

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ

A possibility has been shown to determine a molecular-mass distribution of acrylamide co-polymers with acrylates of ammonium and/or alkaline metals in water-salt solutions of a different composition using gel-penetrating chromatography technique.

A mean value of a molecular mass and a character of molecular-mass distribution of a commercial polyacrylamide have been established to be changed insufficiently under alkaline hydrolysis.

In the case of acrylamide co-polymer prepared as a result of alkaline hydrolysis of a commercial polyacrylamide and polyacrylonitrile fibre Nitron C mean values of a molecular-mass are $(1,6-1,8) \cdot 10^6$ and $(1,0-3,3) \cdot 10^5$, respectively.

Сополимеры акриламида (АА) с акрилатами аммония и/или щелочных металлов легко растворимы в воде. В этой связи они находят широкое применение при получении различных композиционных материалов, в том числе клеевых рецептур [1], полиэлектролитных гидрогелей [2, 3], латексных систем [4] и др. Свойства водных растворов указанных сополимеров определяются их химическим составом и характеристиками макромолекулярной структуры, в первую очередь значениями молекулярной массы M и характером молекулярно-массового распределения (ММР). Поскольку в синтезе сополимеров АА чаще всего используются различные основания и кислоты, конечный продукт содержит значительные количества примесных ионов [5]. Присутствие этих ионов наряду с полиэлектролитным характером сополимеров затрудняет определение их ММР традиционными методами [6].

Для определения ММР синтетических полимеров широко используется метод гель-проникающей хроматографии (ГПХ) [7]. Однако сведения о применении ГПХ к определению ММР сополимеров АА, загрязненных солями, в известной нам литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы заключалась в обосновании возможности использования метода ГПХ для определения ММР сополимеров АА с акрилатами аммония, аммония и натрия, а также с акрилатом калия в водно-солевых растворах различного состава.

Материал и методика

Объектами исследования были три образца сополимеров АА (таблица).

Характеристики химического состава и макромолекулярной структуры сополимеров АА

№ образца	Содержание функциональных групп в сополимере, мас. %		Содержание солей в образце, % от массы сополимера	$M_n \cdot 10^{-4}$	$M_w \cdot 10^{-6}$	$M_z \cdot 10^{-4}$	M_w/M_n	M_z/M_n
	амидных	карбоксилатных						
1	97	3	52,1	2,087±0,06	2,374±0,08	2,934±0,06	1,138±0,052	1,406±0,145
2	25	75	95,3	1,605±0,30	1,687±0,40	1,796±0,90	1,051±0,313	1,119±0,588
3	28	72	0,2	0,253±0,01	0,331±0,02	0,105±0,04	1,309±0,107	4,136±1,615

Образец № 1 представлял собой сополимер АА с акрилатом аммония, выпускаемый ПО «Приднепровский химический завод» (Украина) под названием полиакриламид (ПАА) гранулированный сульфатный (флокулянт ПАА-ГС) в соответствии с ОСТ 95-284-82. Продукт использовался в виде 6,7 %-го раствора в воде.

Образец № 2 был получен путем щелочного гидролиза указанного выше сополимера. Гидролиз вели в трехгорлой колбе емкостью 1 л, снабженной механической мешалкой с гидрозатвором и обратным холодильником. Колбу, содержащую 700 г 6,7 %-го водного раствора промышленного ПАА, помещали в баню с силиконовым маслом, нагретым до 115 °С, и при интенсивном перемешивании через стеклянную воронку постепенно добавляли сухой гидроксид натрия в количестве 1 моль NaOH на 1 моль ПАА. Реакцию проводили при температуре кипения смеси 100,5 °С в течение 3 ч. По окончании гидролиза избыток

щелочи нейтрализовывали 99 %-й уксусной кислотой с плотностью 1,052 г/см³ до рН гидролизата 6,5–7,0.

