

OPREDELITEV POLIURETANOV Z IZKLJU^ITVENO KROMATOGRAFIJO

CHARACTERIZATION OF POLYURETHANES BY SIZE EXCLUSION CHROMATOGRAPHY

EMA @AGAR, M. @IGON, T. MALAVA[I^

Kemijski in{titut, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1997-10-01; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-12-19

Relativne vrednosti povpre-nih molskih mas poliuretanov (PU), ki smo jih ugotovili z izklju-itveno kromatografijo (SEC) in umeritvijo s polistirenskimi (PS) standardi, smo primerjali in ovrednotili z absolutnimi vrednostmi, ki smo jih ugotovili s SEC v povezavi z detektorjem, ki meri sipanje svetlobe pri ve- kotih (SEC-MALS). Kot topilo smo uporabili tetrahidrofuran (THF), N,N-dimetilformamid (DMF) in 0,1 M LiBr/DMF. Vrednosti absolutnih povpre-ij molskih mas PU so neodvisne od uporabljenega topila (THF ali 0,1 M LiBr/DMF) in so ni' je od relativnih vrednosti. V polarnem DMF ka' eta kromatograma neionskega PU (NPU) in modelnega PU iz diizocianata in poliola (MDI-PTMO) ve-modalno porazdelitev molskih mas, verjetno zaradi delne asociacije makromolekul, karboksilirani PU (CPU) pa se eluira blizu izklju-itvene meje kolone.

Klju-ne besede: poliuretani (PU), izklju-itvena kromatografija (SEC), SEC v povezavi z detektorjem, ki meri sipanje svetlobe pri ve- kotih (SEC-MALS)

The relative polyurethane (PU) molar mass averages obtained by size exclusion chromatography and polystyrene calibration (SEC-PS) were evaluated in comparison to the absolute values determined by SEC coupled with a multi-angle light scattering photometer (SEC-MALS). Measurements were performed in tetrahydrofuran (THF), N,N-dimethylformamide (DMF) and in 0.1 M LiBr/DMF. The absolute values of PU molar mass averages are lower than the relative SEC-PS values and are of the same order of magnitude regardless of the solvent used, i.e. THF or 0.1 M LiBr/DMF. In polar DMF, the chromatograms of non-ionic PU (NPU) and model PU from diisocyanate and polyol (MDI-PTMO) show the multimodal distributions of molar masses probably due to the partial association of macromolecular chains, while the carboxylated PU (CPU) elutes near the exclusion limit of the column.

Key words: polyurethanes (PU), size exclusion chromatography (SEC), SEC coupled with a multi-angle light scattering detector (SEC-MALS)

1 UVOD

Opredelitev povpre-nih molskih mas poliuretanov (PU) in njihove porazdelitve s SEC je te'avno, ker je hidrodinami-ni volumen (V_n) PU v izbranem topilu odvisen ne le od velikosti makromolekul, ampak tudi od intenzitete interakcij med PU in topilom, med PU makromolekulami ter med PU in polnilom kolone^{1,2}. Vrsta in intenziteta interakcij je odvisna od kemijske sestave in strukture PU makromolekul in od vrste uporabljenega topila^{1,2}. Sestava in struktura verig sta odvisni od izbora surovin za sintezo PU in reakcijskimi razmerami. Te'ava pri SEC opredelitvi PU je tudi izbira primernih polimernih standardov za umerjanje kolon. Navadno se uporabljajo polistirenski (PS) standardi, ki se po kemijski sestavi razlikujejo od PU, in topilo THF ali DMF². Vrednosti tako dolo-enih povpre-ij molskih mas so zato le relativne, in po podatkih v literaturi vi{je od absolutnih vrednosti^{2,3}.

Namen na{ega dela je bil primerjati relativne (SEC-PS) in absolutne (SEC-MALS) vrednosti povpre-ij molskih mas PU z razli-no kemijsko sestavo v treh topilih razli-ne polarnosti.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

2.1 Materiali

Poli(tetrametilen oksid) (PTMO) z molsko maso $M_n = 1000$, BASF; difenilmetan-4,4'-diizocianat (MDI),

Hüls; 2,2-bis(hidroksimetil) propionska kislina (DMPA), Jansen; 2,2-dimetil-1,3-propandiol (NPG), Fluka; N,N-dimetilformamid (DMF), Merck; tetrahidrofuran (THF), Fluka; litijev bromid (LiBr), Aldrich.

