

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544.25 : 678.7

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
ВИНИЛАЦЕТАТА, БУТИЛАКРИЛАТА И 2-ЭТИЛ-  
ГЕКСИЛАКРИЛАТА В ВОДОЭМУЛЬСИОННЫХ СИСТЕМАХ

П. Г. БАГДАСАРЯН, В. Н. ПАВЛЮЧЕНКО и С. С. ИВАНЧЕВ

Охтинское научно-производственное объединение «Пластполимер», Ленинград

Поступило 17 VIII 1982

Для изучения кинетики эмульсионной сополимеризации винилацетата (ВА) с бутил-(БА) и 2-этилгексилакрилатом (2-ЭГА) разработан метод газохроматографического (ГХ) разделения смесей указанных мономеров в водоэмульсионных системах. Показано, что применение в качестве неподвижной фазы метилфенилсилоксанового масла ДС 550 обеспечивает удовлетворительное разделение компонентов в обеих изучаемых системах, при этом хроматографирование смеси ВА-БА производится в изотермических условиях (температура колонки 100°C), а смеси ВА-2-ЭГА—в режиме программирования температуры (110—160°C). Количественное определение компонентов осуществляется методом внутреннего стандарта, в качестве чего используются бутилацетат и изоамилацетат. Относительная ошибка определения не превышает 5%.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 8.

Основные технологические трудности получения композиционно однородных сополимеров винилацетата и акриловых мономеров связаны с большими различиями относительных активностей сомономеров при сополимеризации [1]. Последнее обстоятельство обуславливает необходимость использования полунепрерывных и непрерывных методов синтеза полимеров с дозированной загрузкой мономеров в реактор. Указанная технология требует регулярного и быстрого контроля состава реакционной смеси, который может быть осуществлен ГХ методом [2]. Особую ценность газохроматографический анализ (ГХА) представляет для исследования кинетических закономерностей сополимеризации путем определения концентраций непрореагировавших мономеров [3, 4].

При изучении эмульсионной сополимеризации методом ГХ возникают некоторые затруднения, связанные с наличием в системе высокополярной дисперсионной среды, что во многих случаях вызывает ухудшение разделения компонентов. В литературе описано разделение ВА и эфиров акриловой кислоты в сополимерных дисперсиях с целью определения остаточных мономеров [5]. Использование предложенной методики для исследования кинетики расходования ВА и акрилатов в эмульсионной сополимеризации не позволяет быстро и точно определять компоненты анализируемой системы, т. к. применение несилицированных носителей при выбранных неподвижных фазах приводит к образованию хвостов у пиков и к дрейфу нулевой линии, что особенно сильно проявляется при программировании температуры.

В настоящей работе описана методика ГХА водоэмульсионных систем ВА—БА и ВА—2-ЭГА, которая может использоваться для исследования кинетических параметров эмульсионной сополимеризации ВА с БА и с 2-ЭГА.

### Экспериментальная часть

Работа выполнена на хроматографе «Цвет-110» с пламенно-ионизациональным детектором. В качестве носителя неподвижной фазы использовался силанизированный носитель хроматон N-AWDMCS зернением 0,20—0,25 мм, в качестве неподвижных фаз—метил-β-цианэтилсилоксановый каучук ХЕ-60 (5%) и метилфенилсилоксановое масло ДС 550 (15%). Использовалась стеклянная колонка длиной 2000 см и внутренним диаметром 0,3 см. Разделение ВА и БА проводили в изотермическом режиме, разделение ВА и 2-ЭГА—с программированием температуры. Скорость газа-носителя (азот особой чистоты) 30 см<sup>3</sup>/мин. Количественное определение проводится методом внутреннего стандарта. В качестве стандартных соединений используются бутилацетат и изоамилацетат. Обсчет площадей хроматографических пиков компонентов производится с использованием электронного интегратора И-02.

### Результаты и обсуждения

В результате исследования разделения смеси ВА с БА и 2-ЭГА на ряде неподвижных фаз при использовании в качестве носителя «Хроматон N-AWDMCS» были выбраны две фазы: ХЕ-60 и ДС 550. Использование этих фаз дает наиболее хорошие результаты. Комбинируя скорость газа-носителя и температуру колонки можно легко подобрать условия быстрого и четкого разделения компонентов (табл. 1).

