

USING DIELECTRIC PENETRABILITY MEASUREMENTS TO STUDY THE KINETICS OF THE FORMATION OF THREE DIMENSIONAL POLYMERS

A. P. Stetsovskiy, V. K. Ivaschenko, V. I. Galkin,
L. V. Tarasova

Summary

A method for studying the kinetics of reactions of formation of three dimensional polymers by changes in the dielectric penetrability was worked out. A comparison of the results of a kinetic study of congealing using dielectric penetrability measurements with other methods is presented.

УДК 539.107:547.458.81:541.64

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВТОРИЧНЫХ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

P. A. Okuniev, S. P. Dorofeev, Z. A. Kudryavtseva,
O. G. Tarakanov

Метод гель-проникающей хроматографии (ГПХ) используется для исследования молекулярно-весового распределения (МВР) полимеров. Название этого метода — «гель-проникающая хроматография» — было введено Муром [1]. Принцип ГПХ основан на различной способности молекул проникать в частицы набухшего полимерного спиртного геля. Большие молекулы меньшие проникают в частицы геля и при элюировании из колонки выходят в первую очередь. Молекулы меньшего размера лучше проникают в частицы геля и остаются в колонке более продолжительное время. Таким образом происходит распределение молекул по размеру при прохождении раствора полимера через колонку.

Методом ГПХ можно анализировать вещества с молекулярными весами от нескольких сотен до нескольких миллионов. Для этого могут быть использованы различные гели. В работе [2] приведено сравнение эффективности разделения молекул по величине на различных пористых материалах. Наибольшее распространение получили спиртные полистирольные гели [1—17].

В работах [4, 5, 9, 10] рассмотрены вопросы влияния концентрации и количества вводимого в колонку полимера, температуры колонки, скорости истечения элюента, длины колонки, различных растворителей на точность определения МВР полимера. МВР, определенное методом ГПХ, хорошо совпадает с МВР, определенным другими методами [7, 8]. Калибровка колонок обычно производится полимерами с узкими МВР [1, 5, 16].

Обзор работ по теоретическим и экспериментальным вопросам ГПХ дан в [12]. В работах [13, 17] сообщалось о применении метода ГПХ для изучения МВР целлюлозы и ее нитроэфиров. Авторы этих работ указывают на преимущества этого метода исследования перед методами дробного осаждения и растворения [18—20]. Во-первых, метод позволяет проанализировать образец полимера за несколько часов, а указанные выше методы требуют нескольких дней. Во-вторых, подбирая колонки, кривую МВР полимера можно увеличить по разрешающей способности в интересующей области молекулярных весов. В-третьих, ГПХ дает возможность получения не только средне-весовых и средне-числовых молекулярных весов и МВР, но и данные о степенях ассоциации в растворе. В-четвертых, дифференциальные кривые распределения получаются непосредственно по результатам измерений на приборе.

В нашей работе была сделана попытка применить метод ГПХ для определения МВР вторичных ацетатов целлюлозы.

Экспериментальная часть

Хроматографические колонки заполняли спиртным полистирольным гелем необходимой пористости. Гели получали методом сополимеризации стирола с дивинилбензолом.

Колонка (рис. 1) представляет собой стеклянную трубку диаметром около 10 мм и длиной 2 или 3 м, равномерно заполненную гелем. Полимер в количестве 10 мг вводили в верхнюю часть колонки в виде 1% раствора. После этого производили элюирование полимера из колонки растворителем со скоростью 0,4 мл/мин.

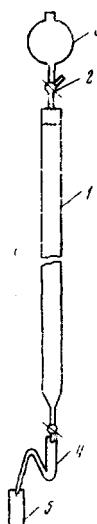


Рис. 1. Колонка для гель-проникающей хроматографии:
1 — стеклянная трубка с гелем; 2 — специальный кран; 3 — сосуд с элюентом; 4 — сифон; 5 — пробирка

Для построения кривой элюирования полимера с помощью сифона отбирали порции по 2,4 мл. Концентрацию полимера в каждой из таких порций определяли на интерферометре ИТР-1. По полученным результатам строили кривую элюирования в координатах $V - \Delta n$, где V — объем элюента в условных единицах (одна условная единица равна 2,4 мл), Δn — изменение коэффициента преломления элюента в еди-

