

CHROM. 4969

ANWENDUNGEN VON VINYLACETATGELEN

D. RANDAU UND H. BAYER

E. Merck, Darmstadt (B.R.D.)

SUMMARY

Application of vinyl acetate gels

Cross-linked copolymers of vinylacetate have been used for gel chromatographic separations of polystyrenes^{1,2}. In the search for new applications of these gels we have investigated the separations of a number of polar compounds by using different eluents. Resins of conifers, lignins, lipids, tobacco smoke condensate, aldehydes and polyvinylacetate were separated.

EINLEITUNG

Bei allen chromatographischen Hilfsmitteln ist es wichtig, ihre Anwendungsbreite aufzuzeigen. In der Gelchromatographie von organophilen Polymeren haben sich bisher als Träger verschieden hoch vernetzte Polystyrole, aber auch vernetzte Copolymere des Vinylacetats bewährt^{1,2}. Im Unterschied zu den Polystyrolgelen weisen die Vinylacetatgele* in ihrem chemischen Aufbau polare C=O-Gruppierungen auf, und es war daher zu erwarten, dass sich Substanzen mit polaren Gruppierungen an Vinylacetatgelen trennen lassen müssen. Ausserdem sollten auch polar aufgebaute Fliessmittel, wie Methanol oder Essigsäure, geeignet sein. In diesem Sinne wurden die im folgenden beschriebenen Versuche durchgeführt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse konnten von uns nur teilweise interpretiert werden; wir halten es aber trotzdem für richtig, sie schon jetzt zur Diskussion zu stellen.

APPARATIVES

Bei den Versuchen wurden Glassäulen von 1 m Länge und 1.4 cm Innendurchmesser verwendet. Die Packung der Säule geschah durch einfaches Sedimentieren der im jeweiligen Laufmittel ausgequollenen Gele. Die Detektion erfolgte differentialrefraktometrisch. Die Substanzgemische wurden mit Hilfe einer Pipette vorsichtig aufgetragen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die natürlichen Harze von Nadelbäumen setzen sich zur Hauptsache aus Harzsäuren der Summenformel $C_{20}H_{30}O_2$ (MG 302.44) zusammen.

* Im Handel erhältlich als Merckogel® OR der Firma E. Merck, Darmstadt, B.R.D.

In Fig. 1 sind die Gelchromatogramme verschiedener Harze wiedergegeben. Man sieht, dass Kiefern- und Fichtenharz sowie Kanadabalsam und Kolophonium eine Komponente mit Molekulargewicht >500 enthalten, während das Harz der Douglasanne keinen derartigen Anteil enthält. Der Vorteil der Gelchromatographie von derartigen Harzen liegt darin, dass durch schonende Auftrennung die bei Terpenen häufig auftretenden Umlagerungen ausgeschaltet werden.

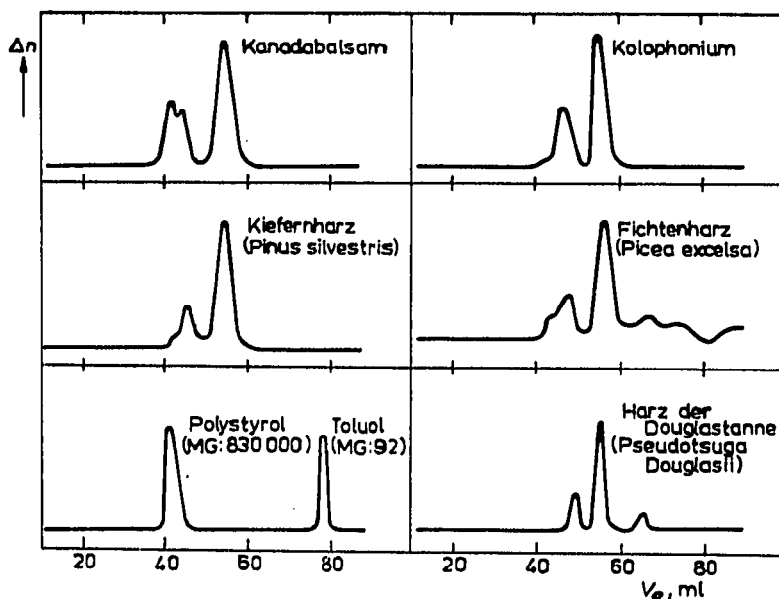


Fig. 1. Trennung von natürlichen Harzen an Merckogel® OR 500. Laufmittel, THF; Säule, 1 m \times 1.4 cm.

