ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том IV *№ 5*

1962

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

I. МОДИФИЦИРОВАННАЯ КОЛОНКА ДЛЯ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

О. Г. Тараканов, П. А. Окунев

Попытки применить хроматографический метод к фракционированию полимеров были сделаны еще в 30-х годах этого столетия. Но, несмотря на быстрое развитие хроматографии, первые положительные результаты были получены значительно позднее [1,2].

Дерё [1] высадил полимер на инертную насадку, которой была заполнена колонка, и с помощью элюирования расфракционировал полимер. При этом изменялся или состав смеси растворитель — осадитель, используемой для элюирования при постоянной температуре, или же, наоборот, состав растворителя оставался неизменным, а температура колонки при элюировании увеличивалась.

Этот метод использовали Дерё и Спигель [3], а также Фрэнсис, Кук и Эллиотт [4] для исследования молекулярно-весового распределения у различных образцов полиэтилена. Они обнаружили падение вязкости у менее растворимых фракций и это явление объяснили окислением полиэтилена, а также разветвленностью цепей его макромолекул.

Фукс [5] высказал мнение, что при фракционировании на колонке происходит плохое разделение компонентов с высокими молекулярными весами, если в качестве насадки использовать песок, стеклянные шарики, бумагу или силикагель. Он рекомендует осаждать полимер в виде тонкой пленки на алюминиевую фольгу.

Кригбаум и Курц [6] исследовали вопросы адсорбции на инертной насадке и эффективности разделения по молекулярным весам аморфных и кристаллических полимеров, применяя «колоночный» метод фракционирования. Для изучения этих вопросов они использовали два типа колонок. Адсорбцию и эффективность разделения аморфных полимеров они изучали на обычной колонке, термостатируемой водой по всей ее длине. В качестве насадки брали крупнозернистый песок «Ottawa». Опыты проводили с фракциями атактического полистирола, предварительно полученными обычным осаждением, молекулярные веса которых были известны. Растворителем служил циклогексан. Две фракции с известными молекулярными весами смешивали друг с другом, растворяли в циклогексане, а затем этот полимер осаждали на насадку за счет понижения температуры раствора. Затем эту колонку промывали растворителем при разных температурах. Определяя молекулярные веса полученных фракций, строили интегральные кривые. Об эффективности фракционирования судили по отношению средневесового молекулярного веса к среднечисленному. Из полученных данных они сделали вывод, что при слишком большой скорости истечения растворителя из колонки или небольшом объеме его, приходящемся на каждую фракцию, уменьшается эффективность фракционирования. Для того чтобы получить оптимальное разделение, нужно экспериментально подбирать эти две переменные величины.

Кроме того, ими было показано, что адсорбция полимера на химически инертной насадке увеличивается с увеличением молекулярного веса по-

лимера и с уменьшением размера частиц насадки. Поэтому для фракционирования полимеров с высокими молекулярными весами нужно брать насадку с небольшой поверхностью. Для увеличения эффективности фракционирования, которая определяется шириной молекулярно-весового распределения внутри самих фракций, элюирование колонки авторы предлагают проводить не чистым растворителем, а смесью растворитель — осадитель, которая чувствительна к изменению молекулярного веса, особенно в области больших молекулярных весов.

Известно, что кристаллические полимеры фракционируются хуже, чем аморфные. Кригбаум и Курц [6] для фракционирования кристаллических полимеров применили колонку с температурным градиентом, создаваемым электрической спиралью. Спираль наматывали на колонку так, чтобы создать равномерный перепад температуры вдоль колонки. Раствор полимера с концентрацией 0,1—0,2% пропускали через колонку, причем происходило фракционное осаждение полимера на насадку. Насадку извлекали из колонки и делили на части. Полимер из каждой такой части отдельно извлекали и определяли его количество и молекулярный вес. По полученным данным судили о степени фракционирования. Этим методом они расфракционировали полиакрилонитрил и изотактический полистирол. Эффективность фракционирования изотактического полистирола была хорошая, а у полиакрилонитрила недостаточная, так как во время фракционирования происходила деструкция. Деструкцию можно уменьшить, если проводить фракционирование в атмосфере азота. Кригбаум и Курц сделали вывод, что «колоночный» метод осаждения является перспективным для фракционирования кристаллических полимеров.

