



Im vorliegenden Beitrag sollen nun einige der durch Gas-Flüssig-Chromatographie (GLC) erreichbaren Informationen zur Mikrostruktur von Polyetheralkoholen dargelegt werden.

#### MATERIALIEN UND METHODEN

Die GLC Trennungen erfolgten an einer 2 m × 2 mm I.D. Trennsäule, gefüllt mit 3% (w/w) Silicongummivorprodukt SE-30 auf Chromosorb W AW DMCS (60–80 mesh) im linearen Temperaturprogramm bei Starttemperaturen von 323, 343 bzw. 363°K und Heizraten von 4, 6, 8 bzw. 10°K/min unter Rein-Stickstoff als Trägergas mit einem Gasmengenstrom von 2 l/h. Der Substanznachweis erfolgte mittels Flammenionisationsdetektion (FID). Verwendet wurde das Gerät Varian 3700 mit Datensystem CDS-111.

Alle Untersuchungssubstanzen, ausgenommen die Polyethylenglykole (Merck) wurden durch anionische Polymerisation des Propylenoxids (PO) bzw. Ethylenoxids (EO) in Gegenwart der jeweiligen hydroxylgruppenhaltigen Starterkomponenten (Allylalkohol, 1,2-Propandiol, Glycerol) im Gemisch mit ihrem Mono-Kaliumsalz hergestellt, wobei die Reaktionstemperatur 360–370°K betrug. Die Umsetzungsprodukte wurden nach Neutralisation mit 0.1 N Salzsäure, Entfernen des Wassers im Vakuum und Filtration von KCl durch Hydroxylzahl und zahlenmittlere Molmasse charakterisiert (Tabelle I).

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Naturgemäss ist die Flüchtigkeit von Polyhydroxylverbindungen bedingt durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen und damit verbunden Assoziationen der Moleküle bei Normaldruck gering<sup>3–5</sup>. Es ist daher erklärlich, dass sowohl Ginsburg<sup>6</sup> als auch Puschmann<sup>7</sup> eine Trennung nur der ersten Glieder der Homologen im Polyethylenglykol durch GLC erreichten. Erst die Derivatisierung der Hydroxylendgruppen in diesen Verbindungen führte zur wesentlich weitergehenden Gaschromatographierbarkeit. So gelangen Withers<sup>8</sup> sowie Kresze und Schäufelhut<sup>9</sup> die Trennung von Mono- bis Tridecaethylenglykol als Bis-Silylether und Corbett *et al.*<sup>10</sup> die Trennung propoxylierter Polyhydroxylverbindungen, ebenfalls als Silylether. Eigene Untersuchungen zeigten, dass auch die Acetylierung beträchtlich die GLC Zugänglichkeit der Polyhydroxylverbindungen erweitert<sup>11</sup>. Die aus den Arbeiten von Höfle, Steglich und Vorbrüggen<sup>12</sup> sowie Connors und Pandit<sup>13</sup> bekannt gewordenen Acylierungskatalysatoren (4-Dialkylaminopyridine bzw. N-Alkylimidazole) gleichen dabei den bislang bestehenden Nachteil des grossen Zeitbedarfs der Acetatbildung bei Pyridinkatalyse gegenüber der Silylierung völlig aus. Es gelingt auf diese Weise die Oligomerentrennung in der Ethylenglykol-Reihe bis zum Pentadecaethylenglykol-diacetat (Molmasse des freien Glykols 678 g/mol) und in der Propylenglykol-Reihe bis zum Hexadecapropylenglykol-diacetat (Molmasse des freien Glykols 946 g/mol). Dies umfasst etwa den Molmassenbereich, wie ihn die für die Polyurethanhartschaumherstellung eingesetzten Polyalkylenglykole mit mittleren Hydroxylfunktionalitäten  $\geq 3$  besitzen.

