

УДК 541.64:543.544:547.538.141

**ГРАДИЕНТНАЯ АДСОРБИОННАЯ ТОНКОСЛОЙНАЯ
ХРОМАТОГРАФИЯ СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ
СТИРОЛ — АКРИЛОНИТРИЛ**

*Ганкина Э.С., Ганичева С.И., Беляев В.М.,
Кевер Е.Е., Беленъкий Б.Г.*

Разработан метод градиентной адсорбционной тонкослойной хроматографии для разделения статистических сополимеров стирол — акрилонитрил, содержащих от 4,5 до 44,7 вес.% акрилонитрила. Разработанная хроматографическая система позволила фракционировать сополимеры стирол — акрилонитрил строго по составу, независимо от ММ. Были исследованы сополимеры, полученные в различных температурно-конверсионных условиях: гомофазных (в массе), гетерофазных (в осадителе), при термическом инициировании в массе при 110 и 140°, моделирующие промышленный режим синтеза, в широком интервале конверсий. Показано, что тонкослойная хроматография является простым, быстрым и чувствительным методом оценки композиционной неоднородности сополимеров.

Настоящая статья посвящена исследованию методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) композиционной неоднородности статистических сополимеров стирола с акрилонитрилом (АН), синтезированных радикальной сополимеризацией в различных конверсионных и температурных условиях. Использование этого метода для исследования композиционной неоднородности сополимеров стирол — АН описано в работах [1—4]. В качестве разделительных систем применяли смеси хлороформ — метилацетат (изократическая элюция) [1, 2], бензол (толуол) — ацетон [3] и тетрахлорэтан — этилацетат [4] (градиентная элюция). В работе [4] показано, что полученные с помощью градиентной ТСХ распределения по составу для сополимеров стирол — АН хорошо согласуются с вычисленными из кинетики сополимеризации. Исследованные таким образом промышленные сополимеры с содержанием стирола выше азеотропного имели бимодальное распределение по составу.

Для разделения сополимеров стирол — АН нами была использована ТСХ с программированием растворителя путем добавления к смеси 5 мл метиленхлорида с 2 мл CCl_4 , 3 мл ацетонитрила (скорость добавления ацетонитрила 0,12 мл/мин). Эта система позволяла разделять указанные сополимеры с 4,5—44,7 вес.% (8—61,4 мол.%) АН. Хроматограммы проявляли опрыскиванием 3%-ным раствором KMnO_4 в концентрированной H_2SO_4 . При этом интенсивность почернения пропорциональна содержанию стирола в сополимере. Подобное детектирование более чувствительно, чем использованная в работах [1—4] обработка пластинон раствором иода в метаноле или его парами, и образует стабильную окраску, сохраняющуюся неограниченное время.

Были исследованы следующие образцы сополимеров стирол — АН:

- а) полученные радикальной сополимеризацией в массе при концентрации ДАК 0,0125 моль/л, температуре $50 \pm 0,1^\circ$ и степени превращения 4—5%;
- б) полученные радикальной гетерофазной сополимеризацией в осадителе — гептане при концентрации мономерной смеси 9 моль/л в аналогичных условиях с конверсией 2,2—70%;
- в) фракции гетерофазного образца, синтезированного по методу б, с конверсией 70%, полученные препаративным фракционированием по ММ в системе метиленхлорид — метанол, предложенной в работе [5];
- г) полученные радикальной гомофазной сополимеризацией (в массе) при исходном азеотропном составе мономеров с конверсией 5—60%;
- д) полученные при термическом инициировании (110° и 140°) с конверсией 5—100% (azeotropного состава) сополимеры, синтезированные в условиях, моделирующих промышленные режимы.

Для всех сополимеров определены характеристическая вязкость, состав и молекулярная масса. Характеристики образцов а—д приведены в табл. 1—5.

Таблица 1

Характеристики сополимеров стирол – АН со степенями превращения 4 – 5 %

Образец, №	АН, вес. % (элементный анализ)	$[\eta]_{\text{ДМФ}}^{25^\circ}$, дл/г	$M \cdot 10^{-5}$	Образец, №	АН, вес. % (элементный анализ)	$[\eta]_{\text{ДМФ}}^{25^\circ}$, дл/г	$M \cdot 10^{-5}$
1	4,5	2,60	2,4	5	31,0	1,90	3,3
2	12,2	2,62	2,3	6	37,4	1,59	3,1
3	18,7	2,32	3,7	7	44,7	1,09	4,0
4	25,4	2,03	2,5				

Таблица 2

Характеристики гетерофазных сополимеров стирол – АН, полученных в осадителе (гептане)

