

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ТИОКОЛОВ МЕТОДОМ
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ**

***A. Н. Генкин, Т. П. Насонова, И. Я. Поддубный,
Р. А. Шляхтер***

Молекулярно-весовое распределение является одной из основных характеристик полимера, однако для жидких низкомолекулярных тиоколов до настоящего времени не существовало метода, позволяющего охарактеризовать их с этой точки зрения. Обычный способ определения молекулярно-весового распределения полимеров методом фракционирования дробным осаждением оказался непригодным для жидких тиоколов.

В последнее время внимание исследователей все чаще привлекает хроматографический метод фракционирования полимеров. Этот метод был применен для выяснения молекулярно-весового распределения и фракционирования полистирола [1, 2], полизобутилена [4], винниполя [4], низкомолекулярного бутилкаучука. Хроматографический метод был использован в работе Натта [3] для фракционирования стереоблочного полипропилена.

Особенно важным является применение хроматографического метода для фракционирования жидких полимеров с низкими молекулярными весами, так как, по-видимому, в последнем случае этот метод является практически единственным возможным.

В настоящей работе хроматографический способ фракционирования был применен для выяснения молекулярно-весового распределения тиоколов.

Экспериментальная часть

Фракционирование проводили в стеклянной колонке высотой 500 мм, диаметром 20 мм. Колонка снабжена краном, стеклянным впаянным фильтром № 1 и капельной воронкой (рис. 1).

В качестве адсорбента применяли силикагель марки АСК, измельченный до величины частиц 0,2—0,3 мм и высушенный при температуре 200° в течение 6 часов.

Проявителем служил диоксан. Диоксан освобождали от перекисей [5] и разгоняли на ректификационной колонке (30 теоретических тарелок). Температура кипения применяемого диоксана была равна 101,2°—101,5°; показатель преломления — $n_D^{20} = 1,42237—1,42242$.

В колонку засыпали силикагель, который тщательно уплотняли ли встрихиванием, и промывали диоксаном до тех пор, пока показатель преломления диоксана, вытекающего из колонки, становился равным показателю преломления диоксана, поступающего на колонку.

На силикагель, над которым находился слой диоксана в 1—2 см, вводили 2—3 г раствора тиокола в диоксане с концентрацией ~50% — для жидкого тиокола с вязкостью до 150 пуз. и ~25% — для тиокола с вязкостью выше 150 пуз. Раствор тиокола перед внесением в хроматографическую колонку отфильтровывали от механических примесей. Раствор, внесенный в колонку, впитывался адсорбентом, и затем через колонку пропускали диоксан с постоянной скоростью 0,25—0,3 мл/мин.

Начало выхода фракций тиокола регистрировали по помутнению 0,1 н. раствора азотиокислого серебра в воде, возникающему вследствие образования меркаптидов серебра за счет конечных SH-групп тиоколов. Последующие фракции объемом в 2—3 мл отбирали в колбы, заполненные аргоном. Обычно в процессе фракционирования отбирали 25—30 фракций исследуемого полимера. Для построения кривых молеку-

лярно-весового распределения определяли концентрацию тиокола во фракциях и его молекулярный вес.

Среднечисленный молекулярный вес (\bar{M}_n) изученных образцов тиокола и его фракций в растворе в диоксане определяли йодометрическим титрованием конечных меркаптанных групп [7].

Определение концентрации жидкого тиокола во фракциях. Для определения концентрации растворов жидкого тиокола в диоксане было испытано два метода: рефрактометрический и спектрофотометрический. Для определения концентрации полимера по первому методу была построена градуировочная кривая зависимости показателя преломления от концентрации тиокола в растворе (рис. 2).

Этот метод оказался недостаточно точным, так как показатель преломления жидкого тиокола зависит от его молекулярного веса.

Зависимость показателя преломления жидкого тиокола от молекулярного веса такова:

Молекулярный вес (\bar{M}_n)	5450	2325	2060	1620	918	398
Показатель преломления, n_D^{20}	1,5752	1,5748	1,5720	1,5715	1,5668	1,544

Вместе с тем, учитывая, что концентрации растворов фракций тиокола с молекулярным весом выше 5000 и ниже 800 в изученных образцах полимера не превышали 0,5% вес., погрешность при определении концентрации по показателю преломления растворов, обусловленная указанным обстоятельством, невелика и рефрактометрический метод может быть применен для выяснения фракционного состава тиоколов. Однако определение концентрации растворов фракций с молекулярными весами выше 5000 и ниже 800, даже при измерении показателя преломления этих фракций на рефрактометре типа Пульфриха, не может быть произведено с достаточной точностью. Более быстрым и точным оказался спектрофотометрический метод.

Для выяснения возможности применения этого метода был снят спектр поглощения тиокола на спектрофотометре СФ-4 *. Область полосы поглощения тиоколов лежит при $246 \text{ м} \mu$, что отвечает полосе поглощения дисульфидной группы [6]. При длине волны $246 \text{ м} \mu$ поглощение света диоксаном очень незначительно и им можно пренебречь.

