

МЕТОД ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА

*Л. М. Богданова, А. И. Варшавская, Г. С. Домашнева,
Е. М. Сапожников, Б. А. Розенберг*

Фракционирование кристаллических полимеров с высокой температурой плавления, растворяющихся лишь при высоких температурах, представляет довольно сложную методическую задачу. Эти трудности в значительной мере возрастают для легко деполимеризующихся полимеров, таких, как полиформальдегид. Описанные в литературе методы фракционирования — дробное осаждение из раствора в феноле, экстракция с колонки, распределение между двумя несмешивающимися жидкостями и др. — касаются в основном гомополимеров формальдегида и характеризуются часто высокой трудоемкостью, либо низким выходом с колонки из-за деструкции гомополимера. Некоторые авторы отмечают обратный порядок фракций при фракционировании на колонке, что может быть вызвано либо фракционированием по степени кристалличности при температурах ниже температуры плавления полимера, либо методическими ошибками, связанными с образованием пустот в колонке при применении смесей растворитель — осадитель с температурами кипения, достаточно близкими к температуре фракционирования [1—6].

В последние годы все более широкое применение находят сополимеры на основе формальдегида, обладающие рядом важных преимуществ по сравнению с гомополимером. В настоящей работе для фракционирования сополимеров на основе формальдегида был выбран метод фракционирования на колонке. Сущность метода состоит в непрерывной прямой экстракции сополимера, нанесенного в виде пленки на инертный носитель, смесями осадитель — растворитель с возрастающей по логарифмическому закону концентрацией растворителя.

Экспериментальная часть

При подборе системы для фракционирования сополимеров формальдегида с диоксоланом в качестве растворителей были испытаны диметилформамид и бензиловый спирт, а в качестве осадителей — глицерин, этиленгликоль, циклогексанол, циклогексанон, *o*-дихлорбензол, декалин. Найдено, что при 150° все названные осадители, кроме декалина, растворяли более 10%, а декалин в этих условиях растворял менее 5% исходного сополимера. Наиболее подходящей оказалась смесь бензилового спирта — декалина, содержащая 1% дифениламина (ДФА) в качестве стабилизатора. Предварительные опыты показали, что при выдерживании 0,4% раствора сополимера в бензиловом спирте и его смесях с декалином при 150° в присутствии 1% ДФА в течение 6 час. изменения вязкости раствора не наблюдалось. Деструкция полимера могла бы привести к изменению первоначального молекулярно-весового распределения (МВР) образцов сополимеров.

Фракционирование проводили на модифицированной колонке для экстрагирования, предложенной Фрэнсисом, Куком и Эллиотом (рис. 1). Длина рабочей части колонки 500 мм, диаметр 45 мм. Терmostатирование колонки осуществляли постоянно кипящей жидкостью с подходящей температурой кипения (диметилформамид, циклогексанол). Внутреннюю часть колонки заполняли приблизительно на $\frac{4}{5}$ длины фракционированным кварцевым песком или стеклянными шариками Балотина диаметром 0,1—0,2 мм. В предварительно прогретую колонку, заполненную бензиловым спиртом, небольшими порциями всыпали при перемешивании кварцевый песок, и колонку некоторое время выдерживали при 150° для удаления пузырьков воздуха из песка. Избыточное количество бензилового спирта удаляли через приемник. 1—1,5 г сополимера растворяли в 40—50 мл бензилового спирта при 150° в присутствии 1% ДФА и наносили на поверхность кварцевого песка при 150°. При самопроизвольном охлаждении колонки происходит осаждение полимера на носителе. Показано, что в отличие от других методов нанесения (смешивания порошкообразного полимера с носителем, осаждения полимера на носителе вне колонки, высушивания образца поли-

мера на носителе путем испарения растворителя и др.) осаждение в колонке значительно улучшает результаты фракционирования [7]. Преимущество такого способа нанесения связано с тем, что температура осаждения полимера на носителе зависит от его молекулярного веса, т. е. при понижении температуры в колонке происходит как бы предварительное фракционирование на носителе по молекулярному весу. Это облегчает экстракцию полимера, поскольку уменьшаются трудности, связанные с диффузией макромолекул в набухшей пленке.

