

Н. А. Исакова
В. С. Фиртениголы
В. М. Красикова

МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ
СОСТАВА
ЭЛАСТОМЕРОВ



*Всесоюзный ордена Трудового Красного Знамени
научно-исследовательский институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева.*

*Н.А.Исакова
В.С.Фихтенгольц,
В.М.Красикова*

***МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ
СОСТАВА
ЭЛАСТОМЕРОВ***



*Издательство «Химия»
Ленинградское отделение · 1974*

Исакова Н. А., Фихтенгольц В. С.,
Красикова В. М.

И85 Методы исследования состава эластомеров. Л., «Химия», 1974.

104 стр., 43 рис., 6 табл., список литературы 81 ссылка.

Книга представляет собой практическое руководство для определения состава органических и кремнийорганических сополимеров, количественного содержания в них различных функциональных групп, а также для идентификации каучуков и резин неизвестной природы с помощью современных аналитических методов.

Книга предназначена для работников ЦЗЛ заводов, производящих и потребляющих синтетические каучуки. Она представляет интерес также для сотрудников научно-исследовательских институтов, которые занимаются синтезом и исследованием полимеров.

И $\frac{31411-088}{050(01)-74}$ 88—74

В девятой пятилетке в соответствии с планом, утвержденным XXIV съездом партии, производство синтетического каучука должно увеличиться в 1,7 раза. Развитие промышленности синтетического каучука пойдет в направлении не только увеличения количества, но и расширения ассортимента выпускаемых каучуков. Растут и требования, предъявляемые развивающейся техникой к свойствам каучуков; увеличивается выпуск каучуков специального назначения, растет число марок каучуков всех типов, выпускаемых промышленностью. В настоящее время в СССР выпускается около 70 разновидностей синтетических каучуков и латексов, практически все типы, известные в мировой практике.

Создание новых типов полимеров в значительной степени идет за счет совместной полимеризации различных органических соединений. В настоящее время известны сополимеры, содержащие не только два, но три и даже четыре компонента. Количественное соотношение этих компонентов определяет свойства полученных таким образом полимеров. Поэтому необходимы методы анализа, позволяющие установить количественный состав различных сополимеров.

Вопросам определения состава сополимеров, количественного содержания в них различных функциональных групп, а также идентификации каучуков и резин неизвестной природы с помощью некоторых современных методов и посвящается настоящая книга.

При написании книги были использованы методики, входящие в существующие технические условия на промышленные и опытные типы каучуков, а также методики для эластомеров, подготавливаемых к внедрению в промышленность СК или разрабатываемых в институте (ВНИИСК).

Некоторые из включенных в книгу методик являются оригинальными и публикуются впервые, другие описаны в литературе и переработаны применительно к различным видам синтетических каучуков.

Рекомендуемые нами для практического применения методики прошли проверку либо в методо-аналитической лаборатории ВНИИСК, либо в ЦЗЛ заводов СК.

Авторы надеются, что книга окажется полезной не только для химиков-аналитиков предприятий, производящих и потребляющих синтетические каучуки, но и для работников смежных областей, имеющих дело с различными полимерными материалами.

**МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СОСТАВА СОПОЛИМЕРОВ**

Основными методами определения состава эластомеров являются различные физико-химические и инструментальные методы. К ним относятся некоторые оптические методы (инфракрасная и ультрафиолетовая спектроскопия, рефрактометрия), а также новые модификации хроматографии (реакционная газовая и импульсно-пиролитическая). Химические методы анализа сополимеров применяются только для определения связанного нитрила акриловой кислоты и производных пиридина по содержанию в сополимере азота.

Метод *инфракрасной спектроскопии*, применяемый для исследования полимеров, основан на изучении их спектров поглощения в области $5000\text{--}650\text{ см}^{-1}$. В этой области находятся полосы, наиболее характерные для молекулярных структур. Поэтому инфракрасная спектроскопия является универсальным методом изучения строения молекул.

Наряду с качественным определением строения сложных молекул, ИК-спектроскопия дает возможность получать количественные данные о содержании тех или иных групп атомов, связей и их сочетаний в молекуле. Определив количественное содержание молекулярных структур, входящих в полимер, находят его состав. Однако по сравнению с другими спектроскопическими методами (электронной и радиоспектроскопией) ИК-спектроскопия обладает в ряде случаев меньшей чувствительностью и точностью, что исключает возможность определения малых концентраций веществ или невысокого содержания функциональных групп.

В тех случаях, когда не ставится задача установления взаимного расположения атомов в молекуле, а требуется определить лишь количественное содержание соответствующих групп, вопрос сводится к выбору аналитической полосы поглощения, измерению ее интенсивности и сравнению последней с интенсивностью той же полосы в эталонном соединении. В качестве аналитической выбирается по возможности изолированная полоса поглощения, наличие которой в спектре обусловлено присутствием в исследуемом соединении искомого сочетания атомов.

Образцы обычно исследуются в виде растворов или пленок, реже — в виде суспензий или таблеток.

Растворы находят ограниченное применение в ИК-спектроскопии, поскольку все органические соединения имеют полосы поглощения в инфракрасной области. Однако часто существует возможность подбора растворителя, спектр которого не

накладывается на аналитические полосы растворенного вещества. Чаще всего в качестве растворителя применяются четыреххлористый углерод и сероуглерод.

При применении пленок точность определения зависит от точности измерения толщины тонких и, как правило, неоднородных пленок. Однако существует метод исследования, позволяющий избежать измерения толщины пленки: определяют отношение интенсивностей двух полос поглощения, одна из которых не принадлежит определяемому компоненту.

Измерение интенсивности аналитической полосы поглощения для исключения «молекулярного фона» производят обычно от базовой линии: горизонтальной касательной к минимуму у основания полосы поглощения.

Ультрафиолетовая спектрофотометрия может быть применена для количественного анализа состава сополимеров, содержащих ароматические или некоторые гетероциклические группы. Сущность метода заключается в измерении величины оптической плотности раствора сополимера при длине волны, соответствующей максимуму полосы поглощения, характерной для указанных групп. Точность получаемых результатов анализа зависит прежде всего от способа измерения оптической плотности.

Спектр поглощения сополимера состоит из ряда взаимно налагающихся спектров. Прежде всего это спектр фрагментов полимерной цепи, содержащих ароматические группы, который характеризуется наличием В-полосы (связанный стирол, α -метилстирол, метилфенилсилоксановые звенья и др.).

На этот спектр накладывается спектр звеньев, образующихся при полимеризации второго мономера (бутадиена, изопрена, этилена и т. д.) и не содержащих ароматических групп. Обычно этот спектр характеризуется значительным поглощением в коротковолновой части УФ-спектра, которое уменьшается по мере увеличения длин волн вначале быстро, а затем значительно медленнее. Примерно такой же характер носит поглощение, объясненное своим происхождением мутности, присущей растворам некоторых полимеров, примесям и загрязнениям, всегда присутствующим в каучуках, и ряду других причин.

Все составляющие спектра, не связанные с фрагментами полимерной цепи, содержащими ароматические группы, объединяются под общим понятием *фона*. Задача измерения и состоит в том, чтобы по возможности исключить оптические плотности, составляющие фон.

В ряде случаев этот фон настолько незначителен, что им можно пренебречь и непосредственно измерять оптическую плотность раствора в максимуме полосы поглощения. В тех случаях, когда фон значителен, измерения следует проводить способами, по возможности исключающими влияние фона на результаты анализа: методами *базовой линии* или *гетерохроматической экстраполяции* [1].

Базовой линией называется касательная к одному или обоим минимумам, расположенным по обе стороны от измеряемой полосы поглощения (рис. 1, а). При методе гетерохроматической экстраполяции проводится линия, являющаяся продолжением (в сторону коротких длин волн) прямолинейного участка спектра за полосой поглощения (рис. 1, б). В предельном случае эта линия может идти параллельно оси абсцисс (см. рис. 2, а).

При обоих методах измерение оптической плотности E производится от максимума полосы поглощения до точки пересечения линии с перпендикуляром, опущенным из максимума на

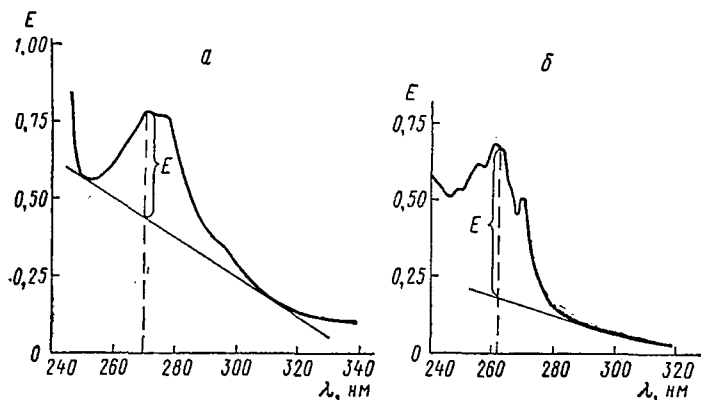


Рис. 1. Методы измерения оптической плотности:
а — метод базовой линии (СКН-20МВП-5); б — гетерохроматическая экстраполяция (СКС-30АРК).

ось абсцисс. Выбор метода измерения определяется формой спектральной кривой поглощения.

В настоящее время в аналитической химии полимеров все более широкое применение получает *пиролитическая хроматография* — термическая деструкция полимеров с последующим хроматографическим анализом продуктов пиролиза [2].

Аналитическое применение пиролиза основано на том, что существует зависимость между строением анализируемого вещества и качественным и количественным составом продуктов его пиролиза.




Основными факторами, оказывающими влияние на состав продуктов пиролиза, являются температура и продолжительность термической деструкции, с увеличением которых повышается содержание продуктов вторичных реакций. Поэтому воспроизводимые результаты могут быть получены лишь при строгой стандартизации этих параметров.

Аппаратурное оформление метода пиролитической хроматографии весьма разнообразно. Широкое применение получили ячейки, в которых пиролиз осуществляется на нити, нагреваемой

электрическим током [3]. Нить при этом находится в проточной камере, помещенной непосредственно перед хроматографической колонкой. Такая конструкция пиролитической ячейки позволяет осуществлять быстрый нагрев исследуемого образца и проводить пиролиз в потоке газа-носителя, что существенно снижает вероятность протекания вторичных реакций. Кроме того, проведение термической деструкции на нити позволяет значительно снизить величину образца.

Наиболее прогрессивным методом пиролиза является *импульсный пиролиз*, при котором продолжительность деструкции измеряется десятками и сотыми долями секунды. Естественно, что в этих условиях вторичные процессы сводятся к минимуму. В настоящее время известны три разновидности метода импульсного пиролиза, отличительные особенности которых приведены в табл. 1.

Таблица 1 Особенности различных методов импульсного пиролиза

Способ подачи импульса	Нагреваемый элемент	Навеска полимера, г	Время пиролиза, с	Форма импульса	Литература
Реле времени	Вольфрамовая нить	$10^{-4} - 10^{-5}$	0,1—5		[4]
Индукционный высокочастотный нагрев	Игла из Fe/Ni	10^{-5}	0,02—0,04		[5]
Разряд блока конденсаторов	Вольфрамовая нить	10^{-5}	0,01—0,1		[6]

Последний из представленных в таблице методов разработан во ВНИИСК и применялся нами для анализа ряда сополимерных продуктов.

Широкое применение находит также метод *реакционной газовой хроматографии* для анализа веществ, прямое хроматографическое определение которых невозможно. Он основан на предварительном превращении в результате химических реакций этих веществ в форму, удобную для хроматографического анализа [2].

Этот метод нашел применение и для анализа силоксановых полимеров с использованием реагентов, расщепляющих химические связи в полимере [7].

Предложенная нами методика определения состава полисилоксанов [8] основана на отщеплении связанных с атомом кремния групп под действием смеси фосфорного ангидрида и воды при постепенном нагревании от комнатной температуры до 500—580°C. Применение этого реагента позволяет вести

реакцию расщепления в нужном направлении без вторичных и побочных реакций. Отщепляющиеся углеводородные радикалы превращаются при этом в соответствующие углеводороды, количество которых определяется методом газовой хроматографии с применением пламенно-ионизационного детектора. Высокая чувствительность детектора позволила разработать микрометод, требующий для анализа не более 20 мг полимера. Определение этих углеводородов дает возможность установить качественный и количественный состав полисилоксана.

В зависимости от химического состава радикала требуются различные оптимальные условия реакции: состав реагента и температурный режим. Только в этих условиях идет полное отщепление радикала с образованием соответствующего углеводорода, без возникновения вторичных реакций, и получаются воспроизводимые результаты анализа.

Методы пиролитической и реакционной газовой хроматографии появились сравнительно недавно, и серийной аппаратуры для них пока не выпускается. В связи с этим мы сочли необходимым привести описание аппаратуры и техники проведения анализов при изложении конкретных методик.

При определении состава сополимеров с помощью инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии применяются серийные, выпускаемые промышленностью приборы: ИКС-14, ИКС-14А, СФ-4А, СФ-16 и др.

Существует большое число руководств, в которых изложена теория и практика спектрального анализа, и нет поэтому необходимости останавливаться на ней здесь. Однако, во избежание недоразумений при дальнейшем изложении, следует оговорить принятые нами в тексте обозначения некоторых величин.

Как известно, основной закон светопоглощения (объединенный закон Бугера — Ламберта — Бера) может быть выражен следующими уравнениями:

$$I = I_0 e^{-kCd} \quad (1)$$

$$I = I_0 \cdot 10^{-aCd} \quad (2)$$

где I_0 — интенсивность входящего в раствор потока света;

I — интенсивность выходящего из раствора потока света;

C — концентрация растворенного вещества;

d — толщина поглощающего слоя;

e — основание натуральных логарифмов;

k — коэффициент поглощения;

a — коэффициент погашения.

Численные значения этих коэффициентов зависят от того, в каких единицах выражены концентрация и толщина слоя. Если эти единицы в обеих формулах одинаковы, то:

$$a = 2,3026k \quad (3)$$

Величина светопоглощения выражается обычно отношением интенсивностей световых потоков, называемым оптической плотностью. Исходя из уравнений (1) и (2) оптическая плотность может быть выражена двояко:

$$D = \ln \frac{I_0}{I} = kCd \quad (4)$$

$$E = \lg \frac{I_0}{I} = aCd \quad (5)$$

Оба обозначения D и E носят название оптической плотности (иногда E в иностранной литературе называют экстинкцией и a — коэффициентом экстинкции).

Формулы (1) и (4) обычно встречаются в литературе, посвященной ИК-спектроскопии. В литературе по электронной спектроскопии (УФ- и видимая области спектра) пользуются только формулами (2) и (5), хотя оптическую плотность часто также обозначают буквой D .

Так как в этой книге собраны методы как ИК-, так и УФ-спектроскопии, то во избежание путаницы оптическая плотность в методиках ИК-спектроскопии будет обозначаться буквой D и соответствовать формуле (4), а в методиках УФ-спектрофотометрии — буквой E и соответствовать формуле (5).

В ряде случаев, где это возможно, для определения состава того или иного сополимера дается два или три различных метода.

Определение состава сополимеров, содержащих связанный стирол

К сополимерам этого типа прежде всего относится один из наиболее распространенных видов синтетических каучуков — бутадиен-стирольный (дивинил-стирольный) СКС, широко применяющийся в шинном производстве, а также ряд латексов на его основе. Сюда же относятся термоэластопласты, представляющие собой сополимеры дивинила или изопрена со стиролом (ИСТ), а также модифицированный стиролом бутилкаучук.

Наиболее широко распространенным методом определения состава сополимеров типа СКС является рефрактометрический метод, основанный на измерении показателя преломления пластинки сополимера при определенной температуре. В настоящее время всеми странами — членами СЭВ принята единая рефрактометрическая методика, описание которой и приводится здесь. Эта методика сходна с методикой ASTM [9, с. 652] и отличается от нее способом подготовки образца.

Состав сополимеров СКС и других сополимеров указанных типов может быть определен также с помощью спектрофотометрии — как ультрафиолетовой, так и инфракрасной.

Определения с помощью рефрактометрии и УФС (ИКС в меньшей степени) затруднены из-за содержащихся в каучуках антиоксидантов и других ингредиентов, введенных в процессе полимеризации. Поэтому каучуки предварительно должны быть очищены экстрагированием или многократным переосаждением. Чаще применяется первый метод.

Очистка сополимера экстрагированием. Около 3 (1) г* мелконарезанного каучука помещают в колбу с обратным холодильником, наливают в нее 100 (30) мл спирто-толуольной смеси (7:3 по объему) и кипятят на водяной бане в течение 30 мин. Экстракт сливают и повторяют кипячение с новыми 100 (30) мл спирто-толуольной смеси. Третье кипячение производят со 100 (30) мл спирта для удаления из полимера толуола. Очищенный полимер сушат на часовом стекле в вакуум-сушилке при 50 °С в течение 1 ч или в течение 5—10 мин под инфракрасной лампой.

Очистка сополимера переосаждением. Каучук растворяют в бензоле (для УФ-спектроскопии в хлороформе) и высаждают спиртом. Такое переосаждение производят несколько раз, а затем полимер высушивают в вакууме или под инфракрасной лампой.

Рефрактометрический метод

Экстрагированный и высушенный каучук в количестве около 1 г помещают между двумя листами ацетатной или алюминиевой фольги размером примерно 100 × 100 мм и прессуют в прессе между двумя обогреваемыми пластинками в течение 5 мин при температуре 100 °С и давлении около 20 кгс/см². Затем образец охлаждают в прессе под тем же давлением до комнатной температуры.

Таким образом готовят три образца из одной пробы очищенного сополимера.

Из прессованной шкурки вырезают полоску шириной примерно 3—4 мм и удаляют фольгу. При подготовке образца следует обращать особое внимание на то, чтобы выбранная полоса была свободна от воздушных пузырьков и совершенно прозрачна.

Температуру рефрактометра (типа Аббе) устанавливают на $25 \pm 0,1$ °С при помощи термостата, вода которого циркулирует через внешние камеры призм. Образец помещают между призмами рефрактометра и выдерживают там 1 мин для выравнивания температуры. Компенсатор устанавливают так, чтобы образовалась четкая, почти бесцветная линия раздела между светлым и темным полями. Затем линию раздела перемещают в

* Величины вне скобок даны для рефрактометрического определения, в скобках — для УФС-определения.

перекрестье волосков. Перемещение осуществляют из положения, при котором перекрестье находится в светлой части поля.

Измерение показателя преломления производят для каждого образца 5 раз. Отклонение отсчетов не должно превышать $\pm 0,0001$. В противном случае вкладывают новую полоску испытуемого образца и измерение повторяют. Расхождение в измерениях для образцов, спрессованных из одной пробы сополимера, не должно быть более $\pm 0,0002$. Среднее значение показателей преломления трех образцов считают показателем преломления пробы каучука.

Содержание связанного стирола X (вес.%) рассчитывают по формуле:

$$X = 23,5 + 1164 (n_{25} - 1,53456) - 3497 (n_{25} - 1,53456)^2$$

где n_{25} — показатель преломления при 25 °С.

Время от времени градуировку рефрактометра проверяют при помощи стандартной стеклянной пластинки и α -бромнафталина.

*Метод УФ-спектрофотометрии **

С помощью УФ-спектрофотометрии может быть определено содержание связанного стирола в его сополимерах с бутадиеном, изопреном и изобутиленом, т. е. как в каучуках типа СКС, полученных эмульсионной полимеризацией, так и в каучуках, термоэластопластах и модифицированном бутилкаучуке, получаемых каталитической полимеризацией в растворах [10]. Хотя спектры поглощения связанного стирола в указанных сополимерах несколько отличаются друг от друга в зависимости от способа сополимеризации и природы сомономеров [23, стр. 19—30], выбранные условия определения обеспечивают получение результатов с точностью до 5 отн.%, хорошо согласующихся с результатами рефрактометрии.

Навеску очищенного сополимера около 0,2 г, взятую на аналитических весах, растворяют при взбалтывании в хлороформе в мерной колбе емкостью 25 мл. После растворения полимера объем раствора доводят до метки.

Измерение оптической плотности раствора для исключения влияния фона и получения более точных результатов проводят по методу гетерохроматической экстраполяции (см. рис. 1) в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 мм при 262, 290 и 300 нм.

Содержание связанного стирола X (вес.%) рассчитывают по формуле:

$$X = [E_{262} - (3,8E_{290} - 2,8E_{300} + 0,010)] \frac{12,5}{g}$$

где E_{262} , E_{290} и E_{300} — оптические плотности раствора, измеренные при 262, 290 и 300 нм соответственно;

g — навеска сополимера, г.

* Разработан В. С. Фихтенгольцем и Р. В. Золотаревой.

За содержание связанного стирола принимают среднее из трех определений, расхождение между которыми не превышает 1 абс. %.

Если сополимер плохо растворяется, рекомендуется его провальцевать на микровальцах при комнатной температуре в течение 5 мин.

Для большей точности можно не пользоваться готовыми расчетными формулами, а произвести градуировку по искусственным смесям растворов в хлороформе полибутадиена и полистирола, применяя метод гетерохроматической экстраполяции. При этом рекомендуется использовать полистирол, полу-

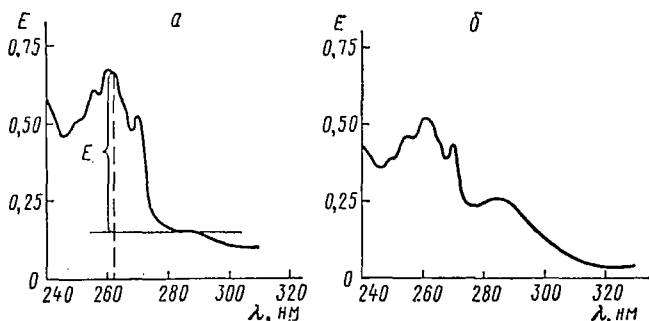


Рис. 2. УФ-спектры поглощения сополимеров стирола:

а — ДССК-3; б — ВСЭФ-30-4И.

ченный каталитической полимеризацией в растворе, так как его удельный коэффициент погашения наиболее близок к таковому для связанного стирола.

В последнее время появился ряд двойных и тройных сополимеров, содержащих связанный стирол, определение в которых последнего связано с применением особых способов измерения оптической плотности.

Сюда относится прежде всего дивинил-стирольный сополимер растворной полимеризации ДССК-3, спектр которого (рис. 2) несколько отличается от спектра СКС-30 (см. рис. 1). Очистка каучука от антиоксиданта и приготовление раствора производится так же, как и для каучука СКС-30. Оптическую плотность раствора измеряют в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 мм при 262 и 283 нм (E_{262} и E_{283}). Содержание связанного стирола X (вес. %) рассчитывают по формуле:

$$X = (E_{262} - E_{283} - 0,015) \frac{12,5}{g}$$

Несколько сложнее обстоит дело с сополимерами, молекулярный вес которых регулируется с помощью диизопропилксантогендисульфида (дипроксида): ВСЭФ-30И, СКС-ЗОММА-20, СКС-85Т и др. В этом случае в результате обрыва полимерной цепи действием дипроксида на ее конце появляется ксантогеновая

группа, дающая в спектре сополимера полосу поглощения с максимумом при 284 нм (см. рис. 2). Наличие этой полосы поглощения препятствует исключению оптического фона любым из приведенных выше методов.

Для этих случаев экспериментальным путем установлено, что величина оптического фона при 262 нм соответствует оптической плотности полимера при 302 нм. Поэтому расчетная формула имеет следующий вид:

$$X = (E_{262} - E_{302}) \frac{12}{g}$$

Для теломера СКС-85Т навеска не должна превышать 0,1 г/25 мл CHCl_3 . Очистка его от антиоксиданта может быть произведена только переосаждением.

*Метод ИК-спектроскопии **

Определению связанного стирола в бутадиен-стирольных [11—14] и связанного α -метилстирола в бутадиен- α -метилстирольных [15] каучуках методом ИК-спектроскопии посвящено много работ. Содержание стирола определялось по полосе 700 см^{-1} с использованием определителя, в который входят коэффициенты поглощения полос, характерных для всех компонентов каучука [13]. В качестве аналитической использована также полоса 1028 см^{-1} , расчет вели по градуировочному графику [14].

