

УДК 541(49+64):543.544

## ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ЭКСКЛЮЗИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЭПИСУЛЬФИДСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

© 2004 г. Н. Р. Бекташи, В. А. Джадаров

Институт полимерных материалов  
Национальной академии наук Азербайджана  
373204 Сумгайыт, ул. С. Вургуна, 124

Поступила в редакцию 09.12.2003 г.  
Принята в печать 26.07.2004 г.

Методом высокоэффективной эксклюзионной хроматографии исследованы молекулярно-массовые характеристики полифункциональных полимерных комплексов на основе полиаминов и тиокарбамида, содержащих в макроцепи эписульфидные гетероциклы, нитрильные, аминные и амидные группы, а также фрагменты четвертичных аминов и хлора. В зависимости от условий синтеза в составе исследуемых полимерных комплексов обнаруживаются различные фракции, начиная с продуктов, состоящих из исходных компонентов, до олигомеров с  $M = (3.5–4.0) \times 10^3$ . Двухдетекторная система хроматографирования позволила установить необходимые условия получения полимерных комплексов с заданной функциональностью и ММ.

Синтез полифункциональных высокомолекулярных соединений базируется на применении мономеров и олигомеров с реакционноспособными функциональными группами. В этой связи изучение полифункциональных эписульфидных соединений актуально в области теоретической и прикладной химии [1–10]. Изучение при этом ММР и функциональности может способствовать пониманию механизма полимеризации и позволяет получать полимерные комплексы с определенной ММ и функциональностью [11].

В настоящей работе для исследования многостадийного процесса синтеза и особенностей молекулярной структуры полифункциональных эписульфидных полимерных комплексов (ЭПК) на основе аминов и тиокарбамида применен метод высокоэффективной эксклюзионной хроматографии [6, 12]. Работа представляет интерес с двух точек зрения. Во-первых, пользуясь практической возможностью двухдетекторной высокоэффективной эксклюзионной хроматографии, наблюдали за динамикой изменения состава и молекулярной структуры исследуемых продуктов, а также предприняли попытку оценить механизм процесса и установить структуру образцов на различных стадиях формирования ЭПК. Во-вторых,

исследуемые объекты являются представителями нового класса соединений, а именно, водорастворимых полифункциональных эписульфидных полимерных комплексов, содержащих гетероциклические трехчленные эписульфидные, карбамидные, нитрильные фрагменты, а также первичные, вторичные и четвертичные аминные группы и хлора. Эти материалы обладают специфическими эксплуатационными свойствами [6, 9].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ЭПК осуществляли на трех стадиях в стеклянном термостатируемом реакторе, снабженном мешалкой и капельной воронкой в атмосфере сухого азота. На первой стадии поликонденсации в реакторе при перемешивании и нагревании (80–90°C) необходимое количество тиокарбамида растворяли в полиамине. Далее реакцию проводили при 120–160°C. Реакция протекает с выделением аммиака, количество которого определяли газометрическим методом со специальной установкой, прикрепленной к реактору. По завершении реакции в заданных условиях полученные продукты выделяли из реакционной смеси с вакуумной перегонкой и сушкой. На второй и третьей стадиях полученные продукты обрабатывали при комнатной температуре акрило-

E-mail: ipoma@dcacs.ab.az (Джадаров Вагиф Азиз оглы).

нитрилом (АН) и эпитетиохлоргидрином (ЭТХГ), подачу которых осуществляли по каплям.

В качестве аминов в работе использовали полиэтиленполиамин (ПЭПА) с  $M \sim 150$ , соответствующей триэтилентетраамину и гексаметилендиамину (ГМДА). Синтезированные эписульфидные полимерные комплексы представляют собой жидкые вязкие продукты, от светло-коричневого до темно-коричневого цвета, хорошо растворимые в воде.