Образец, №	Конверсия, %	АН, вес. %		$[\eta]_{\text{МЭК}}^{30^\circ}$, дл/г	$M \cdot 10^{-5}$
		элементный анализ	TCX		
1	2,2	27,3	25–31	0,86	1,5
2	25	27,8	25–33	2,80	4,0
3	50	28,4	25–33	4,15	7,5
4	70	28,4	25–33	4,70	9,3

Таблица 3

Характеристики фракций гетерофазного сополимера стирол – АН с конверсией 70 %

Фракция, №	АН, вес. %		$[\eta]_{\text{МЭК}}^{30^\circ}$, дл/г	$M \cdot 10^{-5}$
	элементный анализ	TCX		
I	30,7	30,0	8,15	12,0
II	29,4	30,0	7,33	9,0
III	29,4	30,0	5,62	—
IV	29,8	30,0	4,76	7,1
V	29,4	29,5	4,10	5,5
VI	29,6	29,5	2,85	—
VII	30,1	29,0	1,72	2,2
VIII	27,3	27,0	0,58	1,0

Таблица 4

Характеристики гомофазных сополимеров стирол – АН, полученных в массе

Образец, №	Конверсия, %	АН, вес. %		$[\eta]_{\text{МЭК}}^{30^\circ}$, дл/г	$M \cdot 10^{-5}$
		элементный анализ	TCX		
1	5,6	23,5	29,0	1,45	2,1
2	27	23,5	23,0	1,70	2,4
3	55	25,7	23,0	2,40	3,2

Состав сополимеров определяли по содержанию азота. Характеристическую вязкость $[\eta]$ измеряли в вискозиметре Уббелоде в метилэтилкетоне (МЭК) при 30°. Молекулярные массы фракций и образцов оценивали на основе инварианта Флори – Манделькерна по формуле

$$\bar{M}_{S^n}^{\eta_0} = \frac{S_0 \eta_0 [\eta]^n N_A}{\Phi^n P^{-1} (1 - \bar{V} \rho)},$$

где S_0 – константа седиментации, η_0 – вязкость растворителя, N_A – число Авогадро; \bar{V} – удельный парциальный объем, который определяли пикнометрически; ρ – плотность растворителя; произведение $\Phi^n P^{-1}$ принято равным $2,5 \cdot 10^6$ [6]. Коэффициенты седиментации измеряли методом скоростной седиментации в ультрацентрифуге

Таблица 5

Характеристики сополимеров стирол – АН, полученных термическим инициированием в массе

Образец, №	T°	Конверсия, %	АН, вес. %		[η] _{МЭК'} дл/г	M·10 ⁻⁵
			элементный анализ	TCX		
1	110	3,8	23,1	24,0	1,68	2,72
2		21,6	23,5	24,0	1,44	1,9
3		69,7	23,5	24,0	1,55	2,7
4		97,0	23,1	24,0	1,53	2,4
5	140	7,0	23,5	23,0	1,32	1,74
6		23,0	22,7	23,0	1,06	1,62
7		96,0	25,4	23,0	0,96	1,30

МОМ-3170, снабженной оптикой Филлпта – Свенссона. Измерения проводили в МЭК при 20° при скорости вращения ротора 40 000 об/мин.

TCX проводили на пластинах размером 5×10 см с силикагелем КСК (диаметр пор ≈ 10 нм, диаметр частиц 15 мкм) с 5% гипса (500 мг силикагеля + 1,75 мл воды на одну пластинку). Перед хроматографией пластины активировали 30 мин при 120°. Образцы сополимеров наносили на пластины из растворов в метиленхлориде. Для распределения сополимеров по составу использовали градиентную TCX, которую проводили следующим образом. Хроматографическую пластинку помещали в батарейный стакан диаметром 7 и высотой 10 см, установленный на магнитной мешалке, на дно которого наливали смесь 5 мл метиленхлорида и 2 мл ССl₄. Стакан закрывали крышкой с отверстием в центре, через которое с помощью стеклянного шприцевого насоса добавляли 3 мл ацетонитрила со скоростью 0,12 мл/мин; стакан терmostатировали при температуре 17°. После завершения хроматографии пластинку высушивали 10 мин при 150°, опрыскивали 3%-ным раствором KMnO₄ в концентрированной H₂SO₄ и нагревали ~10 мин при 180°.

Сополимеры проявлялись в виде черных пятен на светлом фоне адсорбента. Хроматограммы фотографировали контактным способом на рефлексную фотобумагу. Чувствительность детектирования составляла 0,2–1,0·10⁻³ г сополимера.

