

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XIX

1977

№ 9

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541(64+18):543.544

ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОСТИ АДСОРБЕНТА НА ПРОЦЕСС ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ОЛИГОМЕРОВ

Цветковский И. Б., Валуев В. И., Таужнянская О. А.,
Шляхтер Р. А.

В настоящее время жидкостная адсорбционная хроматография на силикагеле широко используется для исследования распределения по типам функциональности, молекулярно-массового распределения (ММР) и состава олигомеров [1, 2]. Однако при использовании указанного адсорбента фракционирование олигомеров по функциональности и составу сопровождается делением по молекулярной массе, а определение ММР приводит к получению заниженных коэффициентов полидисперсности. Ранее нами было показано, что молекулярно- ситовой эффект, проявляющийся при фракционировании олигомеров по типам функциональности на силикагеле, существенно ухудшает разделение [3]. При этом высказывалось предположение, что эффективность фракционирования может быть повышена путем использования более широкопористых адсорбентов.

В настоящей работе изучено влияние пористости адсорбента на фракционирование олигодиенов по молекулярной массе и типам функциональности.

В качестве образцов для фракционирования по молекулярной массе были взяты смеси олигобутадиенов, полученных полимеризацией на бутиллитии в толуоле при 60° [4]. Среднечисленная молекулярная масса этих смесей составляла 1500–2000 при коэффициенте полидисперсности, равном 2,0±0,3. По типам функциональности фракционировали образец блок-сополимера бутадиена с изопреном с гидроксильными группами [5] ($\bar{M}_n=2360$; $M_w/\bar{M}_n=1,56$; $f_n=1,45$).

Фракционирование проводили на силикагеле АСК (удельная поверхность 330 m^2/g , средний диаметр пор 120 Å) и силохроме СХ-3 (удельная поверхность 90 m^2/g , средний диаметр пор 500 Å) при 20°. Адсорбенты очищали последовательным кипячением в соляной кислоте (1:1) и в 30%-ной перекиси водорода, затем промывали дистиллированной водой до pH 6, высушивали при 100° и после этого выдерживали в течение 6 час. при 150°. Колонку ($l=150$ см, $d=0,8$ см) заполняли предварительно вакуумированной сuspensionью адсорбента в элюенте, объем элюента в колонке составлял 110 мл.

Элюирование проводили смесями хлороформа и четыреххлористого углерода переменного состава. Доля хлороформа в элюенте возрастала экспоненциально. Скорость возрастания содержания хлороформа выбирали с тем расчетом, чтобы суммарный элюентный объем, требуемый для полного вымывания образца из колонки, составлял 400–500 мл.

Средние молекулярные массы и полидисперсность исходных образцов и полученных фракций определяли на гель-хроматографе «Уотерс» 200 в толуоле. При этом использовали четыре колонки, заполненные стирагелем со средним размером пор 60, 500, 10⁴, 10⁵ Å. Калибрюку гель-хроматографа проводили по узким фракциям исследованных олигомеров со среднечисленной молекулярной массой, определенной эбулиоскопическим методом. При обработке гель-хроматограмм фракций с узким ММР ($M_w/\bar{M}_n < 1,40$) учитывали приборное уширение (по методу [6]), а в случае фракций с более широким ММР – зависимость показателя преломления от молекулярной массы [7]. Содержание гидроксильных групп в образцах и фракциях определяли методом ИК-спектроскопии по поглощению при $\nu=3600\text{ cm}^{-1}$.

Взаимодействие олигомера с адсорбентом определяется характером распределения адсорбирующихся групп в его молекулах. Энергия адсорбции, в случае регулярного распределения этих групп по всей цепи, быстро растет с ростом молекулярной массы [8], в то время как при наличии в молекулах концевых функциональных групп, адсорбирующихся намного сильнее цепи (ОН, COOH и т. д.), она, очевидно, будет зависеть главным образом от их числа. В первом случае это позволяет использовать жидкостную адсорбционную хроматографию для исследования ММР, а во втором — для исследования распределения по типам функциональности олигомеров.

