а с $\bar{f}_n=27,7$ только $M=7400$. Это, по-видимому, объясняется тем, что

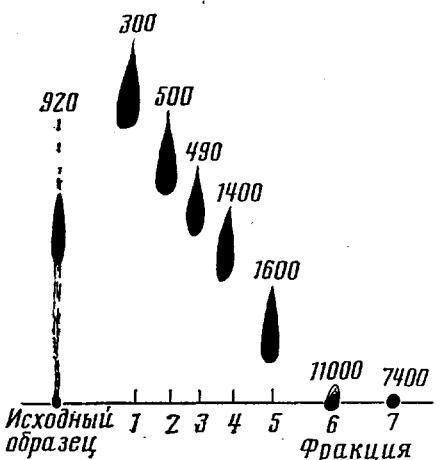


Рис. 1

Рис. 1. ТС-хроматограммы сильноразветвленного олигоэфира и его фракций в системе толуол : этанол 8 : 2. Над хроматограммами указаны ММ (1–7 номера фракций в таблице)

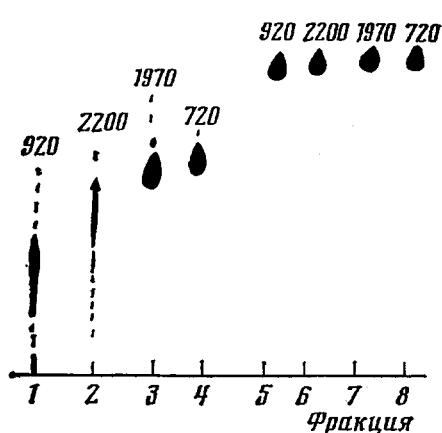
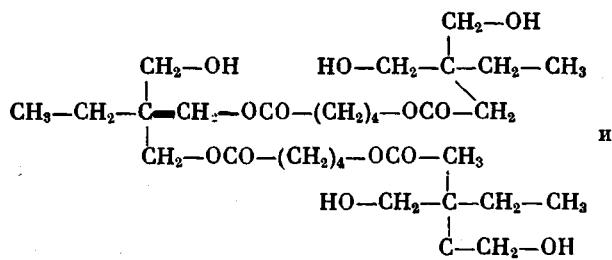


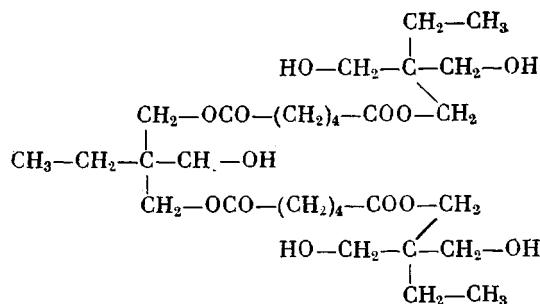
Рис. 2

Рис. 2. ТС-хроматограммы сильноразветвленного (1), слаборазветвленного (2), линейных (3, 4) гидроксилсодержащих олигоэфиров и тех же образцов в безгидроксильной форме (5–8) в системе бензол : этанол (93 : 7). Над хроматограммами указаны ММ

в процессе поликонденсации увеличение ММ происходит не только за счет взаимодействия исходных мономеров, но и за счет реакции переконденсации цепей.

Сильноразветвленные олигоэфиры получаются при большом избытке ТМП, поэтому уже на первых стадиях реакции возможно образование олигомеров с разной функциональностью (от 4 до 6) и $M=300–1000$. Вследствие особенностей реакции поликонденсации возможно образование молекул с одинаковой ММ и функциональностью, но разным строением. Так, для олигоэфира с $M\sim 620$, которая соответствует присоединению 2 молекул АК к 3 молекулам ТМП, существует два варианта присоединения





С увеличением ММ число вариантов возрастает. Если бы при поликонденсации имело место четкое присоединение 4 молей ТМП к 3 молям АК, то основная доля фракций имела бы функциональность ~6. Однако, судя по данным таблицы, в олигоэфире преобладают фракции со средней функциональностью ~18, что обусловлено реакцией переконденсации цепей, сопровождающейся возрастанием вязкости.

Наличие монофункциональных молекул можно объяснить взаимодействием одной молекулы АК с двумя гидроксильными группами одной молекулы ТМП. Рассчитанная ММ получившейся таким образом фракции будет 244, что близко к найденной величине (таблица). Образование дифункциональных молекул возможно как за счет циклизации концевых групп, так и за счет декарбоксилирования АК. Причем образовавшиеся молекулы могут отличаться по ММ.

Аналогично протекает образование макромолекул с различной функциональностью и в слаборазветвленных олигоэфирах, таких как П-2200. В них также выявлены фракции с большой степенью разветвленности, образование которых зависит от условий реакции поликонденсации.

