

Как видно из этих данных, ДЛП находится в пределах расчетного значения, равного $50 \cdot 10^{-6}$. Измерение диамагнитной анизотропии волокон при $\lambda=700\%$ дает значение $\Delta\chi=-1,53 \cdot 10^{-6}$, что значительно больше максимальной величины анизотропии, вытекающей из данных по поляризуемости по Банну и Добине. При пересчете на 100%-ную кристалличность величина магнитной анизотропии должна быть равна $\Delta\chi=-2,7 \cdot 10^{-6}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Селевуд П. Магнетохимия. 2-е перераб. и доп. изд. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 457.
2. Krishnan K. S., Banerjee S. Phil. Trans. Roy. Soc. A, 1935, v. 234, № 739, p. 265.
3. Krishnan K. S., Mookherji A. Phys. Rev., 1936, v. 50, № 1, p. 860.
4. Denbigh K. G. Trans. Faraday Soc., 1940, v. 36, № 233, p. 936.
5. Bunn C. W., Daubeny R. Trans. Faraday Soc., 1954, v. 50, № 383, p. 1173.
6. Keedy D. A., Powers J., Stein R. S. J. Appl. Phys., 1960, v. 31, № 11, p. 1911.
7. Natta G., Corradini P., Cesari M. Rend. accad. nazl. lincei, 1956, v. 8, № 21, p. 365.
8. Padden F. J., Keith H. D. J. Appl. Phys., 1959, v. 30, № 10, p. 1479.
9. Wilchinsky Z. W. In: Meeting of the North Jersey section. New Jersey: Amer. Chem. Soc., 1959.
10. Kirkwood J. G. Phys. zeit., 1932, v. 33, № 1, p. 57.
11. Дорфман Я. Г. Диамагнетизм и химическая связь. М.: Физматгиз, 1961, с. 231.

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию
2.II.1982

METHOD OF THE STUDY OF DIAMAGNETIC ANISOTROPY OF POLYPROPYLENE FIBERS

Fedotov S. I., Zelenev Yu. V., Fedotov I. P., Volkov Yu. A.

Summary

The results of the study of birefringence are compared with the data about the diamagnetic anisotropy of PP fibers. The values of birefringence and of refraction index calculated from the diamagnetic anisotropy are shown to be in better agreement with experimental data, than the values of these characteristics calculated from the values of polarizabilities of -C-C- bonds.

УДК 541.64:547.315.2:543.544

МЕТОДИКА АНАЛИЗА ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАММ ПОЛИМЕРОВ И ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

Швецов О. Е., Каневский И. М., Жукова Т. Д.

Разработаны методы анализа хроматограмм полимеров ГПХ позволяющие по зависимости $\ln(H/M^{K+2}) \sim M$ определить параметр K в распределении Шульца и определить среднечисленные M_n , необходимые для исследований механизма полимеризации. Показано, что в сочетании с кинетическими данными анализ ММР из ГПХ сополимеров изопрена и акрилонитрила при радикальной сополимеризации в массе позволил однозначно сделать вывод о протекании квадратичного обрыва макрорадикалов практически только диспропорционированием.

В настоящее время гель-проникающая хроматография полимеров стала довольно доступным методом исследования ММР различных полимеров. Однако широкие возможности метода большинство авторов применяют далеко не полно: как правило, из хроматограмм определяют лишь среднечисленную (\bar{M}_n), средневесовую (\bar{M}_w), молекулярные массы и коэффициент полидисперсности $\bar{n}=\bar{M}_w/\bar{M}_n$. Между тем, в сочетании с результатами кинетических исследований анализ данных ГПХ позволяет сделать выводы о механизме полимеризации, в частности, о характере обрыва растворящих полимерных цепей.

Связь гель-хроматограммы с дифференциальными функциями ММР. Известно [1], что гель-хроматограмма показывает, какая масса введенного полимера имеет данный объем элюирования V

$$dm = kH(V)dV, \quad (1)$$

где $H(V)$ — ордината хроматограммы, dm — масса полимера с объемом элюирования от V до $V+dV$, k — постоянная прибора, m — масса полимера, введенного в хроматографическую колонку.