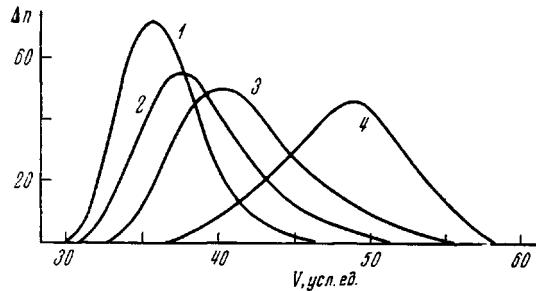


Рис. 2. Кривые элюирования фракций ацетилцеллюлозы на колонке длиной 2 м. Растворитель — ТГФ. Фракции с молекулярным весом 270 000 (1); 104 000 (2); 58 000 (3) и 11 000 (4)

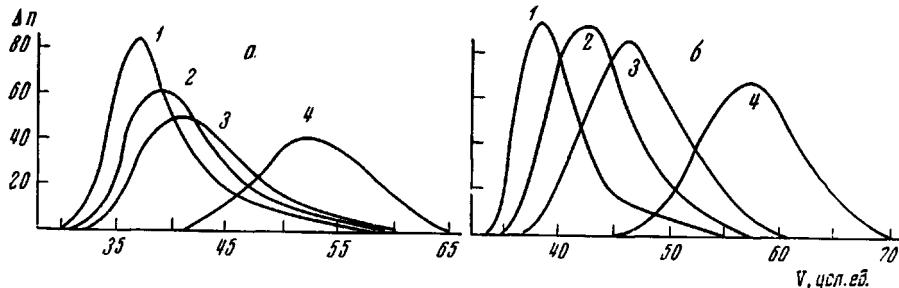


Рис. 3. Кривые элюирования фракций ацетилцеллюлозы на колонке длиной 2 (а) и 3 м (б). Растворитель — ацетон

ницах шкалы прибора ИТР-1. Калибровку колонок производили фракциями вторичного ацетата целлюлозы (ВАЦ) с молекулярными весами 270 000, 104 000, 58 000 и 11 000, полученными дробным осаждением. В качестве элюентов и растворителей ВАЦ применяли тетрагидрофуран (ТГФ) и ацетон.

Обсуждение результатов

В качестве растворителя ВАЦ и элюента был использован ТГФ. Как видно из рис. 2, элюирующие объемы для фракций ВАЦ различны. Для полимеров с молекулярными весами 270 000, 104 000, 58 000 и 11 000 элюирующие объемы соответственно составили 35,5; 37,6; 40,2; 48,7 усл. ед. Эти объемы определяли по вершине кривой элюирования.

ТГФ является самым распространенным растворителем в ГПХ. Однако этот растворитель не является идеальным. Во-первых, он весьма склонен к окислению и, следовательно, к изменению показателя преломления. Это обстоятельство вызывает обычно изменение или смещение нулевой линии графика, что является нежелательным фактором. В этом отношении более устойчивым растворителем является ацетон, который может растворять многие полимеры, в том числе и ВАЦ. Кроме того, у ацетона меньше показатель преломления, чем у ТГФ, что увеличивает чувствительность ГПХ. Это обстоятельство является весьма важным в том случае, если для определения разности показателей преломления использовать прибор ИТР-1. С целью применения ацетона нами были опробованы гели, которые предназначались для получения кривых элюирования методом ГПХ в ТГФ.

Оказалось, что гели, хорошо показавшие себя при фракционировании ВАЦ в ТГФ, не пригодны для использования их в ацетоне, так как в ацетоне гель набухает хуже, чем в ТГФ. Поэтому для использования ацетона в ГПХ вторичных ацетатов были взяты подобные гели со специальной обработкой. Проведенные эксперименты показали (рис. 3, а), что при использовании ацетона можно получить ту же эффективность в разделении макромолекул, что и при использовании ТГФ.

Как видно из рис. 3, а, для образцов ВАЦ, расфракционированных в ТГФ (рис. 2), получены элюирующие объемы ацетона соответственно 37,0; 39,1; 41,1; 52,0 усл. ед. (кривые 1—4 соответственно).

