

УДК 541.64 : 543.544

А. И. Кузав, С. Д. Колесникова, О. М. Ольхова

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ТИПАМ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ ОЛИГОМЕРОВ ЭПИХЛОРГИДРИНА

Методом адсорбционной хроматографии исследовано РТФ олигомеров эпихлоргидрина, синтезированных в 1,2-дихлорэтане в присутствии $\text{TGF}\cdot\text{BF}_3$ и низкомолекулярных гидроксилсодержащих веществ. Олигомеры содержат небольшое количество побочных продуктов, уменьшающих среднечисленную функциональность в основном за счет образования монофункциональных макромолекул при получении диольных олигомеров, а также диолов и моноолов в случае синтеза трифункциональных полизифиров. Результаты фракционирования указывают на присутствие разветвленных и линейных молекул олигоэфиртриолов.

Олигомеры с концевыми функциональными группами наряду с ММР обладают и РТФ, т. е. содержат макромолекулы с разным числом реакционноспособных функциональных групп [1]. Гидроксилсодержащие олигомеры являются исходными компонентами при синтезе полиуретанов, свойства которых во многом определяются характеристиками используемых олигомеров, и в первую очередь ММР и РТФ.

Известны работы по исследованию РТФ методом адсорбционной хроматографии олигоэфиров, полученных путем анионной полимеризации [2, 3]. Имеются также данные о том, что олигомеры алкиленоксидов, образующиеся при катионной полимеризации, вследствие протекания побочных реакций содержат широкий набор макромолекул с различным количеством концевых функциональных групп [1, 4]. Однако их неоднородность по функциональности практически не исследована, и в литературе до настоящего времени отсутствуют количественные данные по параметрам РТФ рассматриваемых олигоэфиров.

Прямыми и эффективными методом определения параметров РТФ служит адсорбционная хроматография. Метод основан на специфическом взаимодействии концевых функциональных групп полимерных цепей с поверхностью сорбента в зависимости от количества и химического строения этих групп [5]. Однако при разделении олигомеров по типам функциональности оказывается влияние и других факторов, таких как химическая природа полимерной цепи, ММ и ММР [6]. Кроме того, в зависимости от типа стартового гидроксилсодержащего вещества (ГСВ) и его положения в полимерной цепи, полифункциональные олигоэфиры становятся композиционно неоднородными. Так, при использовании глицерина в качестве ГСВ образуются линейные и разветвленные молекулы.

Настоящая работа посвящена определению параметров РТФ олигомеров эпихлоргидрина (ЭХГ) с концевыми гидроксильными группами, синтезированных путем катионной полимеризации на $\text{TGF}\cdot\text{BF}_3$ в присутствии гидроксилсодержащих веществ, таких как этиленгликоль (ЭГ) и глицерин.

Условия проведения полимеризации ЭХГ в растворе ДХ при 298 К представлены в работе [7]. Чистоту ЭХГ и других веществ после очистки контролировали методом ГЖХ. Влажность исходных веществ составляла 0,01–0,02 вес. % (по методу Фишера).

Заданную функциональность обеспечивали введением в систему ГСВ с соответствующей функциональностью. Так, при использовании ЭГ в качестве регулятора полимерной цепи получали олигоэпихлоргидриндиолы. Синтез трифункциональных олигоэфиров осуществляли введением в реакционную систему глицерина.

Таблица 1

Молекулярные характеристики олигоэпихлоргидринов

Образец, №	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{f}_n^*	Весовая доля молекул f				РТФ	
				0	1	2	3	\bar{f}_n	\bar{f}_w/\bar{f}_n
1	690	1,64	0,65	42,4 **	34,9	22,7	—	0,55	3,22
2	790	1,13	2,02	2,6	3,7	93,7	—	1,92	1,02
3	310	1,11	2,87	—	4,8	2,9	92,3	2,83	1,04
4	180	1,17	3,05	—	—	—	100	3,00	1,00
5	630	1,05	2,53	—	6,1	4,0	89,9	2,74	1,05

* Определено по формуле $\bar{f}_n = \bar{M}_n / \bar{M}_w$.