Fig. 2 zeigt die Auftrennung eines aus Fichtenholz gewonnenen³ Ligningemisches. Während bei den Harzsäuren Stoffe mit Carboxylfunktion getrennt wurden, sind es hier vornehmlich Stoffe mit phenolischen OH-Gruppen, die sich an einem Vinylacetatgel trennen liessen.

Es war zu erwarten, dass auch Ester an Vinylacetatgelen ein normales gelchromatographisches Verhalten zeigen würden. In dem oberen Teil von Fig. 3 ist als Beispiel eine Trennung von Fettsäureestern zu sehen. Enthalten allerdings die Ester ionische Gruppierungen, wie es bei Lecithinen der Fall ist, so tritt eine beträchtliche

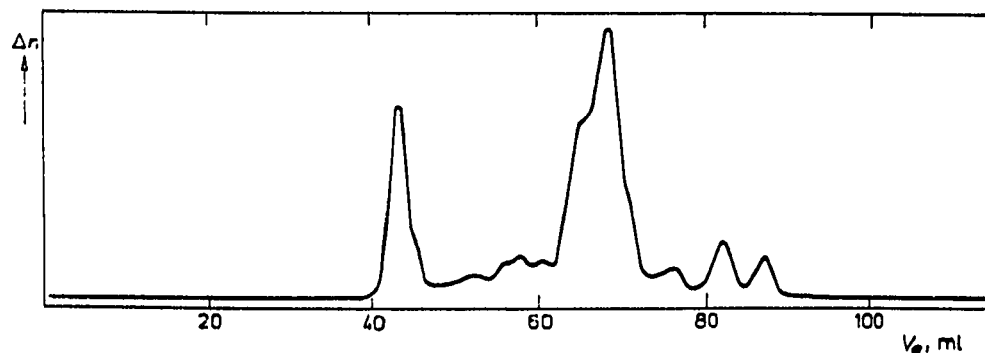


Fig. 2. Trennung von Ligninen an Merckogel® OR 500. Laufmittel, THF; Säule, 1 m \times 1.4 cm.

Verschiebung zu höheren Elutionsvolumina auf, die mit der linearen Beziehung zwischen $\log M$ und V_e nicht mehr in Einklang zu bringen ist.

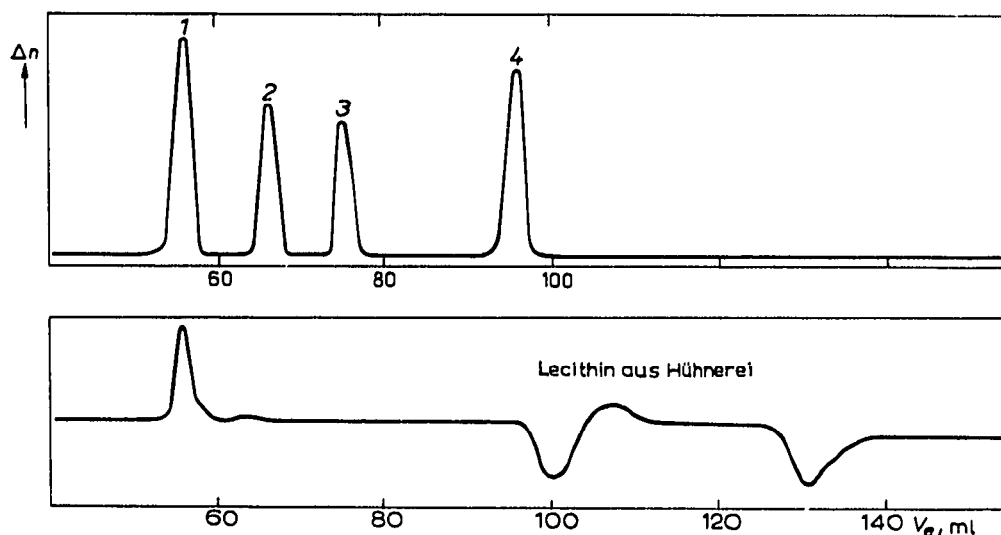


Fig. 3. Trennung von Lipiden an Merckogel® OR 500. 1 = Glycerintripalmitat (MG: 807.4); 2 = Palmitinsäuremethylester (MG: 250.5); 3 = Caprinsäuremethylester (MG: 186.3); 4 = Toluol (MG: 92). Laufmittel, THF; Säule, 1 m × 1.4 cm.