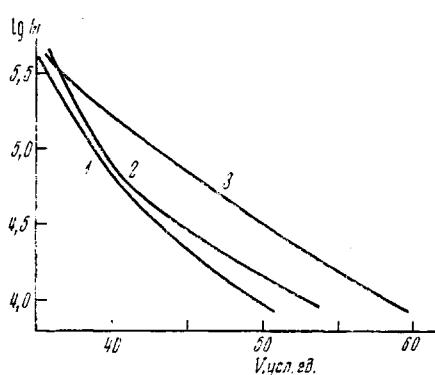


Рис. 4. Калибровочные кривые для колонок различной длины: 1 — 2 м, растворитель ТГФ; 2 — 2 м, ацетон; 3 — 3 м, ацетон

в координатах $V - \lg M$, где M — молекулярный вес. Из этих графиков, трехметровая колонка является более эффективной, так как угол наклона калибровочного графика меньше. График представляет почти прямую линию, что более удобно для расчетов.

На рис. 5 приведены кривые элюирования нефракционированных образцов ВАЦ, полученных на основе хлопковой целлюлозы с удельной вязкостью 0,25% —ного раствора в ацетоне 0,53 и древесной целлюлозы с удельной вязкостью такого же раствора 0,29. Как видно из рисунка, нефракционированные образцы имеют

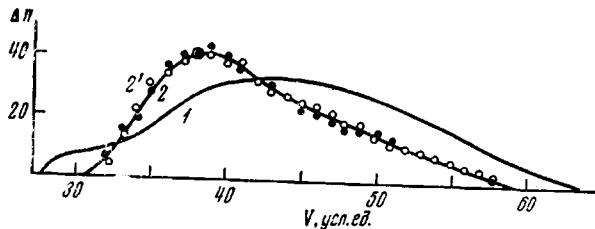


Рис. 5. Кривые элюирования нефракционированных образцов ацетилцеллюлозы на колонке длиной 2 м. Растворитель — ацетон. ВАЦ с удельной вязкостью 0,29 (1), 0,53 (2, 2'); первый анализ (2), повторный анализ (2')

распределение по всему диапазону калибровки. На рис. 5 также показаны результаты повторного элюирования образца с удельной вязкостью 0,53 на одной и той же колонке. Из рисунка видно хорошее совпадение обоих результатов.

Таким образом, показано, что методом ГПХ можно довольно быстро и точно определять МВР вторичных ацетатов целлюлозы. В отличие от классических методов фракционирования (дробным растворением и осаждением), этот метод позволяет определять истинное МВР у ацетатов целлюлозы, так как разделение в этом методе происходит только по размеру молекул, а не по различию в растворимости, где, как известно, будет влиять химическая неоднородность полимерных цепей.

Выводы

1. Разработан быстрый метод определения молекулярно-весового распределения вторичных ацетатов целлюлозы с помощью гель-проникающей хроматографии.

Владimirский политехнический
институт

Поступила в редакцию
20 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. Moore, J. Polymer Sci., A2, 835, 1964.
2. M. F. Vaughan, Nature, 195, 804, 1962.
3. N. Scheider, J. Polymer Sci., C8, 179, 1965.
4. K. A. Boni, F. A. Sliemers, P. B. Stickney, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1567, 1968.
5. J. C. Moore, J. C. Hendrickson, J. Polymer Sci., C8, 233, 1965.
6. J. C. Hendrickson, J. Appl. Polymer Sci., 11, 1419, 1967.
7. L. E. Maley, J. Polymer Sci., C8, 253, 1965.

На рис. 3, б показаны кривые элюирования ацетоном фракций ВАЦ на колонке длиной 3 м и диаметром 8,5 мм. Разделение молекул по величине в этом случае лучше, чем на двухметровых колонках. Объемы элюирования для используемых нами фракций ВАЦ в порядке уменьшения молекулярных весов составили 38,3; 42,6; 47,3; 57,6 усл. ед. (кривые 1—4 соответственно).

Сравнивая результаты, полученные на трех- и двухметровой колонках, можно сделать вывод, что разрешающая способность колонки возрастает с увеличением ее длины. Однако и продолжительность анализа пропорционально возрастает. Время фракционирования на двухметровой колонке составило около 5 час., на трехметровой — 8 час.

