

Таким образом, на низших из исследованных частот основной вклад в акустическую дисперсию вносит движение крупномасштабных гибких участков цепи полимера. Обнаруженные особенности в изменении значений температурных коэффициентов скорости распространения акустических волн и термодинамических параметров релаксационного процесса указывают на существование упорядоченных структур в растворах при концентрациях $>20\%$. Полученные данные приближают решение задачи об экспресс-методе оценки эксплуатационных свойств, в частности, полых волокон по характеристикам исходного раствора. Так, обнаруженная особенность свойств раствора при $c=26,1\%$ проявляется в реальных свойствах полых волокон в их наибольшей производительности. Например, производительность полых ДАЦ-волокон, сформованных из 26,1; 30,3; 33,0 и 38,3%-ных растворов ДАЦ в ДМАА, при давлении 1,5 МПа равна 894, 574, 179, 150 л/м²·сут соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папков С. П. Полимерные волокнистые материалы. М., 1986. С. 220.
2. Григорьев С. Б., Михайлов И. Г. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. №. 9. С. 1907.
3. Михайлов И. Г., Шагалова Л. А. // Докл. АН СССР. 1952. Т. 89. № 5. С. 829.
4. Колесников А. Е. Ультразвуковые измерения. М., 1982. С. 248.
5. Худайбердыев В. Н. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Ташкент: Отдел теплофизики АН УзССР, 1981. С. 20.
6. Мезон У. Физическая и техническая акустика. М., 1968. С. 240.
7. Григорьев С. Б., Михайлов И. Г., Сафина Э. Б. // Вестн. ЛГУ. 1978. № 10. С. 59.
8. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. С. 719.

Научно-производственное объединение
«Химволокно»

Поступила в редакцию
19.12.88

Отдел теплофизики АН УзССР

УДК 541.64:545.544

© 1990 г. В. Ф. Павлова, Н. Е. Шадрина, А. В. Дмитренко

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДА ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

Методом газовой хроматографии изучено разложение сополимеров стирола с N-винилпирролидоном в потоке гелия в интервале температур 823–1173 К. Для этих сополимеров реализуется как радикально-цепной распад макроцепи с выделением исходных мономеров, так и статистический распад звена N-винилпирролидона с внутримолекулярной передачей атома водорода и образованием 2-бутинала и аллиламина, причем с повышением температуры вклад последнего возрастает. В указанном интервале температур пиролиз сополимеров, химически привитых к кремний-диоксидодержащим наполнителям, происходит аналогичным образом. На основании установленной зависимости относительного выхода характеристических компонентов от состава сополимеров показана применимость метода пиролитической газовой хроматографии для количественного определения состава привитых и непривитых сополимеров.

В литературе отсутствуют данные о закономерностях высокотемпературного разложения сополимеров стирола с N-винилпирролидоном (ВП). Между тем эти результаты могли бы представить интерес с точки зрения применимости метода пиролитической газовой хроматографии (ПГХ) для анализа состава данных объектов. Это особенно важно для сополимеров стирол – ВП, привитых к поверхности дисперсных неорганических материалов (аэросилу, силикагелю), поскольку определение их состава традиционными методами, например элементным анализом, затруднено, так

Таблица 1

Относительные (по стиролу) времена удерживания индивидуальных соединений

Соединение	Времена удерживания в колонках при T , К		
	15% Карбовакс 20М на хроматоне N-AW (0,16—0,25 мм)		Тефлосорб (0,20—0,40 мм)
	363	443	
Бензол	0,19	—	—
2-Бутеналь	0,37	—	1,20
Алиламин	—	—	0,29
N-Винилпирролидон	—	5,6	—
2-Пирролидон	—	5,1	2

Таблица 2

Характеристика модельных образцов стирол — ВП

Содержание ВП в мономерной смеси стирол — ВП, мол. %	Содержание звеньев ВП в сополимере, мол. %	
	расчет по [4]	по данным элементного анализа
20,0	1,6	—
33,3	3,6	—
50,0	5,9	5,3
60,0	8,5	8,2
60,0	8,5	—
66,6	11,0	9,7
75,0	15,5	—
80,0	19,3	—

как сопряжено с необходимостью отделения полимерной части от неорганической. Перспективность полимерноорганических материалов такого типа в различных областях применения, в частности как высокоэффективных адсорбентов [1], обуславливает необходимость поиска оптимального метода определения их состава.

