

УДК 541.64:543.544

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ОЛИГОЭПИХЛОРИДРИНОВ

© 2000 г. Н. Р. Бекташи, Д. Н. Алиева, Р. А. Джалилов, А. В. Рагимов

*Институт полимерных материалов Академии наук Азербайджана
373204 Сумгаит, ул. С. Вургуна, 124*

Поступила в редакцию 26.10.1999 г.

Принята в печать 24.05.2000 г.

Методами ВЭЖХ изучено влияние природы кислот Льюиса и среды на ММР и РТФ при синтезе олигомеров, образующихся при полимеризации эпихлоргидрина. Разработанная методика разделения олигоэпихлоргидринов в критических условиях в сочетании с ГПХ позволяет проводить ММР и РТФ олигомеров. С помощью хроматографии в критическом и эксклюзионном режимах разделения в составе олигомеров обнаружены макромолекулы семи типов функциональности, в том числе один циклический и шесть линейных. Низкомолекулярные фракции олигомеров соответствуют циклическому и линейным тетра-, гекса-, гепта- и октамерам, содержание циклического олигомера достигает 50%.

В работах [1–4] изучены основные закономерности и свойства продуктов реакции алкилирования толуола, *n*-ксилола и мезитилена эпихлоргидрином (ЭХГ) в присутствии кислот Льюиса и показано, что исследуемый процесс подчиняется закономерностям катионной полимеризации органических окисей. Продуктами реакции являются олигоэпихлоргидрины (ОЭХГ) с различными концевыми функциональными группами. Изучение ММР и РТФ олигоэпихлоргидринов, образующихся в толуоле под действием BF_3OEt_2 , методом двухдетекторной ГПХ показало, что в состав олигомеров входят в основном два типа бифункциональных макромолекул [1]. Первый – макромолекулы с концевыми эпоксидными и ароматическими группами, образующиеся в результате передачи цепи на молекулы растворителя, т.е. толуола (алкилирование); второй – макромолекулы с концевыми эпоксидными группами и двойной связью [3, 4]. Однако методами эксклюзионной и адсорбционной хроматографии количественная оценка РТФ невозможна, поскольку в обоих режимах на разделение по ММ накладывается деление по типам функциональности [5, 6]. Анализ ММР и РТФ параллельно методами эксклюзионной и критической хроматографии позволяет установить функциональный состав олигомеров. Насто-

ящая работа посвящена анализу ММР и РТФ олигоэпихлоргидринов, полученных при катионной полимеризации на различных льюисовых кислотах в ряде растворителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали различные образцы ОЭХГ (табл. 1), методика синтеза которых, содержание функциональных групп, среднечисленная функциональность $\bar{f}_n$ и другие характеристики описаны в работе [1].

Эксперименты проводили при комнатной температуре на высокоэффективном жидкостном хроматографе фирмы “Kovo” (Чехия) с рефрактометрическим детектором. Использовали две колонки размером 3.3×150 мм, неподвижной фазой “Seraon-SGX” с размером частиц 7 мкм и пористостью 100 Å. Элюентом служил ДМФА (эксклюзионный режим); скорость потока 0.2 мл/мин, 1 счет соответствовал 0.13 мл.

Калибровочную зависимость $\lg M$ от V_R в эксклюзионном режиме в диапазоне $M = (3-100) \times 10^2$ получали с использованием полиэтиленгликоле-

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики и среднечисленная функциональность $\bar{f}_n$ образцов ОЭХГ, определенные в эксклюзионном режиме разделения

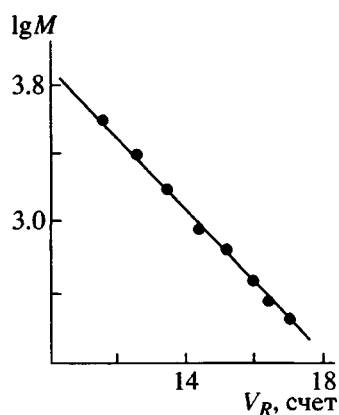
Образец, №	ММР*			Функциональные группы**, мас. %			$\bar{f}_n$		
	M_w	M_n	M_w/M_n	Э	А	Д	Э	А	Д
1	1780	1400	1.27	4.10	3.25	0.60	1.33	0.50	0.31
2	590	550	1.07						
	3000	2600	1.15						
	2570	1870	1.37	1.87	2.50	1.00	0.81	0.51	0.69
3	680	650	1.04						
	3400	2900	1.17						
	3145	2100	1.49	1.42	1.82	0.95	0.74	0.45	0.79
4	780	730	1.06						
	3500	3000	1.16						
	3350	2200	1.52	1.30	1.68	0.90	0.70	0.43	0.77
5	1400	1200	1.16	3.23	8.20	—	0.94	0.93	—
6	1070	970	1.08	3.95	12.5	—	0.89	1.02	—
7	460	360	1.27	3.40	—	2.65	0.28	—	0.35