Кенион и Салер [7] отдают предпочтение элюентному методу фракционирования полимеров, который, по их мнению, является наиболее пригодным для получения больших фракций с узким молекулярным распределением. Используя конструкцию колонки Фрэнсиса, Кука и Эллиотта [4], они изучали зависимость фракционирования от некоторых переменных (селективный и неселективный методы осаждения, скорость элюирования, температура, количество осажденного полимера и др.). Они применили метод элюирования для изучения кристаллических, полукристаллических и аморфных полимеров. Авторы особое внимание обращают на метод осаждения полимера на насадку и вводят понятие селективного и неселективного осаждения полимеров на нее. При селективном осаждении растворенный полимер осаждается на насадку при постепенном понижении температуры колонки.

В результате этого каждая фракция осаждается тогда, когда она достигнет температуры осаждения, причем вначале происходит осаждение фракций с высокими молекулярными весами, а затем уже с низкими. Неселективное осаждение полимеров производится путем смачивания песка раствором полимера с последующим испарением растворителя. Полимер, в этом случае, осаждается на песчинках или между ними в виде тонкой пленки, но уже без предварительного разделения. В процессе селективного осаждения фракционирование частично происходит во время осаждения полимера на носитель. Удаление селективно осевших слоев различными растворителями, или же системой растворитель — осадитель в различных соотношениях, позволяет производить разделение полимеров по молекулярным весам. Если полимер осаждается неселективно на насадку, то фракционирование полимера будет определяться диффузией молекул полимера из пленки в элюирующую смесь [7].

Фракционирование может происходить и независимо от того, осаждался полимер селективно или неселективно, если производить элюирование смесью растворитель — осадитель, но для удовлетворительного фракционирования необходимо достижение равновесия между полимером, находящимся в растворе и в твердой фазе. Кенион и Салер считают, что для получения удовлетворительного фракционирования необходимо

использовать один из двух механизмов: а) селективное фракционирование полимера во время осаждения и последовательное удаление фракций соответствующими растворителями; б) экстрагирование полимера с насадки растворителем, используя диффузию молекул. Оба эти механизма они исследовали на атактическом полистироле и полиэтилене.

Хорошие результаты по фракционированию полистирола хроматографическим методом были получены Бейкером и Вильямсом, Шнайдером и Холмсом [8—10].

Каплан [11] использовал метод хроматографии для разделения аминокислот, которые проявлялись на бумажной ленте так же, как и в бумажной хроматографии. По его мнению, такой бумажный фракционный коллектор можно применить и для работы с полимерами, особенно если они могут быть окрашены или помечены радиоактивным углеродом C^{14}. Если можно проводить колориметрические или радиохимические измерения, то лента очень удобна для последующего изучения процесса, так как на ней происходит непрерывная «запись» вытекающего из колонки раствора.

Кроме осадительной хроматографии, для фракционирования полимеров используется также и адсорбционная. Так, например, Лосиков и др. [12] применили адсорбционную хроматографию для фракционирования полиизобутилена. В качестве адсорбентов они использовали активированный уголь и силикагель. Растворение полиизобутилена перед загрузкой производили в изооктане. Проявление вели также изооктаном, а на конечной стадии — бензолом.

Брук [13] хроматографическим методом расфракционировал полиэтилентерефталат. Адсорбентом служил активированный уголь, растворителем и элюентом — смесь трифторуксусной кислоты и хлороформа.

В описанных в литературе колонках для фракционирования полимеров исследуемое высокомолекулярное вещество вводится непосредственно в колонку. Оно или перемешивается с насадкой, или осаждается на ней. Такой метод введения исследуемого высокомолекулярного вещества не позволяет осуществлять его перемешивания в процессе фракционирования. Он не позволяет проводить фракционирование сравнительно больших количеств полимера, так как набухающий полимер может полностью задержать движение растворителя через колонку. При таком методе введения полимера необходимо наличие насадки, адсорбция полимера на которой в ряде случаев при фракционирования приводит к его деструкции [4, 6].