Плотность поглощения растворов тиоколов в указанной области спектра не зависит от молекулярного веса, а определяется исключительно концентрацией тиокола. Это связано с тем, что плотность поглощения света в ультрафиолетовой области спектра определяется числом дисуль-

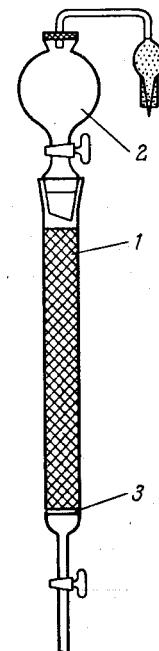
Рис. 1. Хроматографическая колонка:
1 — колонка заполненная силикагелем; 2 — капельная воронка; 3 — стеклянный фильтр

фидных связей в единице объема раствора, которое равно cN/M , где c — весовая концентрация, M — молекулярный вес тиокола, N — число дисульфидных связей в полимерной молекуле.

Число же дисульфидных связей в молекуле тиокола, очевидно, пропорционально молекулярному весу и, таким образом, число дисульфидных связей в единице объема не зависит от молекулярного веса и определяется исключительно весовой концентрацией раствора тиокола.

Зависимость плотности поглощения света в ультрафиолетовой области спектра растворами тиокола от их концентрации приведена на рис. 3.

Как следует из рис. 3, с помощью этого метода надежно определяется



* Спектр поглощения тиокола был снят В. С. Фихтенгольцем.

концентрация тиокола в диоксане порядка 0,01 вес. %. Быстрота и высокая точность спектрофотометрического метода определения концентрации тиоколов во фракциях делают его исключительно удобным для использования при фракционировании тиоколов.

Фракционный состав жидких тиоколов. При помощи вышеописанного метода было проведено фракционирование пяти образцов жидкого тиокола (табл. 1).

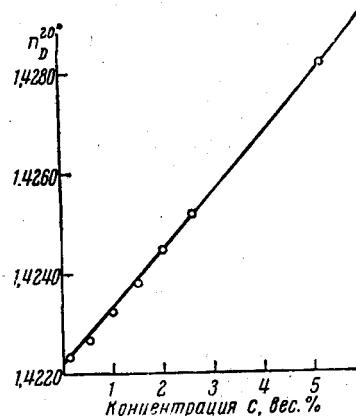


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость показателя преломления от концентрации растворов тиоколов в диоксане

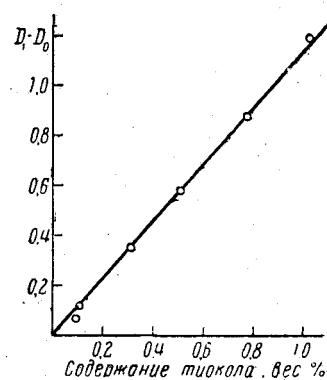


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость оптической плотности растворов тиокола в диоксане от концентрации при $\lambda = 246 \text{ мкм}$.

D_1 — оптическая плотность раствора; D_0 — оптическая плотность диоксана

В табл. 2 приведены данные о фракционном составе некоторых исследованных образцов.

На основании результатов фракционирования были построены соответствующие интегральные и дифференциальные кривые молекулярно-весового распределения (МВР). На рис. 4, а для иллюстрации приведены интегральные кривые МВР для образцов 1, 4 и 5. Дифференциальные кривые МВР этих же образцов представлены на рис. 4, б. Для дифференциальных кривых МВР характерны крутой подъем в области низких молекулярных весов и значительная размытость в области высоких. Полученные результаты указывают на заметную полидисперсность образцов жидкого тиокола.

Таблица 1

Характеристика образцов жидкого тиокола

Образец, №	Вязкость при 25°, пазы	\bar{M}_n
1	40	1170
2	80	1330
3	80	1730
4	138	2000
5	172	2010

Для количественной оценки полидисперсности из данных о фракционном составе были рассчитаны средневесовые (\bar{M}_w) и среднечисленные (\bar{M}_n) молекулярные веса полимеров и их коэффициенты полидисперсности, \bar{M}_w/\bar{M}_n (табл. 3). Коэффициент полидисперсности для различных образцов тиоколов колеблется от 1,06 до 1,25. Образец 2, для которого коэффициент полидисперсности равен 1,55, представлял собой смесь различных образцов тиоколов, резко отличающихся по молекулярным весам и вязкости.