Wie Flory<sup>14</sup> zeigt, können bei den durch anionische Polymerisation von Ethylenoxid hergestellten Polymeren die Molmassen der Molekülketten durch eine Pois-

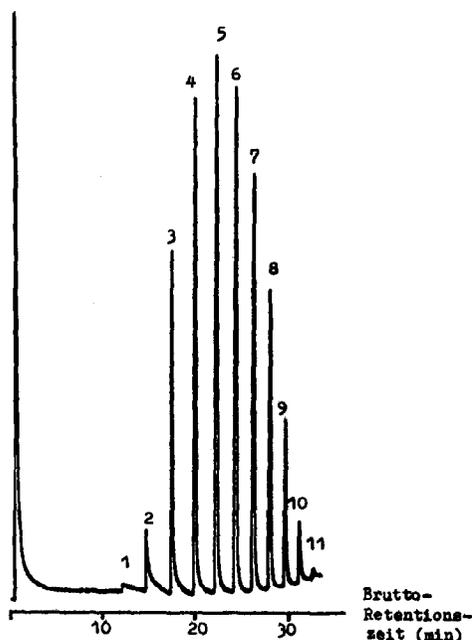


Fig. 1. Gaschromatogramm der Diacetate von Polyethylenglykol (PEG) 400. Peak-nrs.: Tabelle II.

son'sche Verteilungsfunktion beschrieben werden; der Quotient aus Gewichts- und Zahlenmittelmolmasse strebt mit steigendem Polymerisationsgrad dem Wert 1 zu, und selbst bei niedrigen mittleren Polymerisationsgraden ist dieser Quotient  $< 1.5$ . Das bedeutet aber, dass für die Identifizierung der GLC Peaks von durch anionische Polymerisation hergestellten Polyetheralkoholen die zahlenmittlere Molmasse der polydispersen Substanz eine wichtige Grösse darstellt, denn der flächenmässig grösste Peak im Chromatogramm ist dann dem Homologen zuzuordnen, dessen Molmasse mit der zahlenmittleren Molmasse der polydispersen Substanz korreliert. So führt die Trennung der Diacetate des Polyethylenglykols 400 zu folgendem Chromatogramm

#### TABELLE I

##### ALKYLENOXIDADDUKTE AN MONO-, DI- BZW. TRIOLE

$$\bar{M}_n = \text{zahlenmittlere Molmasse} \left( \frac{\sum M_i n_i}{\sum n_i} \right).$$

Polyetheralkohol	OH-Zahl*	$\bar{M}_n$ (g/mol)**
Allylalkohol-EO-Addukt	198	320
Allylalkohol-PO-Addukt	161	380
Polypropylenglykol 250	488	235
Polypropylenglykol 500	230	480
Polyethylenglykol 200	540	210
Polyethylenglykol 400	290	377
Glycerol-PO-Addukt	440	370

\* Ermittelt nach Lit. 15.

\*\* Dampfdruckosmotrisch in Dimethylformamid bei 363°K.

(Fig. 1). Das Produkt besitzt, wie in Tabelle I angegeben, eine Zahlenmittelmolmasse von 377 g/mol. Entsprechend bildet Octaethylenglykol (Molmasse 370 g/mol) den Hauptpeak, daneben existieren Kettenmoleküle mit  $n = 4$  bis  $n = 14$  Struktureinheiten. Aus den Molmassen der Homologen und den zugehörigen aus den Peakflächen errechneten Masseprozenten (Tabelle II) lässt sich daher exakt die Molmasseverteilung des untersuchten Polyetheralkohols bestimmen und daraus natürlich die Zahlenmittelmolmasse berechnen. Die Peakzuordnung ist richtig, wenn dieser Wert mit dem dampdruckosmetrisch ermittelten übereinstimmt.

Aus den Werten der Tabelle II errechnet sich ein  $\bar{M}_n$  von 383 g/mol.

Diese Möglichkeit der Peakzuordnung bei Polyetheralkoholen erfordert also die Kenntnis der Zahlenmittelmolmasse.