Нами был разработан новый метод введения полимера в колонку, устраняющий приведенные выше недостатки. Ниже приводится описание двух разработанных нами модификаций колонок.

На рис. 1 дана схема первой колонки. Верхний сосуд *1* заполняют чистым растворителем, а в смеситель *3* с магнитной мешалкой *14* заливают осадитель. Поскольку смеситель соединен через сосуд *7* с колонкой, из которой с определенной скоростью вытекает раствор, то с такой же скоростью из верхнего сосуда *1* в смеситель будет поступать чистый растворитель. В результате этого смесь в смесителе будет постоянно обогащаться растворителем. В сосуд *7* в виде порошка помещают фракционируемый полимер. Сосуд *7* заполняют вначале, как и смеситель, осадителем и нагревают при помощи небольшой плитки до кипения. При этом происходит интенсивное перемешивание порошка полимера кипящей жидкостью (за время фракционирования должен произойти не менее чем 25-кратный обмен жидкости в сосуде *7*).

По мере обогащения смеси осадитель—растворитель растворителем начинается постепенное растворение полимера. Сначала будет растворяться лишь низкомолекулярная часть, а затем в раствор будут переходить все более высокомолекулярные фракции. Таким образом, в сосуде *7* происходит предварительное фракционирование полимера. Образующийся раствор полимера проходит через фильтр Шотта в колонку. В сосуде *7* ав-

томатически поддерживается постоянный уровень. Поддерживание уровня вручную с помощью крана, регулирующего скорость поступления смеси в сосуд *7*, требует от экспериментатора постоянного наблюдения за установкой, так как невозможно добиться того, чтобы скорость поступления смеси в сосуд *7* равнялась скорости истечения раствора из колонки. Для автоматического поддерживания заданного уровня раствора в сосуде *7* служит отвод *11*, скомбинированный с фотореле. Для увеличения надежности работы фотореле внутри отвода помещен пустотелый шарик из цветного стекла.