Здесь описан метод определения состава олигомера, имеющего высокое содержание связанного стирола (73—100 вес.%) и концевые ксантогеновые группы (СКС-85Т). Такие олигомеры получают радикальной эмульсионной теломеризацией диизопропилксантогендисульфида и смесей стирола с дивинилом [16]. Они используются как для синтеза высокомолекулярных соединений [17], так и самостоятельно для получения адгезивов, покрытий и клеев [18].

С помощью ИК-спектроскопии может быть определено содержание связанного стирола и конечных ксантогеновых групп в теломере. Зная содержание конечных ксантогеновых групп, можно рассчитать среднечисленный молекулярный вес теломера. Как известно, спектральные методы [19, 20] наряду с термодинамическими и химическими успешно используются в последнее время для определения молекулярного веса ряда полимеров по содержанию концевых функциональных групп.

Предложенный метод определения связанного стирола в теломере может быть применен и для его определения в сополимерах типа СКС.

Для определения содержания стирола в указанных теломерах использована полоса 1494 см^{-1} , а для определения ксантогеновых групп — полоса 1235 см^{-1} . Спектры растворов образцов

* Разработан Г. С. Солодовниковой и К. В. Нельсоном.

в четыреххлористом углероде концентрацией 1—2 вес. % снимают в кювете с толщиной поглощающего слоя 0,5 мм. Запись спектра производят с призмой из NaCl в области 1600—1100 см⁻¹. Оптическую плотность указанных аналитических полос поглощения отсчитывают от базовой линии, касательной к основанию полосы, что дает возможность учесть влияние молекулярного фона и наложения со стороны соседних полос (рис. 3).

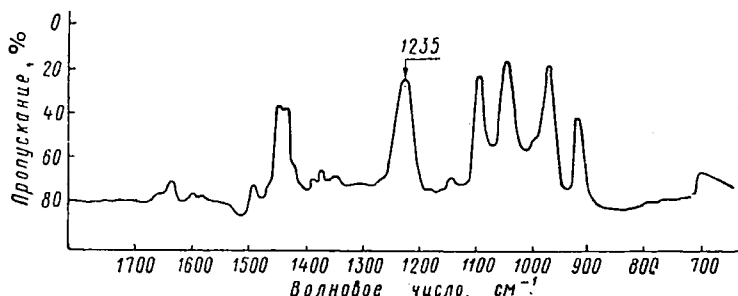


Рис. 3. ИК-спектр поглощения продукта теломеризации смеси стирола с бутадиеном и диизопропилксантогендисульфида.

Содержание связанного стирола в теломере X (вес. %) определяют по отношению коэффициентов поглощения теломера k_T и эталона k_9 в максимуме полосы 1494 см⁻¹:

$$X = \frac{k_T \cdot 100}{k_9}$$

Коэффициенты поглощения k , в свою очередь, рассчитывают по величине оптической плотности:

$$k = \frac{D}{Cd}$$

где D — оптическая плотность в максимуме полосы поглощения 1494 см⁻¹, отсчитываемая от базовой линии;

C — концентрация теломера или эталонного вещества, вес. %;

d — толщина поглощающего слоя, см.

Эталоном служит полистирол, полученный эмульсионной полимеризацией.

Для определения содержания ксантогеновых групп таким же путем рассчитывают коэффициент поглощения по оптической плотности в максимуме полосы 1235 см⁻¹, а затем по градуировочному графику зависимости коэффициента поглощения от содержания ксантогеновых групп находят содержание последних. Для построения градуировочного графика используют ряд образцов теломеров с различным содержанием ксантогеновых групп, которое рассчитывается по данным химического определения содержания серы методом Шёнигера [21, с. 101, 117 сл.]

Определение состава сополимеров, содержащих связанный α -метилстирол

К этой группе сополимеров относятся каучуки типа СКМС, представляющие собой эмульсионные сополимеры бутадиена-1,3 и α -метилстирола. Применяются они, так же как и каучуки типа СКС, в шинной промышленности и для производства ряда латексов.

Основным методом определения состава этих сополимеров является рефрактометрия. Здесь приведено описание метода, применяемого на отечественных заводах СК [22, стр. 327], и метода, недавно принятого странами — членами СЭВ. По существу они отличаются лишь расчетными формулами. Кроме того, состав этих сополимеров может быть определен и методом УФ-спектрофотометрии [10], который дает довольно хорошее совпадение с рефрактометрической методикой, применяемой на заводах СК.

Очистка сополимера проводится методами, описанными для сополимеров стирола (стр. 11).

Рефрактометрическое определение

Метод, применяемый на заводах СК. Из очищенного и высушенного полимера готовят на вальцах шкурку толщиной 0,7—1,0 мм. Можно и отпрессовать образец, как это описано для каучуков СКС (стр. 11). Показатель преломления определяют при 20°C на рефрактометре типа Аббе. Техника определения также описана выше.

Содержание связанного α -метилстирола в сополимере X (вес. %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{n_{20} - 1,5175}{0,000774}$$

где n_{20} — показатель преломления образца при 20°C;

1,5175 — показатель преломления полибутадиена;

0,000774 — изменение показателя преломления, соответствующее 1% связанного α -метилстирола.

Допускаемое расхождение между параллельными пробами 0,5 абс. %.

Метод, рекомендованный СЭВ. Пленку для измерений готовят из очищенного сополимера путем растворения 1 г образца в 50 мл бензола. Раствор выливают в чашку Петри диаметром 6 см. После полного испарения бензола пленку (толщиной около 0,5 мм) высушивают до постоянной массы в вакуум-эксикаторе при 20—30 мм рт. ст. Снимают пленку из чашки и разрезают на куски шириной около 10 мм и длиной 25 мм.

Измерение показателя преломления образца проводят при 25°C. Техника измерения описана выше (стр. 11).

Содержание связанного α -метилстирола в сополимере X (вес.%) рассчитывают по формуле:

$$X = 24,33 + 1232 (n_{25} - 1,5342) - 3966 (n_{25} - 1,5342)^2$$

где n_{25} — показатель преломления образца, определенный при 25°C.

Метод УФ-спектрофотометрии *

Навеску очищенного сополимера около 0,2 г, взятую на аналитических весах, растворяют в хлороформе в мерной колбе объемом 25 мл. После растворения полимера объем раствора доводят до метки и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 мм при 259,5, 300 и 320 нм.

Содержание связанного α -метилстирола в сополимере X (вес.%) рассчитывают по формуле:

$$X = [E_{259,5} - (3E_{300} - 2E_{320} + 0,050)] \frac{16}{g}$$

За содержание связанного α -метилстирола принимают среднее из трех определений, расхождение между которыми не превышает 1 абс.%.

Градуировка может быть произведена только по образцам сополимеров, состав которых определен каким-то другим методом, например рефрактометрическим. Градуировка по искусственным смесям растворов полибутадиена и поли- α -метилстирола невозможна, так как спектр поглощения гомополимера α -метилстирола, полученного каталитическим путем, совершенно не похож на спектр связанного α -метилстирола [23, стр. 19—30], а в эмульсии α -метилстирол не полимеризуется.

Определение состава сополимеров, содержащих связанный нитрил акриловой кислоты

Бутадиен-нитрильные каучуки СКН представляют собой статистические сополимеры бутадиена-1,3 и нитрила акриловой кислоты (НАК), получаемые путем эмульсионной сополимеризации. Эти сополимеры относятся к группе каучуков специального назначения: наличие в макромолекуле полярных CN-групп обуславливает маслостойкость каучуков СКН. Содержание связанного НАК составляет от 88 до 42 вес.% в зависимости от марки каучука.

Содержание связанного НАК в сополимере может быть определено по количеству выделяющегося при разложении каучука

* Разработан В. С. Фихтенгольцем и Р. В. Золотаревой.

азота. Анализ проводится химическим путем — модернизированным полумикрометодом Кьельдаля — или хроматографическим методом. Прямое определение содержания CN-групп в сополимере возможно методом ИК-спектроскопии.

*Полумикрометод Кьельдаля **

Метод основан на определении азота в виде аммиака. Полимер разлагается концентрированной серной кислотой с образованием сульфата аммония, который разрушается концентрированным раствором щелочи с выделением аммиака. Заканчивается определение ацидиметрическим титрованием.

Анализ проводят следующим образом. В колбу Кьельдаля вносят взвешенную на аналитических весах навеску полимера около 0,2—0,3 г. К навеске в колбе добавляют 7 г сернокислого калия, 0,7 г сернокислой меди и 13 мл концентрированной серной кислоты. Колбу, закрытую воронкой или стеклянным колпачком, закрепляют в наклонном положении над включенным колбообогревателем (температура нагрева 400—500 °C). Разложение считают законченным, когда раствор в колбе становится прозрачным бирюзового цвета.

После охлаждения содержимое колбы количественно переводят в колбу для отгонки, снабженную капельной воронкой и насадкой Кьельдаля, соединенной с холодильником и аллонжем. В колбу-приемник из бюретки наливают 25 мл 0,1 н. раствора соляной или серной кислоты ** и добавляют 3 капли индикатора метилового красного. Конец аллонжа до начала отгонки погружают в кислоту.

В колбу для отгонки бросают кусочек пористого материала и вливают из капельной воронки 50—100 мл 40%-ного раствора щелочи (до изменения цвета раствора от бирюзового до темного-бурого). Включают колбообогреватель и начинают отгонку аммиака. Еще до начала поступления в приемник конденсата по мере вытеснения из системы воздуха вместе с ним отгоняются первые порции аммиака. Поэтому во избежание его потерь конец аллонжа оставляют погруженным в раствор кислоты в приемнике. В дальнейшем колбу-приемник опускают ниже, так как возможно засасывание кислоты в холодильник. Полноту отгонки проверяют по реакции стекающей капли конденсата с фенолфталеином (отсутствие малинового окрашивания). По окончании отгонки обмывают конец аллонжа дистиллированной водой в приемник и оттитровывают избыток кислоты в приемнике 0,1 н. раствором щелочи до перехода розовой окраски в желтую.

В аналогичных условиях разложения и отгонки на каждую партию реактивов проводят контрольный опыт.

* Разработан Н. Г. Левиной и Р. И. Рывкиной.

** В том случае, когда анализируемый каучук содержит 40% и более нитрида акриловой кислоты, вместо 25 берут 50 мл кислоты.

Содержание нитрила акриловой кислоты X (вес.%) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{[(a - b) - (a - c)] \cdot 0,0053 \cdot 100}{g} = \frac{(c - b) \cdot 0,53}{g}$$

где a — количество точно 0,1 н. раствора кислоты, взятое для поглощения аммиака, мл;

b — количество точно 0,1 н. раствора щелочи, израсходованное при титровании избытка кислоты, мл;

c — количество точно 0,1 н. раствора щелочи, израсходованное при титровании избытка кислоты в контрольном опыте, мл;

0,0053 — количество нитрила акриловой кислоты, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора кислоты, г.

Допустимое расхождение между параллельными определениями 1 абс. %.

Продолжительность определения 3,0—3,5 ч.

Хроматографический метод *

Метод основан на сжигании навески каучука в потоке гелия в присутствии окиси меди с последующим восстановлением продуктов окисления и хроматографическим определением образующегося газообразного азота.

Для проведения анализа используют хроматограф ХЛ-4.

Режим работы хроматографа:

Длина колонки, м	2
Наполнение колонки	Молекулярные сита 5 Å фракции 0,25—0,5 мм
Температура колонки	Комнатная
Ток на детектор, мкА	120
Скорость газа-носителя (гелия), мл/мин	120

К крану-дозатору 6 хроматографа (рис. 4) через систему трехходовых кранов 7 и 8 подсоединяют трубку для сжигания 9, используемую обычно в микроанализе [24, стр. 33 сл.]. Трубка имеет постоянное наполнение в виде слоя восстановленной меди (длина слоя 15 см), которую меняют один раз в 8 дней. Эта часть трубки обогревается электропечью марки МА 2/20 с температурой 650—680 °С. Для сжигания навески каучука используют электропечь марки МА-Г/6р с температурой 980 °С.

Градуировку прибора проводят по контрольному веществу — обычно бутадиев-нитрильному каучуку той же марки, содержание НАК в котором определено химическим методом. Сжигая навеску контрольного вещества (~1,5—2,0 мг) и вычисляя площадь пика азота, находят калибровочный коэффициент γ , т. е.

* Разработан Н. Г. Левиной.

количество миллиграммов НАК, соответствующее 1 мм² площади пика.

Анализ проводят следующим образом. После того как хроматограф и электропечи выведены на рабочий режим, на микроаналитических весах берут в платиновую или кварцевую лодочку (15×5×5) навеску анализируемого каучука (~1,5—2,0 мг), сверху в лодочку на навеску каучука помещают слой окисного катализатора (окись меди проволоочная или окись-закись кобальта на корунде). Лодочку вводят в трубку для сжигания на расстоянии 2—3 см от слоя восстановленной меди.

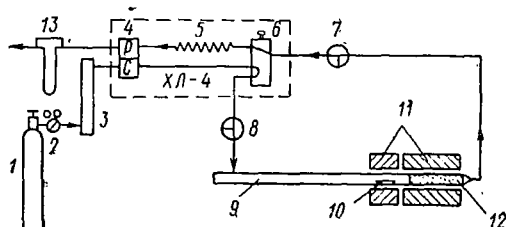


Рис. 4. Схема установки для хроматографического анализа состава СКН:

1 — баллон с гелием; 2 — редуктор; 3 — осушительная колонка с ангидроном; 4 — детектор (С и Р — сравнительная и рабочая камеры); 5 — хроматографическая колонка; 6 — кран-дозатор; 7, 8 — трехходовой кран (в рабочем положении); 9 — трубка для сжигания; 10 — лодочка с навеской каучука; 11 — слой восстановленной меди; 12 — электропечь; 13 — реометр.

В этот момент поток гелия с помощью трехходовых кранов переключен таким образом, чтобы он не проходил через трубку для сжигания. После введения лодочки с навеской гелий снова пускают через трубку. Продувают систему, вытесняя попавший в нее воздух (по окончании продувания перо самописца возвращается на нулевую линию). После этого проводят сжигание навески каучука, подвигая электропечь на зону трубки с лодочкой.

Замеряют площадь пика, соответствующего количеству проходящего через детектор азота, и рассчитывают содержание связанного НАК в сополимере X (вес. %) по формуле:

$$X = \frac{S_{\gamma} \cdot 100}{g}$$

где S — площадь пика, мм²;

γ — калибровочный коэффициент, мг/мм².

Берут средний результат двух-трех определений.

Метод ИК-спектроскопии *

Для определения содержания связанного НАК в сополимерах используется известная полоса поглощения валент-

* Разработан В. И. Валуевым и Р. А. Шляхтер

ных колебаний CN-групп в области 2250 см^{-1} [25, стр. 379; 26, стр. 33]. Количественное определение основано на измерении оптической плотности растворов каучука известной концентрации с последующим расчетом содержания НАК по градуировочному графику [27].

Для построения градуировочного графика используют стандартные сополимеры СКН с различным содержанием НАК (различных марок). Эталонные образцы очищают предварительно переосаждением или экстракцией этиловым спиртом. Содержание НАК в этих образцах определяют анализом на азот. Из очищенных полимеров готовят растворы концентрацией $0,01\text{—}0,02\text{ г/мл}$. В качестве растворителя можно использовать бензол, хлороформ или любой растворитель, не поглощающий в области 2250 см^{-1} . Спектры приготовленных растворов могут быть сняты на любом ИК-спектрофотометре (например, ИКС-14) в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 мм с призмой из LiF в области $2400\text{—}2100\text{ см}^{-1}$. Оптическую плотность измеряют в максимуме полосы поглощения при 2250 см^{-1} от базовой линии, касательной к основанию полосы. По полученным данным строят график зависимости оптической плотности (пересчитанной предварительно на концентрацию точно $0,01\text{ г/мл}$) от содержания связанного НАК в сополимере.

Подготовку и анализ образцов СКН проводят так же, как и эталонных образцов. Содержание НАК находят по градуировочному графику (также пересчитывая величину оптической плотности на концентрацию $0,01\text{ г/мл}$). Относительная ошибка определения составляет $\pm 3\%$, продолжительность анализа $2,0\text{—}2,5\text{ ч}$.

Метод может быть применен для определения содержания конечных CN-групп в различного типа бифункциональных полимерах и олигомерах. В этом случае концентрация анализируемых и применяемых для градуировки растворов соответствующих полимеров должна быть выше — $0,05\text{—}0,1\text{ г/мл}$.

Определение состава сополимеров, содержащих связанные 2-винилпиридин (ВП) или 2-метил-5-винилпиридин (МВП)

Применение сополимеров этого типа довольно ограничено. К ним относятся латексы на основе дивинила и 2-винилпиридина (до $15\text{ вес.}\%$) или 2-метил-5-винилпиридина ($10\text{ вес.}\%$), обладающие высокими адгезионными свойствами и используемые в составах для пропитки шинного корда (например, латекс ДШВП-10). Блоксополимеры ВП или МВП с дивинилом или изопреном могут найти применение в качестве термоэластопластов. В последнее время начат выпуск тройного эмульсионного сополимера дивинила (70%), нитрила акриловой кислоты ($20\text{—}25\%$) и метилвинилпиридина ($10\text{—}5\%$).

Составы этих сополимеров могут быть определены как химическими, так и спектральными методами.

Содержание производных пиридина в сополимерах может быть установлено по содержанию азота, определяемому микрометодом Дюма. Исключение составляет тройной сополимер, в состав которого входит нитрил акриловой кислоты (НАК), также содержащий азот.

Методики определения состава различных типов указанных сополимеров с помощью УФ-спектроскопии отличаются друг от друга по ряду причин. Так, существенно отличаются удельные коэффициенты поглощения связанных ВП и МВП в эмульсионных и каталитических (блочных) сополимерах [23, с. 19—30], что сказывается на величинах коэффициентов в расчетных формулах. Отличаются также методики определения связанного МВП в двойных и тройных эмульсионных полимерах. В последнем случае необходимо учитывать оптический фон, создаваемый присутствием связанного НАК в сополимере. Для этих сополимеров применен метод гетерохроматической экстраполяции.

Содержание звеньев НАК в тройном сополимере определяют по ИК-поглощению в области 2250 см^{-1} . Применение ИК-спектроскопии для определения связанных ВП и МВП нецелесообразно в связи с малой интенсивностью соответствующей полосы поглощения и недостаточной поэтому точностью анализа.

Существует также рефрактометрический метод определения состава сополимера дивинила и МВП [28, с. 237].

Определение азота микрометодом Дюма*

Метод основан на сжигании полимера в кварцевой трубке с постоянным наполнением в атмосфере двуокиси углерода до газообразного азота с последующим газометрическим определением. При этом используют аппаратуру для микроопределения азота по Дюма [29, с. 26—34], которая должна быть соответственно подготовлена (аппарат Киппа, микроазотометр) [30, с. 73—94 и 263—272]. В конец трубки, оканчивающийся капилляром, вводят тампон из прокаленного волокнистого асбеста (длина слоя 3—4 мм), слой прокаленной при 800°C проволоочной окиси меди (длина слоя 90—100 мм), тампон из асбеста (2—3 мм), слой восстановленной меди, которую можно получить восстановлением проволоочной окиси меди в токе аммиака при 700°C (длина слоя 40 мм), асбестовый тампон и слой катализатора (окись никеля + окись магния, длина слоя 60 мм). Катализатор готовят следующим образом: 94,5 г окиси никеля и 3 г окиси магния смешивают в фарфоровой чашке с 15 г серноокислого магния, растворенного в 20 мл воды при слабом нагревании. К смеси небольшими порциями при перемеши-

* Разработан Р. А. Могилевской, Н. Г. Левиной и Р. И. Рывкиной.

вании добавляют воду до получения тестообразной массы, которую, распределив ровным слоем в чашке Петри, подсушивают в сушильном шкафу при 105°C до начала растрескивания поверхности слоя. Затем массу осторожно дробят и просеивают, отбирая гранулы величиной 1,2—1,7 мм, полученный катализатор прокаливают в муфельной печи при 1000°C.

Заполненную трубку для сжигания присоединяют к аппарату Киппа. На участок трубки, заполненный окисью меди и восстановленной медью, надвигают электропечь с температурой 650°C, а на участок, заполненный катализатором, — печь с температурой 950—980°C. Затем открывают полностью кран аппарата Киппа и при продувании трубки двуокисью углерода прокаливают незаполненную часть трубки при 980°C, постепенно продвигая третью печь от зоны с постоянным наполнением в направлении к аппарату Киппа и обратно. Прокаливание продолжают 1,5—2,0 ч.

Анализ проводят следующим образом. В кварцевую пробирку на микроаналитических весах берут навеску полимера 3—5 мг и добавляют прокаленную окись меди ($\sim 2/3$ длины пробирки). Пробирку с навеской помещают в трубку для сжигания, соединенную с аппаратом Киппа, открытым концом к постоянному наполнению, на расстоянии ~ 15 см от него. К трубке присоединяют аппарат Киппа и продувают двуокись углерода в течение 5 мин для вытеснения воздуха, попавшего при введении пробирки с навеской. После этого присоединяют к трубке азотометр и открывают его верхний кран, опускают грушу и продувают его в течение 3 мин двуокисью углерода. Затем азотометр заполняют щелочью, поднимая напорную грушу, закрывают верхний кран и проверяют наличие микропузырьков при продувании через трубку двуокиси углерода, которое свидетельствует о полном отсутствии воздуха в системе. После этого закрывают кран аппарата Киппа, полностью открывают кран, соединяющий азотометр с трубкой, надвигают на участок трубки с постоянным наполнением обе электропечи, как это указано при описании подготовки трубки для сжигания, надвигают третью электропечь на трубку около зоны с постоянным наполнением и начинают постепенно продвигать ее в сторону пробирки с навеской полимера. При этом в азотометре начинают подниматься пузырьки газа, скорость поступления которых регулируют краном азотометра. Движение электропечи продолжают до тех пор, пока середина ее не достигнет конца пробирки с навеской. Весь процесс продолжается около 20 мин. Затем все печи снимают и через систему медленно продувают двуокись углерода (со скоростью 1 пузырек в секунду) до появления микропузырьков. При получении последних закрывают кран аппарата Киппа и кран азотометра, отделяют последний от трубки для сжигания и разбивают мелкие пузырьки газа над щелочью в азотометре постукиванием рукой по резиновой трубке, соединяющей

азотометр с уравнильной грушей. Азотометр переносят на другой стол, оставляют его на 15 мин под давлением (уравнильную грушу помещают выше уровня верхнего крана азотометра) и затем измеряют с помощью лупы объем газа в азотометре, температуру помещения и атмосферное давление.

Для расчета содержания азота в отсчитанный по азотометру объем вносят поправку, найденную при калибровке азотометра, и вычитают из полученного объема 2%. Эта поправка учитывает объем щелочи, смачивающей поверхность градуированной трубки азотометра, давление паров воды над 50% раствором щелочи и расширение столба ртути при комнатной температуре. Полученный после этих исправлений объем азота называют истинным объемом.

Содержание азота X (вес. %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{v_0 \cdot 1,2505 \cdot 100}{g}$$

где v_0 — истинный объем азота, приведенный к нормальным условиям, мл;

1,2505 — вес 1 мл азота при 0°C и 760 мм рт. ст., мг.

Продолжительность определения 1,5 ч, ошибка анализа 5 отн. %.

Чтобы найти содержание связанных ВП или МВП в сополимере, необходимо полученное содержание азота умножить на 7,5 или 8,5 соответственно.

*Метод УФ-спектрофотометрии **

Анализ эмульсионных сополимеров дивинила с ВП или МВП [31, с. 55]. Навеску сополимера около 0,1 г, взятую на аналитических весах, растворяют в 10 мл хлороформа. Оптическую плотность раствора измеряют в кювете с толщиной поглощающего слоя 0,2 мм: для ВП при 263 нм, а для МВП при 269,5 нм.