** В том числе 35,1 вес.% — циклический тетрамер ЭХГ и 7,3 вес.% — нефункциональные молекулы.

Таблица 2

Составы элюирующих смесей

Смесь, №	Состав смеси, об. %			Смесь, №	Состав смеси, об. %		
	CCl ₄	гептан	МЭК		CCl ₄	гептан	МЭК
I	10	80	10	III	10	40	50
II	10	65	25	IV	—	—	100

Молекулярные характеристики олигомеров приведены в табл. 1. Характеристики исходных образцов и фракций определяли методом ГПХ по описанной ранее методике [7].

Среднечисленную функциональность \bar{f}_n находили из отношения \bar{M}_n к \bar{M}_w , где $\bar{M}_w = 1700$ вес.% OH-групп — эквивалентная ММ. Концентрацию OH-групп в олигомерах определяли методом ИК-спектроскопии [8].

Для фракционирования использовали стеклянную колонку 35×2,2 см, заполненную силикагелем марки АСК со средним размером пор 12 нм, удельной поверхностью 470 м²/г и размером зерен 80–120 мкм. Навеску олигомера в количестве 1,0–1,5 г растворяли в 2 см³ 10 об.% МЭК в CCl₄ и вводили в верхнюю часть колонки. Элюент подавали со скоростью 4 см³/мин при комнатной температуре.

Параметры РТФ исследовали с помощью метода колоночной адсорбционной хроматографии с элюентом переменного трехкомпонентного состава, состоящего из 10 об.% CCl₄, гептана и возрастающей доли МЭК, который является вымывающим компонентом. Полярность подвижной фазы увеличивали ступенчато. Оптимальный режим фракционирования был подобран экспериментально. Состав использованных элюирующих смесей представлен в табл. 2.

Элюент из отобранных фракций объемом 15–20 см³ удаляли под вакуумом при комнатной температуре при остаточном давлении 1,33 гПа.

Растворители для хроматографии *н*-гептан «эталонный», CCl₄ (производства ГДР) и МЭК (производства ВНР) использовали без специальной очистки.

На разделение полиоксиэпихлоргидринов, кроме концевых функциональных групп, существенно влияют такие факторы, как величина ММ и ММР, поэтому вначале рассматривали элюентное поведение модельного образца 1, содержащего нефункциональные, моно- и бифункциональные функциональности и имеющего достаточно широкое ММР и низкое значение среднечисленной функциональности (табл. 1, образец 1).

В результате исследования объемов удерживания V_R макромолекул образца 1, содержащего нефункциональные моно- и бифункциональные молекулы, в зависимости от состава элюента были найдены оптимальные условия фракционирования, соответствующие ступенчатой градиентной программе с использованием смеси двух неполярных компонентов (гептан с 10 об.% CCl₄) и МЭК, начиная от соотношения 9 : 1 и с постепенным увеличением полярности системы до пропускания чистого МЭК (рис. 1 и табл. 2).

Следует отметить, что при фракционировании образцов, получаемых с использованием глицерина в качестве ГСВ и имеющих $\bar{f}_n \approx 3$, элюирование необходимо заканчивать пропусканием 150 см³ метанола или этанола, так

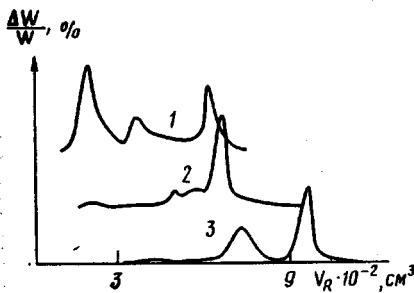


Рис. 1

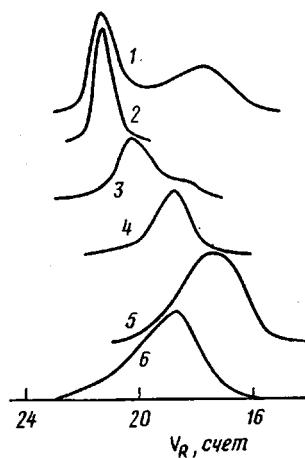


Рис. 2

Рис. 1. Адсорбционные хроматограммы олигомеров ЭХГ, полученных без добавок (1) и с вводом ЭГ (2) и глицерина (3). Значения элюентных объемов соответствуют значениям элюирующих смесей в табл. 2