Таблица 1
Результаты анализа фракций олигобутадиена

Весовая доля	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Весовая доля	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
	силикагель АСК				силохром С-3		
0,06	400	390	1,03	0,17	590	570	1,04
0,09	610	590	1,03	0,14	1190	1140	1,04
0,10	830	800	1,04	0,13	2040	1870	1,07
0,14	1540	1340	1,15	0,14	2820	2600	1,08
0,15	3240	2240	1,45	0,14	4620	4050	1,14
0,24	3780	2720	1,39	0,19	6330	5790	1,09
0,22	5290	3790	1,40	0,09	10 460	7700	1,36

Таблица 2
Результаты анализа фракций блок-сополимера

Вес. доля	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{f}_n	Вес. доля	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{f}_n
	силикагель АСК				силохром С-3		
0,03	1000	1,10	0	0,03	1000	1,09	0
0,07	1880	1,24	1,02	0,11	1740	1,16	1,03
0,12	1470	1,28	1,05	0,09	1330	1,09	0,97
0,07	1380	1,75	1,34	0,06	1330	1,35	1,06
0,11	2320	1,78	1,68	0,09	3380	1,41	1,90
0,12	4010	1,15	1,98	0,09	3650	1,17	2,01
0,13	3600	1,18	2,01	0,49	3320	1,32	2,05
0,33	2240	1,49	1,97	0,04	2760	1,41	2,30
0,02	2710	1,73	2,33	--	--	--	--

В табл. 1 приведены результаты фракционирования по молекулярной массе смесевых образцов, не содержащих функциональных групп олигобутадиенов на двух адсорбентах — силикагеле АСК и силохроме СХ-3, существенно различающихся по размерам пор. Сравнение полидисперсности полученных фракций указывает на заметно худшую эффективность фракционирования на силикагеле. Аналогичное ухудшение разделения при переходе к адсорбенту с меньшим размером пор наблюдается и в случае фракционирования олигомеров по типам функциональности (табл. 2). При этом на хроматограммах имеются три пика, отвечающие молекулам, не содержащим функциональных групп, моно- и бифункциональным молекулам. Однако если полное разделение бесфункциональных и монофункциональных молекул достигается в обоих случаях, то разделение моно- и бифункциональных молекул оказывается удовлетворительным только на силохроме.

Как известно, для свободного проникновения молекулы в пору необходимо, чтобы размер поры по крайней мере вдвое превосходил размер молекулы [9]. Сопоставление размеров молекул олигодиенов, рассчитанных из величин их характеристической вязкости, и диаметра пор обоих адсорбентов показывает, что в то время как в поры силохрома могут

проникать молекулы с молекулярной массой до 40 000, поры силикагеля доступны лишь для молекул с $M < 1000$. Следовательно, причиной столь существенного влияния пористости адсорбента на результаты фракционирования является уменьшение величины, доступной для молекул олигомеров поверхности с ростом их молекулярной массы. Объемы удерживания молекул различной молекулярной массы или различной функциональности на силохроме определяются только энергией взаимодействия их с адсорбентом, увеличивающейся с ростом длины цепи или числа функциональных групп. На силикагеле же они зависят и от величины доступной поверхности, уменьшающейся с увеличением размеров молекул. Из этого следует, что на силикагеле АСК эффективное фракционирование олигомеров возможно только при условии, что их молекулярная масса не превосходит 1000.

Как следует из табл. 1, использование силохрома позволяет добиться успешного разделения олигомеров в широком диапазоне молекулярных масс, в то время как при фракционировании на силикагеле удовлетворительную полидисперсность имеют только низкомолекулярные фракции. Увеличение полидисперсности в последней фракции, полученной на силохроме, не связано с обсуждаемым эффектом и обусловлено усложнением характера зависимости адсорбции от молекулярной массы при возрастании последней [10].

Различием в величине доступной поверхности для молекул различной молекулярной массы объясняется и ухудшение фракционирования полидисперсных олигомеров по типам функциональности на силикагеле. При этом, с одной стороны, внутри хроматографических пиков, отвечающих молекулам различной функциональности, происходит деление по молекулярной массе, приводящее к их уширению тем в большей степени, чем выше полидисперсность олигомера [3]. С другой стороны, интервал между объемами удерживания моно- и бифункциональных молекул уменьшается вследствие того, что средняя молекулярная масса бифункциональных молекул приблизительно вдвое превышает среднюю молекулярную массу монофункциональных. Оба этих фактора существенно ухудшают разрешение хроматографических пиков, особенно при фракционировании олигомеров с широким ММР. Как видно из табл. 2, применение силохрома улучшает разделение и дает возможность практически полностью разделить моно- и бифункциональные молекулы, несмотря на относительно высокую полидисперсность образца.

Следовательно, в жидкостной адсорбционной хроматографии олигомеров при выборе адсорбента всегда следует учитывать средний размер его пор и размер молекул олигомера в растворе. Используемый адсорбент должен обладать порами, доступными для всех молекул фракционируемого олигомера и максимально возможной при этом величиной удельной поверхности.