Примечание. ОЭХГ синтезированы в среде толуола с участием BF_3OEt_2 (образец 1), AlCl_3 (образец 2), SnCl_4 (образец 3), ZnCl_2 (образец 4) и в среде *n*-ксилола (образец 5), мезитилена (образец 6), CCl_4 (образец 7) с участием BF_3OEt_2 .

* Цифры сверху вниз (образцы 2–4) характеризуют M_w и M_n низкомолекулярной, высокомолекулярной фракции и общего образца соответственно.

** Э, А и Д – эпоксидные, ароматические группы и двойные связи.

вых стандартов и узких фракций ОЭХГ (рис. 1); она описывалась уравнением $V_R = C_1 - C_2 \lg M$ с $C_1 = 29.3$ и $C_2 = 5.0$.

**Рис. 1.** Калибровочная зависимость $\lg M$ от V_R в эксклюзионном режиме разделения.

При разделении в критических условиях в качестве элюента использовали бинарный растворитель, компонентами которого являлись или *n*-гептан: МЭК (10 : 90 об.%), или бензол: ДМФА (50 : 50 об.%). Реализацию критического режима осуществляли путем добавления к более полярным МЭК и ДМФА менее полярных гептана или бензола до исчезновения деления макромолекул ОЭХГ по размерам. Для анализа РТФ в основном использовали второй бинарный растворитель.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечено в работе [1], взаимодействие ЭХГ с толуолом при 333 К в присутствии BF_3OEt_2 (рис. 2, образец 1) протекает полностью в сторону образования алкилированных продуктов, т.е. доминирующая роль принадлежит передаче цепи на молекулу растворителя с образованием макромолекул типа I (табл. 2). Однако, судя по значениям $\bar{f}_n$ по отдельным группам (табл. 1, образец 1),

можно видеть, что в составе олигомера кроме молекул типа I имеются еще два типа макромолекул. Так, превышение значения $\bar{f}_n$ по эпоксидным группам выше единицы (1.33) может указывать на наличие в составе олигомера линейных макромолекул с двумя концевыми эпоксидными группами, т.е. диэпоксида (табл. 2, тип V). Такой диэпоксид может образовываться при обрыве цепи путем рекомбинации активных центров. Наличие в образце двойных связей ($\bar{f}_n = 0.33$) указывает на возможность образования линейных макромолекул ОЭХГ с концевыми связями C=C (тип III). Иными словами, несмотря на унимодальный характер хроматограмм, полученных в эксклюзионном режиме, в составе данного образца может содержаться не менее трех типов бифункциональных макромолекул.

Изучение влияния природы катализаторов на ММР и РТФ олигомеров в этих же условиях показало (табл. 1), что при переходе от BF_3OEt_2 (образец 1) к AlCl_3 (образец 2), SnCl_4 (образец 3) и ZnCl_2 (образец 4) их молекулярные параметры заметно изменяются. В отличие от ОЭХГ, синтезированного под действием BF_3OEt_2 , эксклюзионные хроматограммы образцов, синтезированных под действием других катализаторов, отличаются бимодальностью (рис. 2, образцы 2–4). Пики при $V_R = 14.5\text{--}15.5$ соответствуют, по-видимому, низкомолекулярным фракциям ОЭХГ, не содержащих ароматических фрагментов. ММ этих фракций намного превышает ММ соответствующих фракций в составе олигомеров, синтезированных при