Häufig ist deren Bestimmung infolge Fehlens der gerätetechnischen Voraussetzungen nicht durchführbar. Daher ist es wünschenswert, mittels tabellierter Retentionswerte eine Peakidentifizierung zu erreichen. Für die temperaturprogrammierte Arbeitsweise gaben Van den Dool und Kratz<sup>16</sup> eine empirische Beziehung an, die das Analogon zur Kováts'schen Gleichung für den Fall

$$T = T_0 + \beta t$$

wo  $t$  = Trennsäulentemperatur (°K) zur Zeit (min);  $T_0$  = Starttemperatur (°K); und  $\beta$  = Heizrate (°K/min), also eines linearen Temperaturprogrammes mit Programmstart bei der Substanzdosierung, darstellt und sinngemäss lautet:

$$I_{LTP} = 200 \frac{T_{r(x)} - T_{r(n)}}{T_{r(n+2)} - T_{r(n)}} + 100 n$$

wo  $I_{LTP}$  = der auf  $n$ -Alkane bezogene, im linearen Temperaturprogramm ermittelte Retentionsindex;  $T_r$  = die aus der Retentionszeit,  $T_0$  und  $\beta$  zugängliche Retentionstemperatur; und  $n$  = die C-Zahl des vor der Verbindung  $x$  eluierten geradzahigen  $n$ -Alkans.

TABELLE II

ZUSAMMENSETZUNG DER PEG 400 DER FIG. 1

 $M$  = Molmasse.

Peak-Nr.	Zahl der EO-Einheiten, $n$	$M$ (g/mol)	Masse-% im PEG 400
1	4	194	0.3
2	5	238	2.9
3	6	282	9.1
4	7	326	16.2
5	8	370	19.7
6	9	414	19.0
7	10	458	15.0
8	11	502	10.0
9	12	546	5.4
10	13	590	2.0
11	14	634	0.4

TABELLE III

 $I_{LTP}$ -WERTE DER ACETATE VON ALLYLALKOHOL-MONO-BIS-DECA-EO-ADDUKT AN SE-30

Zahl der EO-Ein- heiten, n	Heizrate ( $^{\circ}K/min$ )												$\bar{x}$	S.D.
	4			6			8			10				
	Starttemperatur ( $^{\circ}K$ )													
323	343	363	323	343	363	323	343	363	323	343	363			
1	982	984	981	985	979	980	982	982	981	977	979	983	981	2.26
2	1258	1252	1253	1251	1256	1255	1253	1256	1258	1252	1255	1252	1254	2.41
3	1524	1529	1526	1527	1530	1526	1531	1530	1522	1529	1527	1524	1527	2.81
4	1803	1804	1800	1803	1802	1799	1800	1806	1800	1805	1802	1800	1802	2.30
5	2080	2077	2080	2078	2078	2075	2076	2076	2075	2076	2073	2071	2076	2.63
6	2349	2343	2344	2342	2344	2345	2344	2345	2338	2342	2341	2339	2343	2.92
7	2602	2598	2600	2604	2602	2601	2600	2597	2599	2600	2600	2598	2600	1.98
8	2881	2879	2879	2876	2881	2875	2878	2878	2879	2877	2878	2873	2878	2.33
9	3138	3138	3136	3135	3139	3137	3136	3138	3130	3136	3138	3130	3136	2.99
10	3300	3300	3298	3296	3296	3300	3300	3304	3297	3298	3300	3296	3299	2.38

Unter Verwendung dieser Gleichung wurden bei verschiedenen  $T_0$ - und  $\beta$ -Werten  $I_{LTP}$ -Werte für die acetylierten Homologen der in Tabelle I angegebenen Polyetheralkohole bestimmt (Tabellen III-VII). Die Tabellen sagen aus, dass eine signifikante Beeinflussung der  $I_{LTP}$ -Werte weder durch die Programmstarttemperatur noch durch die Heizrate des Temperaturprogramms erfolgt. Sie bestätigen somit die Anwendbarkeit obiger empirischer Gleichung. Aus den Mittelwerten  $\bar{x}$  der Tabellen III-VII wurden durch lineare Regression die Parameter der entsprechenden Geradengleichung berechnet (Tabelle VIII).