Цель настоящей работы — исследование основных закономерностей процесса высокотемпературного разложения сополимеров стирол — ВП, в том числе привитых к поверхности дисперсных кремнийдиоксидсодержащих наполнителей, и установление взаимосвязи между составом летучих продуктов пиролиза (ЛПП) и составом сополимеров.

В работе использован хроматограф «Цвет-402» с детектором по теплопроводности, соединенный с печным пиролитическим микрореактором БП-35. Температуру в зоне пиролиза задавали с помощью блока РГ-16. Контроль температур осуществляли с помощью термопары ППР-1, соединенной с переносным потенциометром ПИ-63. Разделение ЛПП проводили на двух стальных колонках размером $3,0 \times 0,003$ м, заполненных сорбентами различной полярности — хроматоном N-AW, пропитанным 15% Карбоваксом 20М, и тефлосорбом [2], с размерами частиц 0,16—0,25 и 0,20—0,40 мм соответственно. Основные компоненты идентифицировали методом прямых добавок эталонных соединений по относительным временам удерживания t_R . Допустимое расхождение между определяемой величиной t_R в ЛПП и контрольной величиной (табл. 1) не превышало 10%.

Для установления аналитических зависимостей между составом ЛПП и составом сополимеров стирол — ВП были исследованы модельные образцы различного состава, полученные методом растворной сополимеризации в толуоле по методу, описанному в работе [3], при варьировании содержания ВП в реакционных смесях от 20 до 80 мол. %. Степень превращения мономеров не превышала 10%. Состав модельных ненаполненных образцов (табл. 2) рассчитан с использованием известных из литературы [3] констант сополимеризации для аналогичного способа синтеза. Для некоторых образцов приведены результаты элементного анализа [4]¹.

¹ Авторы благодарят группу сотрудников под руководством В. М. Рябиковой за предоставление результатов элементного анализа.

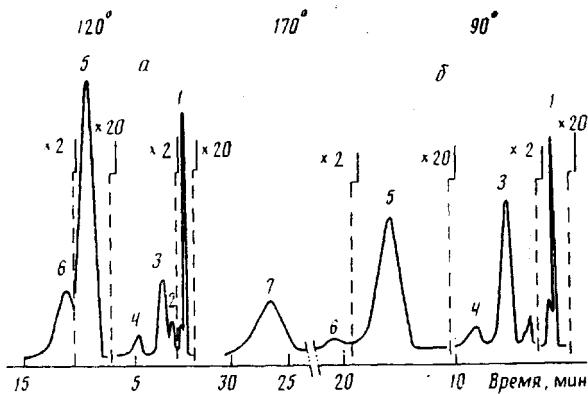


Рис. 1. Хроматограммы разделения летучих продуктов пиролиза при 873 К ненаполненного сополимера стирол – ВП (8,5 мол.% ВП) на колонке $3,0 \times 0,003$ м, заполненной тefлосорбом с размерами частиц 0,20–0,40 мм (а), и на колонке $3,0 \times 0,003$ м, заполненной 15% Карбовакса 20М, на хроматоне N-AW с размером частиц 0,16–0,25 мм (б). а: 1 – низкокипящие компоненты, 2, 4 – неидентифицированные компоненты, 3 – аллиламин, 5 – стирол, 6 – 2-бутеналь; б: 1 – низкокипящие компоненты, 2 – бензол, 3 – 2-бутеналь, 4 и 6 – неидентифицированные компоненты, 5 – стирол, 7 – ВП

Сополимеры стирол – ВП, химически привитые к аэросилу марки А-175, получены по способу работы [1] с содержанием привитого сополимера 0,1–0,2 г/г. На рис. 1 приведены типичные хроматограммы ЛПП ненаполненного сополимера стирол – ВП, полученного при температуре пиролиза 873 К. Использование двух хроматографических колонок обусловлено необходимостью регистрации компонентов ЛПП различной химической природы. Так, использование колонки, заполненной тefлосорбом (рис. 1, а), позволяет контролировать наличие в ЛПП такого соединения, как аллиламин, в то время как на колонке, заполненной хроматоном N-AW, пропитанным 15% Карбовакса 20М (рис. 1, б), это соединение не хроматографируется.