2.2 Sinteza

Neionski poliuretan (NPU) smo sintetizirali iz PTMO, MDI in NPG v raztopini THF po ve-stopenjskem postopku v inertni atmosferi argona. Reakcija s polioliolom (PTMO) je potekala 24 ur pri temperaturi 50°C in z neionskim veri' nim podalj{evalom (NPG) 3 dni pri 65°C. Karboksilirani PU smo pripravili na enak na-in, le da smo 50% neionskega veri' nega podalj{evala v drugi stopnji nadomestili z ionskim (DMPA). Molsko razmerje diizocianat:poliol:veri'no podalj{evalo je bilo 3:1:2. Sintetizirali smo tudi modelne PU iz MDI in PTMO, MDI in NPG ter MDI in DMPA v molskem razmerju 1:1. Reakcijske produkte smo oborili v etanolu in posu{ili v vakuumskem su{ilniku pri temperaturi 50°C.

2.3 Metode

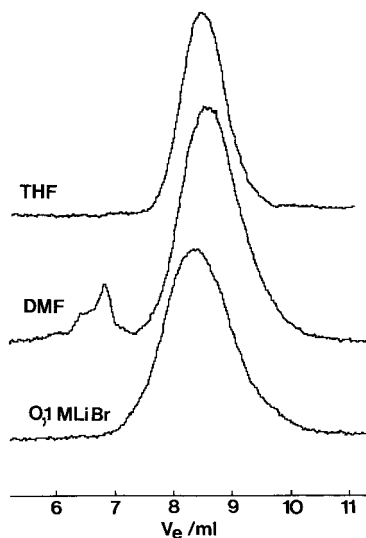
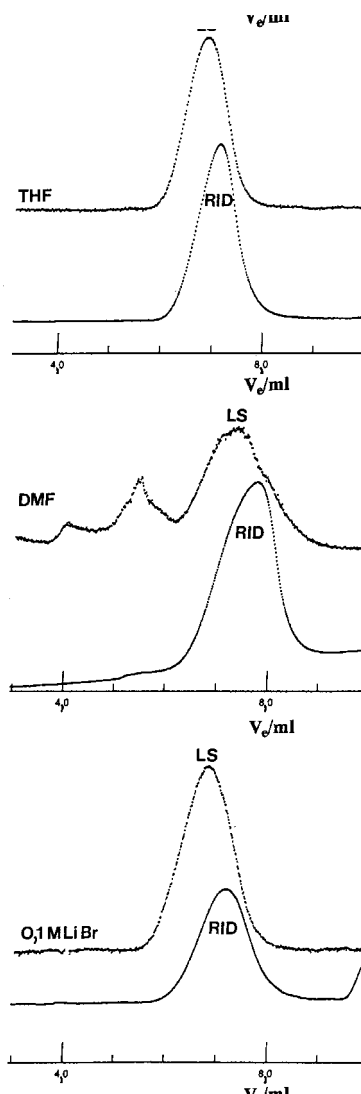
Porazdelitev molskih mas PU smo ugotovili s teko-nskim kromatografom Perkin Elmer in kolono PLGel 5 µm Mixed C s predkolono (Polymer Laboratories). Merili smo pri sobni temperaturi. Pri relativni metodi SEC-PS smo uporabili UV-detektor (DAD LC-235), kolone pa smo umerili s PS-standardi (Waters). Pri absolutni metodi (SEC-MALS) smo uporabili detektor, ki

Tabela 1: Povpre-ja molskih mas SEC-PS in SEC-MALS in indeks polidisperznosti NPU, CPU in modelnega PU (MDI-PTMO) v THF, DMF in 0,1 M LiBr/DMF**Table 1:** SEC-PS and SEC-MALS molar mass averages and polydispersity index of NPU, CPU and model PU (MDI-PTMO) in THF, DMF and 0.1 M LiBr/DMF

VZOREC	TOPILO	SEC-PS			SEC-MALS		
		L_w	L_n	L_w/L_n	$L_{w,app}$	$L_{n,app}$	L_w/L_n
NPU	THF	128.000	63.000	2,04	55.700	48.300	1,15
	DMF	•	•	•	•	•	•
	LiBr/DMF	533.000	342.000	1,56	57.900	47.400	1,22
CPU	THF	90.000	25.000	3,50	47.500	37.800	1,26
	DMF	•	•	•	•	•	•
	LiBr/DMF	165.000	59.000	2,82	47.000	36.900	1,27
MDI-PTMO	THF	63.000	35.000	1,80	21.300	19.300	1,10
	DMF	•	•	•	•	•	•
	LiBr/DMF	216.000	105.000	2,05	22.900	21.100	1,09