Содержание связанных ВП и МВП X (вес. %) рассчитывают по формулам:

$$X_{\text{ВП}} = \frac{E_{263}}{33,5gd}$$

$$X_{\text{МВП}} = \frac{E_{269,5}}{28gd}$$

где d — толщина поглощающего слоя (точно по паспорту), см.

Анализ блоксополимеров (каталитических) дивинила или изопрена с ВП или МВП. Навеску сополимера около 0,025 г, взятую на аналитических весах, растворяют в 10 мл хлороформа.

* Разработан В. С. Фихтенгольцем и Р. В. Золотаревой.

Оптическую плотность раствора измеряют в кювете с толщиной поглощающего слоя 0,2 мм: для ВП при 264 и 300 нм, а для МВП при 269,5 и 320 нм.

Содержание связанных ВП и МВП X (вес.%) находят по формулам:

$$X_{\text{ВП}} = \frac{E_{264} - E_{300}}{27,4gd}$$

$$X_{\text{МВП}} = \frac{E_{269,5} - E_{320}}{21,8gd}$$

Анализ эмульсионных тройных сополимеров СКН-МВП. Навеску сополимера около 0,2 г, взятую на аналитических весах, растворяют в 10 мл хлороформа.

Оптическую плотность раствора измеряют в кювете с толщиной поглощающего слоя 0,1 мм при 269,5, 310 и 320 нм.

Содержание связанного МВП X (вес.%) рассчитывают по формуле:

$$X_{\text{МВП}} = \frac{E_{269,5} - (5E_{310} - 4E_{320})}{25,3gd}$$

Метод определения содержания звеньев НАК в тройном сополимере СКН-МВП с помощью ИК-спектроскопии *

Для определения среднего коэффициента поглощения нитрильных групп, входящих в состав звеньев НАК, используют стандартные дивинил-нитрильные сополимеры СКН-18 и СКН-26, содержание НАК в которых определяют химическим методом (см. стр. 18). Эталонные образцы (так же, как и анализируемые тройные сополимеры) предварительно очищают путем переосаждения или экстракции этиловым спиртом (стр. 11). Очищенные образцы растворяют в хлороформе из расчета 0,02 г/мл и снимают их спектры в области 2350—2100 см^{-1} в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 мм с призмой из LiF. Ввиду того что растворитель весьма летуч, спектры растворов снимают сразу после их приготовления. Оптическую плотность измеряют в максимуме полосы поглощения 2250 см^{-1} от базовой линии, касательной к основа-

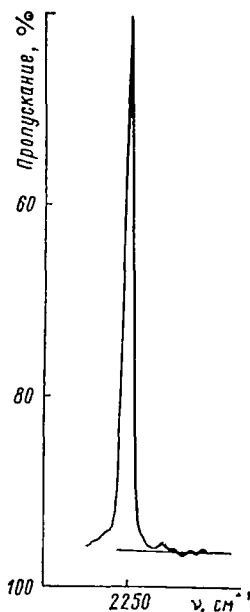


Рис. 5. Полоса поглощения нитрильных групп в ИК-спектре поглощения сополимера СКН-МВП.

* Разработан Л. С. Скриповой.

нию полосы (рис. 5). Для каждого эталона рассчитывают величину коэффициента поглощения k :

$$k = \frac{D \cdot 100}{C_{\text{НАК}} C_s d}$$

где D — оптическая плотность полосы 2250 см^{-1} ;

$C_{\text{НАК}}$ — содержание НАК в эталонном образце полимера, вес. %;

C_s — концентрация эталонного полимера в растворе, г/мл.

Образец тройного сополимера СКН-МВП готовят и анализируют в тех же условиях, что и эталонные образцы. Расчет содержания связанного НАК в нем $X'_{\text{НАК}}$ (вес. %) производят по формуле:

$$X'_{\text{НАК}} = \frac{D' \cdot 100}{C_s k' d}$$

где D' — оптическая плотность раствора анализируемого сополимера при 2250 см^{-1} ;

C_s — концентрация раствора сополимера, г/мл;

k' — коэффициент поглощения (среднее арифметическое из найденных коэффициентов поглощения эталонов).

Средняя ошибка определения содержания связанного НАК в тройном сополимере составляет $\pm 0,5$ абс. %.

Рефрактометрический метод *

Из очищенного путем экстрагирования или переосаждения сополимера дивинила с МВП получают путем вальцевания на микровальцах при 50 °С в течение 10 мин шкурку сухого каучука (толщина 0,7—1,0 мм). Из различных участков шкурки вырезают пластинки и определяют их показатель преломления при 20 °С.

Содержание связанного МВП X (вес. %) рассчитывают по формуле:

$$X_{\text{МВП}} = \frac{n_{20} - 1,5175}{0,000725}$$

где n_{20} — показатель преломления образца при 20 °С;

1,5175 — показатель преломления полибутадиена;

0,000725 — изменение показателя преломления, соответствующее 1% связанного МВП.

Допускаемое расхождение 0,5 абс. %.

Определение состава сополимера этилена с пропиленом

При каталитической сополимеризации этилена с пропиленом получают эластомеры с ценным комплексом свойств. Наибольший практический интерес представляют сополимеры,

* Разработан Р. А. Шляхтер, Р. А. Могилевской и В. С. Шаговым;

содержащие 35—65 мол. % пропиленовых звеньев. Насыщенный характер этого сополимера определяет ряд его ценных свойств: высокое сопротивление старению, озоностойкость, стойкость по отношению к агрессивным жидкостям, высокие диэлектрические показатели. Ввиду насыщенности сополимера для вулканизации требуется применение перекисных соединений. Применение третьего сомономера, содержащего несопряженные двойные связи, позволяет получить каучуки, способные вулканизоваться серой. Каучуки, получаемые только из этилена и пропилена, носят название СКЭП, а получаемые с применением третьего мономера — СКЭПТ.

Одним из основных методов определения содержания пропилена в сополимере является метод ИК-спектроскопии. В качестве аналитической предлагалось использовать полосу 1380 см^{-1} [32], характеризующую симметричное деформационное колебание CH_3 -групп, входящих в состав только пропиленового звена. Высокая интенсивность указанной полосы требует применения растворов сополимеров, которые получают длительным (в течение нескольких часов) кипячением образца в CCl_4 . Использование полосы 1150 см^{-1} , обусловленной присутствием звеньев $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ и имеющей умеренную интенсивность, позволяет



применить для анализа пленки каучука, получаемые горячим прессованием [33].

Для определения состава этих сополимеров нами применялся также метод импульсного пиролиза с последующим хроматографическим определением продуктов пиролиза.

Оба метода дают возможность анализировать каучуки СКЭП и СКЭПТ, в последнем случае присутствие третьего компонента несколько снижает точность анализа.

Метод ИК-спектроскопии *

В основу методики положено определение содержания пропиленовых звеньев по полосе 1150 см^{-1} путем измерения оптической плотности пленки каучука. Чтобы исключить измерение толщины образца, пользуются отношением интенсивностей полос поглощения 1150 и $730\text{—}720\text{ см}^{-1}$ (последняя характерна для маятниковых колебаний последовательно соединенных трех и пяти метиленовых групп). Градуировочный график строят с использованием полосы поглощения 1380 см^{-1} (рис. 6).

Построение градуировочного графика. Приготавливают раствор атактического полипропилена кипячением в CCl_4 с концентрацией ~ 1 г/л. Оптическую плотность раствора измеряют в максимуме полосы 1380 см^{-1} в кювете с толщиной поглощающего

* Разработан Н. Н. Новиковой и К. В. Нельсоном.

слоя 0,4 см с призмой из NaCl. Величину коэффициента поглощения полипропилена k рассчитывают по формуле:

$$k = \frac{D_{1380}}{C'd}$$

где C — концентрация полипропилена в растворе, г/л.

Затем готовят растворы ряда сополимеров СКЭП с различным содержанием пропилена также путем кипячения в CCl_4 . Концентрация растворов около 5 г/л. Измеряют оптическую плотность растворов при 1380 см^{-1} в кювете с толщиной поглощающего слоя 0,2 см и рассчитывают содержание пропилена в каждом образце X (вес.%) по формуле:

$$X = \frac{D_{1380} \cdot 100}{kC'd}$$

где C' — концентрация сополимера в растворе, г/л;

k — коэффициент поглощения полипропилена.

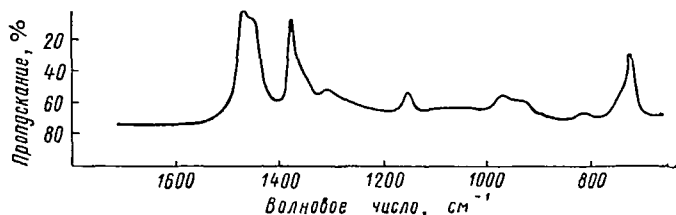


Рис. 6. ИК-спектр поглощения сополимера этилена с пропиленом (СКЭП).

Далее готовят пленки этих же сополимеров (см. ниже) и снимают их спектры поглощения в области 1200 — 1100 и 800 — 700 см^{-1} . Измеряют оптические плотности полос поглощения 1150 см^{-1} (D_{1150}) и 730 см^{-1} (D_{730}) от базовых линий, проведенных через точки минимального поглощения у основания этих полос. Строят график зависимости отношения оптических плотностей D_{1150}/D_{730} от содержания пропилена X , определенного по полосе 1380 см^{-1} растворов этих образцов. В случае необходимости найденное содержание пропилена можно пересчитать с весовых на молярные проценты.

Приготовление пленок сополимеров. Пленки сополимеров СКЭП получают горячим прессованием 0,1 г образца между листами целлофана под давлением 80 кгс/см^2 при температуре 190°C в течение 20 мин. Толщина пленки при этом не превышает 0,03 см.

Анализ состава сополимера. Определение содержания пропиленовых звеньев в сополимере сводится к приготовлению пленки, получению ее спектра в области 1200 — 1100 и 800 — 700 см^{-1} и измерению отношения интенсивностей полос поглощения 1150

и 730 см^{-1} (D_{1150}/D_{730}). Содержание пропилена (в вес. или мол. %) находят по градуировочному графику. Ошибка определения составляет ± 2 абс. %.

Метод пиролитической хроматографии *

Описываемый здесь метод разработан во ВНИИСК [6] и применен для анализа ряда сополимеров. Пиролиз проводят в импульсном режиме в строго стандартизованных условиях. Продукты пиролиза анализируют хроматографическим методом.

Пиролитическая ячейка представляет собой выполненную из стекла или металла камеру, в которую вмонтирована обычная автомобильная лампочка без стеклянного баллона (рис. 7). Патрон лампочки герметизирован в пробке ячейки.

Пиролитическая ячейка при помощи байпасного крана присоединена непосредственно к хроматографической колонке.

Условия пиролиза определяются энергией импульса, обуславливающей температуру нити, и продолжительностью импульса (время пиролиза τ).

Напряжение на нить подают разрядом блока конденсаторов общей емкостью до 3000 мкФ (6 штук по 500 мкФ каждый). Заряжают конденсаторы от аккумулятора или через стабилизированный выпрямитель с потенциалом до 30 В (рис. 8).

Энергия импульса E (в Дж) определяется уравнением:

$$E = \frac{CU^2}{2}$$

где C — емкость блока конденсаторов, Ф;

U — потенциал заряда, В.

Изменение энергии импульса осуществляют как плавным изменением напряжения, так и ступенчатым изменением емкости. Максимальная энергия, выделяемая в импульсе при данных условиях, достигает 1,35 Дж.

Время пиролиза τ (в с) определяется уравнением:

$$\tau = RC$$

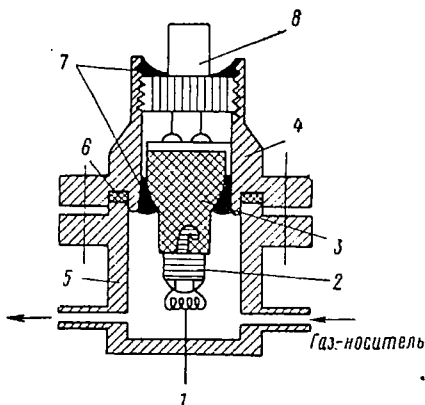


Рис. 7. Пиролитическая ячейка:

1 — спираль; 2 — цоколь автомобильной лампочки; 3 — патрон; 4 — крышка ячейки; 5 — камера пиролиза; 6 — прокладка; 7 — эпоксидная смола; 8 — штеккерный разъем.

* Разработан С. П. Евдокимовой и Ж. Н. Новиковой.

где R — сопротивление нити, Ом;

C — емкость блока конденсаторов, Ф.

Таким образом, время пиролиза может регулироваться ступенчато емкостью блока конденсаторов. Кроме того, оно зависит от сопротивления нити, величина которого определяется маркой примененной автомобильной лампочки. Могут быть рекомендованы лампочки следующих марок: А6-0,25; А6-1; А12-3 и А12-6. Сопротивление нити в них 20—30 Ом в зависимости от марки.

Анализ проводят на хроматографе с высокочувствительным детектором, например пламенно-ионизационным. В качестве газа-носителя применяют аргон. Насадка и размер колонки зависят от природы анализируемого полимера.

Подготовка к анализу. Образцы полимера наносят на нить при погружении последней на 30 с в 1—2% раствор полимера. Растворитель удаляют затем в течение 3 мин в потоке воздуха при 70 °С.

При импульсном пиролизе деструкции подвергается лишь часть нанесенного на нить образца. Для удаления оставшегося полимера нить помещают в специальную камеру, продувают через последнюю в течение

2 мин аргон и включают нить в сеть переменного тока через ЛАТР. Увеличивая напряжение на нити, доводят ее до красного каления и выдерживают в течение 1—2 мин (величина необходимого напряжения зависит от сопротивления нити и контролируется вольтметром).

Выполнение анализа. Включают хроматограф и подключают блок конденсаторов на зарядку. Пиролитическая ячейка отключена от потока газа-носителя.

После того как хроматограф войдет в режим, наносят на нить полимер и удаляют растворитель. Затем помещают нить в пиролитическую камеру и закрепляют герметично крышку. Переключением кранов поток газа-носителя направляют через пиролитическую ячейку. После установления стабильной нулевой линии на потенциометре хроматографа переключают тумблером конденсаторы с заряда на разряд на нить. Продукты термической деструкции попадают в хроматограф и подвергаются разделению. Время выхода из хроматографической колонки исходных мономеров, образующихся при пиролизе сополимера, можно уточнить, вводя в колонку эталоны.

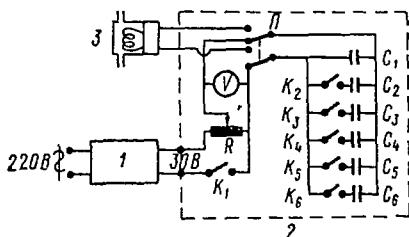


Рис. 8. Принципиальная схема установки для импульсного пиролиза:

1 — выпрямитель-стабилизатор постоянного тока ВСП-30 (или аккумулятор на 30 В); 2 — блок конденсаторов: R — сопротивление для плавной регулировки напряжения; V — цифровой вольтметр на 30 В; Π — переключатель; K_1 — K_6 — тумблеры; C_1 — C_6 — электролитические конденсаторы на 500 мкФ, 30 В; 3 — пиролитическая ячейка.

Градуировка прибора. Для градуировки прибора применяют эталоны — образцы полимеров, состав которых определен каким-либо другим методом. Смеси гомополимеров могут быть применены только при анализе блоксополимеров и привитых полимеров.

Градуировочный график строят по результатам пиро-хроматографического анализа эталонов (или искусственных смесей) в координатах: отношение площадей хроматографических пиков, соответствующих образовавшимся при деструкции мономерам (S_1/S_2), — содержание звеньев одного из мономеров (C).

Градуировку и анализ проводят в одинаковых условиях.

Анализ каучуков СКЭП и СКЭПТ. Ниже даны условия проведения анализа каучуков СКЭП и СКЭПТ методом пиролизической хроматографии.

Условия пиролиза

Энергия импульса, Дж	0,94
C , мкФ	3000
U , В	25
Время пиролиза τ , с	0,12

Условия хроматографического анализа

Длина колонки, м	2,5
Диаметр колонки, мм	4
Насадка	Оксид алюминия, модифицированный 5% раствором NaHCO_3
Газ-носитель	Аргон
Давление на входе в колонку, кгс/см ²	2
Скорость, л/ч	3
Температура колонки	Комнатная
Детектор	Пламенно-ионизационный

Приведенные условия пиролиза являются лишь ориентировочными и требуют уточнения для каждого прибора, так как маловероятно точное совпадение параметров применяемых вольфрамовых нитей.

Условия пиролиза подбирают экспериментально, варьируя прежде всего энергию импульса и стремясь при этом к минимальной его продолжительности. При оптимальных условиях пиролиза в продуктах термической деструкции должны быть только исходные мономеры и не должно содержаться продуктов вторичных реакций.

Для градуировки (и анализа) применяют растворы сополимера в абсолютном толуоле концентрацией 8 г/л.

Для построения градуировочного графика применяют эталонные образцы сополимеров различного состава, содержание звеньев пропилена в которых определено методом ИК-спектроскопии.

Ошибка определения до 1 абс. %.

Определение состава жидких тиоколов

Жидкие тиоколы являются низкомолекулярными полисульфидными полимерами с реакционноспособными концевыми SH-группами, позволяющими отверждать эти вещества в эластичные резиноподобные продукты. Они находят применение в строительной технике, судостроении, автомобильной и авиационной промышленности как герметики и уплотняющие замазки, стойкие против окисления, действия бензина и масел и имеющие высокую адгезию к металлам, дереву, бетону и т. д.

Жидкие тиоколы получают при взаимодействии ди(β-хлорэтил)формалья (формаль-1) с полисульфидом натрия или ди(β-хлорэтил)формалья и β,β'-дихлордиэтилового эфира (хлорекс) с полисульфидом натрия. Кроме того, в эти смеси вводят небольшие количества веществ, способных при отверждении давать поперечные сшивки (вулканизация).

Состав тиокола ФХ, представляющего двойной сополимер, может быть определен с помощью ИК-спектроскопии. Различию в строении звеньев, образованных хлорексом ($-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OSCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$) и формалем-1 ($-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OSCH}_2\text{OSCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), соответствует и существенное различие в их ИК-спектрах.

Отличие спектров гомополимеров хлорекса и формаль-1 наблюдается не только в области поглощения кислородсодержащих групп, но и в области, связанной с деформационными колебаниями метиленовых групп, находящихся в составе обоих звеньев.

Метод ИК-спектроскопии *

Спектроскопический анализ сополимеров, содержащих звенья обоих типов, проводят по изолированным полосам поглощения 1356 и 1155 см^{-1} , принадлежащим хлорексовому и формалевому звеньям соответственно. Частоты этих полос, измеренные для сополимера (рис. 9), в точности совпадают с частотами этих же полос в спектрах гомополимеров. Это показывает, что отдельные звенья сополимера с точки зрения спектральных характеристик ведут себя как изолированные единицы, и внутримолекулярные взаимодействия не сказываются на выбранных аналитических полосах поглощения. Поэтому при построении градуировочного графика в качестве эталонов могут быть использованы искусственные смеси гомополимеров хлорекса и формалья.

Построение градуировочного графика. Приготавливают 5—6 эталонных растворов с различным соотношением гомополимеров формалья и хлорекса: от 0 до 50 вес. % последнего.

* Разработан Л. С. Скриповой.

Приготовление раствора искусственной смеси проводят следующим образом. На дно взвешенной конической колбочки с помощью стеклянной палочки осторожно, чтобы не задеть края, наносят около 0,2 г. гомополимера формаля, и колбу взвешивают. Затем другой стеклянной палочкой на дно этой же колбы (но в другом месте) наносят соответствующее количество гомополимера хлорекса, и колбу снова взвешивают. Рассчитывают соотношение компонентов в вес. % от общего веса гомополимеров. Согласно суммарному весу гомополимеров наливают рассчитанное количество хлороформа, чтобы получить концентрацию 0,050 г/мл.

Непосредственно после приготовления растворов снимают их инфракрасные спектры в области $1400\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ в кювете с толщиной поглощающего слоя 0,25 мм с призмой из NaCl. На полученных спектрах измеряют оптические плотности при 1356 и 1155 см^{-1} от базовых линий (см. рис. 9).

Затем строят два градуировочных графика: 1) зависимость оптической плотности полосы 1356 см^{-1} от содержания хлорекса в смеси гомополимеров (в вес. %) и 2) зависимость оптической плотности полосы 1155 см^{-1} от содержания формаля (в вес. %).

Анализ сополимеров. Навеску сополимера около 0,25 г растворяют в таком количестве хлороформа, чтобы получилась концентрация сополимера 0,050 г/мл.

Спектр раствора снимают в тех же условиях, что и для эталонных растворов, и также измеряют оптические плотности полос 1356 и 1155 см^{-1} .

По градуировочным графикам находят содержание звеньев хлорекса и формаля в сополимере в вес. %.

Средняя ошибка определения составляет 1 абс. % для хлорексового звена и 0,6 абс. % для формалевого звена.

Определение состава силоксановых каучуков

Силоксановые каучуки характеризуются высокими термо- и морозостойкостью, диэлектрическими свойствами, биологической инертностью, но низкими прочностными показателями.

Полимерная цепь полисилоксанов состоит из чередующихся атомов кислорода и кремния, связанного с заместителями различной химической природы.

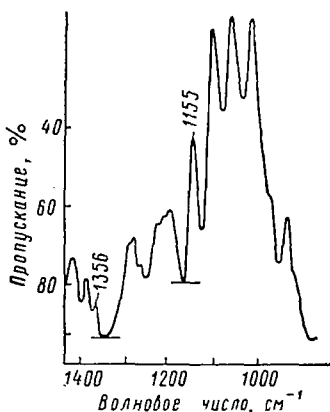


Рис. 9. ИК-спектр поглощения тиюкола ФХ.

В обычном силоксановом каучуке СКТ у кремния находятся две метильные группы. Замена части метильных групп в полисилоксане на этильные (СКТЭ) или фенильные (СКТФ) увеличивает его морозостойкость и прочностные показатели. Введение полярных заместителей (CN-группы, фторалкилы) повышает маслостойкость полисилоксанов. Ввиду полной насыщенности полисилоксановых эластомеров для их вулканизации требуется применение перекисей. В целях снижения расхода перекиси небольшое количество метильных групп может быть замещено винильными группами (СКТВ, СКТФВ). Применение заместителей различной химической природы позволяет в известных пределах варьировать свойства силоксановых каучуков.

Для определения состава разнообразных силоксановых каучуков применялись различные методы. С помощью реакционной газовой хроматографии может быть определено содержание силоксановых звеньев, в состав которых входят этильные, фенильные и винильные группы.

Для определения самых разнообразных арил- и ариленсодержащих силоксановых звеньев применяется ультрафиолетовая спектрофотометрия.

*Метод реакционной газовой хроматографии **

Разработанная во ВНИИСК методика анализа состава полисилоксанов с помощью реакционной газовой хроматографии [8] применялась для количественного определения силоксановых звеньев, содержащих винильные, этильные и фенильные группы. В результате отщепления этих радикалов образуются соответственно этилен, этан и бензол, количество которых и определяют хроматографически.

Винильная группа может быть определена этим методом в ряде полисилоксанов, за исключением содержащих трифторпропильные радикалы, присоединенные к кремнию, так как они при отщеплении также дают этилен. Определению этильных и фенильных групп практически помех нет.

Установка для анализа состоит из реактора, соединенного с форвакуумным насосом, печи, нагревающей реактор, и хроматографа.

Реактор (рис. 10) состоит из реакционной пробирки А, изготовленной из термостойкого стекла, способного выдержать нагревание до 580°C в вакууме, и сборника газа Б. Обе части прибора соединяют на нормальном шлифе № 14. Реактор соединяют с форвакуумным насосом с помощью капилляра, сборник газа имеет боковой патрубок, на который надевают самозатягивающуюся пробку из бутылкаучука. Реактор вместе с

* Разработан В. М. Красиковой и А. Н. Кагановой.

пробиркой градуируют по воде. Градуировку проводят следующим образом.