Таблица 1

Условия хроматографического разделения

Носитель	Неподвижная фаза	Количество неподвижной фазы, %	Температура испарителя, °С	Температура термостата колонок, °С	Поправочные коэффициенты		
					ВА	БА	2-ЭГА
Хроматон N-AW DMCS	ХЕ-60	5	160	80	1,5087	0,8543	—
"	ДС 550	15	160	100	1,5070	0,8535	—
"	ДС 550	15	230	110—160	1,4988	—	0,7986

Однако применение ХЕ-60 для разделения ВА с 2-ЭГА при программировании температуры приводит к изменению положения нулевой линии. Подсоединение параллельной аналогичной колонки при работе двух детекторов в дифференциальном режиме уменьшает, но не приводит к полному исчезновению дрейфа нулевой линии. Более универсальной неподвижной фазой является метилфенилсилоксановое масло ДС 550. Разделение ВА с БА на ДС 550 производится при более высоких темпе-

ратурах (табл. 1). Как видно из хроматограммы (рис. 1), пики четко выражены и не имеют хвостов.

Для разделения смеси ВА-2-ЭГА термостат колонок работает в изотермическом и программированном температурных режимах. После выхода пика стандартного соединения включается программирование температуры со скоростью  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Программирование температуры приводит к небольшому дрейфу нулевой линии. С целью стабилизации нулевой линии при программировании температуры параллельно подсоединяется колонка, по всем параметрам аналогичная рабочей колонке [6]. Как видно из хроматограммы (рис. 2), при подобном подходе разделение ВА и 2-ЭГА на неподвижной фазе ДС 550 происходит без дрейфа нулевой линии, что позволяет обчислять площади пиков интегратором без внесения дополнительных ошибок.

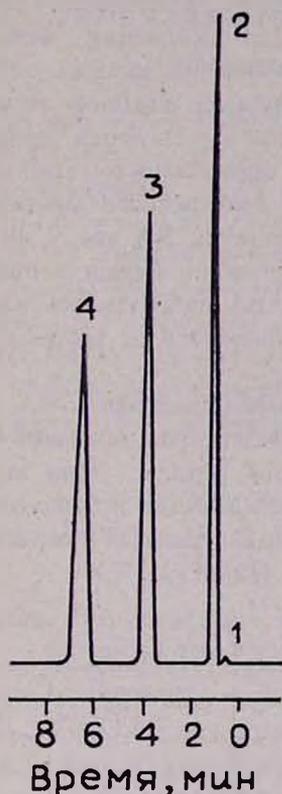


Рис. 1. Хроматограмма разделения винилацетата и бутилакрилата. 1 — ацетальдегид, 2 — винилацетат, 3 — бутилацетат, 4 — бутилакрилат.

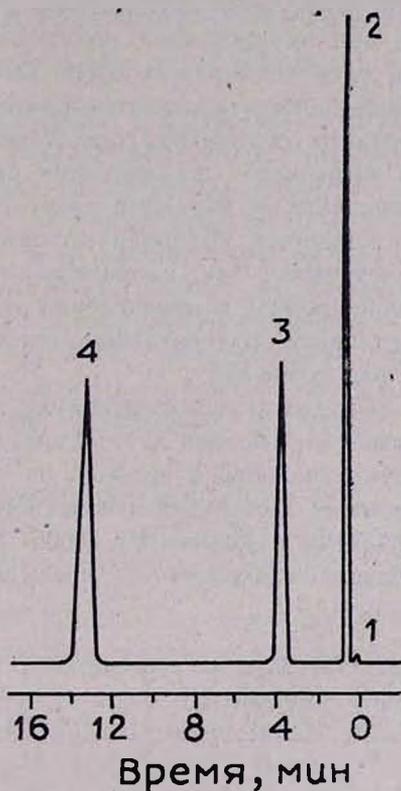


Рис. 2. Хроматограмма разделения винилацетата и 2-этилгексилакрилата. 1 — ацетальдегид, 2 — винилацетат, 3 — изоамилацетат, 4 — 2-этилгексилакрилат.

