

УДК 678.01:541.24+678.674

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ПОЛИАРИЛАТОВ*

Л. В. Дубровина, Г. И. Тимофеева, В. В. Кориак,
С. А. Павлова

Молекулярно-весовое распределение (МВР) является одной из основных характеристик полимера, но в литературе имеется сравнительно мало данных о МВР полиэфиров.

В данной работе приведены результаты исследования МВР полиарилата, полученного из хлорангидрида изофтальевой кислоты и фенолфталеина методом равновесной поликонденсации [1]. Задача заключалась в разработке методики получения надежных результатов фракционирования полиарилатов.

Изучение полидисперсности полимера Ф-1, полученного равновесной поликонденсацией фенолфталеина и изофтальевой кислоты, проводили методом хроматографии на колонке и методом экстракции, так как по литературным данным эти методы дают возможность разделить полимер на более узкие фракции, чем методы осаждения и растворения.

В основу методики хроматографического фракционирования была взята схема Бейкера и Вильямса [2] с некоторыми небольшими изменениями. Большинство авторов [2—7], которые проводили фракционирование полимеров методом хроматографии, заполняли колонки стеклянными шариками диаметром 0,1 мм.

В данной работе колонка заполнялась кварцевым песком с размером частиц 100—250 м. Длина колонки (рис. 1) 1500 мм, диаметр колонки 10 мм. Оптимальный объем смесителя 7 был определен предварительными опытами, так как известно, что с увеличением среднего молекулярного веса полимера следует увеличивать объем смесителя [5].

Система растворитель — осадитель, а также начальные условия элюирования (соотношение растворитель — осадитель) для растворения низкомолекулярной фракции были выбраны на основании кривых турбидиметрического титрования. Растворителем в наших опытах служил тетрахлорэтан, осадителем — этанол. Температурный градиент (65—15°) устанавливали обогревом верхней части колонки и охлаждением нижней части колонки (рис. 1, 2 и 4). Одним из существенных моментов фракционирования является способ внесения полимера в колонку. Кенион и Салер [7] вводят понятие селективного и неселективного осаждения полимера на насадку. При селективном осаждении полимер из раствора осаждается на стеклянных шариках при постепенном понижении температуры. Неселективное осаждение достигается смачиванием насадки раствором с

* VI сообщение из серии «Зависимость свойств растворов от строения полимеров».

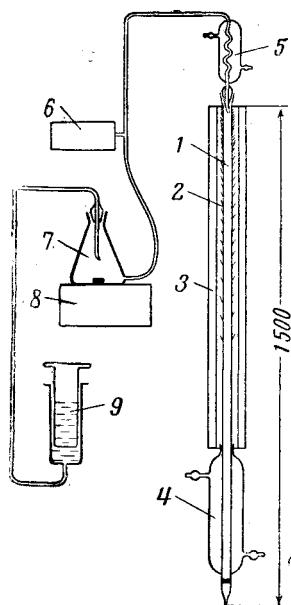


Рис. 1. Схема хроматографической колонки:

1 — колонка; 2 — обогрев колонки; 3 — двойной стеклянный кожух; 4 — охлаждение колонки; 5 — подогрев растворяющей смеси; 6 — микронасос; 7 — смеситель; 8 — магнитная мешалка; 9 — шприц, из которого под давлением чистый растворитель передается в смеситель

нии ранее установленной зависимости вязкости в тетрахлорэтане рассчитывали молекулярные веса фракций и строили кривые МВР. С целью изучения влияния числа фракций на ход кривой МВР была проведена серия опытов по фракционированию полиарилата Ф-1. На рис. 2 представлены кривые распределения одного и того же образца Ф-1, полученные по результатам фракционирования на 7, 13 и 28 фракций.

Из графика видно, что увеличение числа фракций меняет вид кривой. Критерием точности метода может служить сравнение измеренных значений характеристической вязкости с рассчитанными по кривой распределения (см. таблицу). Тот же образец Ф-1 был расфракционирован на 17 фракций методом экстракции. Подробно методика фракционирования полиарилата экстракцией описана в предыдущем сообщении [10]. Растворителем служила смесь фенола и тетрахлорэтана (1 : 3), осадителем — гептан.