Для определения содержания 2-бутенала в ЛПП целесообразно использовать колонку «б», поскольку на колонке «а» 2-бутеналь элюируется на заднем фронте пика, соответствующего стиролу, что затрудняет его определение, особенно при пиролизе образцов сополимеров стирол – ВП с малым содержанием ВП.

На рис. 2 приведены зависимости выхода ЛПП от температуры при пиролизе ненаполненного сополимера стирол – ВП, с содержанием звеньев ВП 8,5 мол.%. Оценку выхода ЛПП проводили по площадям их пиков в расчете на 1 мг образца.

При пиролизе сополимера стирол – ВП в интервале 823–973 К основным компонентом в составе ЛПП является стирол; при более высоких температурах вследствие вторичных реакций наблюдается резкое уменьшение его выхода (кривая 1). Аналогичный характер имеет зависимость выхода ВП от температуры (кривая 2). Наряду с исходными мономерами при пиролизе сополимеров стирол – ВП выделяются также 2-бутеналь, бензол, аллиламин и более низкокипящие компоненты – кетен, виниламин, оксид углерода, этилен, пропилен, причем их выход постоянен в интервале 823–973 К. При температуре > 973 К он резко возрастает, что обусловлено разложением стирола и ВП, при этом в составе ЛПП появляется 2-пирролидон, что свидетельствует об отрыве цикла от звена ВП. Исходя из качественного и количественного состава ЛПП (рис. 2), рассмотрим возможную схему пиролиза сополимера стирол – ВП в инертной среде при 823–1173 К (см. стр. 91).

Можно предложить протекание реакций трех основных типов.

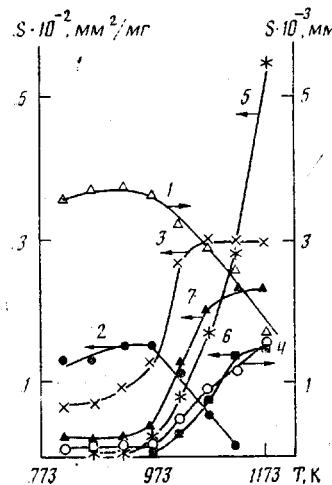


Рис. 2

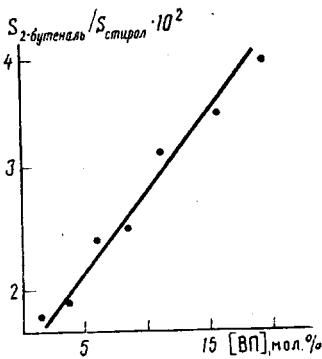


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость выхода летучих продуктов ненаполненного сополимера стирол – ВП (8,5 мол. % ВП) от температуры пиролиза: 1 – стирол, 2 – ВП, 3 – 2-бутеналь, 4 – низкокипящие компоненты, 5 – бензол, 6 – 2-пирролидон, 7 – аллиламин

Рис. 3. Зависимость относительного выхода характеристических компонентов при пиролизе ненаполненного сополимера стирол – ВП от его состава