- ve-modalna porazdelitev molskih mas
- eluira se pri izklju-itveni meji kolone

meri sipanje svetlobe pri ve- kotih (Dawn-DSP fotometer) in diferen-ni refraktometer (Optilab-DSP, oba Wyatt Technology Corporation). Meritve SEC-PS in SEC-MALS smo izvedli v THF (hitrost pretoka 1 ml/min), DMF in 0,1 M LiBr/DMF (0,8 ml/min). Koncentracija raztopin PU je bila za SEC-PS meritve 6×10^{-5} g/ml. V THF je bila koli-ina injiciranega vzorca $5 \mu\text{l}$, v DMF in 0,1 M LiBr/DMF pa $50 \mu\text{l}$. Pri meritvah SEC-MALS je bila koli-ina vzorca $2-8 \times 10^{-4}$ g, odvisno od inkrementa lomnega koli-nika PU, ki smo ga dolo-ili z diferen-nim refraktometrom (Optilab-DSP) pri 40°C . Absolutna povpre-ja molskih mas NPU in CPU, dolo-ena z metodo sipanja svetlobe, so le navidezna povpre-ja molskih mas (L_{app}); pri kopolimerih namre- zaradi porazdelitve molske mase in kemijske sestave lahko dolo-imo le povpre-en inkrement lomnega koli-nika³.

**Slika 1:** Krivulje SEC (UV-detektor) NPU v THF, DMF in 0,1 M LiBr/DMF**Figure 1:** SEC curves (UV-detector) of NPU in THF, DMF and 0.1 M LiBr/DMF**Slika 2:** Krivulje SEC (90° LS in RI-detektor) NPU v THF, DMF in 0,1 M LiBr/DMF**Figure 2:** SEC curves (90° LS and RI-detektor) of NPU in THF, DMF and 0.1 M LiBr/DMF

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

3.1 Neionski poliuretan (NPU)

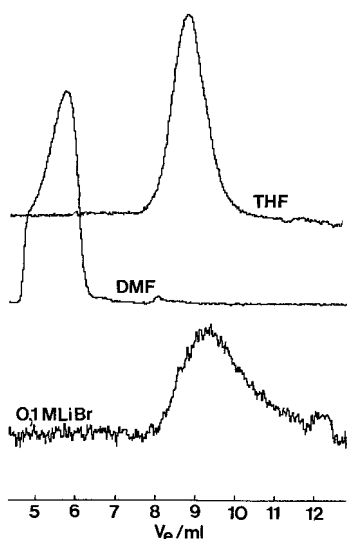
Krivulji SEC NPU v THF (UV-detektor oz. MALS pri 90°) sta simetri-ne oblike (**sliki 1 in 2**). Absolutna povpre-ja molskih mas so ni'ja od relativnih vrednosti SEC-PS (**tabela 1**), kar pripisujemo razliki med V_h NPU in V_h PS-standardov; pri enaki molski masi ima NPU ve-ji V_h kot PS-standardi^{2,3}.

V DMF oba detektorja ka'eta ve-modalno porazdelitev molskih mas, ki je verjetno posledica delne asociacije makromolekul (**sliki 1 in 2**). Koncentracija višjemolekularnih asociatov (pri manjših V_{el}) je tako nizka, da jih manj občutljivi RI-detektor skoraj ne zazna (**slika 2**).

V 0,1 M LiBr/DMF je porazdelitev molskih mas NPU zopet simetri-na (**sliki 1 in 2**). Absolutne vrednosti povpre-ij molskih mas se ujemajo z absolutnimi vrednostmi v THF. SEC-PS daje v tem topilu nenavadno visoka povpre-ja molskih mas. PS-standardi se namre-zaradi mo-nih interakcij s polnilom zadr' ujejo v koloni in se zato umeritvena krivulja pomakne k ve-jim V_{el} ⁵ (**tabela 1**).