TABELLE IV

 $I_{LTP}$ -WERTE DER DIACETATE VON MONO- BIS DODECAETHYLENGLYKOL AN SE-30

Zahl der EO-Ein- heiten, n	Heizrate ( $^{\circ}K/min$ )												$\bar{x}$	S.D.
	4			6			8			10				
	Starttemperatur ( $^{\circ}K$ )													
323	343	363	323	343	363	323	343	363	323	343	363			
1	1010	1008	1010	1007	1007	1002	1010	1011	1009	1008	1007	1007	1009	1.36
2	1278	1285	1283	1278	1278	1280	1281	1282	1280	1281	1282	1279	1281	2.19
3	1552	1557	1549	1558	1555	1549	1551	1553	1550	1548	1551	1552	1552	3.18
4	1832	1836	1832	1828	1830	1829	1836	1834	1834	1833	1831	1831	1832	2.55
5	2105	2109	2101	2098	2098	2099	2100	2102	2102	2108	2102	2103	2102	3.57
6	2368	2367	2365	2377	2366	2366	2368	2369	2371	2366	2369	2368	2368	3.20
7	2610	2611	2608	2600	2610	2605	2609	2609	2609	2603	2610	2612	2608	3.54
8	2910	2903	2903	2903	2896	2899	2899	2894	2896	2902	2900	2905	2903	4.45
9	3191	3200	3195	3190	3190	3190	3192	3200	3200	3191	3194	3192	3194	4.07
10	3422	3423	3428	3420	3421	3416	3422	3428	3424	3425	3425	3424	3423	3.35
11	3687	3695	3690	3682	3690	3692	3685	3690	3691	3682	3688	3685	3688	4.01
12	3949	3948	3950	3952	3947	3948	3945	3944	3948	3950	3954	3954	3949	3.15

TABELLE V

 $i_{LTP}$ -WERTE DER ACETATE VON ALLYLALKOHOL-MONO- BIS -DECA-PO-ADDUKT AN SE-30

Zahl der PO-Ein- heiten, n	Heizrate ( $^{\circ}K/min$ )												$\bar{x}$	S.D.
	4			6			8			10				
	Starttemperatur ( $^{\circ}K$ )													
	323	343	363	323	343	363	323	343	363	323	343	363		
1	1015	1013	1010	1016	1012	1012	1018	1013	1012	1018	1012	1015	1014	2.55
2	1304	1294	1296	1302	1299	1297	1301	1298	1297	1302	1299	1298	1299	2.87
3	1602	1604	1601	1600	1600	1604	1602	1601	1601	1602	1600	1603	1602	1.44
4	1863	1866	1868	1863	1866	1868	1866	1861	1869	1862	1861	1866	1865	2.81
5	2128	2130	2131	2129	2129	2134	2131	2127	2129	2128	2126	2129	2129	2.09
6	2398	2396	2400	2400	2394	2396	2398	2398	2400	2400	2395	2397	2399	2.10
7	2655	2660	2658	2658	2657	2660	2657	2653	2656	2656	2653	2654	2656	2.39
8	2914	2917	2914	2916	2916	2916	2916	2911	2912	2911	2911	2912	2914	2.33
9	3198	3200	3202	3200	3199	3197	3200	3200	3204	3204	3203	3200	3201	2.23
10	3412	3412	3410	3412	3410	3412	3414	3408	3420	3412	3410	3408	3412	3.17

Das Verfahren der Peakzuordnung unter Bezugnahme auf die Zahlenmittelmolmasse des Polyetheralkohols ist auch anwendbar auf solche anionisch polymerisierten Produkte, die bezüglich Hydroxylgruppen höher als difunktionell sind. So führt die GLC-Trennung des in Tabelle I angeführten Glycerol-Propylenoxid-Adduktes zu folgendem Chromatogramm (Fig. 2 und Tabelle IX).