Содержание группы  $\text{NH}_2$  измеряли газометрическим методом [13], позволяющим быстро находить содержание первичного амина в смеси с вторичными. Методики определения содержания эписульфидной группы описаны в работе [14]. Содержание эписульфидной группы было установлено при помощи аппарата Волынского, позволяющего совместно вычислять содержание серы и хлора. По росту количества серы при взаимодействии цианэтилированных продуктов с ЭТХГ оценивали содержание эписульфидной группы. Для измерения содержания группы CN использовали УФ-спектрофотометрический метод. Строили калибровочный график зависимости интенсивности сигнала УФ-детектора от концентрации АН. Далее по этому же графику устанавливали концентрацию группы CN в составе исследуемых олигомеров. Содержание хлора определяли элементным анализом.

Эксклюзионно-хроматографические исследования выполняли на высокоеффективном жидкостном хроматографе фирмы "Kovo" (Чехия) с рефрактометрическим и УФ-детектором. Параметры ММР изучали по методике [15]. Калибровочную зависимость  $\lg M$  от  $V_R$  в диапазоне  $M = (2-100) \times 10^2$  получали с использованием полиэтиленгликоловых стандартов и узких фракций ЭПК. При вычислении величин средних ММ измеряли площади под участками хроматограммы с интервалом 0.25 счета (1 счет соответствует 0.13 мл), расчеты проводили по формулам

$$M_w = \sum M_i \omega_i, \quad M_n = 1 / \sum \omega_i / M_i,$$

где  $M_i$  – ММ, соответствующая  $i$ -му участку хроматограммы;  $\omega_i$  – доля площади  $i$ -го участка.

Среднечисленную функциональность по группам  $\text{NH}_2$ , CN и по хлору вычисляли по формуле

$M_n/M_w$ . Величину эквивалентной молекулярной массы  $M_w$  получали из соотношения 1600 : А, 2600 : Н, 5900 : Э и 3500 : Х, где А, Н, Э и Х – содержание аминных, нитрильных, эписульфидных групп и хлора соответственно.

Структуру синтезированных продуктов подтверждали ИК- и ЯМР-спектроскопией [6, 9]. Так, во всех ИК-спектрах олигомеров найденные полосы поглощения в области 3410, 1560, 1450, 1310, 1100  $\text{cm}^{-1}$  относятся к тиокарбамидной группе, а при 3400  $\text{cm}^{-1}$  – к вторичным амидным группам тиокарбамидов. Найденные полосы поглощения в области валентных колебаний при 3510  $\text{cm}^{-1}$  и в области деформационных колебаний при 1640–1565  $\text{cm}^{-1}$  свойственны первичным аминам, найденные частоты 3360–3320  $\text{cm}^{-1}$  характерны для вторичных аминов в составе ЭПК. Полосы поглощения при 2260–2230  $\text{cm}^{-1}$  относятся к нитрильным группам. Довольно узкая "аммонийная полоса", обнаруженная в области 2700–2260  $\text{cm}^{-1}$ , относится к соли аммония, присутствующего в составе образцов. Во всех ИК-спектрах найдены полосы поглощения в области 660–620  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для трехчленных эписульфидных групп.

Из ЯМР-спектров следует, что изучаемые комплексы состоят из нескольких групп резонансных поглощений. Резонансные сигналы с хим. сдвигом 2.13 и 2.38 м. д. относятся к геминальным протонам метиленовой группы эписульфидного кольца. Дублетность связана со спин-спиновым взаимодействием с группой CN эписульфидного кольца. Мультиплет, имеющий хим. сдвиг ~2.96 м. д., соответствует протону группы CN эписульфидного цикла. Мультиплетность обусловлена тем, что этот протон взаимодействует как с протонами метиленовой группы эписульфидного кольца, так и с протонами метиленовой группы, связанной с аминами. Остальные группы соответствуют 2.80–4.10 м. д. в виде мультиплета. Резонансное поглощение 1.45 м. д. относится к протонам метиленовых групп ( $\text{CH}_2, \text{CH}_2$ ). В виде мультиплета резонансные поглощения 2.10–2.60 м. д. соответствуют протонам метиленовых групп у третичных аминов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ЭПК синтезирован в три стадии, первой из которых является реакция поликонденсации между

**Таблица 1.** Динамика изменения фракционного состава продуктов реакции поликонденсации ПЭПА с тиокарбамидом в зависимости от условий синтеза (соотношение ПЭПА : тиокарбамид = 100 : 40 мас. ч.)