Образец № 3 представлял собой продукт щелочного гидролиза полиакрилонитрильного волокна нитрон С, выпускаемого Новополоцким ПО «Полимир» (Беларусь). Гидролиз вели в тех же условиях, что и гидролиз промышленного ПАА. В качестве щелочи использовали гидроксид калия. Отношение массы КОН при гидролизе к массе абсолютно сухого волокна нитрон С составляло 1:0,77, а отношение массы воды к массе абсолютно сухого волокна – 5,5:1. Для нейтрализации применяли 65 %-ю азотную кислоту. После нейтрализации продукт очищали от нитрата калия многократным переосаждением в ацетон. Полноту удаления нитрат-ионов контролировали ионометрически с помощью ионселективного электрода. Содержание сополимера в водном растворе составляло 15,6 %.

Анализ химического состава сополимеров проводили методом ИК-спектроскопии [8]. Содержание солей в водных растворах исследованных сополимеров оценивали гравиметрически, высаждая сополимер из водных растворов ацетон и высушивая водно-ацетоновые растворы солей.

Для определения ММР использовали установку Orphenomenex® Института им. Отто Шотта при Йенском университете им. Фридриха Шиллера (Германия). Применяли две последовательно соединенные колонки Hema Bio 100 и Hema Bio Linear. Калибровку колонок проводили по образцам полистирола. В качестве элюента использовали 0,05 молярный раствор нитрата натрия в воде. Скорость элюирования составляла 1 мл/мин. Детектирование элюата осуществлялось как рефрактометрическим методом с помощью проточного рефрактометра RI-930 Jasco, так и методом светорассеяния. В последнем случае использовали детектор LS-90, Dawn DSP, Wyatt с лазерным источником света, работающим на длине волны 632,8 нм. Математическая обработка хроматограмм велась на ЭВМ установки и позволяла сразу получать значения среднечисловой (M_n), среднemasсовой (M_w) и среднеседиментационной (M_z) молекулярных масс.

Результаты и их обсуждение

Из таблицы видно, что исследуемые образцы отличались как по химическому составу сополимера, так и по содержанию солей в их водных растворах.

В промышленном ПАА (образец № 1) содержание карбоксилатных групп было минимальным (3 %), однако количество солей составляло свыше 50 % от массы сополимера. В водном растворе промышленного ПАА в значительном количестве присутствовали катионы NH_4^+ и анионы SO_4^{2-} .

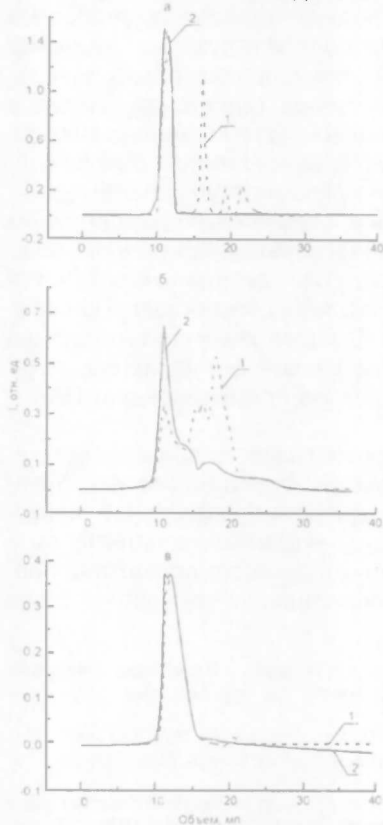
В продукте щелочного гидролиза промышленного ПАА (образец № 2) содержание карбоксилатных групп в сополимере было значительно более высоким (75 %). Содержание солей в результате гидролиза также существенно возросло (до 95,3 %). В водном растворе наряду с катионами NH_4^+ и анионами SO_4^{2-} появились ионы Na^+ и CH_3COO^- .

Образец № 3, полученный при щелочном гидролизе полиакрилонитрильного волокна нитрон С, имел приблизительно такое же содержание карбоксилатных и амидных групп, как продукт щелочного гидролиза ПАА. Однако в результате очистки раствора переосаждением содержание солей в нем было значительно более низким, не выше 0,2 %. В водном растворе образца № 3 могли присутствовать главным образом катионы K^+ , переходящие в раствор в результате электролитической диссоциации калиевой соли сополимера акриловой кислоты и АА.