Fig. 4 zeigt die Auftrennung eines Tabakrauchkondensats, aus der ersichtlich ist, dass in dem Gemisch Substanzen bis zum Molekulargewicht 2000 enthalten sind, die gaschromatographisch nicht erfasst werden können.

Bei Paraformaldehyd erwarteten wir Polymere mit Molekulargewichten bis 3000. Mit Eisessig als Laufmittel erhielten wir aber zwei Peaks, die auf Molekulargewichte um 100 hindeuten (Fig. 5). Überraschend war auch die Gelchromatographie des Paraldehyds. Statt eines für das Trimere erwarteten Peaks traten zwei Peaks auf.

Ähnlich ungewöhnlich verlief die Trennung von Polyvinylacetaten mit Methanol als Laufmittel an einem Vinylacetatgel mit dem Ausschlussmolekulargewicht 100000 (Fig. 6). Mowilith® 30 mit einem nach Viskositätsmessungen ermittelten Molekulargewicht von 61000 wird gelchromatographisch aufgetrennt; Mowilith® 70

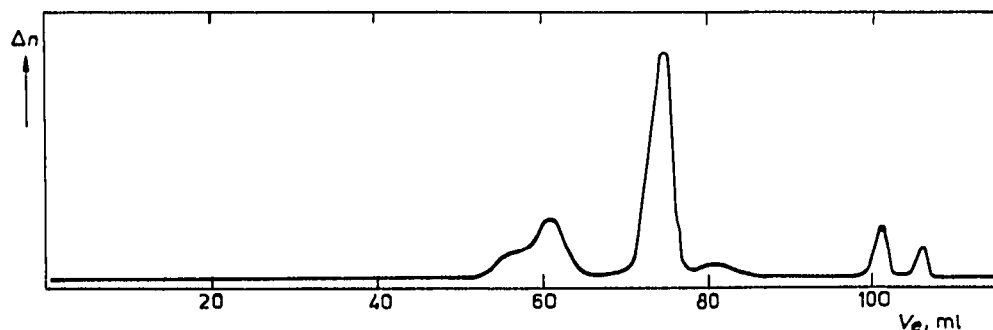


Fig. 4. Auftrennung eines Tabakrauchkondensats an Merckogel® OR 2000. Laufmittel, THF; Säule, 1 m × 1.4 cm.

dagegen, das ein durchschnittliches Molekulargewicht von 690000 haben soll, wird praktisch vollkommen ausgeschlossen.

Die beiden letzten Beispiele, die mit den Laufmitteln Eisessig bzw. Methanol durchgeführt wurden, lassen uns vermuten, dass nicht nur gelchromatographische, sondern auch verteilungschromatographische Vorgänge an Vinylacetatgelen auftreten, sobald das Laufmittel stark polar ist und eine hohe Dielektrizitätskonstante aufweist.

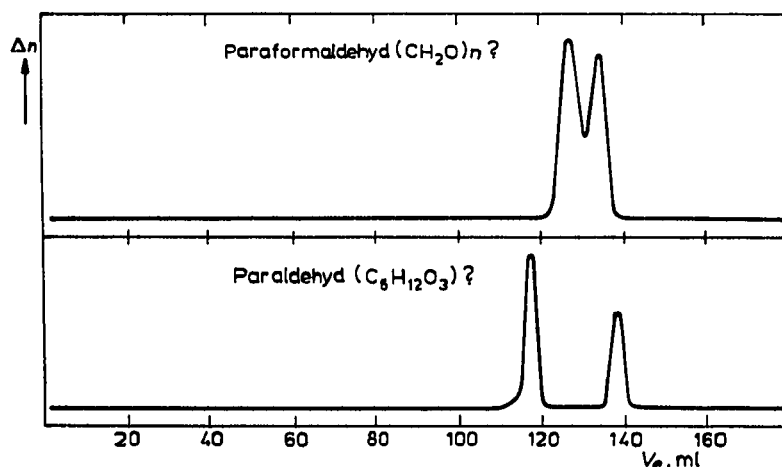


Fig. 5. Trennung von Aldehyden an Merckogel[®] OR 20000. Laufmittel, Eisessig; Säule, 1 m × 1.4 cm.