Сухой реактор взвешивают на технических весах с точностью до 0,01 г. Затем его заполняют, не разнимая шлифов, дистиллированной водой так, чтобы на стенках не оставалось пузырьков воздуха. Закрывают краны и удаляют избыток воды фильтровальной бумагой. Реактор вновь взвешивают с той же точностью. По разности в массе реактора с водой и воздухом находят массу воды. Определяют температуру воды. Объем колбы равен массе воды, умноженной на поправку, соответствующую температуре опыта:

Температура опыта, °С	Поправка	Температура опыта, °С	Поправка
18	1,0024	26	1,0040
20	1,0028	28	1,0046
22	1,0032	30	1,0052
24	1,0036		

Устройство для нагревания реакционной пробирки состоит из трубчатой печи (для микроанализа) и лабораторного автотрансформатора ЛАТР-1. Режим нагрева печи подбирают с помощью ЛАТРа таким образом, чтобы ее температура поднималась от комнатной до заданной за 45 мин.

Хроматографический анализ газообразных продуктов реакции проводят на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором. Хроматографическую колонку длиной 170 см и диаметром 6 мм заполняют окисью алюминия, дезактивированной 2% раствором едкого натра*. Газ-носитель — аргон.

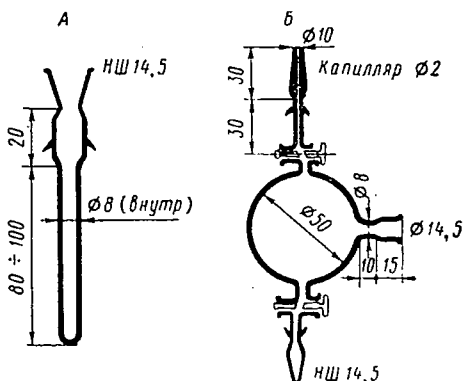


Рис. 10. Реактор для анализа полисилоксанов методом реакционной газовой хроматографии.

Построение градуировочных графиков. График строят по искусственным смесям определяемого углеводорода с воздухом.

Для приготовления смесей применяют колбы емкостью 1 и 2,5 л, закрытые самозатягивающимися пробками из бутылка-

* Фракцию гранулированной окиси алюминия 0,25—0,50 мм, отмытую от пыли дистиллированной водой, высушивают при 100—120 °С, а затем прокалывают 3 ч при 800 °С. 97 г прокаленной окиси алюминия встряхивают в колбе со 150 мл 2%-ного раствора NaOH и оставляют стоять 2—3 ч. Затем окись алюминия сушат при 150—170 °С, вновь измельчают и отбирают фракцию 0,25—0,50 мм.

чука. Объем колб определяют так же, как и объем реакционного прибора.

При построении градуировочного графика для этилена в колбу емкостью 2,5 л задают шприцем 0,5 мл этилена. При построении графика для этана в колбу емкостью 1 л задают 10 мл этана. При этом из колбы предварительно отбирают шприцем 10 мл воздуха. При построении градуировочного графика для бензола в колбу емкостью 1 л задают 18—20 мкл бензола.

Количество бензола, заданного в колбу, определяют по массе шприца с пробой и без нее.

При приготовлении искусственных смесей отмечают температуру в комнате и атмосферное давление.

Содержание этилена или этана в газовой смеси $X_э$ (мг/мл) находят по формуле:

$$X_э = \frac{v_э a}{v_k}$$

где $v_э$ — приведенный к нормальным условиям объем этилена или этана, введенный в колбу, мл;

v_k — объем колбы, мл;

a — масса 1 мл этилена или этана при нормальных условиях (1,25 и 1,34 мг соответственно).

Содержание бензола в газовой смеси $X_б$ (мг/мл) находят по формуле:

$$X_б = \frac{g}{v_k}$$

где g — масса введенного в колбу бензола, мг.

Газовую смесь в колбе нагревают под инфракрасной лампой в течение 5 мин для лучшего перемешивания и дают охладиться до комнатной температуры. Для построения градуировочного графика в колонку хроматографа задают шприцем различные дозы эталонной газовой смеси в пределах от 0,2 до 1,0 мл. Режим работы хроматографа при градуировке и анализе должен быть одним и тем же (см. табл. 2).

Градуировочный график строят в координатах: высота пика (мм) — количество углеводорода во введенной дозе (мг). Приготовление эталонной смеси и градуировку проводят в один день.

Проведение анализа. Методика определения общая для всех групп, однако состав реагентов и условия реакции и хроматографического анализа различны (табл. 2).

Навеску полимера помещают в реакционную пробирку, отвешивают в нее фосфорный ангидрид и воду. Собирают прибор, соединяют его с вакуумным насосом и эвакуируют при открытых кранах до остаточного давления 1—2 мм рт. ст. Затем перекрывают кран, соединяющий прибор с вакуумным насосом, и включают нагрев. Температура должна достичь заданной ве-

Таблица 2. Условия анализа полисилоксанов

Параметры анализа	Определяемая группа		
	винильная	этильная	фенильная
Условия реакции расщепления:			
навеска полимера, мг	10—15	10—15	20—25
масса P_2O_5 , г	0,4	0,5	0,4
масса воды, г	0,1	0,1	0,1
максимальная температура нагревания, °С	500	580	500
Условия хроматографического анализа:			
температура колонки, °С	30	30	120
скорость водорода, мл/мин	50	50	70
скорость аргона, мл/мин	60	60	180
скорость воздуха, мл/мин	8	8	8
Определяемый углеводород	Этилен	Этан	Бензол

личины за 45 мин, после чего нагрев выключают, прибор вынимают из печи и охлаждают до комнатной температуры. Закрывают второй кран и отсоединяют пробирку от сборника газа. После этого поворотом верхнего крана впускают воздух в сборник газа, уравнивая давление в нем с атмосферным, и нагревают под инфракрасной лампой (с закрытыми кранами) в течение 5 мин для перемешивания газа. После охлаждения газ отбирают шприцем объемом 1—2 мл через самозатягивающуюся пробку из бутылкаучука и вводят в колонку хроматографа. Режим хроматографического анализа указан в табл. 2.

Содержание анализируемого силоксанового звена или группы в полисилоксане X (вес. %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{av \cdot 100K}{gv_1}$$

где a — найденное по калибровочному графику содержание этилена, этана или бензола в пробе газа, введенной в хроматограф, мг;

v — объем реактора (вместе с пробиркой), мл;

v_1 — объем пробы газа, введенной в хроматограф, мл;

K — коэффициент пересчета углеводорода на соответствующее силоксановое звено или группу:

метилвинилсилоксановое звено	3,07
диэтилсилоксановое звено	1,70
метилфенилсилоксановое звено	1,74
дифенилсилоксановое звено	1,27
винильная группа	0,96
этильная группа	0,97
фенильная группа	0,99

В случае необходимости содержание звеньев с весовых процентов (X) может быть пересчитано на мольные (Y) по формуле:

$$Y = \frac{74}{\frac{M}{X} - \frac{M-74}{100}}$$

где 74 — молекулярный вес диметилсилоксанового звена;
 M — молекулярный вес анализируемого звена:

метилвинилсилоксановое звено	86
диэтилсилоксановое звено	102
метилфенилсилоксановое звено	136
дифенилсилоксановое звено	198

Состав полисилоксана, в котором метилвинилсилоксановое звено является третьим компонентом, рассчитывают также по этой формуле, пренебрегая его весьма малым содержанием (0,5—1,0 вес. %). Мольное содержание метилвинилсилоксанового звена в трехкомпонентном полисилоксане также может быть рассчитано по этой формуле при условии, что содержание второго компонента (первым компонентом является диметилсилоксановое звено) не более 10 мол. %, так как ошибка в этом случае невелика.

Если же содержание второго компонента более 10 мол. %, то мольное содержание метилвинилсилоксанового звена нужно рассчитывать по формуле:

$$Y = \frac{74}{\frac{86 \left(M_2 - \frac{M_2 - 74}{100} X_2 \right)}{M_2 X_1} - \frac{86 - 74}{100}}$$

где X_1 — содержание метилвинилсилоксанового звена, вес. %;
 X_2 — содержание второго компонента, вес. %;
 M_2 — молекулярный вес второго компонента;
 74 и 86 — молекулярные веса диметилсилоксанового и метилвинилсилоксанового звеньев соответственно.

Метод УФ-спектрофотометрии *

Ультрафиолетовая спектроскопия является универсальным методом, позволяющим как идентифицировать, так и определять содержание арил- и ариленсодержащих силоксановых звеньев в полисилоксанах.

* Разработан В. С. Фихтенгольцем и Р. В. Золотаревой.

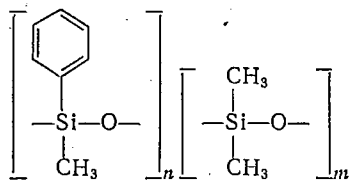
Спектры поглощения этих производных являются по существу спектрами фенильных, фениленовых, дифенильных и т. п. групп, одним или двумя из заместителей у которых являются атомы кремния. Эти спектры содержат В-полосы, число, положение и интенсивность максимумов которых зависят от числа и строения заместителей в бензольном кольце [23, с. 31—61].

При определении содержания ароматических звеньев в полимере навеску жидкого или каучукоподобного полисилоксана растворяют в определенном объеме хлороформа и измеряют оптическую плотность раствора при длине волны, соответствующей максимуму полосы поглощения. Хотя диметилсилоксановые звенья, являющиеся обычно основой сополимеров, практически не обладают существенным поглощением в области измерений, в ряде случаев для повышения точности определения делают поправку на фон.

Условия анализа ряда полисилоксанов даны в табл. 3. Определение состава некоторых сополимеров, приведенных в таблице, описано в работах [28, с. 300; 34, с. 78; 35]. Однако эти методики были уточнены, и в таблице даны формулы расчета, которые могут несколько отличаться от приведенных в указанных работах.

Для повышения точности анализа можно провести градуировку самостоятельно с использованием циклических тетрамеров, содержащих от одного до четырех звеньев с ароматической группой. Эти тетрамеры являются индивидуальными продуктами, и их чистоту можно проверить по их физико-химическим константам, а также хроматографически. Кроме того, градуировку можно провести по искусственным смесям растворов соответствующих гомополимеров, приготовленных из чистых исходных мономеров.

В связи с тем что методика определения состава всех полисилоксанов, содержащих ароматические группы, является в принципе единой, здесь описано только определение содержания метилфенилсилоксановых звеньев в сополимере



Навеску полисилоксана около 0,25 г, взятую на аналитических весах, растворяют в 10 мл хлороформа.

Оптическую плотность раствора измеряют при 270,5 и 300 нм. Толщину слоя кюветы выбирают в зависимости от ожидаемого содержания метилфенилсилоксановых звеньев при содержании до 15 мол. % — 1,0 мм, выше 15 мол. % — 0,2 мм.

Таблица 3. Условия определения состава различных полисилоксанов, содер

Состав сополимера (определяемое звено стоит первым)	Навеска поли- локсана, г	Объем хлороформа, мл	Диапазон определяемых концентра- ций, мол. %	Толщина по- глощающего слоя кюветы, см
$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m$	0,25	10	0—15 15—100	0,10 0,02
$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m$	0,1	10	0—10 10—100	0,10 0,02
$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{—CF}_3 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m$	0,1	10	0—100	0,05
$\left[\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m$	0,02	10	0—10 10—100	0,10 0,01
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—C}_6\text{H}_4\text{—Si—O—} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m$	0,1	10	0—100	0,05
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—C}_6\text{H}_2\text{(F)}_2\text{—Si—O—} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m$	0,025	10	0—100	0,05
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—C}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_4\text{—Si—O—} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m$	0,01	25	0—100	0,02
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—C}_6\text{H}_4\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—Si—O—} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m$	0,05	50	0—100	0,01
$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{—Si—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m$	0,1	10	0—100	0,05
$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—C}_6\text{H}_4\text{—Si—O—} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_m$	0,1	10	0—50	0,02
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—C}_6\text{H}_3\text{(CF}_3\text{)}_2\text{—Si—O—} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{—CF}_3 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m$	0,05	10	0—50	0,05

жасших ароматические группы

Длины волн. при которых измеряется оптическая плотность. нм	Формула расчета содержания определяемого звена		Ошибка определения
	в вес. %	в мол. %	
270,5; 300	$X = \frac{E_{270,5} - E_{300}}{1,6gd}$	$Y = \frac{74}{\frac{217,5gd}{E_{270,5} - E_{300}} - 0,62}$	До 5 отн. %
265; 300	$X = \frac{E_{265} - E_{300}}{3,9gd}$	$Y = \frac{74}{\frac{772gd}{E_{265} - E_{300}} - 1,24}$	До 5 отн. %
265	$X = \frac{E_{265}}{2,15gd}$	$Y = \frac{74}{\frac{440gd}{E_{265}} - 1,3}$	До 5 отн. %
284	$X = \frac{E_{284}}{32gd}$ $X = \frac{E_{284} - 0,030}{33,3gd}$	$Y = \frac{74}{\frac{5950gd}{E_{284}} - 1,12}$ $Y = \frac{74}{\frac{6200gd}{E_{284} - 0,030} - 1,12}$	До 5 отн. %
269,5	$X = \frac{E_{269,5}}{2,35gd}$	$Y = \frac{74}{\frac{490gd}{E_{269,5}} - 1,34}$	До 5 отн. %
271,5; 310	$X = \frac{E_{271,5} - E_{310}}{5,3gd}$	$Y = \frac{74}{\frac{1090gd}{E_{271,5} - E_{310}} - 2,08}$	До 7 отн. %
266, 300	$X = \frac{E_{266} - E_{300}}{39gd}$	$Y = \frac{74}{\frac{1110gd}{E_{266} - E_{300}} - 2,1}$	До 5 отн. %
239	$X = \frac{E_{239}}{11,5gd}$	$Y = \frac{74}{\frac{3440gd}{E_{239}} - 2,26}$	До 10 отн. %
260,5; 300	$X = \frac{E_{260,5} - E_{300}}{1,5gd}$	$Y = \frac{100}{\frac{240gd}{E_{260,5} - E_{300}} - 0,62}$	До 3 отн. %
259,5; 275,5	$X = \frac{0,538E_{259,5} - 0,394E_{275,5}}{gd}$	$Y = \frac{208}{\frac{136gd}{0,538E_{259,5} - 0,394E_{275,5}} + 0,72}$	До 5 отн. %
278	$X = \frac{E_{278}}{40gd} - 5$	$Y = \frac{204}{\frac{55gd}{0,05E_{278} - gd} - 0,72}$	0,5 абс. %

Содержание метилфенилсилоксановых звеньев в вес.% (X) и мол.% (Y) рассчитывают по формулам:

$$X = \frac{E_{270,5} - E_{300}}{1,6gd}$$

$$Y = \frac{\frac{74}{\frac{136}{X} - \frac{136 - 74}{100}}}{\frac{74}{\frac{217,6gd}{E_{270,5} - E_{300}}} - 0,62}$$

Определение состава сополимеров изопрена и дивинила

К этой группе сополимеров относятся низкомолекулярные каучуки типа ПДИ. Они представляют собой блоксополимер дивинила и изопрена с небольшим количеством третьего сомономер, обеспечивающего образование конечных функциональных групп, за счет которых может быть осуществлено отверждение до каучукоподобного состояния. Эти каучуки находят применение в народном хозяйстве в качестве герметиков.

Сюда же относится и каучук СКИД, являющийся по существу не сополимером, а смесью каучуков СКИ и СКД (готовые полимеризаты смешивают, а затем подвергают совместному выделению).

Для определения состава сополимеров этой группы могут быть применены методы пиролитической хроматографии и ИК-спектроскопии.

Определение состава низкомолекулярных блоксополимеров типа ПДИ методом пиролитической хроматографии (см. стр. 29)*

Ориентировочные условия пиролиза:

Энергия импульса, Дж	0,05
C , мкФ	1000
U , В	10
Время пиролиза τ , с	0,03

Условия хроматографического анализа:

Длина колонки, м	1,6
Диаметр колонки, мм	6
Насадка	Твердый носитель марки ИНЗ-600 зернением 0,25 мм; неподвижная жидкая фаза—полнэтиленгликоль-адипинат, 20 % от веса твердого носителя
Газ-носитель	Аргон
Давление на входе в колонку, кгс/см ²	0,3
Температура колонки	Комнатная
Детектор	Пламенно-ионизационный

* Разработан С. П. Евдокимовой и Ж. Н. Новиковой.

Для градуировки и анализа применяют растворы полимеров в абсолютном бензоле концентрацией 20 г/л.

При построении градуировочного графика используют результаты анализа искусственных смесей, составленных из растворов полиизопрена и полибутадиена. Молекулярные веса гомополимеров должны быть такого же порядка, что и молекулярный вес сополимера. Градуировку проводят в диапазоне 0—40 вес. % полиизопрена.

Ошибка определена ± 3 абс. %.

Пирограмма ПДИ представлена на рис. XI (стр. 98).

Этот метод может быть применен и для анализа состава каучука СКИД. В этом случае для приготовления растворов искусственных смесей должны применяться каучуки СКИ-3 и СКД-1. Градуировку проводят в пределах 10—50 % полибутадиена. Соответственно должны быть подобраны и условия пиролиза. Энергия импульса должна быть порядка 0,2—0,3 Дж.

Определение содержания полиизопрена в каучуках типа СКИД и ПДИ методом ИК-спектроскопии *

Определение содержания полиизопрена проводится по полосе поглощения 1373 см^{-1} (деформационные колебания

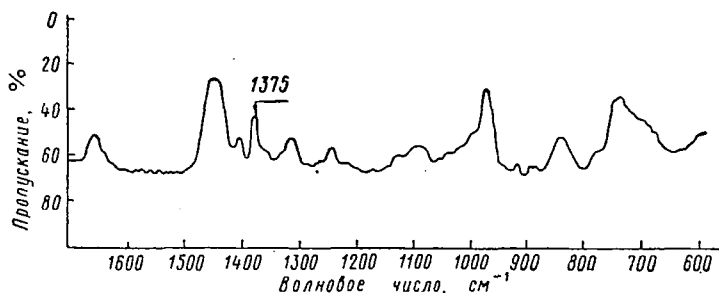


Рис. 11. ИК-спектр поглощения сополимера изопрена с бутадиеном.

CH_3 -группы). Поскольку коэффициент поглощения этой полосы зависит не только от содержания полиизопрена, но также и от относительного содержания *цис-транс*-изомеров, это должно учитываться при выборе эталонного образца.

В связи с тем что каучуки СКИД представляют собой, по существу, смесь полимеров СКИ и СКД, в изопреновой части каучука преобладает *цис*-1,4-изомер. Поэтому в качестве эталона для СКИД может быть использован каучук СКИ-3 или НК.

* Разработан Г. С. Солодовниковой и К. В. Нельсоном.

Предварительно эталонные вещества должны быть очищены пересаживанием или экстрагированием.

Инфракрасные спектры образцов и эталонов снимают в области $1500\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ с призмой из CaF_2 в кювете с толщиной поглощающего слоя 0,5 мм в растворе четыреххлористого углерода. Концентрация раствора 0,015—0,020 г/мл. Измерение оптической плотности полосы поглощения 1373 см^{-1} проводят в максимуме полосы от базовой линии, проведенной через минимум у основания полосы поглощения (около 1400 см^{-1}) параллельно оси частот (рис. 11).

На основании измерения оптической плотности рассчитывают коэффициент поглощения k образца или эталона по формуле:

$$k = \frac{D_{1373}}{Cd} \quad (1)$$

Содержание полиизопрена в каучуке СКИД X (вес. %) находят по отношению коэффициентов поглощения образца и эталона:

$$X = \frac{k_0 \cdot 100}{k_3} \quad (2)$$

Сложнее определяется содержание звеньев полиизопрена в жидких сополимерах типа ПДИ.

В этом случае нет подавляющего преобладания *цис*- или *транс*-изомера, и их соотношение может существенно изменяться в зависимости от условий полимеризации. Поэтому нет возможности иметь эталон, близкий по своей микроструктуре к анализируемому образцу.

В этом случае приходится предварительно определять микроструктуру изопреновой части анализируемого сополимера и рассчитывать величину коэффициента поглощения эталона k_0 по формуле:

$$k_0 = \frac{k_{\text{цис}}a - k_{\text{транс}}(100 - a)}{100} \quad (3)$$

где $k_{\text{цис}}$ — коэффициент поглощения эталонного образца, содержащего в основном *цис*-изомер (НК, СКИ-3);

$k_{\text{транс}}$ — коэффициент поглощения эталонного образца, содержащего в основном *транс*-изомер (гуттаперча);

a — содержание *цис*-изомера в анализируемом образце, %.

Содержание *цис*-1,4- и *транс*-1,4-звеньев изопреновой части сополимера определяют по полосе 840 см^{-1} . Максимум этой полосы для полимера с *цис*-1,4-конфигурацией (НК, СКИ-3) находится при 841 см^{-1} , а для полимера с *транс*-1,4-конфигурацией (гуттаперча) — при 845 см^{-1} . Контуры полос поглощения (при одинаковых концентрациях) пересекаются при 857 и

815 см⁻¹ (рис. 12). Таким образом, оптическая плотность в точке пересечения определяется концентрацией изопреновой части сополимера, независимо от содержания *цис*- и *транс*-конфигураций, а отношение оптических плотностей в точке пересечения и в максимуме полосы поглощения—соотношением *цис*- и *транс*-изомеров.

Следовательно, чтобы определить содержание *цис*-изомера в изопреновой части сополимера *a* (вес. %), надо измерить оптические плотности раствора образца в максимуме полосы поглощения при 843 см⁻¹ (среднее положение максимумов поглощения для НК и гуттаперчи) и при частоте 815 см⁻¹, соответствующей точке пересечения, и провести расчет по формуле:

$$a = \frac{\left(\frac{D_{843}}{D_{815}} k_{815} - k''_{843} \right) \cdot 100}{k'_{843} - k''_{843}} \quad (4)$$

где k_{815} — коэффициент поглощения в точках пересечения, определенный для эталонных образцов НК (или СКИ-3) и гуттаперчи;

k'_{843} — коэффициент поглощения эталонного образца НК (или СКИ-3) в максимуме полосы поглощения;

k''_{843} — коэффициент поглощения эталонного образца гуттаперчи в максимуме полосы поглощения.

Измерение можно произвести и при 857 см⁻¹, что соответствует другой точке пересечения, но в этом случае в формуле (4) нужно D_{815} и k_{815} заменить на D_{857} и k_{857} соответственно.

Формула (4) получена следующим путем. По закону Ламберта — Бугера — Бера можно написать:

$$\frac{D_{843}}{d} = k'_{843} C_{\text{цис}} + k''_{843} C_{\text{транс}} \quad \frac{D_{815}}{d} = k_{815} C_{\text{цис}} + k_{815} C_{\text{транс}}$$

$$C_{\text{цис}} = \frac{D_{843} - D_{815} (k'_{843} / k_{815})}{d (k'_{843} - k''_{843})} \quad C_{\text{транс}} = \frac{D_{815} (k'_{843} / k_{815}) - D_{843}}{d (k'_{843} - k''_{843})}$$

где $C_{\text{цис}}$ и $C_{\text{транс}}$ — концентрации *цис*- и *транс*-изомеров, отнесенные к раствору;

k_{815} — одинаков для *цис*- и *транс*-изомеров.

Содержание *цис*-изомера в изопреновой части сополимера *a* (вес. %) равно:

$$a = \frac{C_{\text{цис}} \cdot 100}{C_{\text{цис}} + C_{\text{транс}}}$$

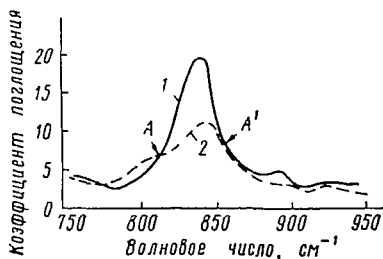


Рис. 12. Полосы поглощения при 843 см⁻¹ в ИК-спектрах:

1 — *цис*-1,4-полиизопрен (СКИ-3); 2 — *транс*-1,4-полиизопрен (гуттаперча).

