

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:543.544

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ K_n И a ДЛЯ ОЛИГОМЕРОВ
ПО ДАННЫМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Шилов А. Д., Васов Б. К., Эльтеков Ю. А.

С применением гель-хроматографии, вискозиметрии и метода измерения тепловых эффектов конденсации определены коэффициенты K_n и a в уравнении Марка – Куна – Хаувинка для трех серийных олигомеров на основе бутадиена-1,3 с целью их использования для обработки хроматографических данных. Показана возможность применения универсальной калибровочной зависимости для определения \bar{M}_n узких фракций олигомеров в интервале молекулярных масс от 10^3 до 10^4 . Отмечена удовлетворительная сходимость результатов в определении \bar{M}_n методом измерения тепловых эффектов конденсации и методом гель-хроматографии в комбинации с вискозиметрией.

Знание коэффициентов K_n и a в уравнении Марка – Куна – Хаувинка

$$[\eta] = K_n \bar{M}_v^a$$

($[\eta]$ – характеристическая вязкость, \bar{M}_v – средневязкостная ММ) необходимо как для определения значений \bar{M}_v олигомеров и полимеров вискозиметрическим методом, так и ММР методом гель-хроматографии с применением универсальной калибровочной зависимости [1].

В настоящей работе с помощью жидкостной хроматографии были определены константы K_n и a в уравнении Марка – Куна – Хаувинка для узких фракций серийных олигомеров на основе бутадиена-1,3 с целью их применения для обработки хроматографических данных.

Статистический соолигомер бутадиена-1,3 с пипериленом (СКДП-Н), тройной статистический соолигомер бутадиена-1,3, акрилонитрила и метакриловой кислоты (СКН-18-1А), а также олигомер с карбоксильными концевыми группами – олигобутадиен (СКД-КТРА) получены в процессе радикальной сополимеризации бутадиена-1,3 и соответствующих мономеров в углеводородной среде. Характеристика олигомеров приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика олигомеров

Олигомер	[η], дл/г	Содержание связанных мономеров, вес. %			
		бутадиен-1,3	пиперилен	акрилонитрил	метакриловая кислота
СКДП-Н	0,14	58,0	42,0	–	–
СКД-КТРА	0,17	97,0	–	–	3,0 *
СКН-18-1А	0,27	75,3	–	19,2	5,5

* Карбоксильные концевые группы.

Содержание карбоксильных групп и метакриловой кислоты определяли титрованием карбоксилатного олигомера в хлороформе 0,1 н. раствором KOH, содержание связанного акрилонитрила методом К'ельдаля и содержание связанного пиперилена методом ИК-спектроскопии.

Олигомеры фракционировали методом осадительной хроматографии на колонке длиной 500 мм и внутренним диаметром 20 мм с градиентом температуры (от $40 \pm 0,1^\circ$ в верхней части колонки до $15 \pm 0,1^\circ$ в нижней части) и линейным градиентом состава растворителя. В качестве последнего использовали хлороформ, осадителем служил этанол при фракционировании СКДП-Н и СКД-КТРА и метанол при фракционировании СКН-18-1А.

В качестве насадки колонки применяли песок с размером частиц 0,20–0,30 мм, предварительно обработанный горячей концентрированной HCl и отмытый до нейтральной реакции водой, а затем этанолом и хлороформом.

Сополимер в количестве 1 г в виде 1,5%-ного раствора в хлороформе наносили на часть насадки испарением растворителя и помещали насадку с сополимером в верхнюю часть колонки.

Скорость элюирования при проведении фракционирования составляла ~2,5 мл/мин.

В результате фракционирования получали узкие фракции олигомеров весом 0,05–0,15 г. Анализ фракций проводили на гель-хроматографе «Ботерс» (модель 200) с использованием в качестве элюента хлороформа. Температуру в термостате хроматографа поддерживали $30 \pm 1^\circ$, скорость элюирования $1 \pm 0,05$ мл/мин. Концентрация образца (фракции олигомера) составляла 0,1 вес. %, доза вводимой пробы 2 мл. Анализ проводили на четырех стандартных колонках с пропициаемостью 10–30, 70–200, 500–1500 и 1500–5000 нм. Данный набор колонок обеспечивал линейность калибровочной кривой во всем интервале ММ для всех исходных олигомеров.

Калибровку хроматографа осуществляли с помощью ПС и полипропиленгликолевых (ППГ) стандартов, а также с помощью охарактеризованных узких фракций СКДП-Н, среднечисленные молекулярные массы \bar{M}_n которых определяли методом измерения тепловых эффектов конденсации (ИТЭК) [2].

Константу K_n для определения \bar{M}_n методом ИТЭК находили с учетом концентрационной зависимости из соотношения

$$K_n = \bar{M}_n \cdot \lim_{c \rightarrow 0} (\Delta n/c),$$

где \bar{M}_n – паспортное значение среднечисленной ММ эталонного вещества; Δn – показания шкалы прибора; c – концентрация (вес. %). Ошибка определения \bar{M}_n этим методом не превышала $\pm 5\%$.