Образец, №	T, °C	Время, ч	Содержание фракции, мас. %		
			I	II	III
1	160	3	—	—	100
2	160	5	14	11	75
3	160	7	23	13	64
4	160	9	28	15	57
5	160	10	30	18	52
6	160	11	34	20	47
7	140	3	40	—	60
8	130	3	80	—	20
9	120	3	100	—	—
10*	140	3	—	—	100

\* Здесь и в табл. 2 ГМДА : тиокарбамид = 50 : 50 мас. ч.

ПЭПА и тиокарбамидом, вторая – функционализация полученных продуктов группами CN, и, наконец третья – переход в комплексную форму при взаимодействии с ЭТХГ.

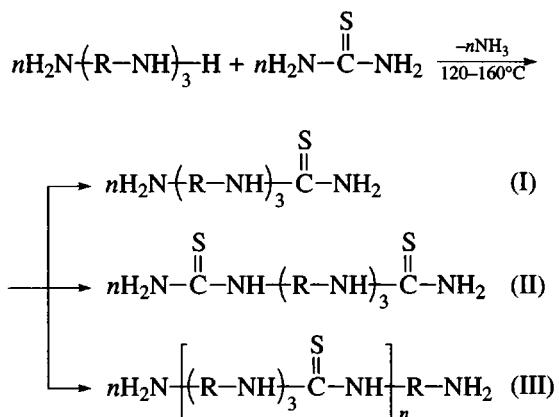
ММР изучали последовательно на каждой стадии формирования ЭПК. В табл. 1 и 2 представлены фракционный состав и параметры ММР некоторых образцов, синтезированных в различных условиях, на первой стадии образования ЭПК. Установлено, что в составе продуктов поликонденсации ПЭПА с тиокарбамидом обнаруживаются несколько фракций с разными значениями ММ, начиная с аддуктов, состоящих из исходных компонентов, до олигомеров, содержание которых существенно зависит от условия проведения процесса. Из представленных на рис. 1 кривых ММР видно, что в некоторых условиях на низкомолекулярном участке хроматограммы проявляются два более интенсивных пика, соответствующих фракциям с максимумом при  $V_R = 18$  и  $17.25$  с  $M_w = M_n = 200$  и  $260$  (кривая 2), а на высокомолекулярном участке хроматограммы – пик, соответствующий фракции ММ, который в зависимости от условий меняется в интервале  $(3.5–4.0) \times 10^3$ . Судя по значениям ММ, можно полагать, что фракция с  $M_n = 200$  отвечает аддукту, состоящему из одной молекулы ПЭПА и тиокарбамида ( $M_{\text{теор}} = 205$ ), а другая с  $M_n = 260$  – аддукту, состоящему из двух молекул тиокарбамида и одной ПЭПА ( $M_{\text{теор}} = 264$ ). Этот вывод подтвержден элементным анализом, поскольку элементный

**Таблица 2.** Молекулярно-массовые параметры продуктов поликонденсации ПЭПА с тиокарбамидом

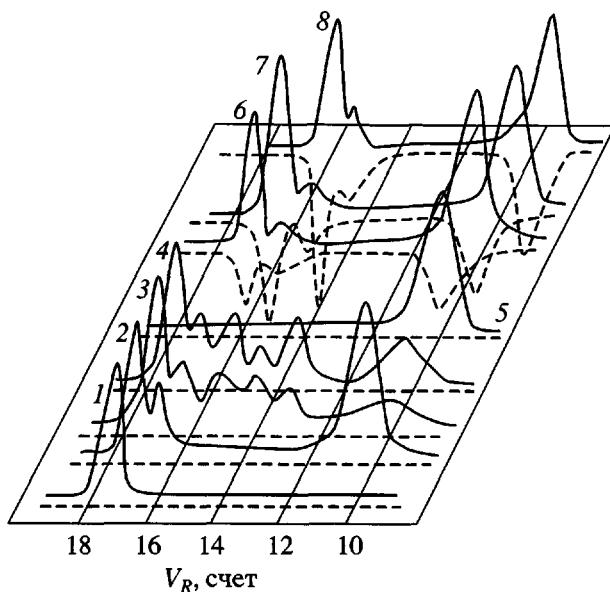
Образец, №	$M_w$	$M_n$	$M_w/M_n$	$M_w$	$M_n$	$M_w/M_n$
	Общее			III фракция		
1	4200	4000	1.05	4200	4000	1.05
2	3130	765	4.10	4270	4040	1.06
3	2450	560	4.37	3880	3510	1.10
4	2375	480	4.94	4120	3995	1.04
5	2200	420	5.28	3800	3600	1.05
6	2120	380	5.57	4300	4160	1.03
7	2450	450	5.44	4070	3890	1.05
8	990	250	3.96	4330	4150	1.04
9	210	200	1.8	—	—	—
10	—	—	—	4030	3920	1.03