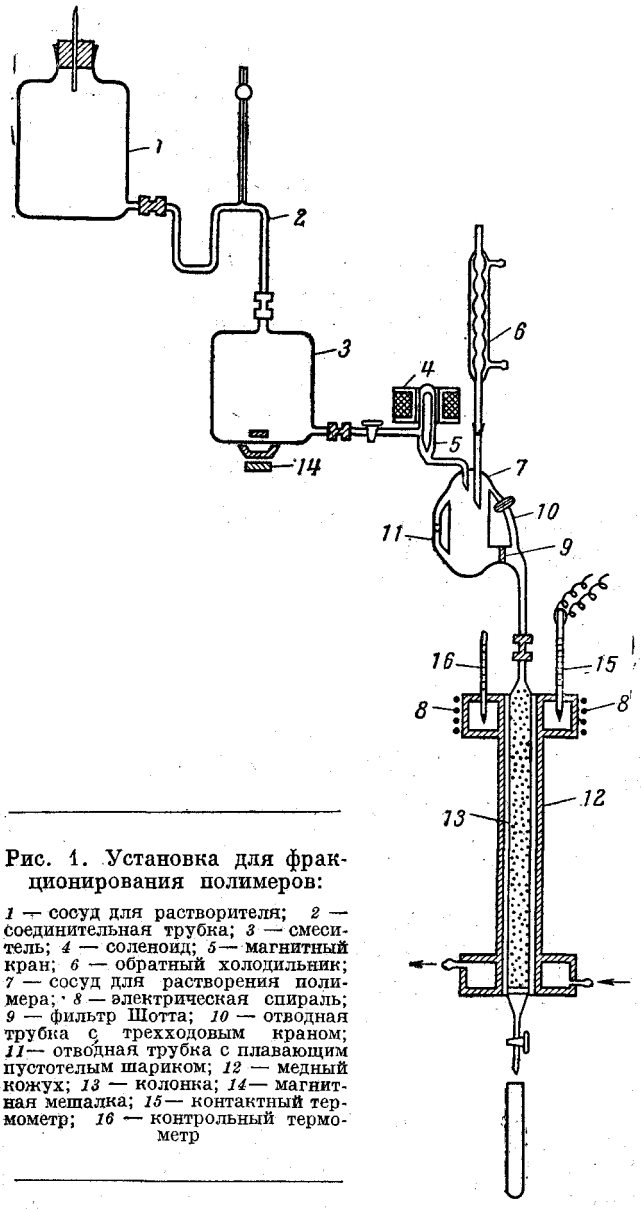

Рис. 1. Установка для фракционирования полимеров:

1 — сосуд для растворителя; *2* — соединительная трубка; *3* — смеситель; *4* — соленоид; *5* — магнитный кран; *6* — обратный холодильник; *7* — сосуд для растворения полимера; *8* — электрическая спираль; *9* — фильтр Шотта; *10* — отводная трубка с трехходовым краном; *11* — отводная трубка с плавающим пустотелым шариком; *12* — медный кожух; *13* — колонка; *14* — магнитная мешалка; *15* — контактный термометр; *16* — контрольный термометр

При достижении раствором заданного уровня срабатывает фотореле, которое размыкает цепь соленоида, и магнитный кран *5* закрывает доступ смеси в сосуд *7*. Правая отводная трубка с трехходовым краном *10* служит для отвода воздуха из колонки в начале ее работы и для продувки фильтра. Дело в том, что колонка вначале заполняется непрокипяченным растворителем, который содержит растворенный воздух. Когда верх колонки нагревается, то из раствора выделяется воздух, который и выходит через эту отводную трубку, а затем через холодильник в атмосферу. В дальнейшем этого не происходит, так как при кипении раствора в сосуде *7* воздух из раствора удаляется. Трехходовой кран необходим здесь для того, чтобы в случае засорения фильтра набухшим полимером его можно было бы продуть с помощью груши. Засорение фильтра иногда происходит в середине фракционирования, когда вязкость раствора становится высокой. Таким образом, в сосуде *7* происходит растворение полимера и удаление воздуха из раствора.

Колонка *13* представляет собой стеклянный цилиндр (с впаянным в нижнюю часть фильтром Шотта) длиной около 35 *см* с внешним диаметром 25 *мм*. Колонку заполняют насадкой, которую предварительно промывают дистиллированной водой, а затем кипятят в растворителе в течение 2—

3 час. Это делают для того, чтобы удалить из нее те примеси, которые могут растворяться при элюировании колонки. Колонку заполняют влажным способом. Кран у колонки служит для регулировки скорости истечения раствора. Стеклянные части системы соединяют между собой переходниками из полиэтилена.

Медный кожух *12*, в который вставляют колонку, служит для создания равномерного перепада температуры по всей длине колонки. Градиент температуры создается в результате нагревания верхней части кожуха и охлаждения нижней части. Кожух состоит из медной трубы с внутренним диаметром 25 *мм* и с толщиной стенки 7 *мм*. К трубе приваривают с обоих концов рубашки; одна служит для нагревания трубы, другая — для охлаждения. Нижняя часть имеет два штуцера для шлангов, присоединяемых к водопроводу. Верхняя рубашка кожуха *12* имеет сверху два отверстия для заливки теплоносителя и для помещения контактного и контрольного термометров. Верхнюю рубашку покрывают слоем асбеста, на который наматывают электрическую спираль мощностью 60—80 *в*. Затем весь кожух для теплоизоляции также покрывают асбестом. Такое устройство позволяет более точно регулировать температуру в верхней части кожуха. Раствор, вытекающий из колонки, поступает на автоматический пробирочный коллектор. Диск коллектора поворачивается при заполнении пробирки до определенного уровня. Принцип действия пробирочного коллектора основан на использовании фотореле.