По полученным элюирующими объемам для каждой из колонок были построены калибровочные графики (рис. 4)

угол наклона калибровочного графика меньше. График представляет почти прямую линию, что более удобно для расчетов.

8. M. J. R. Cantow, R. S. Porter, J. E. Johnson, *J. Polymer Sci.*, C16, 13, 1967.
9. M. J. R. Cantow, R. S. Porter, J. F. Johnson, *J. Polymer Sci.*, B4, 707, 1966.
10. M. J. R. Cantow, R. S. Porter, J. F. Johnson, *J. Polymer Sci.*, 5, A-1, 987, 1967.
11. C. L. Rohr, *J. Polymer Sci.*, 5, A-2, 547, 1967.
12. Новое в методах исследования полимеров, изд-во «Мир», 1968.
13. T. E. Muller, W. J. Alexander, *J. Polymer Sci.*, C21, 283, 1968.
14. D. J. Harmon, *J. Polymer Sci.*, C8, 243, 1965.
15. J. H. Duerksen, A. E. Hamielec, *J. Polymer Sci.*, C21, 83, 1968.
16. H. W. Osterhoudt, L. N. Ray, *J. Polymer Sci.*, 5, A-2, 569, 1967.
17. L. Segal, *J. Polymer Sci.*, C21, 267, 1968.
18. О. Г. Тараканов, П. А. Окунев, Высокомолек. соед., 4, 683, 1962.
19. П. А. Окунев, О. Г. Тараканов. Химич. волокна, 1963, № 6, 44.
20. Цянь Жэнь-юань, Определение молекулярных весов полимеров, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 172.

**USING GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY TO DETERMINE
THE MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF SECONDARY CELLULOSE
ACETATES**

P. A. Okunev, C. P. Dorofeev, Z. A. Kudryavtseva, O. G. Tarakanov

Summary

The possibility of using gel permeation chromatography to determine the molecular weight distribution of secondary cellulose acetates is shown. Polystyrene gels were used to fill up the columns. A comparison is made of using tetrahydrofuran and acetone to wash polymer from the column. The increased effectiveness of molecule size separation by using longer columns is shown.

УДК 541.64:532.77

**О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ФЛОРИ — ХАГГИНСА ПО ЭНЕРГИЯМ АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ
РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

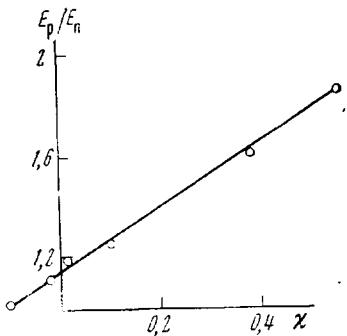
B. П. Штартман, Т. Л. Яцынина, В. Л. Балакирская

Параметр взаимодействия Флори — Хаггинса χ определяется на основе различных классических физико-химических методов: осмометрии, измерений упругости пара над растворами, измерений светорассеяния растворами (через второй вириальный коэффициент). Кроме этого, предложено несколько косвенных методов: по равновесному набуханию слегка сплющенного полимера [1], по характеристической вязкости полимера в данном растворителе и в θ -растворителе [2], по понижению температуры плавления в данном растворителе [3, 4]. Все эти методы более или менее сложны в экспериментальном отношении. Нам представляется, однако, возможным в некоторых случаях оценивать величину χ более простым способом.

Ранее мы обнаружили [5] экстремальный характер зависимости энергии активации вязкого течения растворов поливинилхлорида (ПВХ) в различных пластификаторах от параметра взаимодействия Флори — Хаггинса, и высказали предположение, что одной из существенных причин появления максимума на кривых $\Delta E - \chi$ может быть экстремальный характер зависимости энергии активации вязкого течения самих пластификаторов от параметра χ .

Определенные нами энергии активации вязкого течения пластификаторов, перечисленных в работе [3], и дополнительно дигексилфталата, и были сопоставлены с энергиями активации вязкого течения растворов ПВХ в пластификаторах и с параметром χ .

Представленная на рисунке зависимость отношения энергии активации вязкого течения рас-



Зависимость отношения энергии активации вязкого течения растворов к энергии активации вязкого течения пластификаторов E_p/E_n от параметра взаимодействия χ