Aus der Zuordnung der Peaks I-VI zu Glycerol-tri-bis-Glycerol-octa-Propylenoxid-Addukten und deren Masseanteile errechnet sich ein  $\bar{M}_n$  von 372 g/mol. Neben

TABELLE VI

 $i_{LTP}$ -WERTE DER DIACETATE VON MONO- BIS DODECAPROPYLENGLYKOL AN SE-30

Zahl der PO Einheiten, n	Heizrate ( $^{\circ}K/min$ )												$\bar{x}$	S.D.
	4			6			8			10				
	Starttemperatur ( $^{\circ}K$ )													
	323	343	363	323	343	363	323	343	363	323	343	363		
1	997	999	998	999	1002	1001	1000	996	996	1000	998	996	999	2.02
2	1320	1322	1322	1322	1315	1317	1322	1316	1314	1320	1318	1314	1318	3.53
3	1604	1600	1602	1600	1596	1599	1598	1597	1597	1598	1595	1600	1599	2.55
4	1879	1878	1879	1875	1876	1878	1876	1873	1875	1875	1874	1877	1876	1.88
5	2139	2140	2143	2138	2139	2139	2139	2140	2137	2136	2138	2139	2139	1.73
6	2399	2400	2400	2395	2400	2391	2404	2400	2397	2396	2400	2397	2398	3.31
7	2660	2664	2660	2655	2663	2654	2658	2658	2651	2655	2659	2654	2658	3.90
8	2920	2921	2919	2924	2923	2924	2916	2920	2920	2916	2920	2917	2920	2.76
9	3194	3196	3196	3194	3192	3194	3195	3198	3192	3194	3195	3195	3195	1.68
10	3419	3413	3413	3412	3417	3418	3411	3408	3413	3414	3416	3417	3414	3.22
11	3665	3669	3665	3660	3668	3672	3658	3666	3658	3662	3658	3664	3664	4.65
12	3950	3950	3947	3955	3955	3947	3944	3947	3948	3952	3946	3947	3949	3.49

TABELLE VII

 $t_{LTP}$ -WERTE DER TRIACETATE VON GLYCEROL-MONO- BIS -OCTA-PO-ADDUKT AN SE-30

Zahl der PO-Ein- heiten, n	Heizrate ( $^{\circ}K/min$ )												$\bar{x}$	S.D.
	4			6			8			10				
	Starttemperatur ( $^{\circ}K$ )													
	323	343	363	323	343	363	323	343	363	323	343	363		
1	1636	1638	1640	1634	1634	1638	1637	1637	1632	1634	1638	1634	1638	3.37
2	1921	1923	1921	1920	1917	1924	1923	1922	1917	1920	1922	1921	1921	2.17
3	2178	2180	2180	2179	2180	2176	2174	2172	2180	2177	2174	2176	2177	2.79
4	2405	2406	2405	2410	2410	2404	2408	2402	2403	2408	2404	2400	2405	3.11
5	2686	2691	2690	2691	2685	2690	2690	2690	2690	2688	2684	2687	2688	2.42
6	2928	2930	2930	2929	2922	2931	2927	2930	2932	2928	2926	2928	2928	2.64
7	3210	3211	3210	3217	3208	3207	3214	3212	3211	3209	3211	3212	3211	2.66
8	3428	3431	3431	3430	3425	3426	3430	3430	3424	3425	3430	3428	3428	2.55

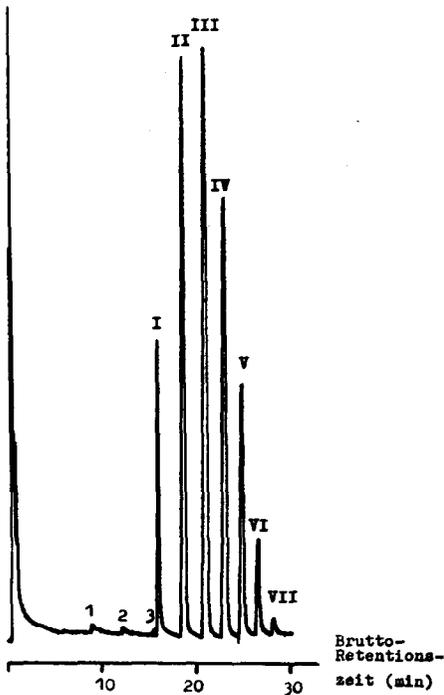


Fig. 2. Gaschromatogramm der Triacetate des Glycerol-PO-Adduktes aus Tabelle I. Peak-nrs.: Tabelle IX.