состав образца (табл. 1, образец 9; рис. 1, кривая 1), состоящего только из фракций с  $M_n = 200$ , соответствует теоретически вычисленным значениям. Так, найденные величины для C, H, N и S, составляющие 40.55, 9.15, 34.5 и 15.25%, близки к теоретическим значениям ( $C = 40.97\%$ ,  $H = 9.27\%$ ,  $N = 34.14\%$  и  $S = 15.6\%$ ). Анализ элементного состава различных образцов показывает, что независимо от ММ все найденные значения близки и соответствуют указанным выше значениям. Можно полагать, что синтезированные продукты представляют собой олигомеры, состоящие из последовательно чередующихся одинаковых звеньев ПЭПА-тиокарбамид.

Исходя из этого, а также согласно литературным данным [6], считаем, что реакция ПЭПА с тиокарбамидом должна идти по следующей схеме:



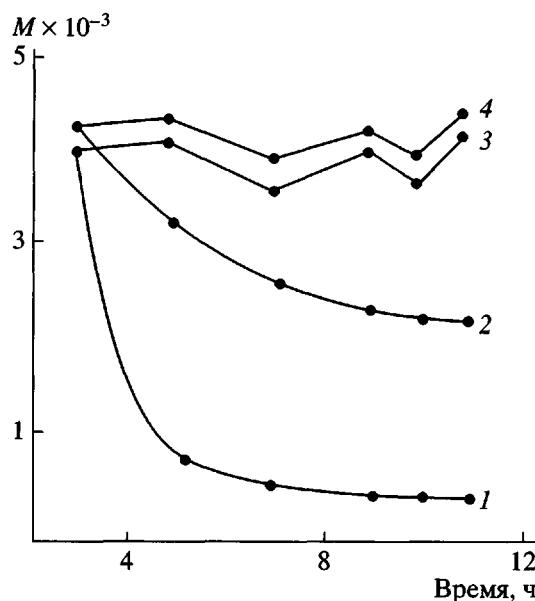
Здесь  $R = C_2H_4$ .



**Рис. 1.** ММР образцов, полученных в результате реакции взаимодействия ПЭПА с тиокарбамидом на первой (1–5) и второй (6–8) стадиях формирования ЭПК. Адсорбент “Separon SGX” с размером частиц 7 мкм,  $D = 100 \text{ \AA}$ , элюент ДМФА, 0,2 мл/мин,  $T = 22^\circ\text{C}$ . Детекторы: рефрактометрический (сплошные линии) и УФ-спектрофотометрический ( $\lambda = 254 \text{ нм}$ ) (штриховые).

Образование фракций I–III в составе продуктов сильно зависит от температуры реакции. Следует отметить, что реакция взаимодействия между ПЭПА и тиокарбамидом протекает лишь начиная с  $120^\circ\text{C}$ . При этом сначала происходит простейшая конденсация со 100%-ным образованием фракции I (табл. 1, образец 9), содержание которой с повышением температуры понижается (табл. 1, образцы 7–9), и при  $160^\circ\text{C}$  в системе практически полностью протекает поликонденсация с образованием олигомерной фракции III (табл. 1, образец 1; рис. 1, кривая 5) с высокой однородностью ( $M_w/M_n = 1.05$ ).