Рис. 1. Хроматограммы СКДП-Н (1), его узких фракций (2–5) и стандарта ПС с $\bar{M}_n=9700$ (6)

Значения $[\eta]$ получали с помощью вискозиметра Уббелоде при температуре $30 \pm 0,02^\circ$. Растворителем служил хлороформ.

Приведенные на рис. 1 хроматограммы олигомера СКДП-Н, его некоторых фракций и ПС-стандарта с $\bar{M}_n=9700$ и полидисперсностью $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,06$ свидетельствуют о достаточно хорошей эффективности фракционирования. Полидисперсность этих фракций, вычисленная из хроматограмм без учета приборного уширения [3], не превышала 1,15, а для исходного образца она составляла 2,63. Значение \bar{M}_w/\bar{M}_n для упомянутого стандарта ПС, вычисленное аналогично, составило 1,13.

Расчет средних ММ для определения полидисперсности проводили по формулам:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum H_i}{\sum H_i/M_i}$$

и

$$\bar{M}_w = \frac{\sum M_i \cdot H_i}{\sum H_i}$$

где H_i – высота хроматограммы в точке, соответствующей i -му объему элюирования, и M_i – молекулярная масса, найденная для i -го объема элюирования из калибровочной кривой.

На рис. 2, а приведены зависимости логарифма среднечисленной ММ ПС, ППГ, а также узких фракций СКДП-Н от удерживаемого объема. Каждому из трех олигомеров соответствует своя калибровочная зависимость. На рис. 2, б показана зависимость $V_R = f(\lg \{\bar{M}_n[\eta]\})$ для всех трех олигомеров.

Пользуясь такой универсальной калибровочной зависимостью, можно легко определить \bar{M}_n^{BX} узких фракций олигомеров, измерив их характеристическую вязкость и найдя удерживаемый объем [4].

В табл. 2 приведены результаты определения \bar{M}_n для фракций СКДП-Н и СКН-18-1А методами гель-хроматографии в комбинации с вискозиметрией (\bar{M}_n^{BX}) и ИТЭК ($\bar{M}_n^{\text{ИТЭК}}$).

Разница в определении \bar{M}_n этими двумя методами не превышала 8% (относительно $\bar{M}_n^{\text{ИТЭК}}$), что свидетельствует об удовлетворительной сходимости результатов.

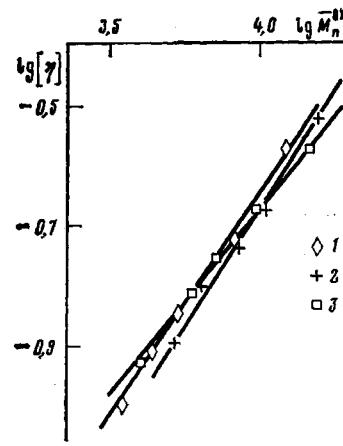
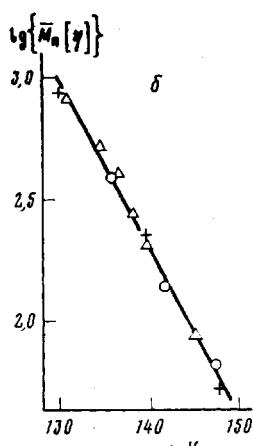
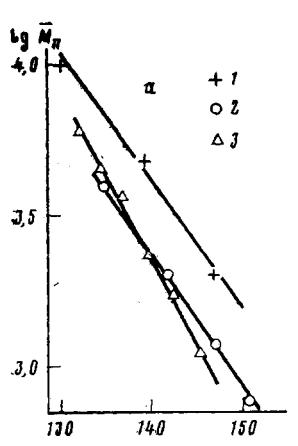


Рис. 2. Зависимость V_R от $\lg \bar{M}_n$ (а) и $\lg \{\bar{M}_n[\eta]\}$ (б) для стандартов ПС (1) и ППГ (2) фирмы «Вотерс» и узких фракций СКДП-Н (3)

Рис. 3. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg \bar{M}_n^{BX}$ для узких фракций олигомерных каучуков: 1 – СКДП-Н, 2 – СКН-18-1А, 3 – СКД-КТРА

получаемых методом ИТЭК и методом гель-хроматографии на основе универсальной калибровочной зависимости.

Из графических зависимостей $\lg [\eta] = f(\lg \bar{M}_n^{BX})$ (рис. 3) олигомеров получили значения констант K_η и a в уравнении Марка – Куна – Хаувинка, которые приведены в табл. 3. Точность определения этих величин не менее $\pm 5\%$.