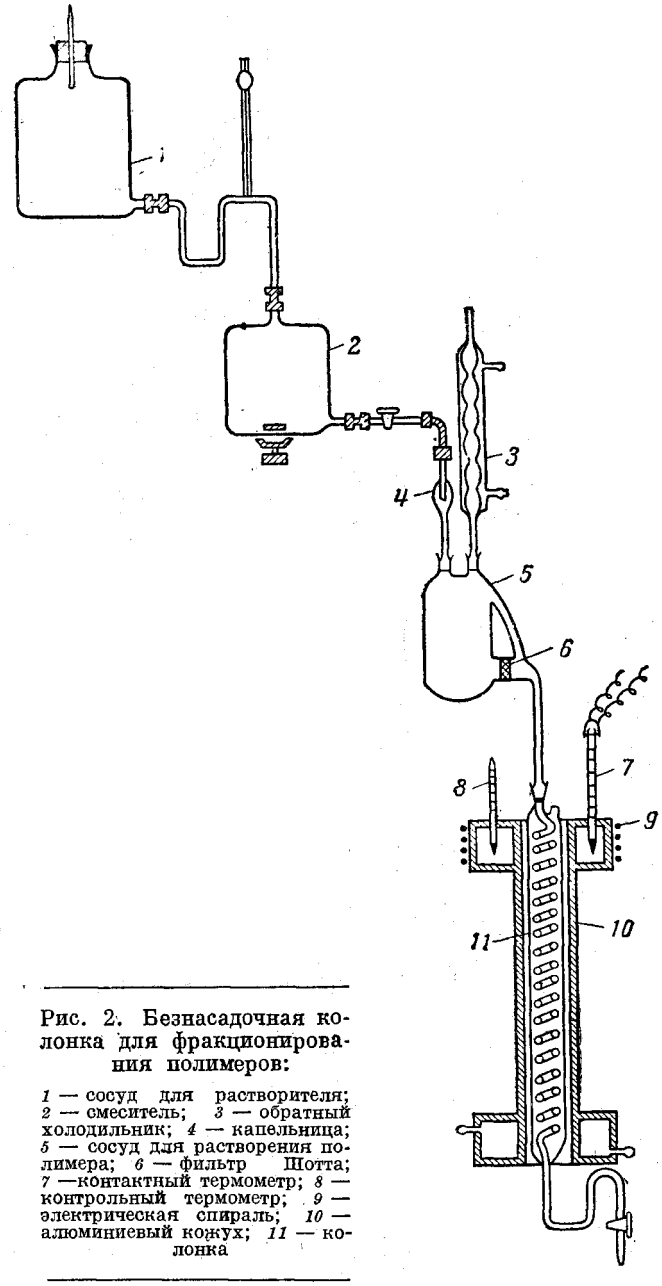

Рис. 2. Безнасадочная колонка для фракционирования полимеров:

1 — сосуд для растворителя; *2* — смеситель; *3* — обратный холодильник; *4* — капельница; *5* — сосуд для растворения полимера; *6* — фильтр Шотта; *7* — контактный термометр; *8* — контрольный термометр; *9* — электрическая спираль; *10* — алюминиевый кожух; *11* — колонка

На рис. 2 изображена более упрощенная система для фракционирования полимеров. Используемая здесь колонка представляет собой змее-

виковый холодильник с большим количеством витков. Витки располагаются в виде спирали с небольшим наклоном. С целью упрощения системы автоматический магнитный кран заменен обычным краном с капельницей. Такая система несколько менее эффективна, чем изображенная на рис. 1, но в некоторых случаях может обладать рядом преимуществ. Во-первых, на ней можно работать с большими количествами фракционируемого вещества. Во-вторых, благодаря отсутствию насадки устраняется возможность деструкции полимеров [4, 6].

Описанные выше колонки применялись нами для фракционирования триацетата целлюлозы. В качестве системы растворитель — осадитель использовали систему метиленхлорид — гептан. Для фракционирования брали навеску полимера, просушенного предварительно в сушильном шкафу. Полимер просеивали через сито с диаметром отверстий 0,25 *мм*. Скорость истечения раствора из колонки 5—10 *мл/час*. Продолжительность фракционирования порядка 4 суток. После окончания фракционирования содержимое пробирок переливали в заранее взвешенные колбы. Растворитель из колб испаряли, полимер доводили до постоянного веса, после чего в каждую колбу добавляли определенное количество растворителя с таким расчетом, чтобы концентрация полимера была 0,1 *г*/100 *мл* растворителя.