Результаты третьего фракционирования на колонке (28 фракций) и экстракцией приведены на рис. 3. Эти результаты практически совпадают,

последующим испарением растворителя; полимер при этом осаждается на шариках (или песчинках) и между ними в виде тонкой пленки.

Окунев и Тараканов [8] предлагают иной способ введения полимера в колонку, а именно, порошок полимера помещается в отдельный сосуд, который связан с колонкой и смесителем. Постепенно обогащаемая растворителем смесь вымывает из полимера сначала низкомолекулярную часть, а затем все более высокомолекулярные. На основании литературных данных [7] о влиянии количества полимера, помещенного в колонку, на эффективность фракционирования, была выбрана оптимальная загрузка полиарилата ~ 1 г. В данной работе концентрированный раствор полимера, нагретый примерно до $45-50^\circ$, выливали в колонку с установленным температурным градиентом. Затем постепенно в течение 6 час. температуру колонки понижали до комнатной; полимер осаждался на песке, и колонка была готова к фракционированию.

Размер фракций раствора, вытекающего из колонки, установили предварительными опытами. Чем более высокомолекулярные фракции полимера выделялись из колонки, тем меньший объем раствора необходим для получения равномерных по количеству фракций полимера. Полученные фракции обрабатывали следующим образом: в вакууме из пробирки отгоняли растворитель, высушивали в вакууме при $35-40^\circ$ до постоянного веса и затем, пользуясь вискозиметром с подвешенным уровнем, измеряли вязкости фракций. На основа-

Сравнение значений $[\eta]$ и M для фракционированного и нефракционированного образцов

Характеристика	Данные для нефракционированного образца	Данные, рассчитанные из кривых фракционирования	
		на колонке	экстракцией
$[\eta]$	0,464	0,459	0,466
M_w *	33300	36750	36930
M_n **	15270	17700	21000

* Найден методом светорассеяния.

** Найден изопиестическим методом [9].

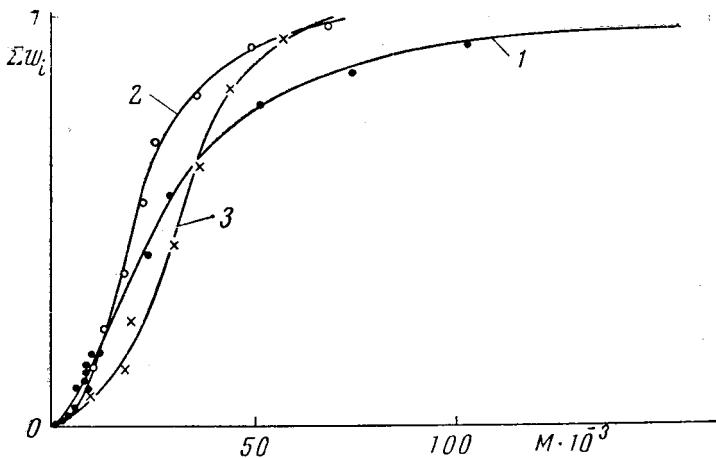


Рис. 2. Интегральные кривые распределения Ф-1, полученные по результатам фракционирования на 7, 13 и 28 фракций:
1 — 28 фракций, 2 — 13 фракций, 3 — 7 фракций

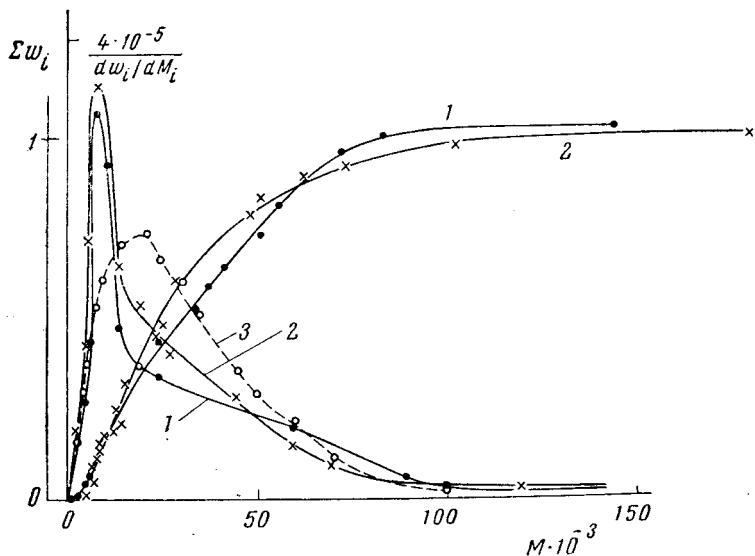


Рис. 3. Дифференциальные и интегральные кривые распределения Ф-1, полученные: 1 — по результатам фракционирования экстракцией; 2 — на хроматографической колонке; 3 — вычислено по Шульцу