Подставив сюда приведенные выше значения $C_{\text{цис}}$ и $C_{\text{транс}}$ и произведя преобразования, получим уравнение (4).

Спектры растворов анализируемых образцов и эталонов в сероуглероде (0,015—0,020 г/мл) снимают в диапазоне 900—750 см⁻¹ с призмой из NaCl в кювете с толщиной поглощающего слоя 0,5 мм. Оптические плотности измеряют от базовой линии, проведенной через точку минимального поглощения у основания полосы параллельно оси частот.

Коэффициенты поглощения эталонов рассчитывают в соответствии с формулой (1), подставляют в формулу (4) и находят содержание *цис*-изомера в изопреновой части образца (*a*). Подставив найденную величину *a* в формулу (3), вычисляют k_a , который используют для определения состава анализируемого образца ПДИ по формуле (2).

Данные (*D*, *k*) для формул (1)—(3) получают снятием спектров растворов образцов и эталонов в четыреххлористом углероде, а для формулы (4)—в сероуглероде.

Определение состава полиэтилен-пропиленадипината (метод пиролитической хроматографии)*

Этот полиэфир, как и ряд других, применяется для синтеза полиуретановых каучуков (СКУ) путем миграционной сополимеризации с динизоцианатами. От химического строения применяемого полиэфира в широких пределах зависят свойства получаемого полиуретана.

Для определения состава полиэтилен-пропиленадипината (соотношение этиленовых и пропиленовых звеньев) был применен метод пиролитической хроматографии (см. стр. 29).

Ориентировочные условия пиролиза:

Энергия пиролиза, Дж	0,216
<i>S</i> , мкФ	3000
<i>U</i> , В	12
Время пиролиза τ , с	0,09

Условия хроматографического анализа:

Длина колонки, м	1,6
Диаметр колонки, мм	6
Насадка	Оксид алюминия, модифицированная 5% NaHCO ₃
Газ-носитель	Аргон
Давление на входе в колонку, кгс/см ²	0,3
Температура колонки	Комнатная
Детектор	Пламенно-ионизационный

Для градуировки и анализа применяют растворы полиэфиров в абсолютном ацетоне концентрацией 30 г/л.

* Разработан С. П. Евдокимовой и Ж. Н. Новиковой.

При построении градуировочного графика используют результаты анализа полиэфиров различного состава, полученных переэтерификацией смесей полиэтиленгликольадипината и пропиленгликольадипината.

Искусственные смеси готовят в ампулах. Взвешивание производят на аналитических весах, причем общая масса каждой смеси должна быть около 2 г. Затем ампулы с навесками полиэфиров продувают аргоном, запаивают и помещают в термостат, нагретый до 200 °С. Для проведения переэтерификации требуется 24—48 ч, внешним признаком завершения процесса является образование совершенно гомогенного продукта.

Далее ампулы охлаждают и вскрывают. В каждую ампулу наливают по 10 мл абсолютного ацетона и после растворения содержимого ампулы переливают раствор в мерную колбу на 25 мл. Каждую ампулу промывают трижды по 5 мл абсолютного ацетона, сливая последний в ту же мерную колбу. Объем раствора в колбе доводят до метки и перемешивают. Из полученных концентрированных растворов (~80 г/л) готовят путем разбавления эталонные растворы, содержащие 30 г/л полиэфира.

Калибровочную кривую строят в координатах: отношение $S_{C_2H_6}/S_{C_2H_4}$ — содержание звеньев пропиленадипината, %.

Ошибка определения не более ± 3 вес. %.

Л и т е р а т у р а

1. Финкельштейн А. И. Зав. лаб., 1961, т. 27, № 8, с. 923.
2. Березкин В. Г. Аналитическая реакционная газовая хроматография, М., «Наука», 1966. 184 с.
3. Lehrle R. I., Robb T. C. Nature, 1959, v. 183, p. 1671.
4. Janak I. Nature, 1960, v. 185, p. 684.
5. Simon W., Giacobbo H. Chem. Ing. Techn., 1965, Bd. 37, № 7, S. 709.
6. Авт. свид. 247608, 1969; БИ, 1969, № 22, с. 108.
7. Heylman G. W., Bujalski R. L., Bradley H. B. J. Gas. Chromatography, 1964, v. 2, p. 300.
8. Красикова В. М., Каганова А. Я. ЖАХ, 1970, т. XXV, вып. 7, с. 1409.
9. ASTM. Analysis of Synthetic Elastomers (D1416).
10. Фихтенгольц В. С., Дроздов В. Л., Церетели И. Ю. и др. Зав. лаб., 1971, т. 37, № 6, с. 681.
11. Post Mildred, J. Appl. Chem., 1967, v. 17, № 7, p. 203.
12. Ruzička B. Chem. Analit., 1969, t. 14, str. 105.
13. Kimmer W., Schmalz E. Kaut. u. Gummi, 1963, Bd. 16, № 11, S. 606.
14. Голенко Н. В., Зорин В. Б. и др. Пластмассы, 1967, № 10, с. 6.
15. Serbanescu A., Crisan T. Mat. Plast., 1968, v. 5, № 1, p. 26.
16. Фокина Т. А., Апухтина Н. П., Клебанский А. Л. и др. Высокомолекулярные соединения, 1971, т. XIII(A), № 9, с. 1972.
17. Verdol I. A. e. a. Rubb. Age, 1966, v. 98, p. 862.
18. Англ. пат. 962973.
19. Billmeyer F. H. J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 3544.
20. O'Brien R. N., Swindlehurst R. N. Canad. J. Chem., 1967, v. 45, № 22, p. 2856.

21. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., «Химия», 1967. 207 с.
22. «Анализ продуктов производства синтетического спирта и синтетических каучуков». Л., Госхимиздат, 1957, 376 с.
23. Фихтенгольц В. С., Золотарева Р. В., Львов Ю. А. Атлас ультрафиолетовых спектров поглощения веществ, применяющихся в производстве синтетических каучуков. Изд. 2-е, Л., «Химия», 1969. 188 с.
24. Коршун М. О., Гельман Н. Э. Новые методы элементарного микроанализа. Л., Госхимиздат, 1949. 118 с.
25. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963. 590 с.
26. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., «Мир», 1965. 216 с.
27. Валуев В. И., Шляхтер Р. А., Белов И. Б. Пластмассы, 1969, № 4, с. 59.
28. Анализ продуктов производства синтетических каучуков. Под ред. И. В. Гармонова. «Химия», 1964. 316 с.
29. Коршун М. О., Гельман Н. Э. Аппаратура для количественного элементарного микроанализа. Л., Изд. АН СССР, 1947. 63 с.
30. Нидерль Дж., Нидерль В. Микрометоды количественного органического анализа. Л., Госхимиздат, 1949. 275 с.
31. Фихтенгольц В. С., Хазанович И. Г., Золотарева Р. В. и др. Пром. синт. каучука и нефтехим. процессов, вып. 3. Л., «Химия», 1965. 115 с.
32. Natia G., Mazzanti G., Valvassori A. Chim. Ind. (Milano), 1957, v. 39, p. 733.
33. Wei P. E. *Analyt. Chem.*, 1961, v. 33, № 2, p. 215.
34. Фихтенгольц В. С., Золотарева Р. В. В сб. «Физико-химические методы анализа и исследования продуктов производства синтетического каучука». Л., Госхимиздат, 1961. 152 с.
35. Долгопоск С. Б. и др. ДАН СССР, 1963, т. 150, № 4, с. 813.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В СОПОЛИМЕРАХ

Чаще всего в сополимеры входят следующие функциональные группы

Гидроксильные	$-\text{OH}$
Карбоксильные	$-\text{COOH}$
Сложноэфирные	$-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$
Конечные карбонатные кольца	$\begin{array}{c} \text{HC}-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$
Эпоксидные	$\begin{array}{c} \text{HC}-\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$
Изоцианатные	$-\text{N}=\text{C}=\text{O}$
Виниленовые	$-\text{CH}=\text{CH}-$

Определение этих групп проводится химическими и спектральными методами (главным образом, ИК-спектроскопией). В некоторых случаях может быть применен и хроматографический анализ.

Большинство приведенных в данной главе методов включено в действующие Технические условия или ГОСТы на различные полимеры, выпускаемые заводами синтетического каучука.

Определение гидроксильных групп

Для определения гидроксильных групп в полимерах используются как химические, так и спектральные методы анализа.

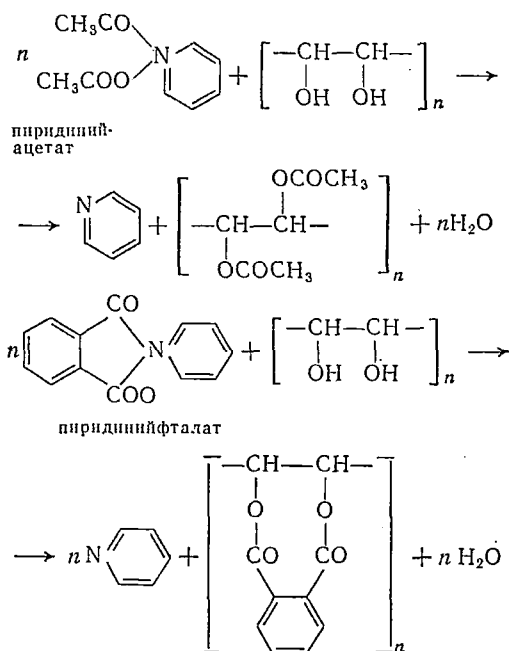
Наиболее распространенный из химических методов — метод этерификации. Он прост в выполнении, относительно непродолжителен и достаточно точен. Значительно более сложны методы с применением изоцианатов или реактива Гриньяра.

Спектральный метод, основанный на измерении оптической плотности ИК-полосы поглощения в области $3500-3200 \text{ см}^{-1}$, принадлежащей валентным колебаниям связанных OH -групп, не может найти широкого применения ввиду следующих особенностей: частота и интенсивность полосы поглощения гидроксильных групп изменяются благодаря образованию водородных

связей, кроме того, полоса поглощения ОН-групп может менять свою форму ввиду образования ассоциатов различного типа. Последнее вызывает большие затруднения в выборе эталонов.

Метод этерификации

Этерификация гидроксильных групп полимеров чаще всего проводится с помощью ангидридов кислот (уксусного или фталевого). Обычно эта реакция осуществляется в растворе пиридина. При этом предполагается, что в качестве промежуточного соединения образуются пиридиновыйфталат или пиридиновый-ацетат, которые, взаимодействуя с гидроксильными группами полимера, присоединяются к последнему через сложноэфирную группировку [1, т. 1, с. 515]:



Содержание гидроксильных групп рассчитывается по количеству израсходованного на анализ ангидрида, которое определяется титрованием его избытка щелочью. Предварительно добавлением воды избыточный ангидрид переводится в соответствующую кислоту.

Методы ацетилирования и фталирования, как правило, определяют сумму первичных и вторичных гидроксильных групп. Для отдельного определения первичных, вторичных и третичных гидроксильных групп может быть также использован метод этерификации, но в комбинации со спектральным методом.

Этерификация в этом случае проводится с помощью азотистой кислоты, образующейся при взаимодействии соляной кислоты с азотистокислым натрием.

*Метод ацетилирования **

В промышленности СК для определения гидроксильных групп в полимерах применяется метод ацетилирования [2, с. 221].

Ацетилирующая смесь представляет собой смесь пиридина и уксусного ангидрида (7:1 по объему). Пиридин предварительно выдерживают в течение 2 суток над едким кали, а затем перегоняют, собирая фракцию, кипящую в пределах 114—115°C. Уксусный ангидрид также перегоняют, собирая фракцию, кипящую в пределах 136—140°C. Оба реактива можно хранить не более 3 дней.

Анализ проводят следующим образом. Навеску полимера (5—6 г) помещают в колбу с пришлифованным холодильником (воздушным), затем добавляют определенный объем ацетилирующей смеси, взбалтывают до растворения продукта, присоединяют к холодильнику и нагревают в течение определенного времени. По окончании нагрева в колбу через холодильник вливают мерным цилиндром дистиллированную воду. После перемешивания в течение 1—2 мин содержимое колбы титруют 0,5 н. раствором едкого кали в присутствии 8 капель раствора фенолфталеина до явно розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

Если по окончании ацетилирования наблюдается выпадение полимера, то перед титрованием в колбу добавляют 30 мл хлорформа.

Параллельно один раз в сутки ставят контрольный опыт.

Содержание гидроксильных групп X (вес. %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(a - b) \cdot 0,0085 \cdot 100}{g}$$

где a — количество точно 0,5 н. раствора едкого кали, израсходованное на титрование контрольного опыта, мл;

b — количество точно 0,5 н. раствора едкого кали, израсходованное на титрование пробы, мл;

0,0085 — количество гидроксильных групп, соответствующее 1 мл 0,5 н. раствора едкого кали, г;

g — навеска полимера, г.

Количество ацетилирующей смеси, продолжительность нагревания и количество прибавляемой после окончания реакции дистиллированной воды изменяется в зависимости от природы анализируемого продукта и количества содержащихся в нем гидроксильных групп. В табл. 4 приведены условия анализа

* Разработан Н. А. Исаковой, А. М. Рахманиной и З. Н. Орловой.

Таблица 4. Условия определения гидроксильных групп методом ацетилирования

Полимер	Количество ацетилирующей смеси, мл	Количество дистиллированной воды, мл	Продолжительность нагревания, мин
Олигомерные сложные полиэфиры	10	30	15
Полиокситетраметилендиолы	15	60	15
П-6ПГ	10	30	60
ПДИ	10	50	60

ряда полимеров на содержание в них гидроксильных групп методом ацетилирования. Относительная ошибка определения составляет 5%.

Определение первичных и вторичных гидроксильных групп методом УФ-спектрофотометрии*

При исследовании полиэфиров или сополимеров, содержащих гидроксильные группы, часто возникает вопрос, являются ли эти группы первичными или вторичными. Способ раздельного определения содержания первичных, вторичных и третичных гидроксильных групп в спиртах описан в литературе [3] и основан на исследовании УФ-спектров поглощения их эфиров азотистой кислоты. Эта методика с успехом была применена для определения гидроксильных групп в некоторых полиэфирах [4].

Исследование этим методом сополимеров, являющихся продуктами присоединения органических окисей к полибутадиену или полиизопрену, осложняется из-за взаимодействия азотистой кислоты с двойными связями самого полимера. При этом происходит изменение спектра основного полимера, практически препятствующее прямому определению гидроксильных групп. Для исключения влияния этих изменений спектра обработке азотистой кислотой подвергают два образца полимера: один — до введения гидроксильных групп (полибутадиен или полиизопрен), другой — содержащий гидроксильные группы (после присоединения окиси). Затем образец без гидроксильных групп помещают в кювету сравнения, а образец, содержащий гидроксильные группы, — в рабочую кювету. В результате происходит компенсация собственного поглощения обработанного полимера и снимается спектр эфира азотистой кислоты, образовавшегося за счет гидроксильных групп. Однако поскольку нет гарантии в полной компенсации собственного поглощения обра-

* Разработан В. С. Фихтенгольцем и Р. В. Золотаревой.

ботанного полимера, измерение оптических плотностей производят от базовой линии (рис. 13).

С целью количественной оценки получаемых результатов в качестве эталонов были приняты *перв*-изобутиловый и *втор*-бутиловый спирты, моделирующие в какой-то степени концы полимерных цепей. Для спектров нитритов этих спиртов характерным является отношение оптических плотностей в максимумах около 358 и 371 нм, измеренных от базовой линии (E_{358}^6/E_{371}^6). Для первичного спирта это отношение составляет 1,05, а для

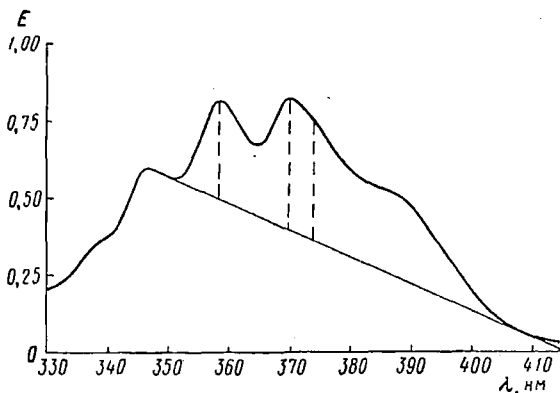


Рис. 13. Спектр поглощения эфира азотистой кислоты и полибутадиена, содержащего гидроксильные группы. Содержание гидроксильных групп 1,9 вес. % (100% вторичных ОН-групп).

вторичного 0,73. Можно было полагать, что и для полимеров, содержащих гидроксильные группы, эти отношения также будут справедливы. Действительно, нитриты ряда сополимеров полибутадиена с окисью этилена (первичные гидроксильные группы) или окисью пропилена (вторичные гидроксильные группы) показали близкие отношения: для первичных групп — 1,0; для вторичных — 0,69. Промежуточные величины будут соответствовать различным соотношениям тех и других гидроксильных групп.

Таким образом, долю, например, вторичных гидроксильных групп $X_{\text{втор-ОН}}$ по отношению к общему количеству гидроксильных групп (в %) можно рассчитать по формуле:

$$X_{\text{втор-ОН}} = \frac{\left(1,0 - \frac{E_{358}^6}{E_{371}^6}\right) \cdot 100}{1,0 - 0,69} = 322 \left(1,0 - \frac{E_{358}^6}{E_{371}^6}\right)$$

Кроме того, оказалось, что при 374 нм удельные коэффициенты погашения обоих спиртов, вычисленные по оптическим плотностям, измеренным от базовой линии, одинаковы и равны 1,8. Следовательно, измерив оптическую плотность нитрита сополимера от базовой линии при 374 нм (E_{374}^6), можно рассчитать

общее содержание гидроксильных групп в сополимере $X_{\text{ОН}}$ (вес. %):

$$X_{\text{ОН}} = \frac{E_{374}^6 a \cdot 100}{d \cdot 1,8 \cdot 1000g} = \frac{E_{374}^6 \cdot 2,77}{g}$$

где d — толщина поглощающего слоя кюветы, см;

g — навеска сополимера, г;

a — количество хлороформа, в котором растворена навеска сополимера, мл.

Рекомендуется следующий порядок исследования: в две мерные колбы емкостью 25 мл берут приблизительно одинаковые ($\sim 0,5$ г) навески полимеров содержащего и не содержащего гидроксильные группы, растворяют в бензоле и объем раствора доводят до метки.

Из каждой колбы берут по 10 мл раствора в делительные воронки на 100 мл, наливают по 10 мл дистиллированной воды, по 0,5 мл 25 %-ного раствора NaNO_2 и по 0,5 мл раствора соляной кислоты (1:1 по объему) и встряхивают содержимое воронки в течение 5 мин. После отстаивания нижний слой сливают, а в воронку наливают 10 мл 5 %-ного раствора NaHCO_3 и снова встряхивают в течение 5 мин. При обработке раствора полимера часть его превращается в эмульсию. После отстаивания в течение 10—15 мин сливают отделившийся нижний слой, а к оставшему прибавляют щепотку NaCl и дают немного отстояться; высаливание повторяют несколько раз. Верхний (мутный) слой сливают через верх воронки в колбу, следя при этом, чтобы в нее не попали остатки эмульсии. Бросают в раствор несколько кусочков прокаленного хлористого кальция и дают постоять некоторое время до полного осветления.

Раствор нитрита полимера без гидроксильных групп наливают в кювету сравнения с толщиной поглощающего слоя 5,0 мм, а в аналогичную рабочую кювету наливают раствор нитрита полимера, содержащего гидроксильные группы. Спектр снимают полностью в области от 340 до 420 нм и вычерчивают на миллиметровке. От точки спектра при 350 нм проводят базовую линию, касательную к концу спада спектра в промежутке 400—410 нм (см. рис. 13). Оптические плотности раствора измеряют на графике от базовой линии в максимумах около 358 и 371 нм, а также в точке при 374 нм.

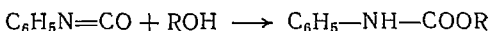
По этим данным с помощью приведенных выше формул рассчитывают общее содержание гидроксильных групп в полимере и относительную долю в них вторичных гидроксильных групп.

Исследование ряда образцов показало хорошую сходимость результатов химического и спектрофотометрического методов анализа на общее содержание гидроксильных групп (расхождение до 0,2 абс. %). Ошибка определения доли вторичных гидро-

кислых групп составляет до 10 отн. % при общем содержании гидроксильных групп 1,0 вес. % и выше, и до 20 отн. % — при содержании 0,5—0,7 вес. %.

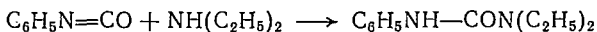
Изоцианатный метод *

В основу данного метода положена способность арильных эфиров изоциановой кислоты образовывать с соединениями, имеющими гидроксильную группу, эфиры арилкарбаминных кислот [5, т. 2, с. 322]:

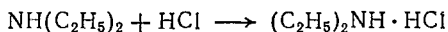


Зная количество введенного в реакционную смесь изоцианата и установив количество его, оставшееся после завершения реакции, можно рассчитать содержание гидроксильных групп в анализируемой пробе.

Для определения непрореагировавшего количества изоцианата обычно пользуются реакцией взаимодействия его с раствором вторичного амина:



Избыток вторичного амина устанавливается титрованием раствором соляной кислоты в присутствии индикатора бромфенолового синего:



На практике изоцианатный метод используется для определения содержания гидроксильных групп в полимерах типа ПДИ. При этом в качестве изоцианатного реагента применяется толуилендиизоцианат, а в качестве вторичного амина — дибутил-амин.

Общий ход анализа следующий. 50 г анализируемого полимера, взвешенного на технических весах, помещают в трехгорлую колбу. В один из тубусов колбы вставляют термометр с ценой деления 1 °С, так чтобы шарик был погружен в жидкость. Через второй тубус подают инертный газ, а в третий вставляют мешалку, соединенную с электродвигателем. Систему продувают в течение 15 мин инертным газом со скоростью 70 мл/мин, а затем, не прекращая продувки, в колбу вводят с помощью градуированной пипетки 5 мл толуилендиизоцианата. При этом по разности массы пипетки до и после введения толуилендиизоцианата рассчитывают точную массу введенного реагента.

После введения толуилендиизоцианата включают мешалку и, не прекращая подачи инертного газа, перемешивают содержимое колбы в течение 10—15 мин. Затем под колбу подставляют горячую водяную баню, так чтобы температура в колбе поднялась до 50 °С, и поддерживают эту температуру в течение

* Разработан Н. А. Исаковой и З. Н. Орловой.

2,5 ч, не прекращая перемешивания. По истечении указанного времени с помощью стеклянной палочки отбирают 1,5 г полимера во взвешенную коническую колбу с пришлифованной пробкой. Колбу взвешивают повторно и по разности в массе рассчитывают точную навеску полимера. Затем в колбу вливают 50 мл толуола, закрывают ее пробкой и перемешивают до полного растворения навески. После этого вливают пипеткой 10 мл 0,2 н. раствора дибутиламина в ацетоне. Через 10 мин добавляют 15 мл этилового спирта и титруют 0,1 н. спиртовым раствором соляной кислоты в присутствии бромфенолового синего до перехода синей окраски в зеленовато-желтую.

Параллельно проводят контрольный опыт, вливая в коническую колбу 50 мл толуола, 10 мл раствора дибутиламина в ацетоне (пипеткой) и 15 мл этилового спирта. Через 10 мин смесь титруют 0,1 н. спиртовым раствором соляной кислоты в присутствии индикатора.