Рис. 2. Гель-хроматограммы образца 1 (1) и его некоторых фракций, выделенных при адсорбционной хроматографии (2-6). 2 - циклический тетramer с $V_R = 200 \text{ см}^3$; 3, 4 - монофункциональные молекулы с $V_R = 430$ (3) и 500 см^3 (4); 5, 6 - бифункциональные молекулы с $V_R = 680$ (5) и 730 см^3 (6). 1 счет равен 5 мл

Рис. 3. Адсорбционные хроматограммы триольных олигоэпихлоридринов. Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1

как вымывающей способности МЭК оказывается недостаточно для элюирования глицерина и его низкомолекулярных производных.

В указанных условиях образцы олигоэпихлоридринов количественно элюируются из колонки, причем разделение происходит на несколько зон в зависимости от функциональности макромолекул, входящих в состав образца.

Результаты по анализу функциональности выделенных фракций показывают, что первый пик на адсорбционной хроматограмме с объемом удерживания от 110 до 330 см^3 при использовании элюента, содержащего 10 об. \% МЭК, соответствует нефункциональным молекулам олигомера, которые состоят в основном из циклического тетрамера ЭХГ с $M = 370$ в количестве $35,1 \text{ вес. \%}$, а также циклического гексамира с $M = 555$ в количестве около $5,4 \text{ вес. \%}$ и незначительной примеси нефункциональных молекул с более высокой ММ (рис. 2 и табл. 3).

Далее при использовании элюента, содержащего 25 об. \% МЭК, в области V_R от 330 до 600 см^3 происходит выделение монофункциональных молекул (рис. 1, 2 и табл. 3), причем молекулы с большими значениями ММ элюируются позже вследствие суммарного увеличения адсорбционного взаимодействия между силанольными группами на поверхности силикагеля и кислородными атомами цепи олигомера. Содержание монофункциональной фракции в образце 1 составляет $34,9 \text{ вес. \%}$.

В дальнейшем при пропускании раствора, содержащего 50 об. \% МЭК, элюируется бифункциональная фракция, которая образуется за счет присутствия влаги в реакционной среде [9] и имеет более высокую ММ, чем монофункциональная фракция. Ее содержание составляет $22,7 \text{ вес. \%}$.

Таким образом, образец 1 при $f_n = 0,65$ содержит макромолекулы раз-

Таблица 3

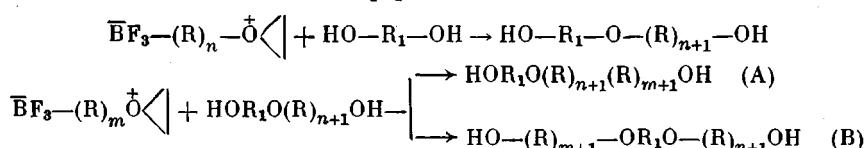
Молекулярные характеристики фракций образца 1

$W^*, \%$	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$W^*, \%$	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$W^*, \%$	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
фракции с $f=0$			фракции с $f=1$			фракции с $f=2$		
33,2	370	1,00	9,9	570	1,04	16,4	1600	1,24
1,8	450	1,00	5,3	670	1,10	4,6	1740	1,32
2,0	480	1,00	5,8	980	1,05	1,7	770	1,62
5,4	490	1,00	4,8	1120	1,05			
			9,1	1200	1,09			

* Весовая доля фракции.