Для разделения смеси ВА-БА в качестве стандартного соединения применяется бутилацетат, для разделения смеси ВА-2-ЭГА — изоамилацетат. Учитывая, что анализируемая смесь представляет собой эмульсию компонентов в воде, стандартные соединения эмульгировались в водном растворе эмульгаторов. Для приготовления эмульсии стандарт-

ного соединения использовался 2% раствор эмульгаторов (1% С-10 и 1% сульфонола).

Для определения поправочных коэффициентов готовились искусственные смеси. Соотношения разделяемых компонентов и стандартного соединения варьировались в широких пределах. Изучалось также влияние отношения мономерная фаза/вода на величину поправочного коэффициента. Приведенные поправочные коэффициенты (табл. 1) мономеров определены при соотношении мономерная фаза/вода, равном 1/5, и концентрации эмульгаторов 3% от массы мономеров. Показано, что существенная погрешность возникает при анализе нестабильных, легко расслаивающихся эмульсий, образующихся при использовании невысоких концентраций эмульгатора для их приготовления или в результате адсорбции эмульгатора образующейся полимерной поверхностью при эмульсионной полимеризации. Для снижения величины ошибки проба отбирается очень быстро шприцем из хорошо перемешиваемой системы и вводится в бюкс. Последующее введение эмульсии стандартного соединения, содержащего избыток эмульгатора, приводит (после энергичного встряхивания бюкса) к образованию стабильной эмульсии. Особое внимание следует уделять возможности возникновения погрешностей при количественном определении ВА ввиду его высокой летучести. Так, например, при использовании бюкса с пришлифованной пробкой в определении количества ВА наблюдалась направленная ошибка: концентрация мономера уменьшалась от первого закола к последующим.

С целью сведения к минимуму погрешности определения ВА, обусловленной его высокой летучестью, использовался бюкс объемом ~4 мл с самоуплотняющейся пробкой из силиконовой резины. При анализе реакционных смесей для мгновенной остановки реакции в бюкс вводился ингибитор в количестве 0,005—0,05 г. Относительная погрешность определения мономеров не превышает 5% (табл. 2).

Таблица 2

Результаты определения мономеров в подэмульсионных системах

Истинные концентрации мономеров, %			Определенные концентрации мономеров, %			Относительная ошибка определения, %		
ВА	БА	2-ЭГА	ВА	БА	2-ЭГА	ВА	БА	2-ЭГА
5,15	11,50	11,36	5,21	11,55	11,61	1,16	0,43	2,20
2,39	14,27	14,41	2,51	14,39	14,72	5,02	0,84	1,93
3,72	12,94	13,05	3,90	13,10	13,18	4,83	1,23	0,99
6,74	9,12	9,80	6,67	9,23	10,01	1,03	1,20	2,14
8,36	8,30	8,85	8,41	8,34	8,47	0,59	0,43	4,89
10,17	6,49	6,89	9,75	6,60	6,63	4,12	1,69	3,04
12,14	4,52	4,77	12,31	4,38	4,70	1,40	3,09	1,46
14,30	2,34	2,48	13,95	2,45	2,60	2,41	4,70	4,83

Использование данной методики позволило исследовать эмульсионную сополимеризацию ВА с БА [7] и с 2-ЭГА. Для проверки газохро-

матографического изучения сополимеризации производилось параллельное определение состава сополимера методом ИК спектрометрии. Расхождение в результатах ГХ и ИК спектрометрического анализ не превышает 5%.

Предложенная методика может использоваться для изучения эмульсионной полимеризации ВА. Учитывая его высокую летучесть и то, что полимеризация ВА обычно проводится при температуре не ниже 60°C, ГХ способ исследования кинетики полимеризации может оказаться более надежным и удобным по сравнению с дилатометрическим методом [8].