Содержание гидроксильных групп в полимере X (вес. %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(C_n - C_k)(g_1 + g_2) \cdot 17 \cdot 100}{42 \cdot 100 g_1} = \frac{(C_n - C_k)(g_1 + g_2) \cdot 0,405}{g_1}$$

где C_n — концентрация изоцианатных групп в исходной реакционной смеси, вес. %;

C_k — концентрация изоцианатных групп в конечной реакционной смеси, вес. %;

g_1 — навеска полимера, г;

g_2 — навеска толуилендиизоцианата, г;

17 — молекулярный вес гидроксильной группы;

42 — молекулярный вес изоцианатной группы.

$$C_n = \frac{g_2 K \cdot 84 \cdot 100}{(g_1 + g_2) \cdot 174 \cdot 100} = \frac{g_2 K \cdot 0,483}{g_1 + g_2}$$

где K — концентрация толуилендиизоцианата, вес. %;

84 — молекулярный вес двух изоцианатных групп;

174 — молекулярный вес толуилендиизоцианата.

$$C_k = \frac{(a - b) \cdot 0,0042 \cdot 100}{g_3}$$

где a — количество точно 0,1 н. спиртового раствора соляной кислоты, израсходованное на титрование контрольного опыта для дибутиламина, мл;

b — количество точно 0,1 н. спиртового раствора соляной кислоты, израсходованное на титрование пробы, мл;

0,0042 — количество изоцианатных групп, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты, г;

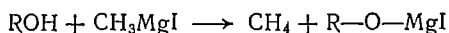
g_3 — навеска пробы, взятая на анализ с дибутиламином, г.

Если кислотность полимера более 0,1 вес. %, то на нее следует вводить поправку при расчете конечных изоцианатных

групп. Если же кислотность менее 0,1 вес.%, то поправку вводить не нужно, так как она укладывается в ошибку определения.

Магнийорганический метод (с применением реактива Гриньяра)

Определение гидроксильных групп с помощью магний-иодметила или реактива Гриньяра основано на способности последнего взаимодействовать с гидроксидом, образуя метан [5, с. 304]:



По количеству выделившегося метана, объем которого может быть измерен с помощью газовой бюретки, рассчитывают содержание гидроксильных групп в анализируемой пробе. Этот метод известен в литературе как метод Чугаева — Церивитинова. Он используется для анализа не только мономеров, но и полимеров. Однако при объемном определении количества выделившегося метана возможны ошибки за счет других газообразных продуктов, попадающих в измерительную часть прибора. Поэтому более точным представляется вариант с хроматографическим окончанием анализа.

Объемный метод *

Один из вариантов объемного определения гидроксильных групп в борсилоксановых каучуках приведен ниже.

Навеску полимера (0,1—0,2 г) помещают во взвешенную на аналитических весах колбу с притертой пробкой и заливают 10 мл сухого дибутилового эфира. После повторного взвешивания колбы ее оставляют стоять до растворения навески полимера. Тщательно вымытый и высушенный реактор (рис. 14) продувают током аргона, предварительно прошедшего через осушительную систему, для охлаждения реактора. Так же поступают с пипетками для взятия раствора и реактива Гриньяра. После взвешивания охлажденного реактора в одно из его колен вводят пипеткой 2 мл раствора полимера и снова взвешивают колбу с полимером. В другое колено реактора вводят 0,5 мл реактива Гриньяра, закрывают реактор и погружают его в водяную баню при комнатной температуре, устанавливая при этом уровень ртути в бюретке между метками 0,0—0,1. Кран бюретки открывают на реактор и атмосферу и в течение 5 мин через систему продувают аргон. Отключив подачу аргона и установив в системе атмосферное давление, измеряют температуру бани и барометрическое давление, а затем, оставив

* Разработан К. Д. Суглобовой и Л. Н. Руженцевой.

водяную баню, приливают реактив Гриньяра к раствору полимера. Реактор, предварительно соединенный с газовой бюреткой, встряхивают до тех пор, пока объем газа в бюретке не перестанет изменяться. Обычно реакция заканчивается через 1 мин. Уравнительный баллон опускают до тех пор, пока уровень ртути в обоих коленах не станет одинаковым. Реактор помещают на 5 мин в баню, а затем, установив все три мениска ртути на одном уровне, отсчитывают объем газа в бюретке с точностью до 0,005 мл. Параллельно проводят контрольный опыт.

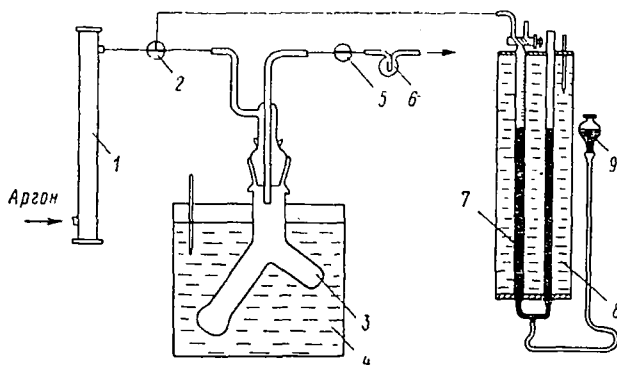


Рис. 14. Установка для объемного определения гидроксильных групп:

1 — осушительная колонка; 2 — трехходовой кран; 3 — реактор;
4 — термостат; 5 — двухходовой кран; 6 — счетчик пузырьков;
7 — ртутная газовая бюретка; 8 — муфта; 9 — уравнительный баллон.

Содержание гидроксильных групп X (вес. %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(a - b) \cdot 17,008 \cdot 100 \cdot 1000}{22365g} = \frac{(a - b) \cdot 76,05}{g}$$

где a — объем метана, выделившегося при проведении анализа пробы, приведенный к нормальным условиям, мл;

b — объем газа, выделившегося в контрольном опыте, приведенный к нормальным условиям, мл;

17,008 — грамм-эквивалент гидроксильной группы;

22365 — объем грамм-молекулы газа, мл;

g — навеска полимера, находящаяся в аликвотной части раствора, взятой на анализ, мг.

*Хроматографический метод **

К хроматографу ХЛ-4 подсоединяют реактор (рис. 15) согласно схеме, представленной на рис. 16.

* Разработан Г. А. Беловой, А. Ф. Козловой и Т. П. Минхевич.

Для этого снимают с крана-дозатора 1 хроматографа змеевик, служащий дозатором при анализе газа. Кран-дозатор ставят в положение «анализ». На место змеевика к верхнему отверстию 2 крана прикрепляют с помощью накидной гайки металлическую трубку 3. Нижнее отверстие крана закрывают заглушкой 4. К металлической трубке присоединяют систему для дополнительной осушки газа-носителя 5, состоящую из двух U-образных трубок высотой 300 мм и диаметром 25 мм, заполненных пятиокисью фосфора, смешанной со стеклотканью. Реактор 6 перед анализом тщательно моют хромовой смесью, водой, сушат в термостате, а затем тренируют, нагревая на электроплитке, покрытой листом асбеста, в течение 20 мин. Затем реактор охлаждают в токе сухого аргона и только после этого присоединяют к осушительной системе через трехходовой луночный кран 7. Другой конец реактора присоединяют

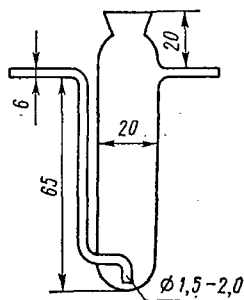


Рис. 15. Реактор для хроматографического определения гидроксильных групп.

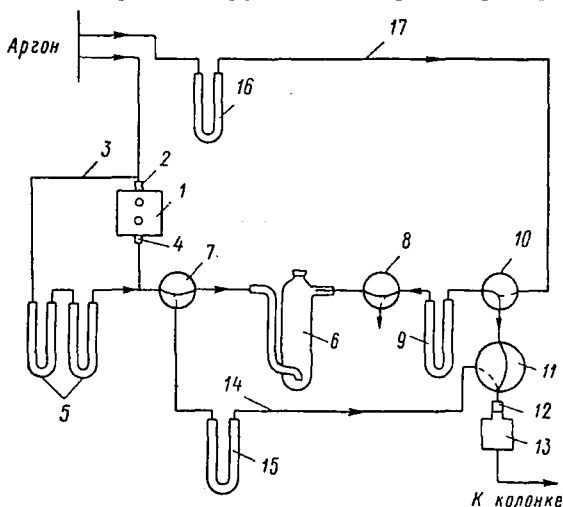


Рис. 16. Схема присоединения реактора к хроматографу:

1 — кран-дозатор; 2 — верхнее отверстие крана-дозатора; 3 — металлическая трубка; 4 — заглушка; 5 — система для осушки газа; 6 — реактор; 7, 8, 10, 11 — трехходовой кран; 9 — форколонка; 12 — резиновая трубка; 13 — гайка; 14 — стеклянная трубка; 15 — U-образная трубка; 16 — трубка для осушки аргона; 17 — линия для продувки аргоном.

через трехходовой кран 8 к форколонке 9 длиной 50 см и диаметром 4 мм, заполненной окисью алюминия (0,25—0,50 мм) с нанесенным на нее в количестве 10% *N*-метилпирролидоном.

Другой конец форколонки через трехходовой кран 10 присоединяют к трехходовому крану 11. Последний присоединяют с помощью резиновой трубки 12 к испарителю жидкой пробы хроматографа, предварительно заменив гайку с резиновой прокладкой на гайку 13, представленную на рис. 17.

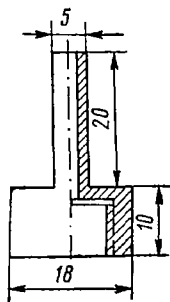


Рис. 17. Накладная гайка.

Краны 7 и 11 соединяют между собой стеклянной трубкой 14, для того чтобы иметь байпасную линию. В байпасную линию помещают U-образную трубку 15, соответствующую размерам форколонки и заполненную окисью алюминия (0,25—0,50 мм). Эта трубка служит для уравнивания давления в реакционной и байпасной линиях.

После сборки всю систему тщательно проверяют на герметичность, подавая под небольшим давлением (1—1,5 кгс/см²) ток аргона и смазывая места стыков мыльной пеной.

Хроматограф приводят в рабочее состояние согласно прилагаемой к нему инструкции.

Условия хроматографического анализа:

Длина колонки, м	2,4
Диаметр колонки, мм	6
Наполнение колонки	Молекулярные сита 5 Å, фракция 0,25—0,50 мм
Температура колонки, °C	30
Скорость газа-носителя (аргона), мл/мин	80
Ток на детектор, мА	120
Шкала чувствительности	1:1
Величина пробы	В зависимости от типа полимера (см. стр. 62)
Количество реактива Гриньяра, мл	3

После установления режима хроматографа поток аргона направляют по байпасной линии поворотом кранов 7 и 11. В реактор, открыв пробку, вводят из сосуда Шленка 3 мл реактива Гриньяра. Пробку закрывают. Затем поток аргона краном 7 направляют через реактор, открыв его на воздух поворотом крана 8, и в течение 5 мин продувают реактив Гриньяра для удаления метана.

После этого поворачивают кран 8 на форколонку, а кран 7 — на байпасную линию и дают прибору снова войти в режим. Одновременно производят «обратную продувку» форколонки аргоном из линии 17 через металлическую трубку 16, заполненную молекулярными ситами, повернув кран 10 на форколонку 9. По истечении 5 мин краны 8 и 10 переключают на линию реактора и, повернув краны 7 и 11, направляют газ-носитель через реактор и форколонку в хроматографическую колонку.

Как только потенциометр регистрирует остатки метана, выделившегося из реактива Гриньяра, поворачивают краны 7

и 11 на байпасную линию, направляя газ-носитель в хроматографическую колонку. Одновременно поворотом крана 8 и 10 производят «обратную продувку» форколонки 9 в течение 5 мин для удаления из нее паров растворителя.

Операцию продувки реактива Гриньяра и последующую «обратную продувку» форколонки повторяют до тех пор, пока высота пика метана не станет минимальной (около 5 мм).

Построение градуировочного графика. Для построения градуировочного графика готовят искусственные смеси. Для этого во взвешенную, предварительно оттренированную как реактор колбу объемом 25 мл вливают 10 мл абсолютного дибутилового эфира, закрывают пробкой из бутылкаучука и взвешивают. Затем добавляют туда, прокалывая резиновую пробку микрошприцем, рассчитанное количество абсолютного этилового спирта и снова взвешивают. Искусственные смеси готовят с концентрацией гидроксильных групп от 0,003 до 1 вес. % — в зависимости от типа полимера.

Количество гидроксильных групп в искусственных смесях X (вес. %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{a \cdot 100}{a + b} \cdot 0,369$$

где a — количество абсолютного этилового спирта, г;

b — количество дибутилового эфира, г;

0,369 — коэффициент пересчета этилового спирта на гидроксильную группу.

После тщательного перемешивания смесь анализируют на подготовленном к анализу хроматографе.

Для этого краны 8 и 10 ставят в положение для «обратной продувки» форколонки, краны 7 и 11 — в положение байпасной линии. Шприцем через самозатягивающуюся пробку в реактор вводят нужное количество анализируемой смеси — 10, 80 или 200 мкл (см. стр. 62) — в зависимости от типа анализируемого полимера. Реактор осторожно встряхивают и через 5 мин после ввода пробы краны 7, 8, 10, 11 ставят в положение, соединяющее систему с реактором, направляют газ-носитель вместе с выделившимся метаном в хроматографическую колонку через форколонку и снимают хроматограмму.

Всякий раз после проведения реакции делают «обратную продувку» форколонки. Обычно выполняют 2—3 параллельных определения.

На полученных хроматограммах измеряют высоты пиков метана. Для расчета средней высоты берут высоты, расхождения между которыми не превышают 10 мм. После анализа искусственной смеси проводят контрольный опыт. Для этого в изолированный реактор вводят 10, 80 или 200 мкл дибутилового эфира, оставляют его стоять 5 мин, периодически встряхивая.

Затем с помощью кранов 7, 8, 10 и 11 открывают реактор и снимают хроматограмму.

Значение высоты пика мегана контрольного опыта h вычитают из высоты пика метана H , полученного при анализе искусственной смеси.

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая по оси ординат высоты пиков метана $(H - h)$ в мм, а по оси абсцисс — содержание гидроксильных групп в искусственных смесях.

В реактор без смены реактива Гриньяра при анализе искусственных смесей можно вводить 10—12 проб.

При анализе полимера хроматограф и реакционную систему приводят в рабочее состояние точно так же, как и при анализе искусственных смесей.

Для анализа в оттренированную колбу отвешивают на аналитических весах пробу полимера и приливают туда такое количество абсолютного дибутилового эфира, чтобы получился раствор требуемой концентрации. После тщательного перемешивания пробу анализируют, отбирая ее из колбы шприцем через резиновую пробку. Определение ведут так же, как при анализе искусственных смесей.

Проводят контрольный опыт. Высота пика метана при контрольном опыте не должна превышать 50 мм, в противном случае используемый дибутиловый эфир не годится для работы и должен быть дополнительно осушен.

Высчитывают разность между высотами пиков метана, выделившегося при анализе исследуемого образца полимера, и чистого дибутилового эфира $(H - h)$ и по градуировочной кривой определяют содержание гидроксильных групп. Полученный результат умножают на коэффициент разбавления $K = 100/C$, где C — концентрация полимера в дибутиловом эфире, вес. %.

Продолжительность анализа 2 ч. Ошибка определения 15 отн. %.

Условия определения гидроксильных групп в зависимости от типа анализируемого полимера приведены ниже:

	ПДИ	СКТН	БС
Концентрация полимера в дибутиловом эфире, вес. %	50	10	1
Величина пробы, вводимой в хроматограф, мкл . .	10	80	200
Навеска полимера, г . . .	5—7	0,5—0,7	0,05—0,10
Концентрация гидроксильных групп в искусственной смеси, вес. % . . .	0,2—1,0	0,01—0,10	0,003—0,020

Хроматограмма метана, выделяющегося в результате реакции гидроксильных групп с реактивом Гриньяра, представлена на рис. 18.

Получение реактива Гриньяра. Для получения 1,2—1,5 н. реактива Гриньяра (CH_3MgI) в колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 9,6 г магниевых стружек, промытых

ацетоном и высушенных в сушильном шкафу, вливают 100 г абсолютного дибутилового эфира и прибавляют по каплям 35,5 г свежеперегнанного иодистого метила и несколько кристаллов иода. Если при комнатной температуре реакция не начинается, смесь слегка подогревают. После окончания реакции смесь нагревают в течение 2 ч на кипящей водяной бане. Затем присоединяют к колбе прямой холодильник и нагревают смесь еще некоторое время для удаления не вступившего в реакцию иодистого метила.

Реакцию получения реактива Гриньяра проводят в среде инертного газа, соблюдая все меры предосторожности, необходимые при работе с магниорганикой.

После этого нагрев отключают, содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры, и реактив, отстоявшийся от осадка, осторожно с помощью сифона переливают в сосуд Шленка, предварительно оттренированный и продутый аргоном.

Для проверки концентрации реактива к 1 мл раствора прибавляют избыточное количество 0,1 н. раствора соляной кислоты и оттитровывают непрореагировавшую соляную кислоту 0,1 н. раствором щелочи.

**Определение гидроксильных групп
в полиэфирах
методом ИК-спектроскопии ***

Спектроскопическое определение ОН-групп в полиэфирах основано на измерении ИК-поглощения этих групп, связанного с их валентными колебаниями [6, 7].

Как известно, между молекулами, содержащими группы ОН, образуется водородная связь типа $\text{OH} \cdots \text{O}$. Последняя может возникать как между разными молекулами, так и между отдельными частями одной молекулы.

Образование водородной связи отражается на колебательных спектрах веществ следующим образом [8]:

1) валентное колебание ОН-группы смещается из области 3600 см^{-1} (для свободной группы ОН) к более низким частотам $3500\text{—}3200 \text{ см}^{-1}$;

2) полоса валентного колебания ОН расширяется ввиду образования ассоциатов различного типа;

3) во много раз увеличивается интегральный коэффициент полосы поглощения;

4) частота и интенсивность полосы валентного колебания ОН могут зависеть от температуры, концентрации, а также от

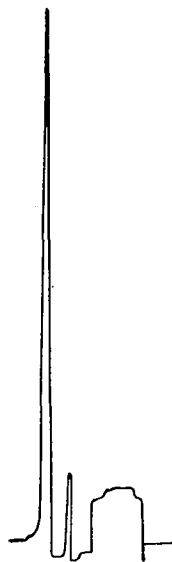


Рис. 18. Хроматограмма метана, выделившегося в результате реакции.

* Разработан Л. С. Скриповой.

природы растворителя. Эти особенности надо учитывать при использовании спектрального метода для определения гидроксильных групп. Однако применительно к полиэфирам, полученным на основе полиэтиленгликолей, метод ИК-спектроскопии дает вполне удовлетворительные результаты.

Спектры полиэфиров снимаются на ИК-спектрометре с призмой из LiF. Оптическая плотность измеряется в максимуме

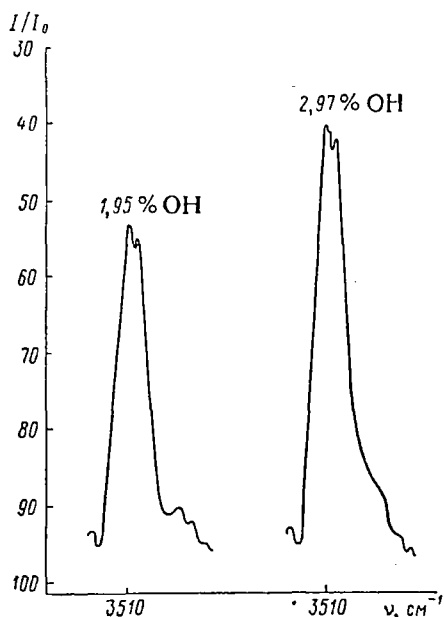


Рис. 19. Полосы поглощения ОН-групп в двух образцах полиэфиров.

сложной (составной) полосы поглощения при частоте 3510 cm^{-1} . Полиэфиры исследуют в виде растворов в дихлорэтано концентрации 0,2 г/мл. Толщина поглощающего слоя кюветы 0,25 мм. Анализ проводят без термостатирования кюветы с образцом. Однако температурный фактор может играть большую роль при исследовании систем с водородной связью. Поэтому постоянству температуры образца уделяют большое внимание. Контролируют температуру помещения. Как показал опыт, изменение температуры образца в пределах 4 °C не сказывается на результатах анализа (отклонения находятся в пределах допустимых ошибок). Чтобы исключить влияние нагрева образца от источника излучения, время съемки спектра сохраняют строго постоянным — 2 мин. Спектр каждого образца снимают три раза. Между съемками пучок света заслоняют. При сравнении трех повторных измерений не было обнаружено расхождений, выходящих за рамки флюктуаций прибора.

При проведении анализов необходимо контролировать содержание влаги в исследуемых образцах, так как увеличение влажности более чем на 0,1 абс. % (нормальное содержание влаги в полиэфирах 0,09 %) приводит к завышению результатов анализа, выходящему за пределы допустимых ошибок измерений.

Для получения градуировочного графика снимают спектры эталонных образцов полиэфиров с содержанием ОН-групп 2—3 %, проанализированных химическим методом.

На рис. 19 представлены полосы поглощения ОН-групп двух образцов полиэфиров.

По полученным спектрам подсчитывают оптические плотности в максимуме аналитической полосы поглощения.

На градуировочном графике по оси ординат откладывают оптическую плотность; по оси абсцисс — концентрацию ОН , определенную химическим методом. Зная оптическую плотность полосы поглощения неизвестного образца, по графику определяют содержание гидроксильных групп в нем.

Среднее расхождение между результатами химического и спектрального анализа составляет $\pm 0,04$ абс. %.

Время анализа одного образца 40 мин.

Описанный спектральный метод можно применять как контрольный при проведении серийных химических анализов олигомерных сложных полиэфиров.

Определение карбоксильных групп

Карбоксильная группа, находящаяся в полимерной цепи, сохраняет кислые свойства, и ее можно определять обычными методами кислотно-основного титрования, пользуясь визуальным или потенциометрическим методом контроля точки эквивалентности [9, 10].

Кроме методов кислотно-основного титрования для определения карбоксильной группы применяется спектральный метод, основанный на измерении интенсивности полосы поглощения $\text{C}=\text{O}$ -группы в области основных частот в инфракрасной области спектра, а также может быть использован ряд химических методов, например метод, основанный на декарбоксилировании [5], этерификации (превращении карбоксильной группы в эфирную действием избытка метилового или этилового спирта) и титровании выделившейся воды реактивом Фишера [5], на реакции карбоксильной группы с реактивом Гриньяра [5] и т. д.

Применение этих методов ограничивается особыми случаями. Обычно же для определения карбоксильной группы используют метод титрования.

Метод титрования *

Титрование проводится в неводном растворителе. Выбор растворителя определяется, с одной стороны, растворимостью в нем полимера, а с другой — кислотно-основными свойствами растворителя. В качестве растворителей используются неполярные и полярные соединения, имеющие нейтральные или слабоосновные свойства: хлороформ, бензол, четыреххлористый углерод, ацетон, реже — метилэтилкетон, тетрагидрофуран, пиридин, а также смеси хлороформа или бензола с диметилформамидом.

* Разработан В. М. Красиковой.

В качестве титрантов используются 0,1 н. растворы едкого кали в этиловом спирте, 0,1 н. раствор метилата натрия в метиловом спирте или смеси метилового спирта с бензолом в соотношении 1 : 10.

Приготовление титрантов. Для приготовления 0,1 н. раствора едкого кали растворяют 5,6 г х. ч. едкого кали в 1 л этилового спирта. Через сутки раствор сливают с осадка карбоната.

Для приготовления 0,1 н. раствора метилата натрия в метиловом спирте 2,3 г металлического натрия, очищенного от окиси*, небольшими кусочками растворяют в 1 л абсолютного метилового спирта. Через сутки раствор сливают с осадка карбоната.

Для приготовления 0,1 н. раствора метилата натрия в смеси метилового спирта с бензолом 2,3 г металлического натрия растворяют в 100 мл метилового спирта в колбе емкостью 1 л и доводят до метки абсолютным бензолом. Если при разбавлении бензолом выпадает осадок, к раствору добавляют метиловый спирт до его растворения.

Определение нормальности титрантов. Нормальность растворов устанавливают через 1—2 суток после их приготовления по янтарной или бензойной кислоте.

Для определения нормальности по янтарной кислоте берут навески (0,20—0,25 г) кислоты, высушенной предварительно до постоянной массы при 100°C. Навески растворяют в 25—50 мл воды, добавляют 3—4 капли раствора фенолфталеина и титруют до появления розовой окраски.