На фракционный состав полученных продуктов заметно влияет продолжительность реакции. Так, ее рост с 3 до 11 ч приводит к повышению содержания фракции I и II в составе продуктов от 15 до 35% и от 10 до 20% соответственно. При этом снижается содержание олигомерной фракции со 100 до 47% (табл. 1, образцы 1–6). Приведенные факты, очевидно, связаны с деструкцией макромолекулярной цепи при глубоких стадиях процесса, сопровождающейся отщеплением указанных аддуктов и низкомолекулярных олигомерных



**Рис. 2.** Зависимости  $M_n$  (1, 3) и  $M_w$  (2, 4) от продолжительности реакции: 1, 2 – суммарные, 3, 4 – для фракции III. ПЭПА : тиокарбамид = 100 : 40 мас. ч.,  $T = 160^\circ\text{C}$ .

фрагментов, которые различаются по числу зафиксированных на средней зоне хроматограммы (рис. 1). При этом с повышением температуры и продолжительности реакции резкое изменение фракционного состава приводит к увеличению полидисперсности образцов до 4.0–5.5 (табл. 2). Наблюдается тенденция повышения ММ представленных в табл. 2 образцов в широких пределах: 210–4200 ( $M_w$ ) и 200–4000 ( $M_n$ ) в первом, а также тенденция его понижения в пределах 4200–2100 ( $M_w$ ) и 4000–380 ( $M_n$ ) во втором случае. В последнем случае резкий спад ММ образцов, как уже отмечалось выше, связан с молекулярной деструкцией высокомолекулярных олигомерных фракций в составе образцов.

На рис. 2 представлена динамика изменений ММ образцов с увеличением продолжительности процесса. Как видно, деструкция макромолекул сопровождается резким спадом кривых  $M_w$  и  $M_n$  (кривые 1 и 2). Однако в отдельности ММ олигомерных фракций III (табл. 2) без учета фракций I и II (рис. 2, кривые 3 и 4) меняются в узких пределах 3800–4200 ( $M_w$ ), 3600–4000 ( $M_n$ ), и изменения носят волнообразный характер. Наблюдаемая разница значений ММ в точках перегибов (240–500) соответствует ММ олигомерных фрагментов отщепленных при деструкции образцов. При

в этом части свободных радикалов, возможно, участвует в реакции рекомбинации, что приводит к некоторым колебаниям величин  $M_w$  и  $M_n$  фракции III. Такие же закономерности в зависимости от условий синтеза обнаружены и в случае ГМДА. Например, при взаимодействии ГМДА с тиокарбамидом при 160°C, как и в случае ПЭПА, получаются только олигомеры с  $M_w = 4030$ ,  $M_n = 3920$  (табл. 1, образец 10). Изучение ММР продуктов поликонденсации ПЭПА и ГМДА с тиокарбамидом, синтезированного выше 160°C, показало, что в этом случае полностью происходит деструкция с образованием более низкомолекулярных олигомеров, а также фракций I и II. Об этом свидетельствуют пики в средней зоне хроматограммы, сопровождающиеся понижением интенсивности пика высокомолекулярного олигомера при  $V_R = 10-12$  (рис. 1, кривые 3 и 4). При этом появление деструкции можно почувствовать по физическому состоянию реакционной смеси. Так, загустевшая реакционная смесь при деструкции заново, причем резко, становится маловязкой жидкостью, как в начальных стадиях процесса.

Полученные результаты дают возможность получать олигомеры с разными параметрами ММР, на базе которых можно синтезировать полимерные комплексы с различными ММ.