**ՋՐԱԷՄՈՒՍԻՈՆ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐՈՒՄ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ, ԲՈՒՏԻԼԱԿՐԻԼԱՏԻ  
ԵՎ 2-ԷԹԻԼԶԵՔՍԻԼԱԿՐԻԼԱՏԻ ԳԱՋԱՔՐՈՄՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ**

Պ. Դ. ԲԱԴԴԱՍԱՐՅԱՆ, Վ. Ն. ՊԱՎԼՅՈՒՉԵՆԿՈ Ե Ս. Ս. ԻՎԱՆՉԵՎ

Վինիլացետատի (ՎԱ) հետ բուտիլ-(ԲԱ) և 2-էթիլհեքսիլակրիլատների (2-էՀԱ) համատեղ էմուլսիոն պոլիմերացման կինետիկայի ուսումնասիրման համար մշակված է նշված մոնոմերների խառնուրդների ջրաէմուլսիոն սիստեմներում գազաքրոմատոգրաֆիական բաժանման եղանակ: Ցույց է տրված, որ DC 550 մեթիլֆենիլսիլոքսանային յուղի օգտագործումը որպես անշարժ ֆալ ապահովում է կոմպոնենտների բավարար բաժանումը, ընդ որում ՎԱ-ԲԱ խառնուրդի բաժանումը կատարվում է իզոթերմիկ պայմաններում (100°C), իսկ ՎԱ-2-էՀԱ խառնուրդինը՝ ջերմաստիճանի ծրագրավորման ռեժիմով (110—160°C): Որպես ներքին ստանդարտ օգտագործվում են բուտիլ-և իզոամիլացետատները: Հարաբերական սխալը չի գերազանցում 5%:

**GAS CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF  
VINYL ACETATE, BUTYL ACRYLATE AND 2-ETHYLHEXYL-  
ACRYLATE IN AQUEOUS EMULSION SYSTEMS**

P. G. BAGDASSARIAN, V. N. PAVLYUCHENKO and S. S. IVANCHEV

A gas chromatographic method for monomer separation in aqueous emulsion systems has been developed to study the emulsion copolymerization kinetics of vinyl acetate with butyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate. It has been shown that methyl phenyl siloxane oil DC 550, used as the stationary phase, provides a satisfactory separation of the components in both systems. The quantitative determination of the components has been realized by an internal standard method. The relative error of the determination does not exceed 5%.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Ed. J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, Second Ed., John Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1975.
2. A. Guyot, J. Guillet, C. Pichot, L. Rios, Guerrero, Amer. Chem. Soc. Pol., 21, 293 (1980).
3. T. Makawinata, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, C. Pichot, Acta Pol., 32, 583 (1981).
4. D. Buckley, P. P. Augostini, Brit. Polym. J., 13, 27 (1981).

5. М. С. Клецева, Ю. М. Завьялов, И. Т. Коржова, Газохроматографический анализ в производстве полимеризационных пластмасс, Изд. «Химия», Л., 1978, стр. 167.
6. Б. В. Столяров, И. М. Савинов, А. Г. Витенберг, Руководство к практическим работам по газовой хроматографии, Изд. «Химия», Л., 1978, стр. 90.
7. П. Г. Багдасарян, В. Н. Павлюченко, С. С. Иванова, в сб. Кинетика полимеризации и молекулярные характеристики полимеров, ОНПО «Пластполимер», Л., 1982, стр. 93.
8. Д. Хэм, Полимеризация виниловых мономеров, Изд. «Химия», М., 1973, стр. 42.

Армянский химический журнал, т. 36, № 9, стр. 564—567 (1983 г.)

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.94.459.547.22

### ПРЕПАРАТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ТЕТРОЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Г. А. ЧУХАДЖЯН, И. М. РОСТОМЯН и А. Г. ИСРАЕЛЯН

Научно-производственное объединение «Найрит», Ереван

Поступило 24 II 1982

Разработан удобный препаративный метод получения тетроловой кислоты из ацетоуксусного эфира конденсацией его с гидразином в метилпиразолянон с последующим галогенированием и взаимодействием с водной щелочью. Все стадии приведенной схемы осуществлены в воде в условиях межфазного катализа.

Библ. ссылок 8.

Тетроловая кислота в основном получается тремя методами: по Иочицу—конденсацией магнийбромметилацетилен с углекислым газом [1], из 2-бутин-1-ола—окислением хромовым ангидридсом [2] и из 2,2,3,3-тетрахлорбутилтриметиламмонийиодида—расщеплением водной щелочью [3]. Последний метод предлагается как препаративный для лабораторных целей [4].

В основу разработки препаративного метода получения тетроловой кислоты нами положена схема, предложенная Карпино [5, 6].

