

Выводы

1. Найдено, что при полимеризации акриламида в воде $k_p = 8200$, $k_o = 5,5 \cdot 10^6$; при проведении полимеризации в диметилсульфоксиде $k_p = 220$, $k_o = 1,0 \cdot 10^6$. Таким образом, более высокие скорости полимеризации этого мономера в воде обусловлены более высоким значением k_p .

2. Рассмотрена возможная причина повышения реакционноспособности акриламидного радикала в водном растворе.

Научно-исследовательский
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
13 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Громов, А. В. Матвеева, А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский, Е. И. Мирохина, Докл. АН СССР, 179, 374, 1967.
2. E. Collinson, F. Dainton, G. McNaughton, Trans. Faraday Soc., 53, 476, 1957.
3. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, стр. 111, 152.
4. D. Currie, F. S. Dainton, W. Watt, Polymer, 6, 451, 1965.

УДК 66.095,26-13

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*К. А. Макаров, Л. Н. Воробьев, А. Ф. Николаев,
Е. Сюда*

Свойства сополимеров зависят от их состава и структуры. Данные о составе сополимеров получают из значений констант сополимеризации, определяемых различными методами [1—5]. В данной работе для определения относительных активностей метилметакрилата (ММА) и стирола (Ст) при их сополимеризации в растворителе было использовано определение состава мономерной смеси с помощью метода газожидкостной хроматографии.

Этот метод был выбран как наиболее точный дифференциальный метод, позволяющий проследить незначительные изменения в составе мономерной смеси при протекании реакции сополимеризации, а также позволяющий исключить наиболее сложную и неточную стадию в определении констант сополимеризации — определение состава сополимера.

В литературе имеются немногочисленные данные о хроматографическом определении концентрации непрореагировавших мономеров [6, 7].

Сополимеризацию Ст и MMA изучали в растворителях (этилбензол, толуол) при 60°; концентрация смеси мономеров составляла 30%. Инициатором служил динитрил азоизомасляной кислоты, которого брали 1% от общего количества мономеров.

В работе применяли свежеперегнанные мономеры, имеющие следующие характеристики: MMA — т. кип. 100°, n_D^{20} 1,413, d 0,936; Ст — т. кип. 146°, n_D^{20} 1,5462, d 0,9090. Сополимеризацию проводили в цилиндрическом сосуде с термостатирующей рубашкой и капилляром, соединенным с резервуаром для отбора проб*. Герметизация резервуара осуществлялась самозатягивающейся резиновой прокладкой, прокалывая которую производили частицы друг с другом за счет H-связей, разрываемых в результате сольватации растворителем (наибольшей в воде). Энергии этих связей входят в величину $E_{\text{рост}}$, что и приводит к уменьшению k_p в ДМС при данной температуре. В кислой среде вполне вероятно участие протонов в реакции роста, с чем, по-видимому, связано образование нерастворимого полимера в этой среде. (Примечание при корректуре.)

* Сосуд сконструировал В. А. Панов.

дили отбор проб с помощью микрошприца. Реакцию вели в токе аргона. Концентрацию непрореагировавших мономеров определили из результатов хроматографирования пробы реакционной смеси на хроматографе Хром-2 (ЧССР). Так как на хроматограмме полимер не проявляется, количественную интерпретацию хроматограммы целесообразно проводить методом «метки», причем в качестве вещества метки удобно использовать растворитель, в котором проводится полимеризация.

Поскольку весовая концентрация растворителя в реакционной смеси не меняется со временем, весовую концентрацию любого компонента (мономера) в смеси можно определить из уравнения

$$c_m = K_i \cdot c_p \cdot S_m / S_p, \quad (1)$$

где c_m — концентрация мономера (вес. %); c_p — концентрация растворителя (вес. %); S_m и S_p — площади пиков мономера и растворителя на хроматограмме; K_i — относительный калибровочный коэффициент i -го компонента по веществу метки. Весовая концентрация полимера (c_n)

$$c_n = 100 - c_p - \sum c_m. \quad (2)$$

Мольная концентрация i -го мономера

$$c_m = \frac{c_m / M_i}{\sum c_m / M_i + c_p / M_p + c_n / M_n}, \quad (3)$$

где M_i , M_p и M_n — молекулярные веса мономера, растворителя и полимера, соответственно. Пренебрегая последним членом c_n / M_n вследствие его малости (малая конверсия и большой молекулярный вес полимера) имеем:

$$c_m = \frac{c_m / M_i}{\sum c_m / M_i + c_p / M_p}. \quad (4)$$

При работе с пламенно-ионизационным детектором относительные калибровочные коэффициенты можно получить расчетным путем [8]; при этом относительная погрешность определения весовых концентраций составит 4,71 %. Для получения большой точности целесообразно проводить корректировку калибровочного коэффициента на основании данных анализа исходной смеси, точный состав которой вполне определен приготовлением (взвешивание на аналитических весах). Коррекция калибровочного коэффициента приводит к заметному уменьшению погрешности — до 0,4 %.

Следует отметить, что необходимо выбирать растворитель с температурой кипения на 60—80° выше, чем максимальная температура реакционного сосуда. В противном случае наблюдается значительная погрешность в определении концентраций. Нами в качестве растворителя выбран этилбензол.

Результаты обработки одной хроматограммы для мольного соотношения Ст : ММА = 1 : 1 представлены на рис. 1 в виде зависимости: концентрация мономера — время.

Процесс сополимеризации проводили до высоких конверсий (до 84 %). Величины констант сополимеризации рассчитывали по дифференциальному (для конверсий 2—5 %) и по интегральному (конверсия больше 50 %) уравнению состава сополимера Майо и Льюса [9].