In der Flüssigkeitschromatographie kann man einen Trend nach schneller Trennungen in dünnen Säulen unter hohen Drucken beobachten. In Fig. 7 ist eine in knapp 20 min abgeschlossene Trennung von Polystyrolen an Merckogel[®] OR 50c (< 30 μ) unter einem Druck von 10 atm in einer 2-mm-dicken Säule gezeigt. Unter Verwendung eines enger klassierten Korngrößenbereichs, Verwendung längerer Säulen und Erhöhung des Drucks dürften sich derartige Trennungen noch verbessern lassen.

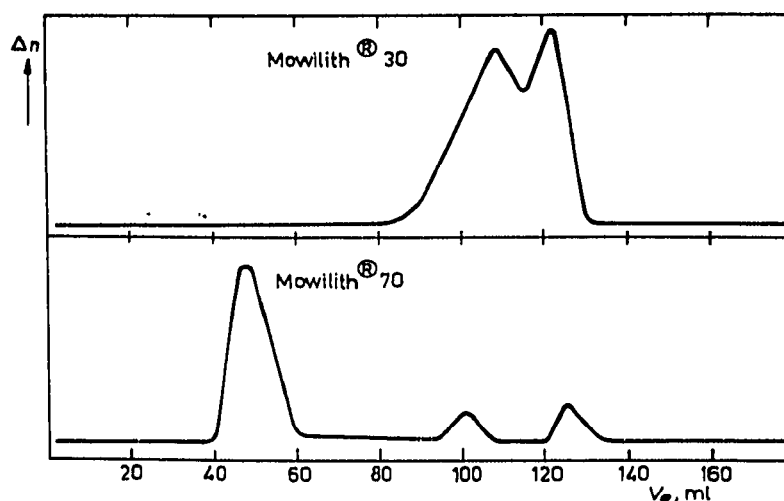


Fig. 6. Trennung von Polyvinylacetaten an Merckogel[®] Typ OR 1 · 10⁶. Laufmittel, Methanol Säule, 1 m × 1.4 cm.

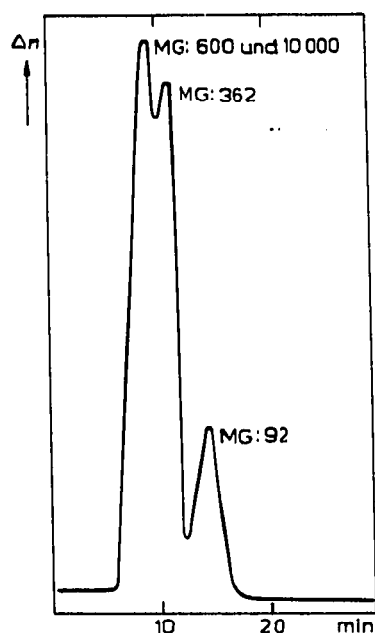


Fig. 7. Trennung von Polystyrolen an Merckogel® OR 500. Laufmittel, THF; Säule, 50 cm × 2 mm; Durchfluss, 5 ml/Std.; Druck, 10 atm.

ZUSAMMENFASSUNG

Vernetzte Copolymere des Vinylacetats haben sich bei der gelchromatographischen Auftrennung von Polystyrolen bewährt. Auf der Suche nach weiteren Anwendungsmöglichkeiten der Vinylacetatgele haben wir unter einfachen Laborbedingungen eine Reihe von polaren Substanzen unter Benutzung verschiedener Laufmittel untersucht. Dabei liessen sich Harze von Nadelbäumen, Lignine, Lipide, Tabakrauchkondensat, Aldehyde und Polyvinylacetate auftrennen. Die bei diesen Trennungen auftretenden Erscheinungen werden diskutiert.

LITERATUR

- 1 W. HEITZ, F. KRAFFCZYK, K. PFITZNER UND D. RANDAU, *Chimia (Aarau), Suppl.*, (1970) 126.
- 2 W. HEITZ, K. KLATYK, F. KRAFFCZYK, K. PFITZNER UND D. RANDAU, *Intern. Seminar GPC, 7th, Monte Carlo, Okt. 1969*, S. 214.
- 3 H. NIMZ, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 799.