С другой стороны

$$dm = M f_N(M) dM, \quad (2)$$

где M — масса полимерных молекул, $f_N(M)$ — числовая функция ММР. Сравнивая (1) и (2) и учитывая линейную связь между V и $\ln M$, получаем

$$f_N(M) = \alpha \frac{H}{M^2}, \quad (3)$$

где α — коэффициент пропорциональности, зависящий от прибора и вида полимера.

Если ММР полимера описывается распределением Шульца с $K=0$ (распределение Флори), то, согласно (3), получим

$$\ln \left(\frac{H}{M^2} \right) = \text{const} - \frac{M}{\bar{M}_n} \quad (4)$$

Следовательно, график зависимости $\ln (H/M^2) \sim M$ должен быть прямой линией, по тангенсу угла наклона которой можно определить \bar{M}_n полимерных молекул. Максимум хроматограммы в этом случае находится из условия $\frac{d}{dm} [M^2 \exp(-M/\bar{M}_n)] = 0$,

откуда получим

$$M_{\max} = 2\bar{M}_n \quad (5)$$

Аналогично для распределения Шульца с $K=1$ в соответствии с уравнением (3)

$$\ln \left(\frac{H}{M^3} \right) = \text{const} - \frac{2M}{\bar{M}_n} \quad (6)$$

По наклону прямой (6) находим \bar{M}_n и для этого случая. Положение максимума хроматограммы определяется производной $\frac{d}{dm} [M^3 \exp(-2M/\bar{M}_n)] = 0$, что дает

$$M_{\max} = 3/2\bar{M}_n \quad (7)$$

Выполнение зависимостей (4) или (6) позволяет сделать выбор в пользу того или иного распределения, а выражения (5) или (7) дают возможность легко найти \bar{M}_n .

Следует отметить, что на величину \bar{M}_n , определяемую из гель-хроматограммы общепринятым способом по формуле

$$\bar{M}_n = \left(\sum_i^n H_i \right) / \left[\sum_i^n (H_i/M_i) \right] \quad (8)$$

значительное влияние оказывают крылья хроматограммы, где точность измерений низкая. Определение \bar{M}_n по формуле (4) или (6) лишено этого недостатка.

Исследование сополимеризации акрилонитрила с изопреном в массе с использованием анализа гель-хроматограмм. Установлено, что для малоактивных радикалов (стирол) и для акрилонитрила характерен обрыв исключительно рекомбинацией [2]. Для диеновых радикалов сведения противоречивы, а процессы сополимеризации с этой точки зрения не изучались. В настоящей работе путем сочетания кинетических данных с анализом полученных гель-хроматограмм сополимеров установлен механизм реакции обрыва при сополимеризации изопрена с акрилонитрилом в массе.

Сополимеризацию проводили при 70° в присутствии ДАК. Инициатор дважды перекристаллизовывали из спиртового раствора, реакцию проводили в атмосфере аргона. Образующийся сополимер выделяли метанолом и сушили в вакууме при 45° . Конверсию мономеров определяли весовым методом, состав сополимера — полумикрометодом Кильдаля. Расход регулятора — третичного додецилмеркаптана (ДДМ) — определяли амперометрическим титрованием свободного ДДМ азотокислым серебром [3] в навеске реакционной массы, растворенной в метилэтилкетоне. Количество проагировавшего ДАК рассчитывали по формуле $I = I_0 (1 - 2^{-t/\tau})$, используя значение $\tau = 5$ ч [4], t — время реакции. При определении порядка реакции по мономерам их концентрацию в толуоле изменяли от 33,3 до 100 мол.%, а порядка реакции по инициатору — изменяли концентрацию ДАК от $3,6 \cdot 10^{-2}$ до $4,3 \cdot 10^{-1}$ мол.%. Состав исходной смеси мономеров соответствовал 56,2 мол.% (50 вес.%) акрилонитрила. ГПХ растворов сополимеров в хлороформе снимали на приборе «Waters». Калибровку осуществляли по стандартным образцам полистирола с последующим пересчетом по СКН-50 (40 вес.% акрилонитрила) [5], используя соотношения «универсальной калибровки» [1].