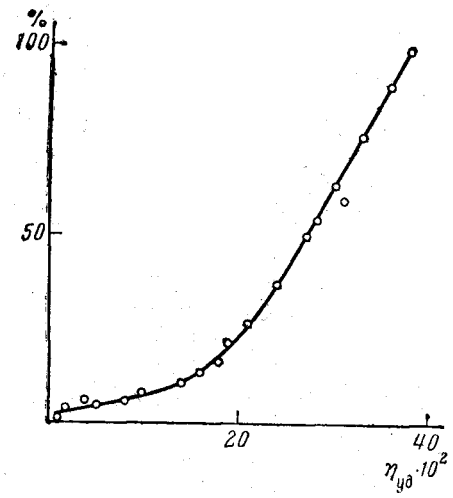

Рис. 3. Интегральная кривая, полученная при фракционировании триацетата целлюлозы

Измерение вязкости проводили в вискозиметре Рафикова при 20°. Растворы перед заливкой в вискозиметр фильтровали через фильтр Шотта. По определенному с помощью вискозиметра времени истечения раствора и растворителя рассчитывали удельную вязкость растворов ($\eta_{уд}$). Зная вес осадка каждой фракции и общий вес полимера, извлеченного из колонки, можно рассчитать содержание каждой фракции. По полученным данным строили интегральные кривые.

На рис. 3 приведена интегральная кривая, полученная при фракционировании триацетата целлюлозы на колонке с насадкой из кварцевого песка.

Проведенные опыты по фракционированию триацетата целлюлозы показали преимущества фракционирования на колонке по сравнению с классическими методами.

Выводы

Предложены и проверены две усовершенствованные схемы колонок для фракционирования полимеров.

Владимирский научно-исследовательский институт синтетических смол

Поступила в редакцию
24 III 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Desreux, Rec. trav. chim., 68, 789, 1949.
2. S. Claesson, Arkiv kemi Mineral Geol., A26, 24, 1949.
3. V. Desreux, M. C. Spiegels, Bull. soc. chim. Belges, 59, 476, 1950.
4. P. S. Frances, R. C. Cooke, J. H. Elliott, J. Polymer Sci., 31, 453, 1958.

5. O. Fuchs, Makromolek. Chem., 5, 245, 1950; 7, 259, 1952; Z. Elektrochem., 60, 229, 1956.
6. W. R. Krigbaum, J. E. Kurz, J. Polymer Sci., 41, 275, 1959.
7. A. S. Kenyon, J. O. Salyer, J. Polymer Sci., 43, 427, 1960.
8. C. A. Baker, R. J. P. Williams, J. Chem. Soc., 1956, 2352.
9. N. S. Schneider, L. G. Holmes, S. F. Medel, J. Polymer Sci., 37, 551, 1959.
10. N. S. Schneider, L. G. Holmes, J. Polymer Sci., 38, 552, 1959.
11. S. R. Caplans, J. Polymer Sci., 35, 409, 1959.
12. Б. В. Лосиков, Н. И. Каверина, А. А. Федянцева, Химия и технол. топлива, № 23, 51, 1956.
13. S. D. Bruck, J. Polymer Sci., 32, 519, 1958.

CHROMATOGRAPHIC FRACTIONATION. I. MODIFIED COLUMNS FOR THE FRACTIONATION OF POLYMERS

O. G. Tarakanov, P. A. Okunev

Summary

A modified chromatographic column is described for fractionating polymers. A unit for the preliminary fractionation of the substance undergoing investigation has been incorporated into the scheme of the column. Two diagrams of the columns have been presented. Cellulose triacetate has been investigated with the aid of this method. Methylene chloride-heptane with constantly increasing methylene chloride content served as eluent. The fractionation lasted about 4 days and the number of fractions numbered 20—30.