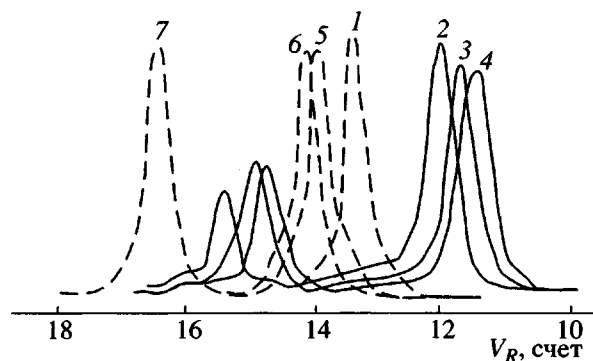


Рис. 2. Кривые ММР образцов ОЭХГ, полученных в эксклюзионном режиме разделения. Адсорбент "Seraon SGX", $D = 100 \text{ \AA}$, элюент ДМФА, 0.2 мл/мин, объем пробы 1–4 мкл, $T = 295 \text{ K}$. Здесь и на рис. 3 номера хроматограмм соответствуют номерам образцов табл. 1 и 2.

более низких температурах в среде толуола [1, 2], а также молекулярной массе ОЭХГ, синтезированного в условиях катионной полимеризации ЭХГ (табл. 1 и рис. 2, образец 7). Если в двух последних случаях образуется тетрамер [1], то в случае образцов 2–4 образуются фракции, которые по ММ соответствуют гекса-, гепта- и октамерам (рис. 1) с содержанием 32, 42 и 45% соответственно.

Пики, обнаруженные в высокомолекулярной области хроматограммы образцов 2–4 ($V_R = 11\text{--}13$), указывают (табл. 2) на наличие в этих образцах до 52–68% макромолекул, содержащих на одном конце ароматические фрагменты. Имеющиеся

Таблица 2. РТФ образцов ОЭХГ в критическом режиме разделения

Макромолекула	Тип функциональности макромолекулы	РТФ (мас. %) для образцов						
		1	2	3	4	5	6	7
I	Ar ~~~ ▽	82.72	63.15	50.05	47.20	96.15	95.25	–
II	Ar ~~~ ХГ	5.52	5.05	4.52	5.20	3.85	4.75	–
III	= ~~~ ▽	4.35	20.02	23.92	22.98	–	–	45.50
IV	= ~~~ ХГ	1.56	1.65	1.48	1.20	–	–	3.32
V	▽ ~~~ ▽	4.15	–	–	–	–	–	–
VI	ХГ ~~~ ХГ	1.70	–	–	–	–	–	–
VII	— [] —	–	10.13	20.03	24.12	–	–	51.18

Примечание. ХГ – хлоргидринная группа.

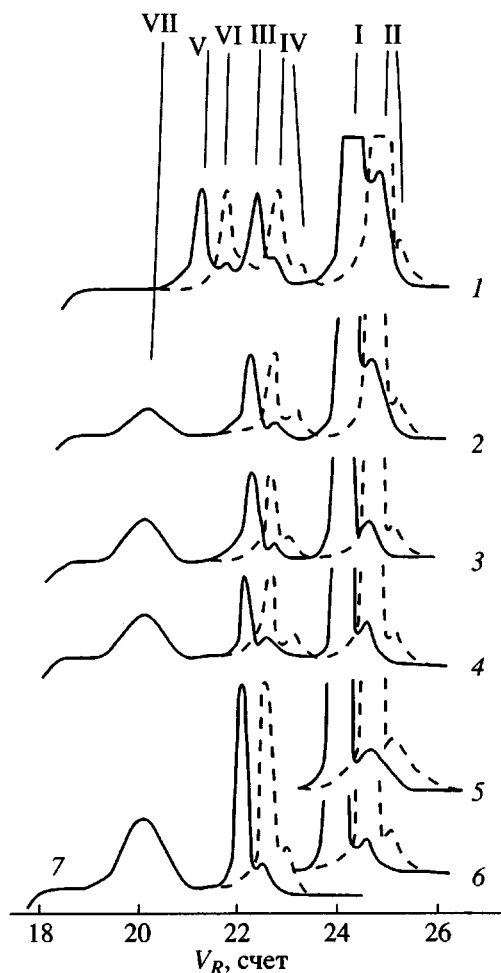


Рис. 3. РТФ-хроматограммы образцов ОЭХГ, полученных в критическом режиме разделения. Адсорбент "Separon SGX", $D = 100 \text{ \AA}$, элюент бензол: ДМФА = 50 : 50 об.%, 0,2 мл/мин, объем пробы 0,5–2 мкл, $T = 295 \text{ K}$. $V_R = 24$ (I); 24,5, 25 (II); 22 (III); 22,5, 23 (IV); 21 (V); 21,5 (VI) и 20 (VII).