Из ТС-хроматограмм охарактеризованных фракций сильно- и слаборазветвленных олигоэфиров были рассчитаны R_f , и построены калибровочные зависимости, которые в сочетании с денситометрией могут быть использованы для определения РТФ в олигоэфирах данных типов. Для сравнения промышленных партий целесообразно применять индивидуально ТСХ как экспресс-метод анализа, используя в качестве реперных образцов охарактеризованные фракции с колоночной хроматографии. Хроматографирование таких образцов проводили параллельно на двух пластинах, изменения соотношение полярного и неполярного растворителей, что позволяло сравнить и низко- и высокофункциональные области, как это видно из рис. 3. ТС-хроматограммы в менее полярной системе растворителей (рис. 3, а) дают возможность определить количествоmono- и бифункциональных компонентов и f_n основной массы образца. Так, для образца 1 по верхней и нижней границам пятна $3,7 < f_n < 6,2$ (определенная методом КЖХ f_n этого образца составляет 5,4). Количество низкофункциональных фракций незначительно (по данным КЖХ, менее 5%). Образец 2 имеет более широкое распределение по функциональности, содержание чисто диольных фракций в нем лежит в интервале 5–10% и повышенено содержание высокофункциональных компонентов. Аналогичное сравнение слаборазветвленных олигоэфиров (рис. 3, образцы 3 и 4) позволило выявить повышенное содержание сильноразветвленных компонентов в образце 4. Таким образом, адсорбционная колоночная и тонкослойная хроматография позволяют детально проанализировать распределение сложных олигоэфиров по функциональности и ММ.

ГПХ-анализ исходных образцов и фракций разветвленных олигоэфиров показал, что они имеют широкое ММР. Исключение составляют монофункциональные компоненты. На рис. 4 в качестве примера приведены гель-хроматограммы нескольких фракций. Поскольку в ГПХ разделение определяется размером молекулярных клубков в растворе, широкое ММР

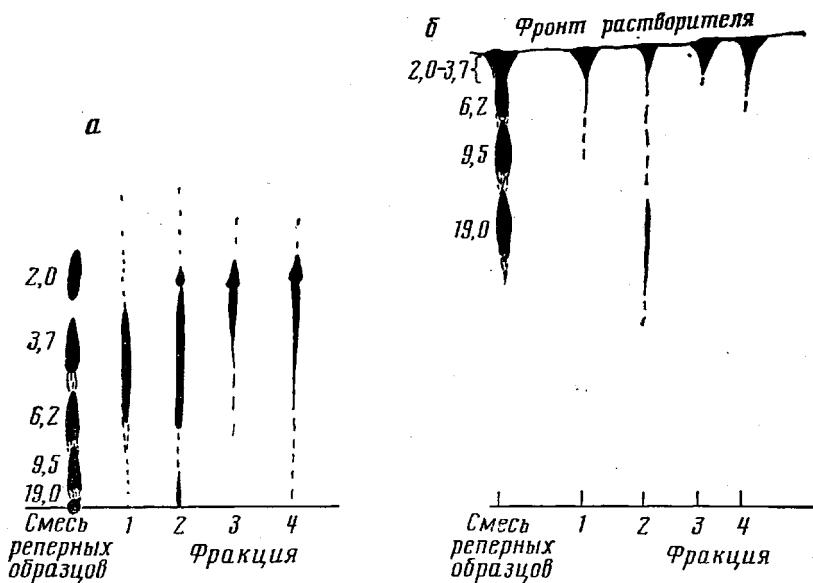


Рис. 3. ТС-хроматограммы реперных образцов и партий сильноразветвленного (1, 2) и слаборазветвленного (3, 4) олигоэфиров в системах растворителей бензол:этанол (9 : 1) (а) и толуол:этанол (7 : 3) (б). Рядом с хроматограммами образцов указаны их f_n

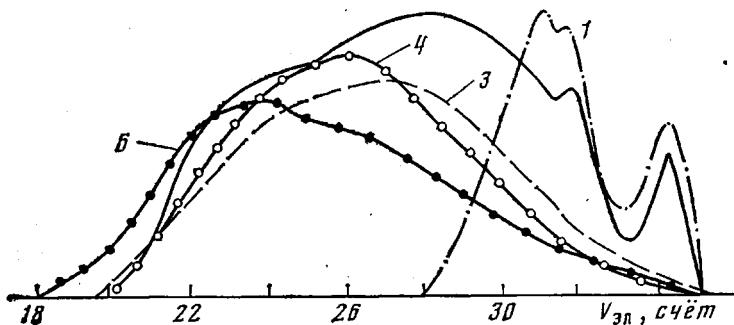


Рис. 4. Гель-хроматограммы исходного образца сильноразветвленного олигоэфира (кривая без номера) и его фракций разной функциональности (цифры у кривых соответствуют номерам фракций в таблице)

компонентов одной функциональности показывает, что молекулы с одним и тем же числом гидроксильных групп имеют разную ММ, а следовательно, и строение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вахтина И. А., Широкова Г. В., Окунева А. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 2002.
2. Вахтина И. А., Окунева А. Г., Гришина Т. Д., Тараканов О. Г. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 1096.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
7.II.1983