

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.538.141+678.71

МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛА,
ПОЛУЧЕННОГО ПРИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
СТИРОЛА В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

Г. А. КАЗАРЯН, Ю. Г. КРЕЙНДЛИН и Ф. С. ДЬЯЧКОВСКИЙ

Государственный научно-исследовательский и проектный институт
полимерных клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна, Кировакан

Поступило 9 I 1973

Методом гель-проникающей хроматографии и теоретическим путем рассчитано молекулярно-весовое распределение «живого» полистирола, полученного катионной полимеризацией в условиях электродиализа.

Табл. 1, библиограф. ссылок 2.

Большую информацию о полимере и механизме его образования дает функция распределения по молекулярным весам.

Функция распределения целиком определяется совокупностью элементарных реакций полимеризационного процесса и может быть установлена теоретически лишь для простых случаев. Отсюда следует, что анализ функции распределения полимерных молекул, полученных в определенных условиях, может дать некоторые сведения о механизме полимеризации.

Экспериментальная часть

Полимеризация стирола проводилась в трехкамерном электродиализаторе [1].

В центральной и катодной камерах в качестве среды использовали насыщенные растворы солей NH_4ClO_4 и NR_3HClO_4 в CH_3NO_2 . В анодную камеру помещали раствор катализатора в CH_3NO_2 . Камеры отделены друг от друга целлофановыми мембранами. При подаче на электроды напряжения постоянного тока анионы и катионы из центральной камеры переходят в анодную и катодную камеры, соответственно.

Напряжение постоянного тока подавалось на электроды с помощью стабилизирующего выпрямителя типа ВС-22 и УИП-1. Молекулярно-весовое распределение полистирола определяли с помощью гель-хроматографа модели 200 фирмы «Waters Associates» США. Колонки для

фракционирования полимеров были заполнены полистирольным гелем с проникающей способностью $0,8 \cdot 10^2 - 10^2$, $3,5 \cdot 10^2 - 7 \cdot 10^2$, $7 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$, $5 \cdot 10^3 - 1,5 \cdot 10^4$, $5 \cdot 10^4 - 1,5 \cdot 10^5$, $7 \cdot 10^5 - 10^6$. Растворителем служил *o*-дихлорбензол. Рабочая температура— 135° , скорость элюирования— 1 мл/мин . Концентрация растворов полистирола была в пределах $0,05 - 0,15 \text{ вес. \%}$ (в зависимости от мол. веса), объем пробы— 2 мл .

Для предупреждения окисления в процессе растворения применялся антиокислитель ирганокс 1010. Для калибровки использовали узкие фракции полистирола $\left(\frac{M_w}{M_n} = 1,01\right)$ фирмы „Waters Associates“ США.

Перед опытом предварительно высушенный стирол перегонялся в вакууме. Испытанием на полноту осушки являлась реакция с безводным хлористым алюминием—хорошо высушенный стирол не дает реакции. Показатель преломления стирола n_D 1,5464.

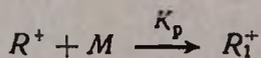
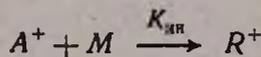
Очистка нитрометана проводилась по следующему методу. Исходный нитроалкан трижды промывали в делительной воронке, энергично встряхивая его с раствором, содержащим по 25 г бикарбоната и бисульфата натрия в 1 л воды и взятом в количестве 20% веса нитрометана.

Таким же образом нитрометан трижды промывали 5% водным раствором серной кислоты и трижды водой. Промытый нитрометан оставляли над безводным сульфатом магния в течение нескольких дней, затем фильтровали и оставляли над прокаленным хлористым кальцием.