Хроматограммы одного и того же образца, полученные при различных методах детектирования, различаются, причем это различие проявляется тем сильнее, чем выше содержание солей в исследованных растворах (рис. 1).

Так, для максимально очищенного от солей образца № 3 при детектировании методом светорассеяния (рис. 1, в, кривая 2) на хроматограмме отмечается лишь один пик, соответствующий объему элюента от 10 до 15 мл.

При детектировании по показателю преломления на хроматограмме проявляется небольшой дополнительный пик (рис. 1, в, кривая 1), соответствующий объему элюента от 20 до 21 мл. Ширина и высота основного пика слабо зависит от способа детектирования.



Гелевые хроматограммы образцов промышленного ПАА (а), продукта щелочного гидролиза промышленного ПАА (б) и продукта щелочного гидролиза полиакрилонитрильного волокна нитрон С, очищенного от нитрата калия (в).

Метод детектирования: 1 – рефрактометрический, 2 – по светорассеянию

Для промышленного ПАА (образец № 1) наиболее интенсивный пик на хроматограмме отмечается при объеме элюента от 10 до 13 мл (рис. 1, а, кривая 2). Интенсивность этого пика при детектировании по показателю преломления (рис. 1, а, кривая 1) ниже, чем при детектировании по светорассеянию. Кроме того, при рефрактометрическом способе детектирования на хроматограммах проявляются дополнительные интенсивные пики при объемах элюента 16–17, 19–20 и 21–22 мл.

Для гидролизата промышленного ПАА (образец № 2) пик при объеме элюента 10–13 мл сохраняется, однако различие в его интенсивностях при детектировании различными методами проявляется еще больше (рис. 1, б). При объеме элюента 15–22 мл интенсивность и количество пиков, проявляющихся при детектировании по показателю преломления, возрастает.

Анализ хроматограмм с учетом проведенной калибровки позволяет заключить, что пик при минимальном количестве элюента (10–15 мл) отвечает компонентам композиции с $M=10^4$ – 10^6 , т. е. макромолекулам сополимера. Пики при больших объемах элюента соответствуют ионам, образующимся в результате диссоциации солей, которые присутствуют в качестве примесей в сополимерах. Ионы обнаруживаются, однако, только при детектировании по показателю преломления. Точное отнесение этих пиков к тому или иному иону явится предметом дальнейших исследований. Важно, что присутствие посторонних ионов не обнаруживается при детектировании методом светорассеяния. Поэтому можно

считать, что их наличие при детектировании по светорассеянию не сказывается и на основном пике, соответствующем рассеянию на макромолекулах сополимера.

Результаты определения параметров молекулярной структуры исследованных сополимеров, по данным ГПХ, при детектировании макромолекул методом светорассеяния приведены в таблице.

Для исходного промышленного ПАА средние значения M_n , M_w и M_z близки к $(2,1-2,9) \cdot 10^6$. Отношения M_w/M_n и M_w/M_z , характеризующие полидисперсность, близки к 1, что свидетельствует о достаточно узком ММР данного образца. Отметим, что определенное ранее значение средневязкостной молекулярной массы этого образца составляет $0,46 \cdot 10^6$ [9], т. е. ниже примерно в 5 раз. Вероятно, заниженное значение M , приведенное в [9], обусловлено тем, что при расчете использовались константы уравнения Марка–Куна–Хувинка, относящиеся к чистому ПАА, а не к сополимеру АА, каковым в действительности является исследуемый образец. Однако в данном случае разница между величинами M , полученными различными методами, не слишком велика из-за малого (всего 3 %) содержания карбоксилатных групп в сополимере АА.