Для определения нормальности по бензойной кислоте навески по 0,5 г очищенной перекристаллизацией из спирта и возгонкой в вакууме кислоты растворяют в 25—50 мл растворителя и титруют с фенолфталеином в спиртовой среде или с тимоловым синим в ацетоне, метилэтилкетоне или диметилформамиде.

Одновременно проводят холостой опыт с теми же количествами спирта и индикатора.

Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование проводят со стеклянным электродом в качестве индикаторного и насыщенным каломельным в качестве электрода сравнения. Чтобы исключить попадание влаги в раствор из каломельного электрода (в присутствии воды уменьшается величина скачка потенциала на кривой титрования), каломельный электрод заполняют насыщенным метанольным или этанольным раствором хлористого калия.

* Для этого натрий на несколько секунд помещают в охлажденный льдом этиловый спирт.

Растворитель предварительно нейтрализуют по бромтимоловому синему или фенолфталеину или определяют содержание кислых примесей в растворителе в контрольном опыте и учитывают его при расчете содержания карбоксильной группы.

Навеску полимера 1 г растворяют в 20—30 мл растворителя и титруют, следя за шкалой потенциометра.

Содержание карбоксильной группы в полимере X (вес.%) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(a - b) \cdot 0,0045 \cdot 100}{g}$$

где a — количество точно 0,1 н. раствора титранта, пошедшее на титрование пробы, мл;

b — количество точно 0,1 н. раствора титранта, пошедшее на титрование контрольной пробы, мл;

g — навеска полимера, г.

Титрование с индикатором

Визуальное титрование ведут с индикаторами, которые подбираются, как правило, экспериментально. Для этого проводят в выбранном растворителе титрование потенциометрическим методом, одновременно добавляя индикатор, и отмечают, соответствует ли переход окраски точке эквивалентности на кривой титрования. При титровании карбоксильной группы чаще всего в качестве индикатора используется фенолфталеин, реже — тимоловый синий или бромтимоловый синий.

Очень важно, чтобы индикатор не только соответствовал точке эквивалентности на кривой титрования, но и имел бы в данном растворителе узкую область перехода окраски, так как от этого зависит точность определения. Применение же растворов «свидетелей» для повышения точности титрования, как это иногда делается при титровании в водных растворах, здесь не всегда возможно, так как окраска индикатора в точке перехода неустойчива из-за действия атмосферной двуокиси углерода.

На содержание кислых примесей в растворителе, так же как и при потенциометрическом титровании, вносится поправка. Навеска полимера также не превышает 1 г, но объем раствора можно увеличить до 50 мл, чтобы изменение окраски индикатора на фоне буровой окраски полимера было более заметным.

Индикатор добавляют по 5—10 капель и титруют раствор до устойчивого изменения окраски, сохраняющегося в течение 50—60 с. Для уменьшения влияния атмосферной двуокиси углерода титрование полезно проводить в атмосфере инертного газа (азота или аргона). Содержание карбоксильной группы в полимере рассчитывают так же, как и при потенциометрическом титровании.

Если позволяют условия анализа, визуальное титрование следует предпочитать потенциометрическому, так как его точность выше.

Раздельное определение концевых карбоксильных групп в полимере методом высокочастотной хронокондуктометрии (определение функциональности) *

Хронокондуктометрический метод анализа основан на определении содержания вещества по времени, затраченному на его титрование [13]. Однако лежащий в основе хронокондук-

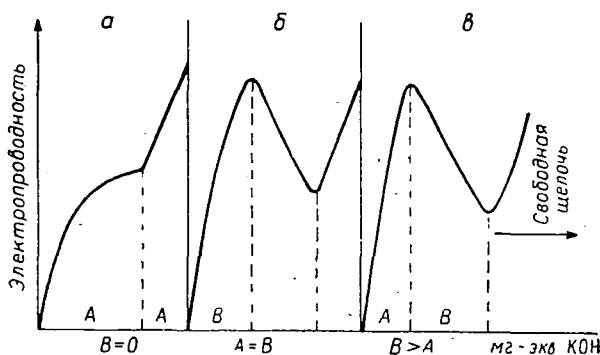


Рис. 20. Кривые высокочастотного кондуктометрического титрования олигомеров различной функциональности с концевыми карбоксильными группами: а — монофункциональный; б — бифункциональный; в — трифункциональный.

тометрии способ измерения электропроводности с помощью погруженных в исследуемый раствор электродов для титрования растворов полимеров непригоден вследствие осаждения полимера на электродах и возможного при этом протекания окислительно-восстановительных реакций. Поэтому для фиксирования эквивалентной точки в данном случае использовался высокочастотный метод, одним из преимуществ которого является отсутствие гальванического контакта электроизмерительной цепи с раствором.

А. П. Крешков с сотрудниками показали, что при титровании алифатических дикарбоновых кислот в неводных средах раздельная нейтрализация первой и второй карбоксильных групп возможна только в дифференцирующем растворителе, количественное же определение дикарбоновых кислот с малым различием между константами диссоциации по первой и второй

* Разработан М. А. Соколовой и В. Ф. Евдокимовым.

ступеням (ΔpK) — только в присутствии диметилформамида. В этом растворителе указанными авторами получены *N*-образные кривые высокочастотного кондуктометрического титрования дикарбоновых кислот (рис. 20, б) [11, 12]. Восходящая ветвь кривой соответствует образованию кислой, а нисходящая — средней соли (падение электропроводности средней соли объясняется ее меньшей растворимостью).

Раздельное определение первой и второй концевых карбоксильных групп в молекулах полимера с основным звеном $-(CH_2-CH=CH-CH_2)-$ необходимо проводить в смешанном неводном растворителе, состоящем из бензола (растворяющий компонент) и диметилформамида (дифференцирующий компонент) в отношении 1:1 по объему. Для титрования используется автоматический резонансный кондуктометр АРК-1 с ячейкой L-типа, построенный на принципе анодно-сеточного резонанса на частоте 7 МГц, в комплекте с механизмом прецизионной шприцевой подачи титранта и регистратором ЭПП-09 для непрерывной записи электропроводности (рис. 21), что позволяет полностью автоматизировать процесс титрования.

Общий вид получаемых кривых изменения электропроводности системы в зависимости от количества добавленного в нее титранта приведен на рис. 20. Титрование концевых групп присутствующих в полимере моно-, би- и трифункциональных молекул идет в порядке убывания их констант диссоциации. Эти константы связаны неравенством:

$$K_{1/1} \approx K_{1/2} \approx K_{1/3} > K_{2/2} \approx K_{2/3} > K_{3/3} \quad (1)$$

где числитель индекса — порядок диссоциации данной группы, знаменатель — общая основность кислоты, несущей эту группу. Титрованием искусственных смесей моно- и бифункционального полимеров (табл. 5) показано, что восходящая ветвь кривой титрования такой смеси соответствует нейтрализации всего монофункционального образца и первой карбоксильной группы бифункционального.

Форма кривой титрования сополимера дивинила с метакриловой кислотой, содержащего по условиям синтеза в среднем примерно три карбоксильных группы на молекулу (рис. 20, в), указывает на совместную нейтрализацию второй и третьей

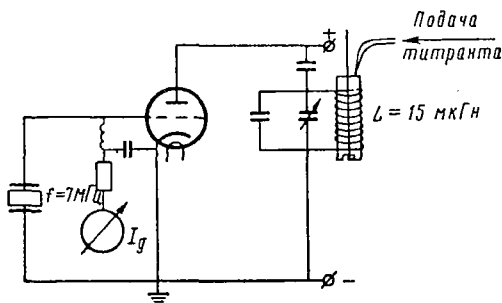


Рис. 21. Схема прибора для высокочастотного кондуктометрического титрования.

Таблица 5. Результаты совместного титрования монофункционального (6Е) и бифункционального (35П) полимеров

Полимер	Взято мк-экв СООН в полимере		Найдено мг-экв СООН в полимере		Ошибка, отн. %	
	по K_1	общее	по K_1	общее	по K_1	по общему содержанию СООН-групп
35П	0,144	0,316				
6Е	0,164	0,164				
Смесь 35П и 6Е	0,308	0,480	0,308	0,463	0,0	—3,5
35П	0,208	0,433				
6Е	0,183	0,183				
Смесь 35П и 6Е	0,391	0,616	0,400	0,600	+2,0	—2,6

карбоксильных групп (найденная функциональность образца равна 2,7). Следовательно, кривая высокочастотного титрования описывается уравнениями:

$$\left. \begin{aligned} C_{1/1} + C_{1/2} + C_{1/3} &= A \\ C_{2/2} + C_{2/3} + C_{3/3} &= B \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где A — число мг-экв до максимума (рис. 20, восходящая ветвь);

B — число мг-экв от максимума до минимума (рис. 20, нисходящая ветвь);

C — число мг-экв соответствующей группы.

Средняя функциональность смеси молекул $f_{\text{ср}}$ определяется как среднее число карбоксильных групп на одну молекулу полимера:

$$f_{\text{ср}} = \frac{n_{\text{СООН}}}{n_{\text{мол}}} \quad (3)$$

Если C выражено в мг-экв, то

$$n_{\text{СООН}} = (C_{1/1} + C_{1/2} + C_{1/3} + C_{2/2} + C_{2/3} + C_{3/3}) \cdot 10^{-3} \cdot N \quad (4)$$

$$n_{\text{мол}} = (C_{1/1} + C_{1/2} + C_{1/3}) \cdot 10^{-3} \cdot N \quad (5)$$

(где N — число Авогадро), так как оттитровывая первые группы, мы «пересчитываем» молекулы по одному концу.

Подстановкой (2), (4), (5) в (3) получаем:

$$f_{\text{ср}} = \frac{(A + B) N \cdot 10^{-3}}{A N \cdot 10^{-3}} = \frac{A + B}{A} = 1 + \frac{B}{A} \quad (6)$$

Среднечисленный молекулярный вес находим, деля навеску на общее число молекул:

$$\bar{M}_n = \frac{m}{A} \quad (7)$$

где m — навеска, мг.

Общее содержание карбоксильных групп X_{COOH} (%):

$$X_{\text{COOH}} = \frac{(A + B) \cdot 45 \cdot 100}{m} \quad (8)$$

Титрант — 0,6 н. раствор щелочи — готовится растворением едкого кали (ч. д. а., ГОСТ 4203—65) в абсолютном этаноле. Если раствор получается мутным из-за примеси нерастворимых в абсолютном спирте карбонатов калия, его необходимо отфильтровать через фильтр Шотта № 2.

В качестве стандарта для определения расхода титранта используется 0,05 н. раствор янтарной кислоты (х. ч., ГОСТ 6341—52) в абсолютном диметилформамиде.

Анализируемый полимер используется для титрования в виде определенного объема рабочего раствора, приготовленного растворением точной навески 5,00 г полимера в абсолютном бензоле в мерной колбе на 50 мл.

Автоматическое кондуктометрическое титрование

Для титрования анализируемого полимера в ячейку кондуктометра вносят градуированной пипеткой последовательно в каждом опыте 2,0, 2,5 и 3,0 мл рабочего раствора этого полимера в бензоле (100 мг/мл) и доливают из бюретки бензол до 15 мл, а затем 15 мл диметилформамида. (Суммарный объем титруемой смеси должен быть таким, чтобы был закрыт последний виток высокочастотного контура.) Производят настройку высокочастотного контура, прибор переключают на необходимую чувствительность, в ячейку вводят стеклянную механическую мешалку (перемешивание должно быть интенсивным), регистратор устанавливают в крайнее левое положение и записывают нулевую линию, затем включают подачу титранта и записывают кривую титрования.

Количество кислоты пропорционально длине диаграммной ленты регистратора от начала титрования до точки эквивалентности. Расход титранта в мг-экв на 1 мм бумаги определяется титрованием точной навески янтарной кислоты в качестве стандарта.

Для определения расхода титранта в ячейку мерной пипетки вносят 5 мл 0,05 н. раствора янтарной кислоты; туда же доливают из бюреток 10 мл диметилформамида и 15 мл бензола. Титрование проводится в тех же условиях, что и для образцов полимера, только при меньшей чувствительности.

При наличии в растворителях титрующихся примесей наблюдается увеличение (за счет кислых) или уменьшение (за счет основных примесей) восходящей ветви кривой титрования янтарной кислоты по сравнению с нисходящей, на величину которой примеси не влияют. В этом случае число миллиметров под кривой титрования стандарта считают равным удвоенному

числу их на второй ступени нейтрализации и вносят соответствующую поправку при расчете кривых титрования полимера.

Пример расчета. На кривой титрования 5 мл 0,05 н. раствора янтарной кислоты ($F = 1,0014$) восходящей ветви соответствует 16,7 мм, а нисходящей — 20,3 мм диаграммной ленты.

Отсюда поправка

$$2 \cdot 20,3 - (16,7 + 20,3) = + 3,6$$

в расход щелочи (мг-экв/мм):

$$\frac{5 \cdot 0,05 \cdot 1,0014}{40,6} = 0,617 \cdot 10^{-2}$$

На кривой титрования 3 мл рабочего раствора полимера (100 мг/мл) восходящая ветвь занимает 12,5 мм, а общее число миллиметров до конца титрования 29,5. Учитывая поправку +3,6 мм, получаем до максимума 16,1 мм, до минимума 31,1 мм. При найденном расходе щелочи получаем (мг-экв):

$$A = 16,1 \cdot 0,617 \cdot 10^{-2} = 0,099$$

$$A + B = 33,1 \cdot 0,617 \cdot 10^{-2} = 0,204$$

$$B = 0,204 - 0,099 = 0,105$$

Суммарное содержание карбоксильных групп (%):

$$X_{\text{COOH}} = \frac{(A + B) \cdot 45 \cdot 100}{m} = \frac{0,204 \cdot 45 \cdot 100}{300} = 3,06$$

где $m = \frac{5000}{50} \cdot 3 = 300$ мг; 45 — эквивалент COOH -групп.

Средняя функциональность

$$f_{\text{ср}} = 1 + \frac{B}{A} = 1 + \frac{0,105}{0,099} = 2,06$$

Среднечисленный молекулярный вес

$$\bar{M}_n = \frac{m}{A} = \frac{300}{0,099} = 3030$$

Аналогично проводятся измерения и вычисления для 2,0 и 2,5 мл рабочего раствора (по два определения для каждой концентрации), и конечный результат вычисляется как среднее из шести определений. Ошибка определения функциональности не превышает 3 отн. %.

Метод ИК-спектроскопии *

В литературе описан ряд методов определения карбоксильных групп в полимерах с помощью ИК-спектроскопии [14, 15]. В качестве аналитической полосы в них используется полоса 1708 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями группы $\text{C}=\text{O}$. Недостатком способов, применяемых указанными

* Разработан Г. С. Солодовниковой и К. В. Нельсоном.

авторами, является то, что для расчета количественных результатов анализа ими брались отношения оптической плотности полосы 1708 см^{-1} к оптическим плотностям полос, зависящих от микроструктуры образца.

В промышленности СК определение карбоксильных групп в модифицированном каучуке СКИ-3 проводится методом ИК-спектроскопии, свободным от упомянутого выше недостатка, хотя в качестве аналитической полосы также используется полоса 1708 см^{-1} *. Анализ проводится в пленках, получаемых выливанием раствора каучука на пластинку NaCl с последующим испарением растворителя (бензол, хлороформ, четыреххлористый углерод и др.) в вытяжном шкафу под стеклянным колпаком (для получения равномерной по толщине пленки). Концентрация раствора должна быть такой, чтобы обеспечивалось его равномерное растекание по пластинке NaCl. Обычно работа проводится с концентрациями примерно 1,5 вес. %.

Для исключения влияния толщины пленок на количественные результаты анализа расчеты проводят не по оптической плотности аналитической полосы, а по ее отношению к полосе 1665 см^{-1} (валентное колебание внутренних —C=С— двойных связей [17]). Эта полоса удобна для сравнения, так как расположена вблизи полосы 1708 см^{-1} , что дает возможность учитывать влияние фона одинаковым образом. Кроме того, ее интенсивность зависит только от толщины пленки и не зависит от микроструктуры образца, так как последняя, как указано выше, не меняется при модификации. Оптические плотности определяют методом базовой линии.

Количественное содержание карбоксильных групп рассчитывают по градуировочному графику, построенному в координатах: отношение оптических плотностей полос 1708 и 1665 см^{-1} — концентрация карбоксильных групп в полимерах, определенная химическим методом.

Определение сложноэфирных групп

Содержание сложноэфирных групп в полимерах чаще всего определяют с помощью ИК-спектроскопии. Анализ может проводиться как с растворами, так и с пленками каучука.

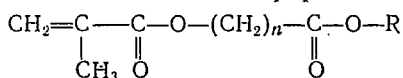
В тех случаях, когда в полимере не имеется других кислородсодержащих групп, кроме сложноэфирных, последние могут быть определены по количеству имеющегося в полимере кислорода, содержание которого устанавливается методом элементного анализа.

* Спектроскопическим методом было показано, что при модификации каучука СКИ-3 микроструктура последнего не меняется [16].

Метод ИК-спектроскопии

Определение в растворах полимеров *

Определение содержания сложноэфирных групп в сополимерах дивинила со сложными эфирами общей формулы



проводят в растворах полимера в дихлорэтано.

В качестве аналитической используется полоса, обусловленная валентными колебаниями связи $\text{C}=\text{O}$, расположенная

в области 1730 см^{-1} . Спектры снимаются на ИК-спектрометре с призмой из NaCl . Толщина поглощающего слоя кювет $0,25 \text{ мм}$. Концентрация полимера в растворе дихлорэтана должна быть в пределах $1-3 \text{ абс. \%}$. Предварительно должен быть снят спектр дихлорэтана для проверки отсутствия в нем примесей карбонильных соединений. В качестве эталонов берут растворы гомополимеров исходных сложных эфиров в дихлорэтано концентрацией $0,3-0,5 \text{ вес. \%}$. Оптические плотности в максимуме полос поглощения определяют по методу базовой линии. Коэффициенты поглощения k рассчитывают по известной формуле:

$$k = \frac{D}{Cd}$$

где D — оптическая плотность;

C — концентрация раствора, %;

d — толщина поглощающего слоя, мм.

Экспериментально установлены значения K для следующих сложных эфиров:

Этилкарбоксиметилметакрилат	9,01
Изопропилкарбоксиметилметакрилат	8,85
Этилкарбоксибутилметакрилат	8,90

С помощью известных коэффициентов поглощения после снятия спектров анализируемых растворов полимеров и подсчета оптических плотностей определяют в этих растворах количество звеньев, содержащих сложноэфирные группы, а затем рассчитывают содержание этих звеньев в вес. %.

Средняя ошибка определения $\pm 0,5 \text{ вес. \%}$.

Вследствие того что указанные выше полиэфиры поглощают почти в той же спектральной области (1700 см^{-1}), что и соответствующие полимеры, а коэффициенты поглощения мономеров и полимеров очень близки, при проведении анализа, перед приготовлением растворов в дихлорэтано, пробы сополимеров необходимо переосадить, чтобы очистить их от возможной примеси мономера.

* Разработан Л. С. Скриповой.

Определение в пленках полимеров *

Определение сложноэфирных групп в пленках полимеров применяется для анализа модифицированного каучука СКИ-3. В качестве аналитической используется полоса 1740 см^{-1}

(валентное колебание >C=O) [17]. Анализ проводят в пленках, получаемых в результате медленного и равномерного испарения раствора полимера в четыреххлористом углероде (концентрация около 1,5 вес. %), выливаемого на пластинку из NaCl (работа проводится в вытяжном шкафу). Чтобы исключить влияние толщины пленки, используется не абсолютная интенсивность аналитической полосы, а отношение оптических плотностей двух полос. В качестве таковых взяты полосы 1740 и 1665 см^{-1} (валентное колебание внутренних —C=C— двойных связей). Для количественного определения применяется градуировочная кривая, построенная в координатах: D_{1740}/D_{1665} — содержание сложноэфирных групп.

Пример расчета. По ИК-спектру полимера определена оптическая плотность в максимуме полосы 1740 см^{-1} $D_{1740} = 0,423$. Оптическая плотность в максимуме полосы 1665 см^{-1} $D_{1665} = 0,848$. Отношение оптических плотностей $D_{1740}/D_{1665} = 0,5$. По градуировочному графику находят содержание сложноэфирных групп, которое составляет 3,5 вес. %.

Метод элементного анализа **

Содержание сложноэфирной группы может быть определено по содержанию входящего в ее состав кислорода с соответствующим пересчетом. Для этой цели может быть использован метод прямого определения кислорода.

Одним из вариантов такого метода может служить метод, основанный на сжигании навески анализируемого продукта в платиновой лодочке, помещенной в кварцевую трубку, в потоке гелия с последующим пропуском газообразных продуктов сжигания через антраценовую сажу (при 1000°C) и восстановленную медь (при 700°C).

Кислород при этом переходит количественно в окись углерода, которая потоком газа-носителя подается на хроматографическую колонку с цеолитом СаА. Количество окиси углерода, проходящей через детектор (применяется детектор по теплопроводности), фиксируется в виде пика на бумажной ленте потенциометра. По величине пика судят о количестве кислорода в анализируемом образце и соответственно о количестве сложноэфирной группы.

* Разработан Г. С. Солодовниковой и К. В. Нельсоном.

** Разработан Н. Г. Левиной.

При проведении определения может быть использован хроматограф ХЛ-4.

Режим работы хроматографа:

Длина колонки, м	2
Наполнение колонки, мм	Молекулярные сита 5 Å (цеолит СаА), фракция 0,25—0,5 мм
Температура колонки	Комнатная
Ток на детектор, мкА	120
Скорость газа-носителя (гелия), мл/мин	120

К крану-дозатору хроматографа через систему трехходовых кранов подсоединяют кварцевую трубку для сжигания, используемую обычно в микроанализе. Трубка имеет постоянное наполнение в виде слоя восстановленной меди (от капиллярного носика трубки) длиной 5 см и нагреваемого печью с температурой 700 °С, и слоя антраценовой сажи длиной 10 см, нагреваемого электропечью до 1000 °С. Между слоями и на их границе помещают тампоны из прокаленного асбеста. Схема установки показана на рис. 4.

Калибруют прибор по контрольному веществу, например полиметилметакрилату, содержание кислорода в котором известно и составляет 32,00 вес.%. Сжигая навеску контрольного вещества (1—2 мг) и вычисляя площадь пика, находят калибровочный коэффициент γ , т. е. количество миллиграммов кислорода, соответствующее 1 мм² площади пика.

Анализ проводят следующим образом. Хроматограф и электропечи выводят на рабочий режим. На микровесах в платиновую или кварцевую лодочку (15×5×5 мм) берут навеску анализируемого полимера (1—2 мг). Лодочку с навеской вводят в трубку для сжигания на расстоянии 2—3 см от постоянного наполнения трубки. В это время кран стравливания должен быть открыт (см. рис. 4) и поток газа-носителя системой кранов направлен таким образом, чтобы он миновал систему сжигания. После того как лодочку с навеской поместили в трубку, через трубку направляют гелий и закрывают кран стравливания. Продувают систему, вытесняя попавший в нее воздух (по окончании продувания перо самописца возвращается на нулевую линию). Затем проводят сжигание навески полимера, надвигая электропечь с температурой 950—980 °С на зону трубки с лодочкой. На диаграмме хроматографа выходит пик, соответствующий количеству проходящей через детектор окиси углерода. Замеряют площадь этого пика и рассчитывают содержание сложнэфирного звена X (вес.%) по формуле:

$$X = \frac{S\gamma M \cdot 100}{ga}$$

где S — площадь пика, мм²;

γ — калибровочный коэффициент, мг/мм²;

M — молекулярный вес сложноэфирного звена;
 g — навеска продукта, мг;
 a — количество грамм-атомов кислорода в сложноэфирном звене.

Берут средний результат двух-трех определений.
 Ошибка определения до 3 отн. %.