На второй стадии формирования ЭПК, как отмечено выше, образующиеся на первой стадии процесса продукты функционализированы введением в их состав нитрильных групп. Другая не менее важная цель ввода нитрильных групп в состав олигомеров состоит в блокировке части активных водородных атомов в концевых аминных группах, что намного облегчает осуществление последней стадии процесса, т.е. переход в комплексную форму при реакции взаимодействия с ЭТХГ. Эта реакция протекает слишком бурно и с трудом регулируется. Была проведена реакция цианэтилирования АН. При изменении соотношения АН и продуктов поликонденсации ПЭПА с тиокарбамидом удается частично заменить водородные атомы концевых первичных аминных групп на нитрильные и получить моно-, ди- и тринитрилпроизводные соединений I, II и III. Как следует из рис. 1, в отличие от образцов, не имеющих нитрильных групп (кривые 1–4) и не поглощающих на рабочей волне УФ-детектора ( $\lambda = 254$  нм), на УФ-хроматограммах образцов, содержащих нитрильные группы, зафиксированы симметричные

сигналы, соответствующие их ММР (кривые 6–8, штриховые линии). Интенсивность этих сигналов равномерно усиливалась с повышением содержания нитрильных групп, являющихся активным хромофором и сильно поглощающих в УФ-области [16]. Рост ММ с вводом группы CN приводит к смещению пиков фракций I и II в сторону высоких ММ. Однако на высокомолекулярной части хроматограммы, как и следовало ожидать, заметного смещения не обнаружено. Симметричный характер хроматограммы, зафиксированный по обоим детекторам после введения нитрильных групп в состав олигомеров, указывает на одинаковую структуру всех фракций по функциональному составу. Таким образом можно полагать, что реакция цианэтилирования происходит равномерно по всей массе олигомера.

На третьей стадии процесса цианэтилированные продукты реакции поликонденсации ПЭПА с тиокарбамидом при 20°C при взаимодействии с ЭТХГ превращаются в комплексную форму. Следует отметить, что по данной реакции в зависимости от содержания водорода в концевых аминных группах можно получить моно- и диэписульфиды, содержащие полимерный комплекс. При этом существенные изменения в молекулярных характеристиках комплексов не происходят. Характерные кривые ММР полученных ЭПК почти не отличаются от соответствующих кривых нитрильных олигомеров.

В табл. 3 показана динамика изменения среднечисленной функциональности образца с двумя концевыми аминными группами ( $f_n = 1.92$ ) на различных стадиях образования ЭПК. Видно, что изменения, происходящие в функциональной структуре образца при переходе из одной стадии на другую, четко отражаются в значениях его  $f_n$ .

При цианэтилировании образца (образцы 2–4) сначала снижается, а затем полностью исчезает  $f_n$  по NH<sub>2</sub>, и при этом повышается  $f_n$  по CN от 0.91 до 2.93, соответствующие моно-, ди- и тринитрилсодержащим производным исследуемых олигомеров. При переходе последних двух на комплексную форму (образцы 3 и 4) олигомеры приобретают функциональность по эписульфидной группе и хлору (образцы 5, 6). Полученные данные показывают, что, несмотря на сложный фракционный состав исследуемых образцов, значения  $f_n$  по различным группам меняются законо-

**Таблица 3.** Среднечисленная функциональность на различных стадиях формирования эписульфидного полимерного комплекса

Образец, №	Структурная формула	$M_n$	Функциональные группы, мас. %				$f_n$			
			NH <sub>2</sub>	$\text{S}^{\wedge}$	CN	Cl	NH <sub>2</sub>	$\text{S}^{\wedge}$	CN	Cl
1	$\text{H}_2\text{N}-[\sim\sim\sim]-_n\text{R}-\text{NH}_2$	660	4.73	—	—	—	1.92	—	—	—
2	$\text{H}_2\text{N}-[\sim\sim\sim]-_n\text{R}-\underset{\text{CN}}{\text{NH}}$	700	2.17	—	3.4	—	0.95	—	0.91	—
3	$\underset{\text{CN}}{\text{HN}}-[\sim\sim\sim]-_n\text{R}-\underset{\text{CN}}{\text{NH}}$	750	—	—	6.66	—	—	—	1.92	—
4	$\text{NC}\sim\underset{\text{CN}}{\text{N}}-[\sim\sim\sim]-_n\text{R}-\underset{\text{CN}}{\text{NH}}$	800	—	—	9.57	—	—	—	2.94	—
5	$\left\{ \text{NC}\sim\underset{\text{CN}}{\text{N}}-[\sim\sim\sim]-_n\text{R}-\underset{\text{CN}}{\overset{+}{\text{N}}}(\text{S}^{\wedge}) \right\} \text{Cl}^-$	900	—	6.16	8.45	3.73	—	0.94	2.93	0.96
6	$\left\{ \underset{\text{S}^{\wedge}}{\text{S}^{\wedge}}\sim\underset{\text{CN}}{\text{N}}-[\sim\sim\sim]-_n\text{R}-\underset{\text{CN}}{\overset{+}{\text{N}}}(\text{S}^{\wedge}) \right\} 2\text{Cl}^-$	1050	—	10.62	4.71	6.20	—	1.89	1.90	1.86