смещения на хроматограммах образцов 1–4 (рис. 2) в сторону высоких ММ соответствуют изменению величин ММ, представленных в табл. 1, в пределах 1780–3350 (M_w) и 1400–2200 (M_n). При этом наблюдаются некоторые тенденции повышения полидисперсности образцов от 1,27 до 1,50 по мере понижения активности катализаторов.

Природа катализаторов влияет также на значения $\bar{f}_n$ олигомеров. Заметное изменение $\bar{f}_n$ наблюдается при их расчете по эпоксидным группам (от 1,33 до 0,70) и двойным связям (от 0,31 до 0,80). Понижение значения $\bar{f}_n$ по эпоксидным группам очевидно свидетельствует об отсутствии

в данном случае реакции рекомбинации активных центров при обрыве цепи, а повышение $\bar{f}_n$ по связям $C=C$ связано с ростом доли фракции типа III в ОЭХГ.

Учитывая роль ароматической среды при полимеризации органических окисей [7, 8], можно было ожидать, что переход от толуола к другому растворителю должен привести к изменению параметров ММР олигомеров. Из данных табл. 1 видно, что переход к *n*-ксилолу и мезитилену приводит к уменьшению ММ и полидисперсности олигомеров (рис. 2, образцы 1, 5, 6). Увеличение $\bar{f}_n$ по ароматическим группам и отсутствие связей $C=C$ в образцах указывает на преобладание реакции передачи цепи на молекулы ароматического растворителя с образованием макромолекул типа I (95–96%). Таким образом, по результатам анализа молекулярно-массового распределения ОЭХГ в эксклюзионном режиме и $\bar{f}_n$ по разным группам удалось показать, что в составе исследуемых образцов имеется три типа функциональных макромолекул (I, III и V).

Поскольку метод эксклюзионной хроматографии не позволил получить полную картину РТФ исследуемых образцов, к анализу был привлечен более эффективный метод разделения – жидкостная хроматография в критических условиях, т.е. разделение на границе эксклюзионного и адсорбционного режимов. В этом режиме исчезает деление макромолекул по ММ и наблюдаемая хроматограмма дает непосредственную информацию о типах функциональности или о других типах структурной неоднородности олигомеров [9–12].

На рис. 3 представлены типичные хроматограммы изученных образцов ОЭХГ, разделение которых осуществлено в критических условиях. Как следует из рисунка, в отличие от моно- и бимодальных кривых, полученных в эксклюзионном режиме, эти хроматограммы характеризуются наличием ряда хорошо разрешенных пиков, соответствующих макромолекулам разного типа функциональности. Исходя из данных, полученных в эксклюзионном режиме (см. выше), можно полагать, что пики при значениях $V_R = 21, 22$ и 24 на хроматограмме образца 1 (кривая 1) соответствуют макромолекулам типа V, III и I (табл. 2), содержание которых составляет 4,1, 4,3 и 82,7%, соответственно. Слабые сигналы, зафиксированные справа от основных пиков, видимо, отвечают макромолекулам с концевыми хлоргидриновыми группами, не перешедшими в эпоксидную форму при реакции дегидрохлорирования щелочью. Для

их идентификации использовали образцы, в которых эпоксидные группы были частично заменены на хлоргидриновые. При этом на хроматограммах наблюдалось смещение пиков на ~ 0.5 счета в сторону больших V_R (штриховая линия). Иными словами, вместо пиков, соответствующих эпоксидным формам макромолекул (V, III, I), появлялись сигналы, относящиеся к макромолекулам VI (1.7%), IV (1.56%) и II (5,52%).

На хроматограммах образцов 2, 3 и 4, синтезированных в присутствии указанного ряда катализаторов, как и следовало ожидать, отсутствуют пики диэпоксидных макромолекул ОЭХГ типа V ($\bar{f}_n$ по эпоксидным группам 0.43–0.51, табл. 1). Помимо линейных макромолекул ЭХГ типа III ($V_R = 22$), характерных для этих образцов, на хроматограммах имеются сравнительно широкие пики при $V_R \approx 20$, остающиеся неизменными при переходе в хлоргидриновую форму и обратно. Идентичный пик зафиксирован также на хроматограмме образца ОЭХГ (рис. 3, кривая 7), полученного в условиях катионной полимеризации ЭХГ в среде инертного растворителя. Можно предполагать, что этот пик соответствует циклическим олигомерам ЭХГ (тип VII), образование которых обычно происходит при катионной полимеризации циклических эфиров [13–15]. Образование в продуктах катионной полимеризации ЭХГ большого количества циклических олигомеров наблюдали также в работе [16] методом ГПХ.