3.2 Karboksiliran poliuretan (CPU)

Podobno kot NPU ima tudi CPU v THF simetri-no obliko krivulj SEC (**sliki 3 in 4**), vendar pa so tako relativna kot absolutna povpre-ja molskih mas ni'ja kot pri NPU (**tabela 1**). To ka'e, da pri sintezi CPU poteka stranska reakcija med -COOH skupinami ionskega veri' nega podalj{evala DMPA in -NCO skupinami diizocianata MDI, ki vodi do produktov z ni'jo molsko maso in do razvejenja polimernih verig. Razlika med molskimi masami NPU in CPU je bolj izrazita pri vrednostih SEC-PS, kar pripisujemo dodatnemu zmanj{anju V_h zaradi in-



Slika 3: Krivulje SEC (UV-detektor) CPU v THF, DMF in 0,1 M LiBr/DMF

Figure 3: SEC curves (UV-detector) of CPU in THF, DMF and 0.1 M LiBr/DMF

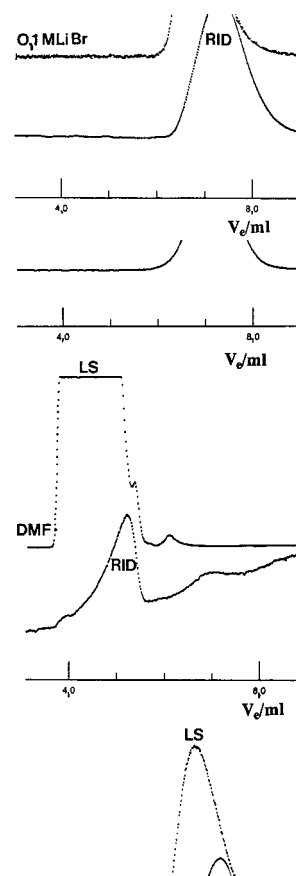
tramolekularnih interakcij polarnih skupin CPU (karboksilnih, uretanskih, kon-nih hidroksilnih) v manj polarnem THF.

V DMF se CPU eluira pri majhnih V_{el} v obmo-ju visokih molskih mas, blizu izklju-itvenega volumna kolone (**sliki 3 in 4**). Vzroke za hitro eluiranje bomo raziskali v nadaljnjem delu.

Podobno kot pri NPU je tudi pri CPU porazdelitev molskih mas v 0,1 M LiBr/DMF simetri-na (**sliki 3 in 4**), absolutne vrednosti povpre-ij molskih mas pa so primerljive z vrednostmi v THF (**tabela 1**).

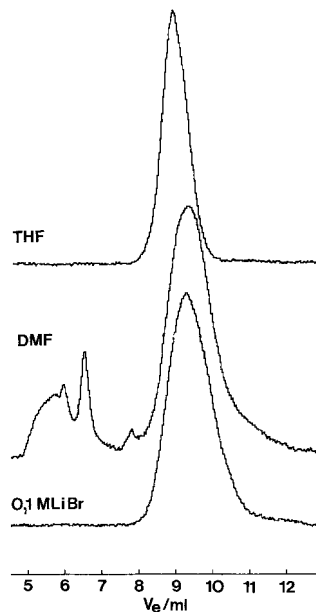
3.3 Modelni poliuretani

Krivulje SEC modelnega PU (MDI-PTMO) so v vseh treh topilih podobne NPU: v THF in 0,1 M LiBr/DMF so simetri-ne, v DMF pa je porazdelitev molskih mas ve-modalna (**sliki 5 in 6**). Absolutne vrednosti povpre-ij



Slika 4: Krivulje SEC (90° LS in RI-detektor) CPU v THF, DMF in 0,1 M LiBr/DMF

Figure 4: SEC curves (90° LS and RI-detector) of CPU in THF, DMF and 0.1 M LiBr/DMF



Slika 5: Krivulje SEC (UV-detektor) modelnega PU (MDI-PTMO) v THF, DMF in 0,1 M LiBr/DMF

Figure 5: SEC curves (UV-detector) of model PU (MDI-PTMO) in THF, DMF and 0.1 M LiBr/DMF

molskih mas so v THF in 0,1 M LiBr/DMF enake in ni' je od relativnih vrednosti SEC-PS (tabela 1).

Modelna PU (MDI-NPG in MDI-DMPA) sta netopna v THF. Slednji je topen v DMF in 0,1 M LiBr/DMF, vendar pa se zaradi mo-nih interakcij s polnilom kolone delno zadr' i v koloni.