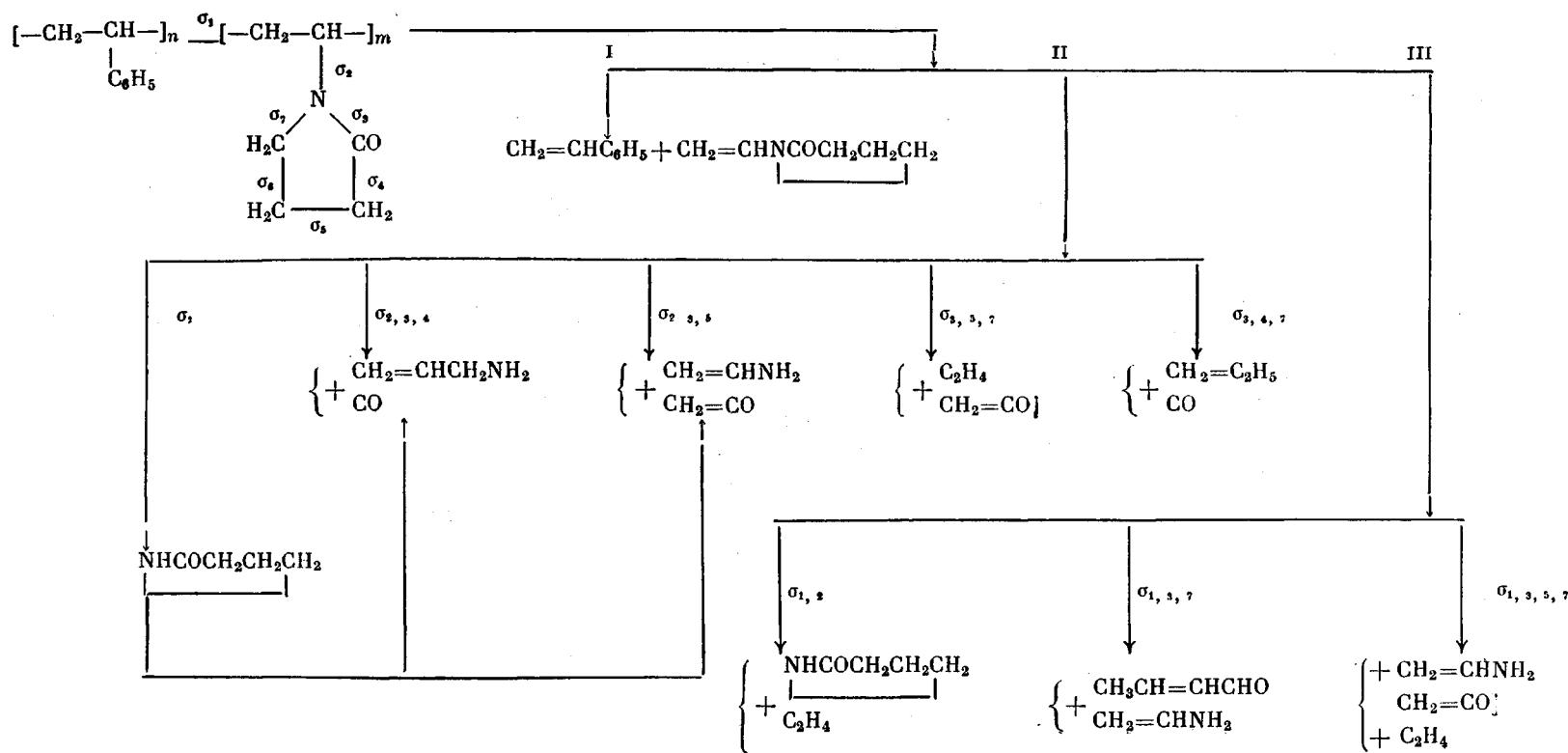
I. Радикально-цепной распад макроцепи, происходящий с выделением исходных мономеров – стирола и ВП.

II. Статистический распад цикла ВП в связанным мономерном звене, в результате которого могут образовываться следующие соединения: 2-пирролидон (разрыв σ_2 -связей); аллиламин и оксид углерода (разрыв $\sigma_{2, 3, 4}$ -связей); виниламин и кетен (разрыв $\sigma_{2, 3, 5}$ -связей); этилен и кетен (разрыв $\sigma_{3, 5, 7}$ -связей); пропилен и оксид углерода (разрыв $\sigma_{3, 4, 7}$ -связей).

III. Статистический распад всего мономерного звена ВП, в результате которого можно ожидать образования следующих продуктов: 2-бутенала и виниламина (разрыв $\sigma_{1, 3, 7}$ -связей); 2-пирролидона и этилена (разрыв $\sigma_{1, 2}$ -связей); виниламина, кетена и этилена (разрыв $\sigma_{1, 3, 5, 7}$ -связей).