Правильный выбор адсорбента позволит успешно использовать жидкостную адсорбционную хроматографию для исследования ММР олигомеров определенного строения (тип 2 по классификации, приведенной в работе [11]). Преимуществом этого метода является возможность его применения для анализа разветвленных олигомеров, а также олигомеров, содержащих как линейные, так и циклические молекулы, поскольку использование в этих случаях гель-хроматографии встречает ряд трудностей, связанных с интерпретацией гель-хроматограмм.

Соблюдение условия равной доступности поверхности адсорбента для всех молекул анализируемого образца при фракционировании олигомеров по типам функциональности дает возможность исключить влияние ММР и добиться высокой эффективности разделения.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Кузнецов, Сб. Гель-проникающая хроматография, ОИФХ АН СССР, 1974, стр. 35.
2. В. С. Радугин, С. М. Батурина, А. И. Кузнецов, С. Г. Энгелес, Там же, стр. 82.
3. И. Б. Цветковский, В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. Н. Тризна, Т. С. Дмитриева, Высокомолек. соед., A17, 2609, 1975.
4. H. L. Hsieh, Rubber and Plast. Age, 46, 394, 1965.
5. Г. Н. Петров, Г. Ф. Лисочкин, В. П. Шмазин, О. М. Шибанова, Авт. свид. 224060, 1964; Бюлл. изобретений 1968, № 25.
6. R. E. Pierce, J. E. Armonas, J. Polymer Sci., C 21, 23, 1968.
7. И. Б. Цветковский, В. И. Валуев, В. Ф. Евдокимов, Р. А. Шляхтер, Каучук и резина, 1976, № 7, 57.
8. И. Б. Цветковский, В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Т. В. Стадничук, Коллоидн. ж., 39, № 5, 1977.
9. Л. З. Виленчик, Б. Г. Беленский, Высокомолек. соед., A14, 1874, 1972.
10. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1972, стр. 53.
11. С. Г. Энгелес, В. В. Евреинов, А. И. Кузнецов, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 201.

УДК 541.64:532.78

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИБРОМОПРЕНА

Саркисян З. Г., Ованесов Г. Т., Кабалян Ю. Е.

Наряду с закономерностями, характерными при кристаллизации низкомолекулярных веществ, кристаллизация полимеров отличается рядом особенностей: высокая дефектность полимерных кристаллов и присутствие аморфной фазы, малая скорость кристаллизации и наличие интервала плавления. Все эти особенности наиболее ярко выражены при кристаллизации эластомеров [1].

Основным условием способности эластомеров к кристаллизации, как и любых полимеров, является регулярность строения их цепи. Эластомеры, полученные на основе хлоропрена при определенных условиях, отличаются высокой регулярностью молекулярной структуры, чем и обусловлена их хорошая кристаллизуемость [1].

Представляло интерес исследовать процесс кристаллизации полибромопрена, где в отличие от полихлоропрена атом хлора замещен бромом.

Бромопреновый каучук получали при эмульсионной полимеризации бромопрена (температура полимеризации 10°) с использованием в качестве регулятора меркаптаны. Кинетику кристаллизации изучали в пленках толщиной 40–50 мкм, полученных высушиванием раствора полимера в бензole (4%) на алюминиевой фольге, которую использовали в качестве одного из электродов. После сушки пленку выдерживали в течение 3 суток при 30°/10⁻¹ тор до полного удаления остатков растворителя. Второй электрод приклеивали к полимерной пленке, находящейся в расплавленном состоянии. Получаемый таким образом конденсатор помещали в специальную измерительную кювету, находящуюся при температуре кристаллизации. Расплав получали выдерживанием образца при 90° в течение 30 мин. В качестве параметра кристаллизации использовали емкость конденсатора, между обкладками которого помещали образец. Для определения емкости в процессе кристаллизации использовали мост переменного тока типа ВМ-400 (Тесла). Измерения проводили на частоте 800 гц, при которой диэлектрическая постоянная наиболее чувствительна к изменению кристалличности.

Для морфологических исследований использовали метод поляризационной микроскопии. Пленки для микроскопических исследований получали на стеклянной анистропной подложке [2].

Процесс кристаллизации может приводить к образованию различных кристаллических структур. При изучении роста кристаллов из расплава в тонких пленках полибромопрена удалось обнаружить, что образуются со-