Таблица 2

Сравнительные данные определения \bar{M}_n узких фракций методами ИТЭК и гель-хроматографии

Олигомер	$[\eta]$, дл/г	\bar{M}_n ИТЭК	\bar{M}_n^{BX}	Δ
СКДП-Н	0,088	2380	2360	+20
	0,100	3000	2860	+140
	0,110	3750	3450	+300
	0,122	4400	4180	+220
	0,147	6030	6250	-220
СКН-18-1А	0,216	10 600	9900	-700
	0,180	7850	7510	-340
	0,124	5130	5400	+270

Таблица 3

Значение констант K_η и a в уравнении Марка – Куна – Хаувинка (хлороформ, 30°)

Олигомер	a	$K_\eta \cdot 10^{-4}$	Интервал ММ
СКДП-Н	0,68	4,32	$2 \cdot 10^3 - 1,5 \cdot 10^4$
СКД-КТРА	0,62	7,66	$4 \cdot 10^3 - 1,5 \cdot 10^4$
СКН-18-1А	0,70	3,24	$5 \cdot 10^3 - 2,0 \cdot 10^4$

Таким образом, показана возможность применения универсальной калибровочной зависимости для определения \bar{M}_n узких фракций олигомерных каучуков на основе бутадиена-1,3 в интервале ММ $10^3 - 10^4$. Найдены коэффициенты K_η и a в уравнении Марка – Куна – Хаувинка для трех олигомерных каучуков в хлороформе при 30°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Benoit H., Rempp P., Grubisic Z. J. Polymer Sci. B, 1967, v. 5, N 9, p. 753.
2. Бегли Е. Ю., Новиков Д. Д., Энтилес С. Г. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 12, с. 2754.

3. Adams H. E., Ahad E., Chang M. S., Stuchbury J. E., Davis D. B., French D. M., Hyer H. J., Law R. D., Simkins R. J. J., Tremblay M. A. J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, N 1, p. 269.
4. Spatorico A. L., Coulter B. J. Polymer Sci. A-2, 1973, v. 11, N 6, p. 1139.

Ярославский завод
синтетического каучука

Институт физической
химии АН СССР

Поступила в редакцию
15.VIII.1980

DETERMINATION OF K_n AND a COEFFICIENTS FOR OLIGOMERS FROM THE DATA OF LIQUID CHROMATOGRAPHY

Shilov A. D., Basov B. K., El'tekov Yu. A.

Summary

The K_n and a coefficients in Mark-Kuhn-Hawink equation for three serial oligomers on the basis of butadiene-1,3 have been determined with the aid of gel-chromatography, viscometry and measuring of the heat effects of the condensation with the purpose of their usage for the treatment of chromatographic data. The possibility to apply the universal calibration dependence to the determination of \bar{M}_n of narrow fractions of oligomers in the range of molecular masses from 10^3 up to 10^4 was shown. The satisfactory coincidence of results of the determination of \bar{M}_n by measuring the heat effects of the condensation and by gel-chromatography in the combination with viscometry was observed.

УДК 541(64+127):543.253

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КИНЕТИКИ СИНТЕЗА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ ПО СВЯЗЫВАНИЮ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ ИОНОВ ДЕПОЛЯРИЗАТОРА

Мягченков В. А., Куренков В. Ф., Ахмедъянова Р. А.

Предложен новый метод оценки кинетики полимеризации и сополимеризации ионогенных мономеров, основанный на эффекте связывания полярографически активных ионов деполяризатора (в нашем случае Cd^{2+}) макромолекулами полиэлектролитов. Эффект связывания Cd^{2+} для систем, в которые вводили постоянный объем пробы из реактора и поддерживали постоянную концентрацию деполяризатора, зависит от концентрации полиэлектролита, а значит и от степени конверсии. На примере полимеризации акриловой кислоты, калиевой соли виниламида янтарной кислоты, калиевой соли стиролсульфокислоты и сополимеризации акриловой кислоты и калиевой соли стиролсульфокислоты с акриламидом доказано существование однозначной зависимости между долей связанных полационных ионов деполяризатора и степенью конверсии. Помимо химической природы мономера и полимера эффект связывания Cd^{2+} зависит от исходной концентрации и степени нейтрализации ионогенного мономера, а также от величины ионной силы.

Как известно, полярографический метод успешно применяют для оценки кинетических закономерностей полимеризации и сополимеризации [1-3]. В известных вариантах метода контроль за кинетикой синтеза полимеров осуществляли по результатам прямого определения текущих концентраций полярографически активных мономеров, либо по данным косвенных методов, основанных на оценке текущих концентраций бром-, ртуть-, ацетатпропионовых мономеров. В данном сообщении рассмотрены возможности полярографического метода оценки кинетических параметров процессов полимеризации и сополимеризации ионогенных мономеров по эффекту связывания ионов деполяризатора макромолекулами полиэлектролитов.

Сущность предлагаемого метода становится понятной при рассмотрении наиболее общей схемы процесса полимеризации ионогенного мономера. Пусть A — ионогенный мономер, а L — ион деполяризатора, способный к реакции обмена с противоионом A . Процесс радикальной полимеризации мономера A включает в простейшем случае три стадии: иницирование, рост и обрыв кинетических цепей (по механизму рекомбинации или диспропорционирования) [4]. Скорость процесса описывается из-