мерно по представленной схеме, что подтверждает предполагаемую структуру исследуемых полимерных комплексов.

Таким образом, результаты эксклюзионно-хроматографических исследований ММР и функциональности позволяют синтезировать эписульфидные полимерные комплексы в широком диапазоне ММ, характеризующиеся высокой полифункциональностью и содержащие группы  $\text{S}^{\wedge}$ , CN, NH<sub>2</sub>, NH четвертичных аминов и хлора в различных сочетаниях. Исследуемые ЭПК могут быть использованы в разных областях техники: для изготовления защитных материалов от  $\beta$ -излучения, получения антибактерицидных препаратов, флокулянтов [6, 17], антистатических композитов и т.д. [7, 8].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sander M. // Успехи химии. 1968. Т. 37. № 3. С. 433.

2. Фокин А.В., Коломиец А.Ф. Химия тиiranов. М.: Наука, 1978. С. 301.
3. Фокин А.В., Аллахвердиев М., Коломиец А.Ф. // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 5. С. 790.
4. Джрафаров В.А. // Тез. докл. XVII Всесоюз. конф. "Синтез и реакционная способность органических соединений серы". Тбилиси, 1989. С. 258.
5. Джрафаров В.А., Кязимов Ш.К. // Докл. АН АзербССР. 1977. Т. 33. № 3. С. 49.
6. Джрафаров В.А. // Азерб. хим. журн. 2000. № 4. С. 63.
7. А. с. 660988 СССР // Б.И. 1979. № 17.
8. А. с. 298525 СССР // Б.И. 1989. № 15.
9. Джрафаров В.А. // Журн. "Bilgi" общества "Təhsil" Азербайджанской Республики. 2001. № 4. С. 5.
10. Джрафаров В.А., Садых-заде С.И. XIII Научная сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефлей. Душанбе, 1974. С. 96.

11. Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузаев А.И. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985.
12. Джадаров В.А., Бекташи Н.Р. // XVI Ulusal Kimya Kongresi. Turkiye, Konya, 2002. S. 869.
13. Колесников А.А. Технический анализ продуктов органического синтеза. М.: Высшая школа, 1966. С. 159.
14. Джадаров В.А. Дис. ... канд. хим. наук. Баку: Азерб. гос. ун-т, 1974.
15. Бекташи Н.Р., Алиева Д.Н., Джалилов Р.А., Рагимов А.В. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 10. С. 1769.
16. Сперанская Т.А., Тарутина Л.И. Оптические свойства полимеров. Л.: Химия, 1976. С. 43.
17. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987. С. 447.

## High-Performance Size-Exclusion Chromatography of Polyfunctional Episulfide-Containing Polymeric Complexes

**N. R. Bektashi and V. A. Dzhafarov**

*Institute of Polymeric Materials, Academy of Sciences of Azerbaijan,  
ul. S. Vurguna 124, Sumgait, 373204 Azerbaijan*

**Abstract**—High-performance size-exclusion chromatography was employed to study molecular-mass parameters of polyfunctional polymeric complexes based on polyamines and thiocarbamide and containing episulfide heterocycles; nitrile, amino, and amide groups; fragments of quaternary amines; and chlorine. Depending on the synthesis conditions, the polymeric complexes under examination contained different fractions ranging from adducts composed of the initial components to oligomers with molecular masses  $M = (3.5\text{--}4.0) \times 10^3$ . The conditions required for preparing polymeric complexes with specified functionality and molecular masses were determined using a two-detector chromatographic system.