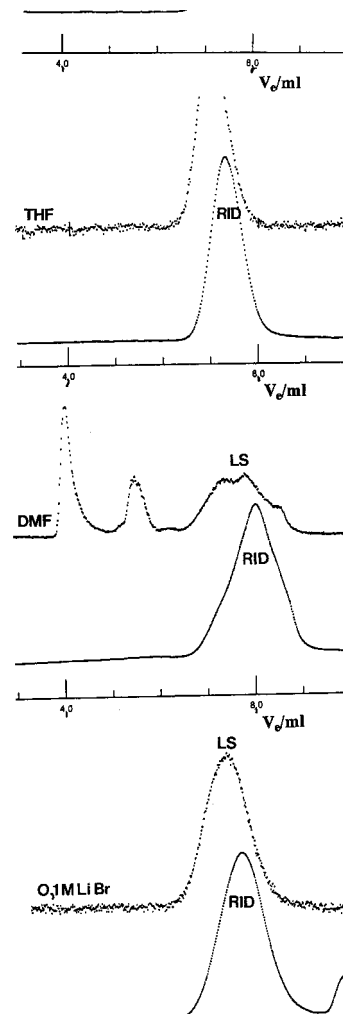
4 SKLEPI

Povpre-ja molskih mas karboksiliranega poliuretana so ni' ja od tistih za neionski poliuretan zaradi stranske reakcije med karboksilnimi skupinami DMPA in izocianatnimi MDI, zaradi katere se poru{i stehiometri-no razmerje med hidroksilnimi in izocianatnimi funkcionalnimi skupinami in nastanejo razvejene makromolekule. Razlika je bolj izrazita pri relativnih vrednostih, kjer na zmanj{anje hidrodinami-nega volumna poleg razvejene strukture makromolekul vplivajo tudi intra-molekularne interakcije.

Vrednosti absolutnih povpre-ij molskih mas poliuretanov so neodvisne od uporabljenega topila (THF ali 0,1 M LiBr/DMF) in so ni' je od relativnih vrednosti, kar se ujema z navedbami v literaturi^{2,3}.

V DMF ka'ejo krivulje SEC neionskega PU in modelnega PU (MDI-PTMO) ve-modalno porazdelitev molskih mas, verjetno zaradi delne asociacije makromolekul, karboksiliran PU pa se eluira blizu izklju-itvene meje kolone v obmo-ju visokih molskih mas.

Dodatek LiBr v DMF prepre-i asociacijo neionskega in modelnega PU ter prepre-i zgodnje eluiranje karboksiliranega PU. Umeritev kolon s PS standardi v 0,1 M LiBr/DMF daje zaradi sekundarnih mehanizmov zadr'e-



Slika 6: Krivulje SEC (90° LS in RI-detektor) modelnega PU (MDI-PTMO) v THF, DMF in 0,1 M LiBr/DMF

Figure 6: SEC curves (90° LS and RI-detector) of model PU (MDI-PTMO) in THF, DMF and 0.1 M LiBr/DMF

vanja PS standardov v koloni previsoke vrednosti molskih mas PU.

KRATICE

CPU karboksiliran poliuretan
 DMF N,N-dimetilformamid
 DMPA 2,2-bis(hidroksimetil)propionska kislina
 LS detektor na osnovi sipanja svetlobe
 MDI difenilmetan-4,4'-diizocianat
 NPG 2,2-dimetil-1,3-propandiol
 NPU neionski poliuretan
 PS polistiren
 PTMO poli(tetrametilen oksid)
 PU poliuretan
 RID detektor na lomni koli-nik

SEC izklju-itvena kromatografija

SEC-MALS izklju-itvena kromatografija v povezavi z detektorjem, ki meri sipanje svetlobe pri ve- kotih

SEC-PS izklju-itvena kromatografija in umeritev kolon s PS standardi

THF tetrahidrofur

V_{el} elucijski volumen

V_h hidrodinami-ni volumen

ZAHVALA

To delo je del projekta Oblikovanje polimerov (J2-7505). Ministrstvu za znanost in tehnologijo Republike Slovenije se za financiranje zahvaljujemo.

5 LITERATURA

- ¹E. @agar, M. @igon, T. Malava{i-, *Kovine zlitine tehnologije*, 30 (1996) 1-2, 91
- ²D. Lee, T. A. Speckhard, A. D. Sorensen, S. L. Cooper, *Macromolecules*, 19 (1986) 2383
- ³M. @igon, A. Mir-eva, T. Malava{i-, Z. Grubi{i--Gallot, J. Liq. *Chrom.*, 16 (1993) 3813
- ⁴M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, 64 (1942) 2716
- ⁵H. J. Mencer, Z. Grubi{i--Gallot, *J. Chromatogr.*, 2 (1979) 649