что подтверждается и данными таблицы. Следовательно, оба метода фракционирования при достаточно большом числе фракций (в данном случае не менее 17) дают воспроизводимые результаты, и дальнейшее увеличение числа фракций не улучшает результаты. Из приведенных кривых видно, что высокомолекулярная часть полимера разделяется на меньшее число фракций, чем низкомолекулярная часть. Это также было отмечено Бейкером и Вильямсом [2] при фракционировании полистирола. Они объяснили это очень большой концентрацией полимерного раствора во время фракционирования высокомолекулярной части. Так как известно, что растворимость высокомолекулярной части полимера более чувствительна к изменениям в композиции растворяющей смеси, чем растворимость

низкомолекулярной части, для увеличения эффективности фракционирования и получения более надежных результатов молекулярно-весового распределения в последующих работах будет изменен градиент концентрации растворителя.

Поскольку описанный общепринятый прием построения кривых распределения по данным фракционирования трудоемок, мы сделали попытку сравнить экспериментальную кривую фракционирования с кривой, рассчитанной по уравнению Шульца, используя при этом экспериментально найденные M_w (33 300) и M_n (29 800) (по вязкости в тетрахлорэтане).

На рис. 3 пунктирной линией показана рассчитанная кривая. Рассчитанное значение $M_n = (1 + K) / \alpha = 17\,800$ хорошо совпадает со значением M_n , измеренным и рассчитанным из экспериментальной кривой распределения.

Из приведенных на рис. 3 кривых следует, как нам кажется, что хотя деталей распределения такой расчет не передает, однако использование такого метода изображения кривых распределения в известной мере оправдано.

Выводы

1. Увеличение числа фракций изменяет вид кривой молекулярно-весового распределения. Оптимальным следует считать приблизительно 18—20 фракций, так как дальнейшее увеличение числа фракций не оказывает заметного влияния на кривую молекулярно-весового распределения.

2. Фракционирование хроматографическое и экстракцией при большом числе фракций (~ 20) дают очень сходные кривые молекулярно-весового распределения.

3. Кривая молекулярно-весового распределения, рассчитанная по уравнению Шульца, исходя из средневесового и средневискозиметрического молекулярных весов, близка к экспериментальной кривой.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20 I 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 4, 339, 1962.
2. C. A. Baker, J. P. Williams, J. Chem. Soc., 1956, 2352.
3. S. P. Caplan, J. Polymer Sci., 35, 409, 1959.
4. I. E. Guillet, R. L. Coombs, D. F. Slonaker, H. W. Coover, J. Polymer Sci., 47, 307, 1960.
5. J. L. Jungnickel, F. T. Weiss, J. Polymer Sci., 49, 437, 1961.
6. N. S. Schneider, I. D. Loconti, L. G. Holmes, J. Appl. Polymer Sci., 3, 251, 1960.
7. A. S. Kenyon, I. O. Saluer, J. Polymer Sci., 43, 427, 1960.
8. О. Г. Тараканов, П. А. Окупев, Высокомолек. соед., 4, 683, 1962.
9. С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Ж. физ. химии, 32, 1313, 1958.
10. Г. И. Тимофеева, Л. В. Дубровина, В. В. Коршак, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., 6, 2012, 1964.

MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF POLYARYLATES

L. V. Dubrovina, G. I. Timofeeva, V. V. Korshak, S. A. Pavlova

Summary

The results of an investigation into the molecular weight distribution of the polyarylate F-1 have been presented. Fractionation was carried out by column chromatography and extraction. Both methods gave similar molecular weight distribution curves. The experimental curve was compared with that plotted according to Schultz's equation.