личной функциональности, что подтверждает протекание различных побочных реакций, сопровождающих процессы катионной полимеризации ЭХГ под действием ТГФ·BF₃ [6, 7].

Известно [7, 10], что при введении ГСВ в систему подавляются побочные процессы циклизации, и в образцах, полученных при добавлении ЭГ, не обнаруживаются циклические молекулы, среднечисленная функциональность олигоэфирдиолов близка к двум. Образец 2, имеющий $\bar{f}_n = 2,02$ (табл. 1), был получен в присутствии ЭГ, который играет роль обрывающего агента, что приводит к образованию диольных олигомеров. РТФ-анализ свидетельствует о том, что образец состоит на 93,7 вес. % из бифункциональных молекул, а содержание нефункциональной и монофункциональной фракций составляет соответственно 2,6 и 3,7 вес. % (рис. 1 и табл. 1). Расщепление пика, соответствующего бифункциональным фракциям олигомера, указывает на неоднородность цепи олигомера по структуре. Эта неоднородность вызвана тем, что ЭГ, как агент обрыва растущих цепей при катионной полимеризации ЭХГ, может оставаться как на конце макромолекулярной цепи, так и переходить в ее среднюю часть в соответствии со схемой [6].

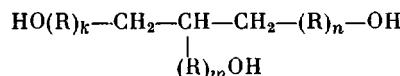


Олигопихлоргидридиолы структуры А и В имеют разную адсорбционную способность на поверхности силикагеля. Макромолекулы типа А являются менее активными и из колонки элюируются раньше, чем макромолекулы типа В. Таким образом, адсорбционная хроматография дает возможность оценить соотношение этих продуктов в исходном олигомере. В рассмотренном случае 90% звеньев ЭГ находятся в середине и только 10% в начале цепи. Этот результат согласуется с данными, полученными методом ЯМР в работе [11]. Следовательно, метод колоночной адсорбционной хроматографии может являться и методом определения композиционной неоднородности олигомеров с целевой функциональностью, что позволяет детализировать механизм реакций олигомеризационных процессов.

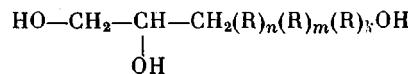
При синтезе триольных олигомеров ЭХГ с использованием глицерина в качестве агента обрыва полимерной цепи (табл. 1, образцы 3–5) величина $\bar{f}_n=3$ не достигается по причине наличия остаточной влаги в реакционной среде. Вода, как указывалось в работе [9], при взаимодействии с растущими активными центрами образует моно- и бифункциональные по OH-группам молекулы, которые и проявляются при адсорбционной хроматографии триольных олигоефиров. На рис. 1 помещены данные по фракционированию образца 3, имеющего величину $\bar{f}_n=2,87$. РТФ-анализ этого образца показывает, что наряду с преимущественным обра-

зованием трифункциональных молекул (92,3 вес. %) имеются монофункциональные (4,8 вес. %) и небольшая доля бифункциональных (2,9 вес. %), т. е. кроме образования целевого продукта с $f=3$ обрыв водой растущих полимерных цепей приводит к появлению в системе моно- и бифункциональных молекул.

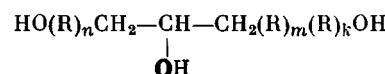
Как видно из рис. 1, трифункциональные молекулы образца 3 вымываются из хроматографической колонки элюентом разной силы, что указывает на различное строение молекул олигоэпихлоргидринтриолов. Основной причиной такого хроматографического поведения трифункциональных молекул олигомера является наличие разветвленных молекул (в случае образования полного эфира глицерина), а также присутствие линейных в случаях образования молекул неполных эфиров глицерина. В соответствии с приведенной выше схемой обрыва растущих активных центров молекулами глицерина возможно образование полного эфира глицерина вида