Использование образцов с малой конверсией, полученных по методу а, позволило разработать эффективную систему TCX для разделения сополимеров стирол – АН по составу (рис. 1). При этом зависимость R_f от состава сополимера имела линейный характер в диапазоне от 4,5 до 44,7 вес.% АН, что обеспечивало наилучшее их разделение на тонкослойной пластинке. Отметим, что воспроизводимость метода недостаточно высока, но на одной пластинке линейная зависимость сохраняется.

В работах [7, 8] установлено, что при адсорбционной TCX статистические сополимеры с M>50·10³ делятся только по составу. Но поскольку этот феномен не имеет строгого теоретического обоснования, следует при работе с новыми сополимерами подвергнуть эту особенность адсорбционной TCX статистических сополимеров экспериментальной проверке. В связи с этим была изучена TCX фракций гетерофазного образца с конверсией 70%, полученного по методу в. Эти фракции, как видно из табл. 3, мало различаются по составу, но имеют разные [η] в пределах 0,58–8,15 дл/г. На рис. 2 приведена TCX исходного образца и его восьми фракций. В табл. 3 представлен состав этих фракций, полученный из данных TCX, которые соответствуют составу фракций из данных элементного анализа. Видно, что выбранная нами система для TCX разделяет сополимеры строго по составу независимо от MM в диапазоне от 10⁵ до 2·10⁶. Из рис. 2 следует, что полидисперсность по составу каждой фракции меньше, чем исходного образца. Таким образом, мы видим, что состав сополимеров зависит от MM, особенно в области низких MM. По-видимому, при гетерофазной сополимеризации состав образующихся макромолекул изменяется в соответствии с их длиной. Значение R_f вещества при TCX сильно зависит от концентрации. Эта зависимость имеет сложный характер, который связан с выпуклой формой изотермы адсорбции и специфическими вяз-

костными эффектами [9]. В связи с этим следовало выбрать концентрации (обеспечив их детектированием с необходимой чувствительностью), которые бы не вызывали концентрационных эффектов. Для сополимеров с $[\eta] > 2$ дл/г такой концентрации соответствовали пробы в количестве 3—5·10⁻⁷ г, которые и применялись в наших исследованиях. При этом с использованием разработанной методики были исследованы сополимеры стирол — АН, полученные в различных условиях — в осадителе и в массе; их характеристики приведены в табл. 2 и 4.

Азеотропные сополимеры, синтезированные в гомофазных условиях (в массе), в соответствии с теорией радикальной сополимеризации должны

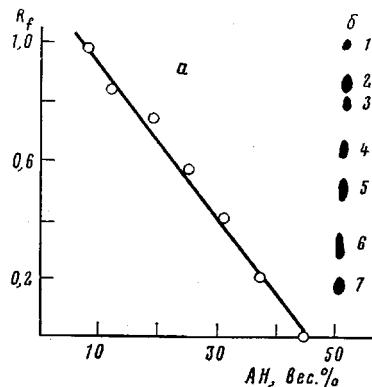


Рис. 1

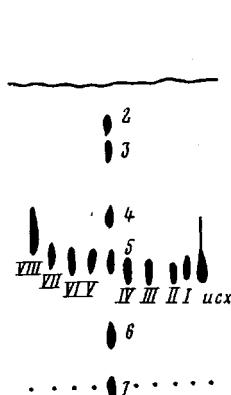


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость R_f статистических сополимеров стирол — АН от содержания в них АН (а), определенного из градиентной ТСХ сополимеров стирол — АН разного состава с глубиной конверсии 4—5% (б). Содержание АН в сополимерах 4,5 (1); 12,2 (2); 18,7 (3); 25,4 (4); 31,0 (5); 37,4 (6); 44,7 вес. % (7)

Рис. 2. Градиентная ТСХ гетерофазного сополимера стирол — АН с конверсией 70% и его фракций (I—VIII). Здесь же на рис. 3—5 по краям пластиинки нанесена смесь образцов 2—7 (рис. 1, б)

иметь узкое распределение по составу. Подтверждением этого являются хроматограммы, приведенные на рис. 3, которые показывают, что азеотропные сополимеры являются композиционно-однородными в интервале исследуемых степеней превращения (до 60%). Сополимеризация в осадителе протекает одновременно в нескольких фазах сложной реакционной системы, каждая из которых характеризуется своими константами роста и обрыва цепи. Это неизбежно приводит к появлению полидисперсности сополимеров как по химическому составу, так и по молекулярным массам [10].