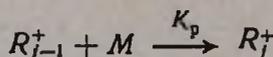
Перед использованием реактив перегоняли на 1-метровой колонке с металлической насадкой, отбирая фракции, отвечающие температуре кипения чистого нитрометана ($100,5 - 101^\circ$). Перегнанный нитрометан держали над молекулярными ситами. Показатель преломления n_D 1,3819, а уд. электропроводность— $6,5 \cdot 10^{-7} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Результаты и их обсуждение

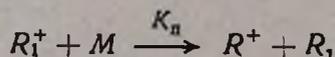
Основные элементарные акты процесса полимеризации в описанных условиях следующие:



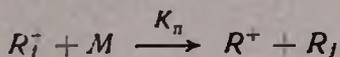
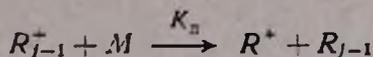
.....



.....



.....



.....

Здесь $K_{ин}$, K_p , K_n — соответственно константы иницирования, роста и передачи цепи на мономер.

Активность всех катионов принимаем одинаковой. Тогда скорость изменения концентрации R^+ , R_1^+ , R_2^+ и R_j^+ во времени t описывается системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{d[R^+]}{dt} = V_{ин} - K_p [M] [R^+] + K_n [M] \sum_{j=1}^{\infty} [R_j^+] \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{d[R_1^+]}{dt} &= K_p [R^+] [M] - (K_p + K_n) [R_1^+] [M] \\ \frac{d[R_2^+]}{dt} &= K_p [R_1^+] [M] - (K_p + K_n) [R_2^+] [M] \\ &\dots \dots \dots \\ \frac{d[R_j^+]}{dt} &= K_p [R_{j-1}^+] [M] - (K_p + K_n) [R_j^+] [M] \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Суммируя (1) и (2), получаем дифференциальное уравнение, решая которое, находим:

$$\sum_{j=0}^{\infty} [R_j^+] = V_{ин} t \quad (3)$$

Здесь $V_{ин}$ — скорость иницирования.

Для того, чтобы построить теоретическую кривую распределения по молекулярным весам, нужно было найти решение дифференциальных уравнений (1) и (2), которое оказалось равным:

$$[R^+] = ht + \frac{b}{a^2} (1 - e^{-at}) \quad (4)$$

$$[R_1^+] = ht \frac{m}{a} + \left(\frac{bm}{a^3} - \frac{hm}{a^2} \right) (1 - e^{-at}) - \frac{bm}{a^2} t e^{-at} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} [R_2^+] &= ht \left(\frac{m}{a} \right)^2 + \left(\frac{bm^2}{a^4} - \frac{2hm^2}{a^3} \right) (1 - e^{-at}) - \\ &- m \left(\frac{bm}{a^3} - \frac{hm}{a^2} \right) e^{-at} t - \frac{bm^2}{a^2} e^{-at} \frac{t^2}{2} \end{aligned} \quad (6)$$

.....

$$[R_j^+] = \left(\frac{m}{a}\right)^j \left(ht + \frac{b}{a^2} - j \frac{h}{a}\right) - \left(\frac{m}{a}\right)^j e^{-at} \times \\ \times \sum_{z=0}^j \left[\frac{b}{a^2} - \frac{(j-z)h}{a} \right] \frac{(at)^z}{z!}, \quad (7)$$

где $a = (K_p + K_n)[M]$; $b = V_{\text{ин}} \cdot K_p [M]$; $m = K_p [M]$; $h = \frac{K_n}{K_p - K_n} V_{\text{ин}}$.

Можно показать, что при

$$j \rightarrow \infty \lim [R_j^+] = 0 \quad (8)$$

Из формулы (7) видно, что для $j \leq 300$ члены, содержащие e^{-at} , настолько малы, что ими можно пренебречь. В итоге для расчета можно пользоваться формулой:

$$[R_j^+] = \left(\frac{m}{a}\right)^j \left(ht + \frac{b}{a^2} - j \frac{h}{a}\right) \quad (9)$$

Или окончательно:

$$\frac{[R_j^+]}{\sum_{j=0}^{\infty} [R_j^+]} = \left(\frac{K_p}{K_p + K_n}\right)^j \left(\frac{K_n}{K_p + K_n} + \frac{K_p}{[M]t(K_p + K_n)^2} - \frac{K_n \cdot j}{[M]t(K_p + K_n)^2} \right) \quad (10)$$

Это уравнение представляет собой искомую функцию распределения «живых» полимерных молекул по длине цепи j . Результаты расчета по формуле (10) приведены в таблице. Значение константы K_n взято из работы [2].