Перед началом опыта колонку с нанесенным полимером промывали при комнатной температуре декалином для удаления бензилового спирта и начинали экстракцию при 150° смесью осадитель — растворитель, содержащей 1% ДФА. Система подачи смеси осадитель — растворитель на колонку состоит из двух сосудов, соединенных между собой. Перемешивание смеси, поступающей на колонку, осуществляется в нижнем сосуде с помощью магнитной мешалки. Перед началом опыта нижний сосуд системы подачи заполняли обычно декалином ($V = 550 \text{ мл}$), в верхний сосуд заливали по ходу опыта бензиловый спирт или его смесь с декалином. Фракционирование заканчивали промыванием колонки бензиловым спиртом. После такой экстракции колонка готова к следующему опыту без предварительной подготовки. Температуру внутренней части колонки контролировали с помощью термометра. Скорость фракционирования 70—100 $\text{мл}/\text{час}$. Раствор экстрагированного с колонки полимера отбирали из приемника колонки с помощью сифона путем кратковременного повышения давления в приемнике. Полимеры, выделяющиеся при охлаждении фракций, и осадок центрифугировали и оставляли под эфиrom для экстракции окклюдиированного растворителя из осадка. Через 10—12 час. полимер отделяли фильтрованием на взвешенные фильтры и сушили в вакуумном шкафу при комнатной температуре до постоянного веса. Молекулярные веса фракций определяли вискозиметрически при 150° в диметилформамиде в присутствии ДФА в качестве стабилизатора и рассчитывали по формуле $[\eta] = 4,4 \cdot 10^{-4} M^{0,66}$, пригодной лишь для гомополимера формальдегида [8].

Состав фракций определяли методом пиролитической газовой хроматографии на приборе Perkin — Elmer с использованием колонки длиной 2 м, заполненной хромосорбом, содержащим 20% динизодецилфталата и 20% силиконового масла DC-200, с катарометром в качестве детектора [9]. В продуктах пиролиза обнаружены формальдегид, диоксолан, триоксан, триоксепан, небольшое количество продуктов разложения формальдегида и следы тетраоксана.

Обсуждение результатов

Применение метода непрерывной экстракции с колонки дало возможность ускорить процесс фракционирования и повысить его эффективность. Изменение концентрации растворителя по логарифмическому закону $\ln(1 / 1 - x) = v/V$, где x — объемная доля растворителя в смесителе, v — объем смеси, прошедшей через колонку, V — объем смесителя, обеспечивает быстрое изменение концентрации растворителя в области низкомолекулярных фракций и медленное в области высокомолекулярных, где разрешающая способность большинства методов фракционирования мала. Непрерывная экстракция с логарифмическим градиентом значительно упрощает выбор системы осадитель — растворитель, поскольку в случае резкой зависимости растворимости сополимера от состава смеси успешное фракционирование может быть выполнено путем изменения величины градиента. Варьирование величины градиента осуществляется путем изменения объема смесителя V или замены осадителя или растворителя в одном из сосудов системы подачи соответствующими смесями осадитель — растворитель. Выбор оптимальной величины градиента зависит от среднего

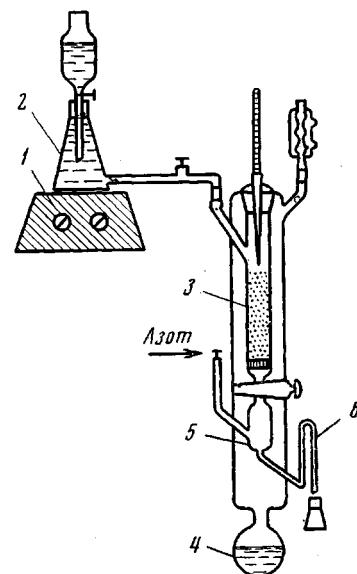


Рис. 1. Система для фракционирования на колонке сополимера на основе формальдегида:

1 — магнитная мешалка, 2 — смеситель, 3 — рабочая часть колонки, 4 — обогреваемая колба с термостатирующей жидкостью, 5 — приемник, 6 — сифон

молекулярного веса (характеристической вязкости) и характера МВР сополимера и производится экспериментально. Логарифмический градиент дает в принципе возможность разделить образец на любое число более или менее однородных фракций. Разделение более чем на 20 фракций значительно усложняет работу. С помощью предлагаемого метода разделение 1—1,5 г полимера на 10—15 фракций производится в течение 10—12 час. Выход сополимера с колонки без учета потерь при обработке фракции — 93—98 %. Равенство $[\eta] = \sum_i [\eta]_i w_i$, где $[\eta]$ и $[\eta]_i$ — соответственно характеристические вязкости исходного сополимера и i -той фракции, как