Результаты анализа состава ЛПП свидетельствуют о том, что вклад реакций по типу I–III при пиролизе сополимера стирол – ВП существенно зависит от температуры пиролиза (рис. 2). Так, в интервале 773–973 К основными компонентами при пиролизе являются стирол, ВП, аллиламин и 2-бутеналь, что свидетельствует о конкурирующем протекании процессов радикально-цепного распада макроцепи и статистическом разрыве связей C–C и C–N в звене ВП с внутримолекулярной передачей атома водорода. Таким образом, наиболее предпочтительными реакциями статистического распада при пиролизе сополимеров стирол – ВП являются реакции разрыва $\sigma_{2, 3, 4}$ - и $\sigma_{1, 3, 7}$ -связей. С повышением температуры вклад указанных реакций значительно возрастает (рис. 2, кривые 3, 7). При дальнейшем повышении температуры (от 973 до 1073 К) наблюдается возрастание выхода низкокипящих компонентов (кривая 4), в состав которых входят кетен, оксид углерода, виниламин, этилен и пропилен. Следовательно, реакции внутримолекулярного статистического распада звена ВП без передачи атома водорода преобладают при ≥ 1073 К. Образование виниламина и этилена может протекать по реакциям II и III, причем в последнем случае их образование обусловлено разрывом σ_1 -связей.

На основании зависимостей выхода ЛПП от температуры и предполагаемого механизма пиролиза исследуемого сополимера выбраны температурные условия 823–923 К, при которых наблюдается постоянное значе-



C x e m a

ние выхода стирола, ВП, а также компонентов, являющихся продуктами разложения звена ВП (аллиламин, 2-бутеналь). При 873 К проведен пиролиз образцов сополимеров стирол – ВП разного состава. Установлено, что соотношение компонентов аллиламин : 2-бутеналь : ВП : сумма низкокипящих компонентов составляет 1 : 3 : 5,6 : 3 и остается постоянным при различном содержании ВП в сополимере, что свидетельствует о возможности использования любого из перечисленных компонентов в качестве характеристического для оценки состава сополимера методом ПГХ.

Для установления возможности определения состава сополимеров стирол – ВП, химически привитых к кремнийдиоксидсодержащим наполнителям, методом ПГХ необходимо изучить влияние присутствия наполнителя на соотношение характеристических компонентов. Для этого был проведен пиролиз наполненных образцов различного состава при 873 К. Соотношение между выходом аллиламина, 2-бутенала и ВП сохраняется, т. е. не происходит перераспределения между указанными компонентами в процессе пиролиза наполненных образцов, что свидетельствует об идентичности основных закономерностей высокотемпературного пиролиза исследуемых наполненных и ненаполненных сополимеров. Суммарный выход низкокипящих компонентов резко возрастает вследствие наличия в ЛПП продуктов разложения кремнийорганической группы, обеспечивающей связь полимер – наполнитель. Это исключает использование суммарного пика низкокипящих компонентов для оценки состава наполненного сополимера. Следует заметить, что использовать для этой цели выход ВП также нежелательно, так как для его контроля в составе ЛПП необходимо поддерживать температуру колонки 170°, а при этих условиях анализа пик стирола выходит на заднем фронте суммарного пика низкокипящих компонентов, что затрудняет его количественное определение. Следовательно, наиболее удобным параметром, характеризующим состав сополимера стирол – ВП, химически привитого к кремнийдиоксидсодержащему наполнителю, является отношение 2-бутенала или аллиламина к стиролу. На рис. 3 приведена калибровочная зависимость отношения выхода 2-бутенала к стиролу от состава модельных образцов сополимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дмитренко А. В., Шадрина Н. Е., Иванчев С. С., Улинская Н. Н., Волков А. М., Демидова В. А., Качановский Н. Г., Павлова В. Ф., Моисеева М. Е. А. с. 1351941 СССР // Б. И. 1987. № 42. С. 83.
2. Шадрина Н. Е., Клещева М. С., Сажин Б. И., Паншин Ю. А., Логинова Н. Н., Подлесская Н. К. А. с. 771545 СССР // Б. И. 1980. № 38. С. 232.
3. Bork J. F., Coleman L. E. // J. Polymer Sci. 1960. V. 43. № 142. P. 413.
4. Зигель А. Н., Рябикова В. М., Богомольный В. Я., Свердлова С. И. // Пласт. массы. 1983. № 7. С. 37.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
02.02.89