TABELLE VIII

PARAMETER DER BERECHNETEN GERADENGLEICHUNGEN FÜR  $I_{LTP} = an + b$  ( $n$ -ANZAHL DER ALKYLENOXIDEINHEITEN)

Substanz	Anstieg	Ordinatenabschnitt	Korrelationskoeffizient
Allylalkohol-EO-Addukt*	263.3	741.2	0.9992
Allylalkohol-PO-Addukt*	267.3	779.1	0.9996
PEG**	267.7	752.6	0.9999
PPG**	264.2	287.1	0.9995
Glycerol-PO-Addukt***	256.1	1396.9	0.9997

\* Monoacetat.

\*\* Diacetat.

\*\*\* Triacetat.

diesen trifunktionellen Verbindungen entsprechenden Peaks werden jedoch drei weitere Peaks geringerer Intensität beobachtet (Peak 1–3). Dabei handelt es sich, wie die dünn-schichtchromatographische Untersuchung der Gesamtsubstanz im Vergleich zu Polypropylenglykol 500 zeigt (Fig. 3), um difunktionelle Moleküle, die über die  $I_{LTP}$ -Werte als Tri-, Tetra- und Pentapropylenglykol identifiziert werden konnten. Ihre Anwesenheit führt zur Minderung der Zielfunktionalität des Polyetheralkohols und damit zur Herabsetzung der Vernetzungsdichte beim Polyurethanbildungsprozess. Monofunktionelle Substanzen vom Typ polypropoxylierter Allylalkohol, die durch Übertragungsreaktionen im polymerisierenden System entstehen können<sup>17</sup>, sind im Untersuchungsobjekt nicht nachweisbar. Offenbar setzt diese Reaktion in nennenswertem Ausmass erst bei der Synthese von wesentlich höhermolekularen Polyetheralkoholen ein.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die GLC in Kombination mit der Dünnschicht-Chromatographie detaillierte Aussagen zu Molmassen- und Funktionalitätsverteilungen nieder bis mittelmolekularer Polyetheralkohole liefert, deren Einsatzgebiet beispielsweise der Polyurethanhartschaumsektor darstellt.

Darüber hinaus sind aus den Einzeldaten schnelle Aussagen zur Zahlenmittelmolmasse zugänglich, was zur Prozesskontrolle genutzt werden kann. Die für die

TABELLE IX

ZUSAMMENSETZUNG DES GLYCEROL-PO-ADDUKTES DER TABELLE I

Peak-Nr.	Substanz	Masse-% im Glycerol PO-Addukt
1	Tripropylenglykol	0.07
2	Tetrapropylenglykol	0.15
3	Pentapropylenglykol	0.14
I	Glycerol-tri-PO-Addukt	6.85
II	Glycerol-tetra-PO-Addukt	28.81
III	Glycerol-penta-PO-Addukt	34.08
IV	Glycerol-hexa-PO-Addukt	22.10
V	Glycerol-hepta-PO-Addukt	7.00
VI	Glycerol-octa-PO-Addukt	0.77