На рис. 4 приведена хроматограмма сополимеров, синтезированных в осадителе (характеристики представлены в табл. 2), из которой видно, что процесс сопровождается образованием широких по составу (25—31%) сополимеров, начиная с малых степеней конверсии. При увеличении конверсии становится заметным бимодальное распределение по составу, очевидно, связанное с одновременным ростом цепи как в твердой, так и в жидкой фазах.

Были исследованы также сополимеры, полученные при термическом инициировании в массе при температурах 110 и 140°, в широком интервале конверсий, моделирующих условия промышленного синтеза (табл. 5). Из рис. 5 следует, что такие сополимеры характеризуются высокой композиционной однородностью независимо от глубины конверсии и температуры синтеза.

Состав всех исследованных сополимеров, рассчитанный из данных ТСХ, хорошо совпадает с составом этих образцов по данным элементного анализа (табл. 1—5). Проведенные эксперименты указывают на высокую чувствительность ТСХ при изучении тонких различий сополимеров по

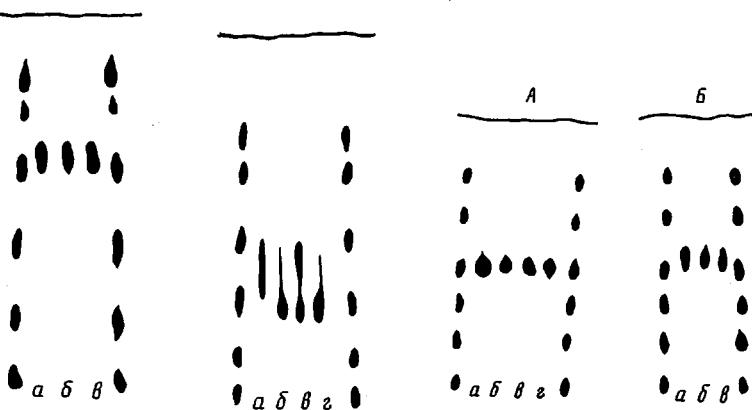


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 5

Рис. 3. Градиентная ТСХ гомофазных сополимеров стирол – АН с конверсией 5,6 (а), 27 (б) и 55% (в)

Рис. 4. Градиентная ТСХ гетерофазных сополимеров стирол – АН с конверсией 2 (а), 25 (б), 50 (в) и 70% (г)

Рис. 5. Градиентная ТСХ сополимеров стирол – АН, синтезированных при 110 (А) и 140° (Б). А – конверсия 3,8 (а), 21 (б), 69,7 (в) и 97% (г); Б – конверсия 7 (а), 23 (б) и 96% (в)

составу. Таким образом, можно сделать вывод, что ТСХ может быть с успехом использована в качестве простого, быстрого и чувствительного метода оценки композиционной неоднородности статистических сополимеров стирол – АН при изучении механизмов сополимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Teramachi S., Fukao T. Polymer J., 1974, v. 6, № 6, p. 532.
2. Teramachi S., Esaki M. Polymer J., 1975, v. 6, № 6, p. 593.
3. Glöckner G., Kahle D. Plaste und Kautschuk, 1976, B. 23, № 5, S. 338.
4. Wälchi J., Miyamoto T., Inagaki H. Bull. Inst. Chem. Res., 1978, v. 56, № 2, p. 80.
5. Glöckner G., Francuskevicz D., Wüller K. Plaste und Kautschuk. 1971, B. 18, № 9, S. 654.
6. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 18.
7. Inagaki H., Matsuda M., Kamiyama F. Macromolecules, 1968, v. 1, № 6, p. 520.
8. Белен'кий Б. Г., Ганкина Э. С. Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 4, с. 857.
9. Belen'ki B. G., Gankina E. S. J. Chromatography. Chromatogr. Rev., 1977, v. 141, № 1, p. 13.
10. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.: Наука, 1965, с. 202.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР
Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
24.XI.1980

GRADIENT ADSORPTION THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY OF STATISTICAL STYRENE – ACRYLONITRILE COPOLYMERS

*Gankina E. S., Ganitcheva S. I., Belyaev V. M.,
Kever Ye. Ye., Belen'kit B. G.*

Summary

The method of gradient adsorption thin-layer chromatography for separation of random copolymers styrene – acrylonitrile containing from 4.5 up to 44.7 weight % of acrylonitrile has been worked out. The proposed chromatographic system permits to fractionate styrene – acrylonitrile copolymer strictly according the composition independently on molecular mass. The copolymers synthesized in various temperature-conversion conditions: homophase (in bulk), heterophase (in precipitator), under thermal initiation in bulk at 110 and 140° simulating the industrial regime of synthesis in the wide conversions range were studied. It is shown that the thin-layer chromatography is a simple, rapid and sensitive method of the evaluation of compositional heterogeneity of copolymers.