Параметр r для каждого опыта применяли от —1 до —4. Для этих значений рассчитывали r_1 и r_2 и строили график $r_1 = f(r_2)$. Константы r_1 и r_2

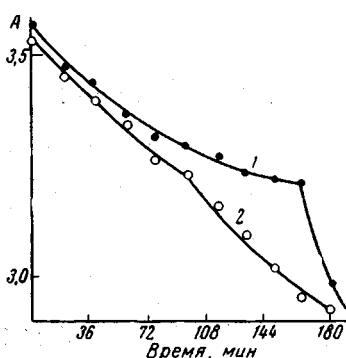


Рис. 1. Изменение концентрации мономеров во времени при сополимеризации MMA (1) со стиролом (2) при 60°.

4 — количество молей в смеси, равное $\left(\frac{c_m}{M_i}\right) \cdot 2,6922 \cdot 10^3$

ном c_n / M_n вследствие его малости (малая конверсия и большой молекулярный вес полимера) имеем:

$$c_m = \frac{c_m / M_i}{\sum c_m / M_i + c_p / M_p}. \quad (4)$$

При работе с пламенно-ионизационным детектором относительные калибровочные коэффициенты можно получить расчетным путем [8]; при этом относительная погрешность определения весовых концентраций составит 4,71 %. Для получения большой точности целесообразно проводить корректировку калибровочного коэффициента на основании данных анализа исходной смеси, точный состав которой вполне определен приготовлением (взвешивание на аналитических весах). Коррекция калибровочного коэффициента приводит к заметному уменьшению погрешности — до 0,4 %.

Следует отметить, что необходимо выбирать растворитель с температурой кипения на 60—80° выше, чем максимальная температура реакционного сосуда. В противном случае наблюдается значительная погрешность в определении концентраций. Нами в качестве растворителя выбран этилбензол.

Результаты обработки одной хроматограммы для мольного соотношения Ст : ММА = 1 : 1 представлены на рис. 1 в виде зависимости: концентрация мономера — время.

Процесс сополимеризации проводили до высоких конверсий (до 84 %). Величины констант сополимеризации рассчитывали по дифференциальному (для конверсий 2—5 %) и по интегральному (конверсия больше 50 %) уравнению состава сополимера Майо и Льюса [9].

Параметр r для каждого опыта применяли от —1 до —4. Для этих значений рассчитывали r_1 и r_2 и строили график $r_1 = f(r_2)$. Константы r_1 и r_2

определяли по области пересечения прямых (рис. 2, А). Как видно из рис. 2, А, пучки прямых a , b и c соответствующие соотношениям Ст : MMA = 1 : 2; 1 : 1; и 2 : 1, сходятся в одной точке с координатами $r_1 = 0,52$ и $r_2 = 0,44$. Величины констант сополимеризации находятся в хорошем соответствии с литературными данными [10, 11].

Из рис. 2, А также видно, что применив метод газожидкостной хроматографии, можно рассчитать константы сополимеризации из одного опыта (для одного соотношения мономеров).

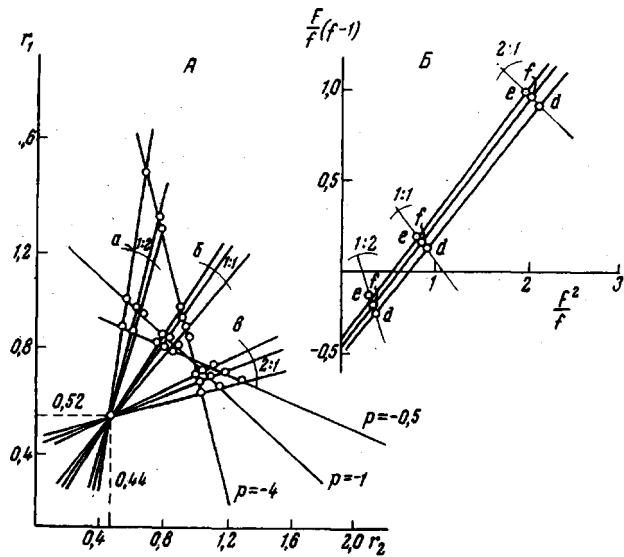


Рис. 2. Определение констант сополимеризации MMA со стиролом графическим методом—по интегральному (А) и дифференциальному (Б) уравнениям состава сополимера

Величины констант сополимеризации, определенные по дифференциальному уравнению состава сополимера (преобразование Файнемана — Росса) (рис. 2, Б), также дают результаты, находящиеся в хорошем соответствии с литературными и рассчитанными по интегральному уравнению.

Выходы

- Получены данные о константах сополимеризации стирола и метилметакрилата в растворителе методом газожидкостной хроматографии.
- Показана возможность определения констант сополимеризации мономеров методом газожидкостной хроматографии по результатам одного опыта для одного соотношения мономеров.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
16 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

- Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 56, 177, 1947; 57, 1269, 1947.
- Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, Н. В. Десятова, А. Н. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 7, 1010, 1965.
- Н. С. Автисян, В. И. Елисеева, О. Г. Ларионов, Высокомолек. соед., А9, 570, 1967.
- F. Boevey, J. Polymer Sci., 62, 197, 1962.
- R. H. Wiley, E. E. Sall, J. Polymer Sci., 42, 479, 1960.
- H. I. Hargood, H. Baikowitz, H. F. Trommeh, Preprints of Papers, Division of Polymer chemistry; Amer. Chem. Soc., 4, N 1, 133 (April 1963).
- К. Джонс, Газовая хроматография, Тр. III международного симпозиума по газовой хроматографии в Эдинбурге (1960), изд-во «Химия», 1964, стр. 516.
- И. Новак, Рабочие свойства протока высокотемпературного газового хроматографа Хром-2, Брно, 1966.
- F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
- F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1519, 1948.
- C. Walling, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1537, 1948.