и неполных эфиров двух видов



или



Как известно, с ростом ММ вероятность образования молекул полного эфира должна увеличиваться, а доля линейных (неполных эфиров) — соответственно уменьшаться. Это предположение подтвердилось экспериментально при рассмотрении хроматографического поведения трифункциональных образцов 4 и 5, различающихся значениями ММ (рис. 3 и табл. 1), причем образец 4 был получен таким образом, что его молекулы были линейны, так как являлись продуктом присоединения одной либо двух молекул ЭХГ к одной молекуле глицерина. Кроме того, при анализе ГПХ-фракций образца 5 также выяснилось, что триольные молекулы с одинаковой ММ элюируются при разных элюентных объемах и при различной вымывающей способности элюента, что позволяет сделать однозначный вывод о различном композиционном строении полифункциональных олигоэпихлоргидринов, а именно о присутствии разветвленных и линейных молекул олигомера. Например, в образце 3 содержание разветвленных молекул составляет ~50 вес. %, а линейных — ~43 вес. %, а в образце 5 — доля разветвленных ~84 вес. %, а линейных ~8 вес. % (рис. 1, 3). Следовательно, используемый метод дает возможность количественно оценить степень разветвленности триольных полиэфиров.

В заключение необходимо подчеркнуть, что наличие воды в системе способствует образованию би- и монофункциональных молекул. Поэтому для получения олигомеров с заданной функциональностью необходимо полное ее исключение из реакционной системы. Так как это трудно реализуемо, желательно оценить долю дефектных по функциональности молекул в зависимости от содержания воды в системе. При влажности реагентов 0,025 вес. % концентрация воды равна 0,03 моль/л. При концентрации ГСВ, равной 0,6 моль/л, это приводит к образованию монофункциональных молекул в количестве до 3% при синтезе диолов и 5% (в сумме) моно- и бифункциональных — при синтезе триолов. Увеличение (уменьшение) концентрации ГСВ в системе вызывает соответственно уменьшение (увеличение) выхода дефектных молекул. Поэтому при синтезе низкомолекулярных олигомеров (выше концентрации ГСВ) доля дефектных молекул падает.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энгелис С. Г., Евреинов В. В., Кузав А. И. Реакционноспособные олигомеры. М., 1985. 304 с.
2. Вахтина И. А., Окунева А. Г., Гришина Т. Д., Тараканов О. Г. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1096.
3. Вахтина И. А., Окунева А. Г., Широкова Г. В., Гришина Т. Д., Тараканов О. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 6. С. 454.
4. Энгелис С. Г., Кузав А. И., Евреинов В. В. Современные физические методы исследования полимеров. М., 1982. С. 234.
5. Кузав А. И., Суслова Е. Н., Энгелис С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 5. С. 1178.
6. Кузав А. И. Дис. ... д-ра хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1986. 395 с.
7. Кузав А. И., Ольхова О. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2197.
8. Чуканов Н. В., Кумпаненко И. В., Казанский К. С., Энгелис С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 8. С. 1793.
9. Кузав А. И., Комратов Г. Н., Коровина Г. В., Энгелис С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 5. С. 1033.
10. Кузав А. И., Комратов Г. Н., Коровина Г. В., Миронцева Г. А., Энгелис С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 2. С. 443.
11. Okamoto Y. // Polymer Preprints. 1984. V. 25. № 1. P. 264.

Отделение Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
12.04.88

A. I. Kuzaev, S. D. Kolesnikova, O. M. Ol'khova

FUNCTIONALITY TYPES DISTRIBUTION OF EPICHLOROHYDRIN OLIGOMERS

Summary

Functionality types distribution of epichlorohydrin oligomers synthesized in 1,2-dichlorethane in the presence of THF-BF₃ and low-molecular hydroxyl-containing compounds has been studied by adsorption chromatography method. Oligomers contain some amount of side products decreasing the number-average functionality mainly as a result of formation of monofunctional macromolecules during the synthesis of diol oligomers or diols and monoools during the synthesis of trifunctional polyesters due to residual moisture in the reaction medium. The results of fractionation point out the presence of branched and linear molecules of oligoester diols.