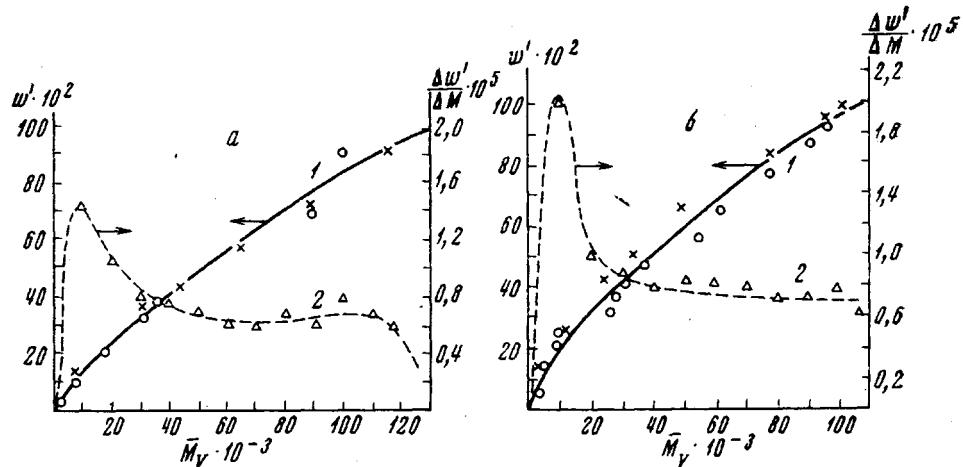


Рис. 2. Интегральные кривые, построенные по результатам двух параллельных опытов (1) и дифференциальные кривые МВР (2) сополимеров на основе формальдегида:
а — Хостаформ С-9010; б — сополимер триоксана с диоксоланом; $[\eta] = 0,57$; M_v — средневзвешенный молекулярный вес; $w'_i = w_i/2 + \sum_{i=1}^{i-1} w_i$, где w_i — весовая доля i -той фракции

правило, соблюдается. Воспроизводимость метода удовлетворительна, что показано на примере фракционирования сополимера с окисью этилена, хостаформа С-9010 и сополимера триоксана с диоксоланом (рис. 2). В отличие от гомополимера, фракционирование сополимера при температуре ниже температуры плавления возможно по трем параметрам: молекулярному весу, степени кристалличности, составу. Отсутствие обратного порядка фракций свидетельствует о том, что фракционирование по степени кристалличности в системе бензиловый спирт — декалин при 150° не имеет места. Кроме того, из данных по определению состава фракций следует, что содержание диоксолана во фракциях, составляющих по весу ~ 80 % исходного сополимера, такое же, как в исходном сополимере. Таким образом, предлагаемый метод дает возможность проводить фракционирование сополимеров на основе формальдегида преимущественно по молекулярному весу. Основная ошибка связана с визкозиметрическим методом определения молекулярных весов фракций. Некоторая неточность в определении низких молекулярных весов вносит в определение величины параметра полидисперсности $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ошибку меньше $\mp 15\%$.

Выводы

- Предложен способ фракционирования на колонке сополимеров формальдегида с диоксоланом в системе бензиловый спирт — декалин при 150°.

2. Методом пиролитической газовой хроматографии показано, что в системе бензиловый спирт — декалин при 150° осуществляется фракционирование сополимеров формальдегида с диоксоланом преимущественно по молекульному весу.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
12 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Kakiuchi, V. Fukuda, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 66, 964, 1963.
2. H. Crohn, H. Friedrich, Symposium of Macromolecular Chemistry, Prague, 1965, p. 395.
3. R. Dick, H. Sack, H. Benoit, *ibid*, p. 590.
4. B. J. Tighe, P. F. O'Byrne, Chem. Ind., 1965, № 27, 1217.
5. W. Thümler, G. Hantsch, Plaste und Kautschuk, 14, 881, 1967.
6. Я. Стейни, Высокомолек. соед., А10, 1883, 1968.
7. N. Schneider, J. Polymer Sci., C8, 179, 1965.
8. И. М. Бельговский, Н. С. Ениколопян, Л. С. Сахоненко, Высокомолек. соед., 4, 1197, 1962.
9. В. А. Минин, Ал. Ал. Берлин, А. И. Варшавская, Т. С. Kovtun, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А13, № 12, 1971.

УДК 541.64 : 547(341+322).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -ФЕНИЛВИНИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ХЛОРОПРЕНОМ

А. Б. Аловитдинов, А. Б. Кучкаров, А. И. Курбанов

Изучение фосфорсодержащих полимеров для практического использования представляет большой интерес. Подобные сополимеры могут быть применены как комплексообразующие и огнестойкие полимеры, как катионаобменники и др.

Нами сополимеризацией α -фенилвинилфосфоновой кислоты (α -ФВФК) с хлоропреном (2-хлорбутадиеном-1,3) получен линейный карбоцепной сополимер, содержащий в своем составе гетероатомы: фосфор, хлор, кислород.

Сополимеризацию α -ФВФК (т. пл. 112—113°) с хлоропреном вели в растворе диоксана в различных соотношениях при 60° и в присутствии инициатора — динитрила азоизомасляной кислоты (1% от общего веса мономеров). В зависимости от соотношений исходных мономеров получаются сополимеры различной окраски — от светло-коричневой до темно-буровой.

Как видно из табл. 1, сополимеризацией α -ФВФК с хлоропреном можно синтезировать сополимеры с различным содержанием фосфора, хлора, что позволяет получать из них полимерные материалы с заданными свойствами.

Факторы активности Q и e , характеризующие каждый новый мономер, и константы сополимеризации были вычислены решением уравнения Майо-Льюиса [1] на основании экспериментальных данных (табл. 1).