Проведенные исследования показали, что скорость реакции сополимеризации в области низких конверсий (до 15%) удовлетворительно описывается уравнением, где скорость процесса пропорциональна концентрации мономера в первой степени и концентрации инициатора в степени 0,5, что указывает на протекание реакции в кинетической области и на квадратичный обрыв макрорадикалов. Для всех синте-

зированных сополимеров построенная по данным ГПХ зависимость $\ln(H/M^2)$ от M имела линейный характер. Следовательно, их ММР описывается функцией распределения Флори, что подтверждено совпадением значений \bar{M}_n , вычисленных по формулам (4), (5), (8) (таблица).

Как известно [6], распределение Флори описывает мгновенное ММР растущих радикалов, и выполнение его для неактивных полимерных молекул свидетельствует о том, что обрыв цепи происходит без изменения ММР. Следовательно, реакция рекомбинации макрорадикалов не играет в этом случае существенной роли. Этот вывод подтверждается данными последнего столбца таблицы. В отсутствие рекомбинации каждая молекула инициатора (с учетом эффективности $f=0,5$) дает две

Сопоставление значений \bar{M}_n , определенных ГПХ и вычисленных по соотношениям (4), (5), (8) и (9)

[ДАК],	[ДДМ],	Конверсия,	$\bar{M}_n \cdot 10^{-2}$, определенная по уравнениям			
			(4)	(5)	(8)	(9)
мол. %						
0,036	0,000	6,8	27,0	28,4	27,0	28,9
0,036	0,000	11,7	27,0	28,4	29,5	35,9
0,435	0,000	8,8	8,0	10,3	9,3	9,5
0,036	0,147	6,8	20,0	20,6	20,3	21,3
0,036	0,147	11,7	16,5	16,5	15,3	16,9
0,217	0,147	13,6	11,6	11,8	9,4	11,6
0,433	0,146	6,8	6,5	6,6	7,6	8,0

молекулы сополимера. Кроме того, каждая прореагировавшая молекула ДДМ дает начало одной полимерной молекуле, поэтому общее число молей полимера $2fI+S$, где I , S — моли прореагировавших ДАК и регулятора. Тогда \bar{M}_n сополимера равна

$$\bar{M}_n = \frac{P}{2fI+S}, \quad (9)$$

что совпадает со значениями \bar{M}_n , вычисленными по другим трем формулам.

Таким образом, при сополимеризации изопрена с акрилонитрилом в массе обрыв кинетической цепи осуществляется диспропорционированием. Этому, по-видимому, в значительной мере способствует различная активность концевых радикалов взаимодействующих цепей.

ЛИТЕРАТУРА

- Недедов П. П., Лавренко П. Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л.: Химия, 1979, с. 125.
- Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ениколопян Н. С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978, с. 178.
- Смольянинова Т. С., Папков В. Н. Пром-сть СК, 1975, № 3, с. 18.
- Энциклопедия полимеров. Т. 1. М.: Советская энциклопедия, 1972, с. 846.
- Липатов Ю. С., Несторов А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971, с. 381.
- Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.-Л.: Наука 1965, с. 35.

Ярославский политехнический
институт

Поступила в редакцию
19.II.1982

TECHNIQUE OF ANALYSIS OF GEL CHROMATOGRAMS OF POLYMERS AND STUDY OF MECHANISM OF RADICAL COPOLYMERIZATION OF ISOPRENE WITH ACRYLONITRILE

Shvetsov O. K., Kanevskii I. M., Zhukova T. D.

Summary

The methods of analysis of gel chromatograms of polymers have been worked out permitting to find from $\ln(H/M^{K+2}) \sim M$ dependence the K parameter of the Schulz distribution and to determine \bar{M}_n being necessary to study the mechanism of polymerization. The analysis of MMD from the GPC data for copolymers of isoprene with acrylonitrile synthesized by radical copolymerization in bulk was shown to permit in combination with kinetic data to conclude the proceeding of square termination of macroradicals practically only by disproportionation.