В то же время при высоком содержании карбоксилатных групп в сополимере (образцы № 2, 3) использовать уравнение Марка–Куна–Хувинка для определения их M вообще невозможно, поскольку неизвестны значения соответствующих констант. Метод же ГПХ позволил определить все параметры макромолекулярной структуры этих образцов. Так, для продукта щелочного гидролиза промышленного ПАА значения M_n , M_w и M_z ниже соответствующих значений M_n , M_w и M_z промышленного ПАА всего в 1,3–1,6 раза. Следовательно, щелочной гидролиз промышленного ПАА в водном растворе гидроксида натрия в достаточно жестких условиях (100,5 °С, 3 ч, отношение массы щелочи к массе сухого ПАА, равное 1 моль NaOH на 1 моль ПАА) практически не сопровождается гидролитической деструкцией основной цепи макромолекул сополимера.

В то же время сополимер АА с акрилатом калия, полученный при щелочном гидролизе полиакрилонитрильного волокна, характеризуется на порядок меньшими по сравнению с промышленным ПАА и продуктом его щелочного гидролиза значениями M_n и M_w и заметно большей полидисперсностью. По-видимому, эта разница в M и ММР сополимеров АА близкого химического состава (образцы № 2 и 3) и объясняет отмеченное ранее различие в характере течения водных растворов продуктов щелочного гидролиза промышленного ПАА и сополимеров акрилонитрила [9].

Таким образом, показана возможность и целесообразность применения метода ГПХ для анализа макромолекулярной структуры сополимеров АА. Установлено, что использование детектора, фиксирующего светорассеяние, позволяет анализировать макромолекулярную структуру указанных сополимеров в водно-солевых средах. Применение детектора, фиксирующего показатель преломления раствора, может быть полезным при определении солевого состава исследуемой системы.

1. Бражников М.М., Круль Л.П., Матусевич Ю.И. и др. // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности: Сб. тр. междунар. науч.-техн. конф., Минск, 20–22 окт. 1999 г. Мн., 1999. С. 159.
2. Кракодеев Д.В., Бражников М.М., Круль Л.П., Зубко В.И. // Там же. С. 161.
3. Krul L.P., Nareiko E.I., Matusevich Yu.I. et al. // Polymer Bulletin. 2000. Vol. 45. № 2. P. 159.
4. Круль Л.П., Якимцова Л.Б., Бражников М.М. и др. // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: Тез. докл. третьей науч.-техн. конф., Гродно, 25–26 июня 1998 г. Гродно, 1998. С. 113.
5. Савицкая М.Н., Холодова Ю.Д. Полиакриламид. Киев, 1969.
6. Рафиков С.О., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М., 1963.
7. Беленький Б.Г., Виленчик Л.З., Новиков Д.Д. // Новое в методах исследования полимеров. М., 1968. С. 79.
8. Круль Л.П., Якимцова Л.Б., Нарейко Е.И. и др. // Вестн. НАН Беларуси. Сер. хім. навук. 1999. № 4. С. 95.
9. Круль Л.П., Якимцова Л.Б., Бражников М.М. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1999. № 3. С. 14.

Поступила в редакцию 13.01.2000.

Матусевич Владислав Юрьевич – младший научный сотрудник.

Зеебер В. – профессор, приват-доцент (Йенский университет им. Ф. Шиллера, Германия).

Якимцова Людмила Борисовна – кандидат химических наук.

Матусевич Юрий Иванович – кандидат химических наук.

Круль Леонид Петрович – доктор химических наук.

УДК 541.64:678.746.2

В.П. МАРДЫКИН, Л.В. ГАПОНИК

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЦИКЛОГЕКСАНА НА КАТИОННОМ И КОМПЛЕКСНОМ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

The polymerization of vinylcyclohexane on the cationic catalysts as well copolymerization of vinylcyclohexane with hepten-1 have been studied. By using of $AlCl_3$ in ethylchloride (-80 °С) as the catalyst a product of isomerization copolymerization of vinylcyclohexane has been recieved. The polymer of normal (not isomeric) structure with molecular weight of 1–120 thousands forms in presence of $TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$. At the copolymerization of vinylcyclohexane with hepten-1 the rubber-like polymer has been synthesized.