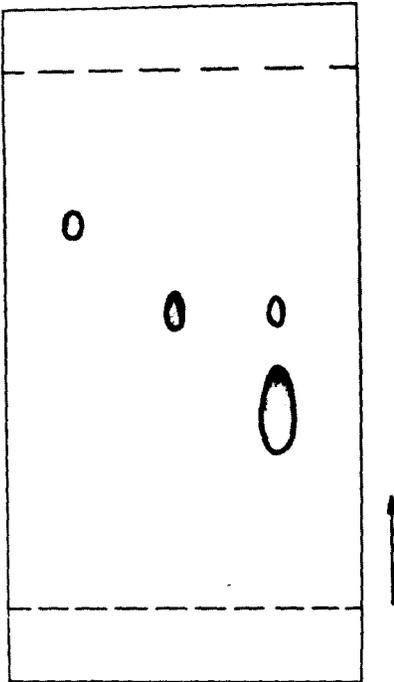


Fig. 3. Dünnschichtchromatogramm mono-, di- und trifunktioneller PO-Addukte der Tabelle I. Spur 1: Allylalkohol-PO-Addukt; Spur 2: Polypropylenglykol (PPG) 500. Spur 3: Glycerol-PO-Addukt. Bedingungen: DC-Fertigplatte Kieselgel 60 (Merck), wassergesättigtes Ethylacetat mit 2% (v/v) Butanon-2 als Laufmittel, Dragendorff's Reagenz als Detektionsmittel, Kammerübersättigung bei 298°K, 15 cm Laufstrecke.

einzelnen Oligomeren der homologen Reihen mono-, di- und trifunktioneller Polyetheralkohole im linearen Temperaturprogramm bestimmten  $I_{LTP}$ -Werte gestatten eine sichere Peakidentifizierung.

DANK

Ich danke Herrn Dr. H. Becker, Zentralinstitut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der D.D.R., für die Darstellung der Polyetheralkohole.

ZUSAMMENFASSUNG

Mittels Gas-Flüssig-Chromatographie sind Angaben zur Mikrostruktur von Polyetheralkoholen, besonders zur Molmasseverteilung und zur Hydroxylverteilung erhältlich. Die Gültigkeit der empirischen Beziehung von Van den Dool und Kratz zur Ermittlung von Retentionindices im linearen Temperaturprogramm ( $I_{LTP}$ ) wird bestätigt. Der Verlauf der bei unterschiedlichen Programmstarttemperaturen und Heizraten ermittelten  $I_{LTP}$ -Werte der untersuchten Verbindungen über der Anzahl der Struktureinheiten in der Polyetheralkoholkette ist linear.

## LITERATUR

- 1 F. A. Long und J. G. Pritchard, *J. Anorg. Chem. Soc.*, 78 (1956) 2663.
- 2 D. M. Simons und J. J. Verbanc, *J. Polym. Sci.*, 44 (1960) 303.
- 3 J. C. Davis und K. K. Deb, *Advan. Magnetic Resonance*, 4 (1970) 201.
- 4 H. Elmgren, *J. Chim. Phys.*, 65 (1968) 206.
- 5 L. K. Patterson und R. M. Hammaker, *Spectrochim. Acta*, 23A (1967) 2333.
- 6 L. Ginsburg, *Anal. Chem.*, 31 (1959) 1822.
- 7 H. Puschmann, *Fette, Seifen, Anstrichm.*, 65 (1963) 1.
- 8 M. K. Withers, *J. Gas Chromatogr.*, 6 (1968) 242.
- 9 G. Kresze und F. Schüffelhut, *Z. Anal. Chem.*, 236 (1968) 228.
- 10 G. E. Corbett, U. Hughes und R. G. Morris-Jones, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13 (1969) 1297.
- 11 R. Gnauck und P. Fijolka, *Plaste Kautsch.*, 19/1 (1972) 28.
- 12 G. Höfle, W. Steglich und H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 602.
- 13 K. A. Connors und N. K. Pandit, *Anal. Chem.*, 50 (1978) 1542.
- 14 P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62 (1940) 1561.
- 15 R.-P. Krüger, R. Gnauck und R. Algeier, *Plaste und Kautschuk*, 29 H. 5 (1982) 274.
- 16 H. van den Dool und P. D. Kratz, *J. Chromatogr.*, 11 (1963) 463.
- 17 D. M. Simons und J. J. Verbanc, *J. Polym. Sci.*, 44 (1960) 303.