Анализ РТФ образцов 5 и 6, синтезированных в среде *n*-ксилола и мезитилена (рис. 3, кривые 5 и 6), в критическом режиме разделения показал, что они состоят из макромолекул типа I ($\sim 95\%$) с небольшим количеством макромолекул типа II ($\sim 5\%$). Наличие небольших пиков ($V_R = 23$ и 25) на хроматограммах хлоргидриновых форм олигомеров (образцы 1–7), очевидно, указывает на присутствие малого количества макромолекул с β -хлоргидриновой группой, образование которой характерно для подобных процессов и подтверждено в работе [11].

Результаты анализа РТФ серии образцов ОЭХГ в критическом режиме показали, что в зависимости от условий синтеза в их составе встречаются макромолекулы, относящиеся к семи различным типам функциональности: шести линейным и одному циклическому. Методом ГПХ установлено так-

же, что в составе олигомерной фракции с низкими ММ (для гомополимера ЭХГ без ароматических фрагментов) содержание циклических макромолекул (тетра-, гекса-, гепта- и октамеров) достигает 50%. Разработанная методика разделения в критических условиях может быть использована для анализа РТФ исследуемых типов олигомеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бекташи Н.Р., Рагимов А.В., Кузаев А.И., Лиогонский Б.И. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 113.
2. Бекташи Н.Р. Автореф. дис. канд. хим. наук. Баку: ВНИИОлефин, 1987.
3. Рагимов А.В., Бекташи Н.Р., Курбанова Р.А., Асланов К.А. // Докл. АзербССР. 1987. Т. 17. № 10. С. 37.
4. Рагимов А.В., Бекташи Н.Р., Курбанова Р.А., Асланов К.А. // Азерб. хим. журн. 1988. № 1. С. 84.
5. Гель-проникающая хроматография. Сб. статей / Под. ред. Кузаева А.И. Черноголовка, 1974.
6. Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузаев А.И. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985.
7. Сангалов Ю.А., Ясман Ю.Б., Нелкенбаум Э.М., Гатауллин Р.Ф., Козлов В.Г., Минскер К.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 227.
8. Ясман Ю.Б., Худайбердина З.И., Сангалов Ю.А., Минскер К.С. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 8. С. 567.
9. Горшков А.В., Евреинов В.В., Энтелис С.Г. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. № 3. С. 632.
10. Филатова Н.Н., Горшков А.В., Евреинов В.В., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 953.
11. Горшков А.В., Веренич С.С., Маркевич М.А., Петин В.И., Евреинов В.В., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1878.
12. Бекташи Н.Р., Бекташи С.А. // Тез. докл. III Междунар. конф. по нефтехимии. Баку, 1998. С. 307.
13. Kern R.J. // J. Org. Chem. 1968. V. 33. P. 338.
14. Worsfold D.J., Eastham A.M. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 897.
15. Merril G.T., Latromouille G.A., Eastham A.M. // Canad. J. Chem. 1960. V. 38. № 10. P. 1967.
16. Энтелис С.Г., Коровина Г.В., Кузаев А.И. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 6. С. 1438.

HPLC Study of Oligo(epichlorohydrins)

N. R. Bektashi, D. N. Alieva, R. A. Dzhalilov, and A. V. Ragimov

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

Abstract—HPLC techniques were used to study the effect of the nature of Lewis acids and a medium on the molecular mass distribution and functionality type distribution of oligomers produced in the polymerization of epichlorohydrin. The technique developed for the separation of oligo(epichlorohydrins) under critical conditions in combination with gel-permeation chromatography allows one to determine the molecular mass distribution and the functionality type distribution of oligomers. Macromolecules of seven types of functionalities, including cyclic and six linear ones, were detected by chromatography under critical and exclusion separation modes. Low-molecular-mass fractions of oligomers correspond to cyclic and linear tetra-, hexa-, hepta, and octamers; the content of the cyclic oligomer achieves 50%.