Следует отметить хорошее совпадение молекулярных весов исходных образцов, полученных йодометрическим титрованием, со значениями \bar{M}_n , вычисленными из фракционного состава этих образцов. Для пяти исследованных образцов расхождение между указанными молекулярными весами

Таблица 2
Фракционный состав жидких тиоколов*

Образец № 1		Образец № 4		Образец № 5	
\bar{M}_n	весовой % фракции	\bar{M}_n	весовой % фракции	\bar{M}_n	весовой % фракции
3620	3,12	6300	1,28	4630	3,13
2970	3,20	5000	3,70	3780	5,52
2570	4,70	4400	1,44	3460	3,96
2070	6,42	3620	11,0	3290	4,40
1750	10,60	2830	9,85	2980	5,16
1370	14,00	2560	13,19	2620	10,72
1150	10,20	2300	10,12	2380	6,06
1000	8,07	2020	11,16	1980	23,36
910	7,46	1570	15,5	1860	6,45
750	22,21	1400	6,10	1650	11,61
640	5,97	1350	10,36	1585	16,90
540	3,02	1030	4,84	1400	1,34
390	0,06	820	0,20	1170	0,96
260	0,11	610	0,19	540	0,17
		500	0,12	230	1,14
Потери	0,86	Потери	0,95	Потери	- 0,88

* Фракции с близкими значениями молекулярного веса объединялись. В соответствующих случаях в табл. 2 приведены весовая доля и средний молекулярный вес такой объединенной фракции.

Таблица 3
Среднечисленные и средневесовые молекулярные веса жидких тиоколов

Образец №	\bar{M}_n исходного полимера	Вычисленные из кривых МВР		Коэффициент полидисперсности \bar{M}_w/\bar{M}_n
		\bar{M}_n	\bar{M}_w	
1	1170	1070	1330	1,24
2	1330	1450	2260	1,55
3	1730	1750	2120	1,21
4	2000	1970	2380	1,21
5	2010	2060	2190	1,06

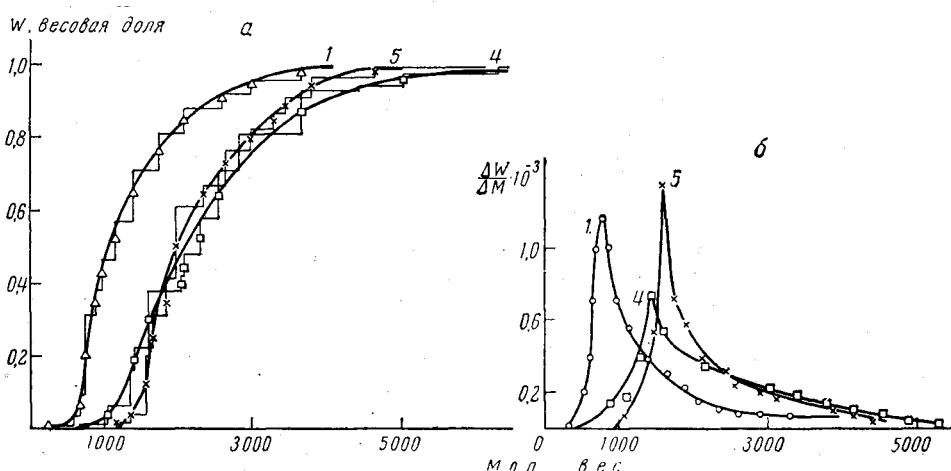


Рис. 4. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые МВР образцов тиоколов

меньше 10%. Сравнение дифференциальных кривых МВР образцов тиоколов 4 и 5 дает возможность объяснить тот факт, что несмотря на совпадение среднечисленных молекулярных весов и меньшее значение \bar{M}_w для образца 5, вязкость последнего значительно больше (табл. 1). Действительно, как видно из рис. 4, б, доля молекул с молекулярным весом < 1500 значительно больше для образца 4, что и приводит к более низкому значению вязкости этого образца.

Выводы

1. Разработана методика хроматографического фракционирования жидких тиоколов.
2. Определены молекулярно-весовые распределения образцов жидких тиоколов.

Научно-исследовательский институт
синтетического каучука

Поступила в редакцию
3 V 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. C. A. Baker, R. J. P. Williams, J. Chem. Soc., 1956, 2352.
2. N. S. Schneider, L. G. Holmes, J. Polymer Sci., 38, 552, 1959.
3. G. Natta, M. Pegoraro, M. Peraldo, J. a. Ricerca Scient., 28, 1474, 1959.
4. Б. В. Лосиков, Н. И. Каверина, А. А. Федянцева, Химия и технология топлива, 3, 51, 1956.
5. А. Вайсбергер, Э. Прокшакэр, Органические растворители, Изд. ин. лит., М., 1958, стр. 345.
6. Н. Р. Кош, J. Chem. Soc., 1949, 394.
7. Н. П. Апухтина, Р. А. Шляхтер, Ф. Б. Новоселок, Каучук и резина, 6, 7, 1957.

MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF THIOL SPECIMENS BY THE CHROMATOGRAPHIC FRACTIONATION METHOD

*A. N. Genkin, T. P. Nasonova, I. Ya. Poddubnyi,
R. A. Shlyakhter*

Summary

The molecular weight distribution of liquid thiol specimens has been determined with the aid of a chromatographic fractionation method devised for this purpose.