Таблица
Молекулярно-весовое распределение «живого»
полистирола по данным гель-хроматографии
и теоретическим расчетам

j	$\frac{[R_j^+]}{\sum_0^{\infty} [R_j^+]}$ экспериментальное	$\frac{[R_j^+]}{\sum_0^{\infty} [R_j^+]}$ теоретическое
15	$7 \cdot 10^{-3}$	$1,76 \cdot 10^{-2}$
25	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$1,34 \cdot 10^{-2}$
50	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$6,90 \cdot 10^{-3}$
100	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$1,90 \cdot 10^{-3}$
125	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$9,60 \cdot 10^{-4}$
250	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$3,80 \cdot 10^{-5}$
300	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$0,95 \cdot 10^{-5}$

Как видно из таблицы, при больших j расчетные и экспериментальные данные сходятся. Несоответствие при малых j можно объяснить некоторыми потерями низкомолекулярных фракций во время эксперимента.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы: методом гель-проникающей хроматографии рассчитано молекулярно-весовое распределение полистирола, полученного катионной полимеризацией стирола в условиях электродиализа; теоретически выведена функция молекулярно-весового распределения. При сопоставлении результатов, полученных теоретически и экспериментально, можно сделать вывод о правильности предложенной схемы процесса полимеризации.

ՊՈԼԻՍՏԻՐՈԼԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱ-ԿՇՌԱՑԻՆ ԲԱՇԽՈՒՄ, ՍՏԱՑՎԱԾ
ԷԼԵԿՏՐՈԴԻԱԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ՍՏԻՐՈԼԻ ԿԱՏԻՈՆԱՑԻՆ
ՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՑԻԱՅՈՎ

Հ. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, ՅՈՒ. Գ. ԿՐԵԻՆԴԼԻՆ և Ֆ. Ս. ԴՅԱՉԿՈՎՍԿԻ

Ուսումնասիրված է «կենդանի» պոլիստիրոլի մոլեկուլա-կշռային բաշխումը, որը ստացվել է ստիրոլի կատիոնային պոլիմերիզացիայով հոսքային սիստեմում:

Գել-թափանցիկ ջրոմատոգրաֆիայով դուրս է բերված միջին թվային մոլեկուլային բաշխումը՝ պոլիմերային մոլեկուլների կոնցենտրացիայի կախումը նրանց երկարութունից:

Հաշվի առնելով շղթայի փոխանցումը մոնոմերի վրա, տեսականորեն դուրս է բերված մոլեկուլա-կշռային բաշխման ֆունկցիան:

Առաջարկված է հոսքային սիստեմում ստիրոլի կատիոնային պոլիմերիզացիայի մեխանիզմը:

MOLECULAR-WEIGHT DISTRIBUTION OF POLYSTYRENE,
OBTAINED BY THE STYRENE CATIONIC POLYMERISATION
DURING ELECTRODYALYSIS

H. A. GHAZARIAN, Yu. G. KREINDLIN and F. S. DYACHKOVSKY

The molecular-weight distribution of „living“ polystyrene obtained by the styrene cationic polymerisation during dialysis has been studied. The dependence of average number molecular weight from the chain length „j“ was found by the method of gel-penetration chromatography. The molecular-weight distribution function is theoretically determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Казарян Г. А., Дьячковский Ф. С., Ениколопан Н. С., Высокомол, соед., 7, 1314 (1966).
2. D. G. Pepper, Proc. Chem. Soc., 1961, 200.