Определение конечных карбонатных колец методом ИК-спектроскопии *

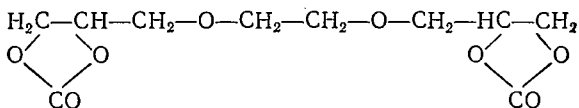
Карбонатные кольца, содержащиеся на концах полимерной цепи, могут быть определены с помощью ИК-спектроскопии.

Как известно, карбонильные группы имеют очень интенсивные полосы поглощения в области $1700\text{--}1800\text{ см}^{-1}$. Полиэфиры с конечными карбонатными кольцами имеют карбонильные группы двух типов: одну — входящую в состав молекулы сложного полиэфира, другую — входящую в состав карбонатного кольца. Группы первого типа поглощают в области 1750 см^{-1} , второго типа — в области $1810\text{--}1870\text{ см}^{-1}$ [18, 19]. В данном случае нас интересует количество групп второго типа, т. е. то, которое характеризует количество карбонатных колец.

Работа проводится на ИК-спектрометре с призмой из NaCl.

Спектры двух образцов полиэфиров с различным соотношением карбонильных групп обоих типов даны на рис. 22. Как видно из рисунка, в области частот карбонильных связей присутствуют две полосы с частотами 1747 и 1810 см^{-1} . Эти полосы достаточно изолированные, и наложением крыла полосы 1747 см^{-1} на максимум полосы 1810 см^{-1} , принятой в качестве аналитической, можно пренебречь.

В качестве эталона применяется раствор бискарбоната



в дихлорэтано концентрации 2 г/л .

Весовая доля колец в этой молекуле составляет $174/262 = 0,665$. Следовательно, концентрация колец в растворе в этом случае будет равна (г/л):

$$2 \cdot 0,665 = 1,33$$

Из спектра эталона определяют оптическую плотность аналитической полосы методом базовой линии и рассчитывают коэффициент поглощения:

$$k = \frac{D}{Cd}$$

* Разработан Л. С. Скриповой.

где D — оптическая плотность;
 C — концентрация колец в растворе, г/л;
 d — толщина поглощающего слоя, мм.

В условиях нашего эксперимента коэффициент k имел значение 1,64 л/(г·мм).

С помощью найденного коэффициента определяют содержание карбонатных колец, присоединенных к концам молекул полиэфиров.

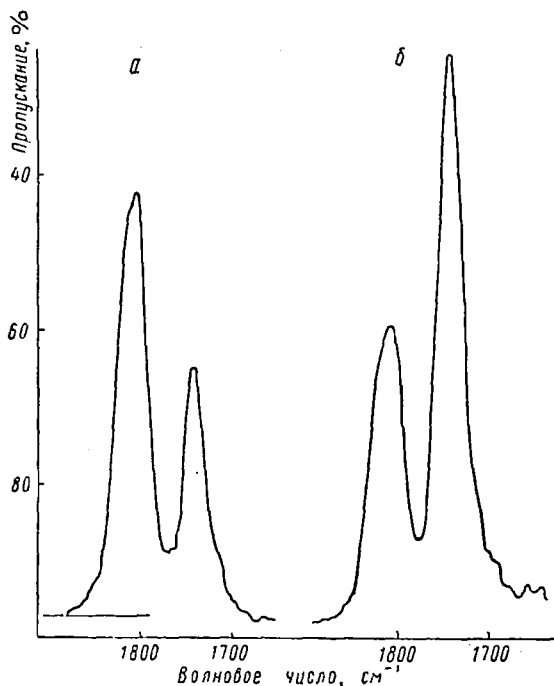


Рис. 22. Спектры полиэфиров с конечными карбонатными кольцами (a и b — два образца с различным соотношением карбонильных групп обоих типов).

Перед анализом образцы пересаждают, чтобы удалить остатки непрореагировавшего карбоната. При проведении анализа концентрация исследуемых полиэфиров в растворе варьируется в пределах 2,0—10,0 г/л в зависимости от предполагаемого количества карбонатных колец.

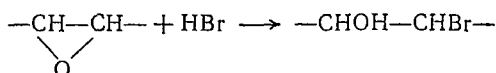
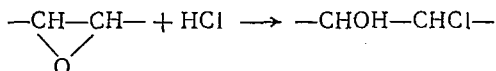
Ошибка определения составляет $\pm 0,5$ абс. %.

Определение эпоксидных групп

Для определения эпоксидных групп в полимерах могут быть использованы реакции с галогенводородами и метод элементного анализа.

Методы с использованием галогенводородов *

Для анализа полимеров на содержание эпоксидных групп чаще всего используются реакции взаимодействия последних с галогенводородами [1]:



При работе с хлористым водородом в виде соляной кислоты на анализ берется избыток последней, который затем определяется количественно титрованием щелочью в присутствии индикатора.

Бромистый водород быстрее реагирует с эпоксидной группой, поэтому возможно прямое титрование пробы раствором бромистого водорода в уксусной кислоте с применением в качестве индикатора кристаллического фиолетового.

Авторами были испытаны оба метода применительно к анализу полимера ПДИ-ЗК. При этом были получены равноценные результаты. Ниже подробно описан ход анализа по каждому методу.

Определение с помощью соляной кислоты

Во взвешенную на аналитических весах коническую колбу с помощью стеклянной палочки отбирают 1,5—2,0 г перемешанной пробы полимера и снова взвешивают с той же точностью (0,0002 г). В колбу вливают 30 мл хлороформа (или толуола) и закрывают стеклянной пробкой. Колбу помещают на аппарат для механического перемешивания на 5—10 мин. После того как проба растворится, вливают пипеткой точно 15 мл 0,2 н. раствора соляной кислоты в ацетоне, колбу закрывают, перемешивают содержимое так, чтобы жидкость не попала на пробку, и оставляют стоять 45 мин, периодически ее взбалтывая.

Затем в колбу вливают 3—4 капли индикатора метилового красного и титруют 0,1 н. спиртовым раствором едкого кали (при сильном встряхивании) до перехода в зеленый цвет.

Содержание эпоксидных групп X (вес. %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(a - b) \cdot 0,0043 \cdot 100}{g}$$

где a — количество точно 0,1 н. раствора спиртовой щелочи, израсходованное на титрование контрольного опыта, мл;

* Разработаны Н. А. Исаковой, А. М. Рахманиной и З. Н. Орловой.

b — количество точно 0,1 н. раствора спиртовой щелочи, израсходованное на титрование пробы, мл;
 0,0043 — количество эпоксидных групп, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора щелочи, г;
 g — навеска анализируемой пробы, г.

Для проведения контрольного опыта в коническую колбу вливают 30 мл хлороформа (или толуола), добавляют 15 мл ацетонового раствора соляной кислоты и через 45 мин титруют 0,1 н. спиртовым раствором щелочи с 3—4 каплями индикатора до перехода в зеленый цвет.

Определение с помощью бромистого водорода

Во взвешенную на аналитических весах колбу вносят 3—3,5 г анализируемого продукта. Затем цилиндром вливают 30—40 мл хлорбензола, закрывают стеклянной пробкой и встряхивают колбу до полного растворения навески. В полученный раствор вливают 2—3 капли индикатора кристаллического фиолетового (0,1% раствор в ледяной уксусной кислоте), закрывают резиновой пробкой с отверстием такого диаметра, чтобы в него свободно вошел кончик бюретки, и титруют 0,1 н. раствором бромистого водорода при перемешивании магнитной мешалкой. Концом титрования считают появление зеленовато-голубой окраски, устойчивой в течение 1 мин. 0,1 н. раствор бромистого водорода готовят следующим образом: 6,5 мл брома растворяют в 1 л ледяной уксусной кислоты, добавляют при перемешивании порциями 11 г фенола и оставляют стоять на ночь. Титр полученного раствора устанавливают по фталату калия.

Содержание эпоксидных групп X (вес.%) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(a - b) \cdot 0,0043 \cdot 100}{g}$$

где a — количество точно 0,1 н. раствора бромистого водорода, израсходованное на титрование пробы, мл;
 b — количество точно 0,1 н. раствора бромистого водорода, израсходованное на титрование контрольного опыта, мл;
 0,0043 — количество эпоксидных групп, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора бромистого водорода, г;
 g — навеска анализируемого вещества, г;

*Метод элементного анализа**

Содержание эпоксидных групп в полимере может быть рассчитано по содержанию в нем кислорода, при условии

* Разработан Н. Г. Левиной.

отсутствия других кислородсодержащих групп. Для этой цели можно воспользоваться методом, описанным на стр. 75.

Формула расчета содержания эпоксидных групп X (вес. %) примет следующий вид:

$$X = \frac{S \gamma M \cdot 100}{g \cdot 16}$$

где S — площадь пика, мм²;

γ — калибровочный коэффициент, мг/мм²;

M — молекулярный вес эпоксидной группы (для конечной эпоксидной группы $M = 43$; для эпоксидной группы, находящейся в полимерной цепи, $M = 42$);

g — навеска продукта, мг;

16 — атомный вес кислорода.

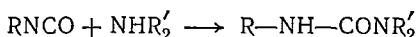
Ошибка определения до 3 отн. %.

Определение изоцианатных групп

Содержание изоцианатных групп в полимерах может быть определено как химическим, так и спектральным методом (в ИК-области спектра).

Химический метод *

В основу химического метода положена реакция взаимодействия изоцианатных групп с вторичными аминами [2]:



Количество содержащихся в полимере изоцианатных групп рассчитывается по количеству израсходованного вторичного амина, которое устанавливается титрованием избытка амина соляной кислотой в присутствии индикатора.

Ход анализа. Во взвешенную на аналитических весах вместе со стеклянной пробкой коническую колбу с помощью стеклянной палочки отбирают навеску пробы полимера, величина которой зависит от предполагаемого содержания изоцианатных групп и снова взвешивают с той же точностью. В колбу вливают толуол, закрывают пробкой и перемешивают до полного растворения. После того как проба растворится, вливают пипеткой требуемое количество 0,2 н. раствора дибутиламина в ацетоне (2,6 г дибутиламина растворяют в 100 мл х. ч. ацетона). Через 10 мин вливают 15 мл этилового спирта-ректификата и титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты в присутствии индикатора бромфенолового синего до перехода синей окраски в зеленовато-желтую.

Параллельно проводят контрольный опыт следующим образом: в коническую колбу вливают такие же количества толуола

* Разработан Н. А. Исаковой, А. М. Рахманиной и З. Н. Орловой.

и дибутиламина, как при анализе пробы, и добавляют 15 мл спирта. Через 10 мин титруют раствором соляной кислоты в присутствии индикатора.

Содержание изоцианатных групп X (вес.%) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{a - (b + c) \cdot 0,0042 \cdot 100}{g}$$

где a — количество точно 0,1 н. раствора соляной кислоты, израсходованное при проведении контрольного опыта, мл;

b — количество точно 0,1 н. раствора соляной кислоты, израсходованное при титровании пробы, мл;

c — количество точно 0,1 н. раствора едкого кали, эквивалентное кислотности пробы, мл (в тех случаях, когда кислотность отсутствует, $c = 0$);

0,0042 — количество изоцианатных групп, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты, г;

g — навеска анализируемого вещества, г.

При определении изоцианатных групп навеска пробы, количество раствора дибутиламина и растворителя изменяются в зависимости от природы анализируемого продукта. В табл. 6 приведены условия анализа ряда полимеров. Ошибка определения составляет до 0,05 вес. %.

Таблица 6. Условия определения изоцианатных групп в полимерах

Полимер	Навеска, г	Количество 0,2 н. раствора дибутиламина, мл	Объем растворителя, мл		Продолжительность реакции, мин
			толуол	диоксан	
Компаунд на основе ПДИ	0,35—0,45	25,0	20	—	0
ПДИ	1,5	10	50	—	10
ПДИ-ЗК	2—10	10	50	—	—
СКУ-1	0,3—0,4	10	—	25	10
СКУ жесткий	1,0	5	—	—	—

Кислотность полимера определяют следующим образом: 10 г полимера растворяют в 30 мл толуола, добавляют 3—4 капли индикатора бромфенолового синего и титруют из микробюретки спиртовым 0,05 н. раствором едкого кали до перехода окраски раствора в желтый цвет.

Величину c находят по формуле:

$$c = \frac{vg}{10 \cdot 2}$$

где v — количество точно 0,05 н. раствора спиртовой щелочи, израсходованное на титрование 10 г полимера, мл;

g — навеска полимера, взятая для анализа на изоцианатную группу, г,

*Метод ИК-спектроскопии **

Известно, что изоцианатные группы имеют очень интенсивную полосу поглощения при 2270 см^{-1} , связанную с антисимметричными валентными колебаниями группы $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ [20].

В ряде работ [21, 22] по этой полосе выполняли количественные определения изоцианатных групп.

Определение изоцианатных групп может проводиться как в растворах полимеров, так и в их пленках.

Определение в растворах полимеров

Хорошо растворимые полимеры, например типа ПДИ, анализируют в виде растворов в дихлорэтано концентрации $0,05\text{ г/мл}$. Спектры анализируемых растворов снимаются на ИК-спектрометре с призмой LiF. Толщина поглощающего слоя берется равной $0,25\text{ мм}$. В кювету сравнения помещается растворитель.

Содержание изоцианатных групп в пробе рассчитывается с помощью градуировочного графика, показывающего зависимость величин оптических плотностей полосы 2270 см^{-1} от содержания изоцианатных групп в растворе. Для построения градуировочного графика определяются величины оптических плотностей аналитической полосы эталонов, приготовленных растворением толуилендиизоцианата ** в дихлорэтано, с концентрацией изоцианатных групп от $0,05$ до $0,7\text{ г/л}$. По полученным результатам строится график в координатах: оптическая плотность — концентрация изоцианатных групп, г/л .

Средняя ошибка определения $6\text{ отн.}\%$. Чувствительность метода $0,02\text{ вес.}\%$.

Определение в пленках полимеров

Указанный способ рекомендуется для плохо растворимых каучуков и, в частности, для полиуретанов, некоторые образцы которых не обладают даже частичной растворимостью, и поэтому применение химического метода анализа невозможно.

Количественное определение в пленках всегда сопряжено с трудностью получения тонких и равномерных пленок и измерения их толщины. Однако эти затруднения могут быть

* Разработан Л. С. Скриповой.

** Использование толуилендиизоцианата в качестве эталона для определения связанных изоцианатных групп может вызвать сомнение, так как коэффициенты поглощения для связанных и свободных групп могут отличаться. Ввиду этого было проведено сравнение коэффициентов поглощения для изоцианатных групп обоих типов. Было показано, что значительного различия в них нет.

преодолены в том случае, если удастся найти кроме аналитической полосы, которая соответствует интересующей молекулярной группировке, еще полосу сравнения, которая принадлежит постоянной составляющей компоненте исследуемых образцов.

При анализе полиуретанов в качестве аналитической принимается полоса 2270 см^{-1} , а в качестве полосы сравнения —

полоса 2956 см^{-1} , которая соответствует антисимметричным валентным колебаниям C—H груп-

пы >CH_2 , входящей в качестве

постоянной составляющей в молекулу полиэфира — основы уретановых каучуков.

Интенсивность полосы сравнения определяется размерами исследуемой пленки. Спектр пленки уретанового каучука в области $3400\text{—}2250\text{ см}^{-1}$ приведен на рис. 23.

В зависимости от твердости и состояния уретанового полимера способы приготовления пленок различны.

Жидкий полимер. Для анализа тонкий слой полимера помещают между двумя пластинками из бромистого калия.

Вязкий, тягучий полимер (течет). Полимер натягивают на пластинку из бромистого калия. Поверх полученной пленки можно наложить вторую пластинку из бромистого калия.

Эластичный полимер (не течет). Сначала ножницами или ножом от микротомы выреза-

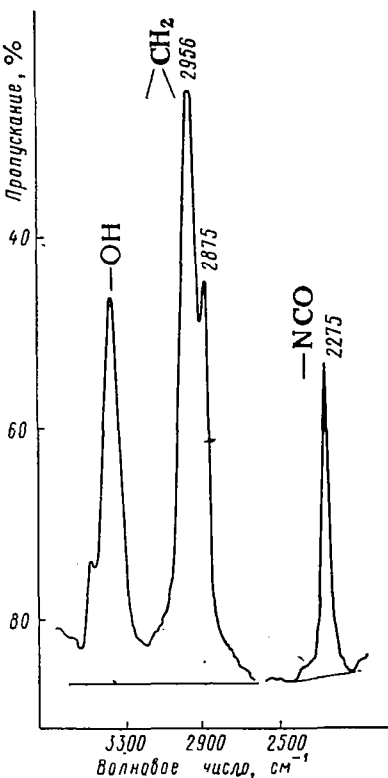


Рис. 23. Спектр пленки уретанового каучука.

зают пластинку полимера площадью $\sim 1\text{ см}^2$ и толщиной $0,1\text{—}1,0\text{ мм}$. Пластику растягивают до толщины в несколько микрон путем надевания ее на стеклянное кольцо диаметром $20\text{—}30\text{ мм}$ и высотой $1\text{—}1,5\text{ см}$, которое затем укрепляют в специальном держателе.

Твердый полимер. Получают тонкий срез полимера на микротоме и затем его растягивают и надевают на стеклянное кольцо. Если полимер не вполне твердый и плохо режется на микротоме, то предварительно его замораживают твердой двуокисью углерода и затем уже режут на микротоме.

Полимер в виде пластин толщиной $\sim 1\text{--}2$ мм. Мелко нарезанные кусочки полимера растирают в агатовой ступке с добавлением растворителя (аcetона или бензола) в течение 10—15 мин. Полученную пасту наносят тонким слоем на пластинку из бромистого калия, растворитель испаряют, после чего пленку измельченного полимера смачивают несколькими каплями четыреххлористого углерода (для уменьшения рассеяния света образцом), затем сразу, чтобы четыреххлористый углерод не успел испариться, покрывают второй пластинкой из бромистого калия и снимают спектр образца.

Спектры приготовленных пленок снимают на ИК-спектрометре с призмой из LiF. Перед окном сравнения помещают пластинку из бромистого калия.

Отношение оптических плотностей D_1/D_2 полос 2270 и 2956 см^{-1} является мерой содержания изоцианатных групп в исследуемых образцах. Оптические плотности определяются по методу базовой линии.

Для построения градуировочного графика получают ряд образцов растворимых полиуретанов, и затем в процессе отверждения их анализируют химическим методом и снимают ИК-спектры.

На основании полученных данных строят градуировочный график зависимости $\bar{D}_1/D_2 = f(C)$, где C — концентрация изоцианатных групп в полиуретане, определенная химическим методом.

Градуировочная прямая обычно проходит через начало координат. Тангенс угла наклона этой прямой равен:

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{D_1}{D_2} \cdot \frac{1}{C_1} = \frac{K_1 d C_1}{K_2 d (1 - C_1)} \cdot \frac{1}{C_1}$$

Так как $C_1 \ll 1$, то можно написать: $\operatorname{tg} \beta = K_1/K_2$, т. е. тангенс угла наклона градуировочной прямой равен отношению коэффициентов поглощения соответствующих полос. Эта величина постоянна для данного состава исходной реакционной смеси, ее усредненное значение определяют из графика; в нашей работе оно равнялось 0,723.

Содержание изоцианатных групп в исследуемом образце подсчитывают по формуле:

$$C = \frac{D_1}{D_2} \cdot \frac{1}{\operatorname{tg} \beta}$$

Средняя относительная ошибка определения составляет $\pm 10\%$. Она включает в себя ошибки спектрального и химического методов. Чувствительность метода 0,03 вес. %.

При анализе каучука СКУ-7, содержащего значительные количества сшивающего агента (около 10%), необходимо при вычислении отношения оптических плотностей применять не просто D_2 , найденную из спектра, а исправленную D'_2 , потому что для построения градуировочной прямой используется каучук

СКУ-8, содержащий 86% полиэфира, а в каучуке СКУ-7 имеет только 76% полиэфира.

Пример расчета. Из спектра СКУ-7 найдено:

$$D_1 = 0,324; \quad D_2 = 0,506$$

$$0,506 - 76\%$$

$$D'_2 - 86\%$$

отсюда $D'_2 = 0,572$

$$\frac{D_1}{D'_2} = \frac{0,324}{0,572} = 0,566$$

Определение неопределенности полимеров*

Характеристика различных методов

Неопределенность полимеров определяют химическими методами [23—28, 32, 36, 39, 44—46], методом инфракрасной спектроскопии [29, 33, 34, 36—38], ядерного магнитного резонанса [30], хроматографическим [35] и радиометрическим методами с использованием ^{14}C [32, 41] или ^{36}Cl [42, 43].

Метод ИК-спектроскопии применялся для определения неопределенности полибутадиена, полиизопрена, этиленпропиленовых и ряда других полимеров. Для определения неопределенности этим методом используется ряд приемов, наиболее распространенный из них — метод абсолютной градуировки с применением в качестве эталонов модельных полимеров с известным содержанием двойных связей того же типа, что и в исследуемом полимере.

Метод ядерного магнитного резонанса, основанный на измерении интенсивности сигнала химического сдвига олефинового протона, применяется для определения двойных связей довольно редко из-за недостаточной чувствительности.

Радиометрический метод основан на измерении активности радиоактивного изотопа углерода или трития. Метод имеет высокую чувствительность, но он менее избирателен, чем спектральные методы, и применяется для определения двойной связи только в тех случаях, когда известно заранее, что определяемая двойная связь не участвует в процессе полимеризации, например, в образовании поперечных связей.

Хроматографический метод также имеет высокую чувствительность, но он пригоден только для определения двойной связи винильного типа, стоящей у атома кремния. Он основан на расщеплении химических связей в полимере реагентом, специфическим для связи углерод — кремний. При этом винильная

* Применительно к анализу этиленпропиленовых полимеров разработаны В. М. Красиковой, Л. М. Коробовой, А. И. Никитиной и В. А. Зябиной.

группа превращается в этилен и определяется затем методом газовой хроматографии. Подробно этот метод рассмотрен в гл. 1.

Для определения двойной связи применяются также химические методы, основанные на реакциях галогенирования, гидрирования и озонирования. Из них наибольшее распространение получили методы галогенирования благодаря простоте проведения анализа, несмотря на то, что они недостаточно специфичны и интерпретация результатов иногда оказывается сложной из-за побочных и вторичных реакций, идущих параллельно с реакцией галогенирования [40]. Характер протекания этих реакций в значительной степени обусловлен природой атома углерода, стоящего у двойной связи [23—25, 27].

Методы гидрирования и озонирования применяются реже из-за трудности точного учета расхода водорода или озона на реакцию.

Методы галогенирования

Для галогенирования двойной связи применяют хлористый иод [23, 24], бром [28], бромистый иод [26] и пербромид

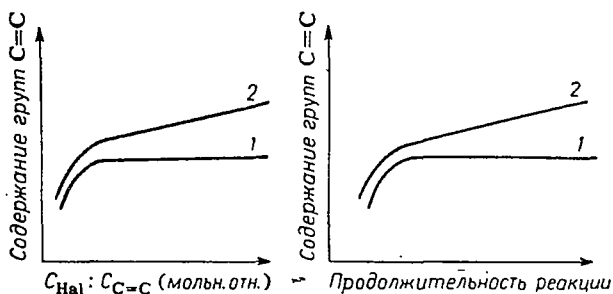


Рис. 24. Зависимость определяемой величины неперемещаемости от избытка реагента и продолжительности реакции галогенирования:

1 — галогенирование полимера не сопровождается реакцией замещения; 2 — галогенирование полимера сопровождается реакцией замещения.

пиридина [27]. Бром, иод и пербромид пиридина применяются также с катализаторами, которыми служат соединения ртути.

Пригодность того или иного реагента для каждого конкретного случая определяется экспериментально на модельных полимерах с известным содержанием двойных связей. В этом случае задача заключается в том, чтобы найти оптимальные условия реакции и установить, расходуется ли галоген только на присоединение по двойной связи или и на побочные реакции. (Если побочные реакции имеют место, устанавливают, каковы их масштабы и можно ли их учесть). Для этого определяют зависимость найденного количества двойных связей в модельных полимерах от времени реакции и избытка реагента (рис. 24).

По этим кривым находят оптимальные условия реакции. Так, при галогенировании хлористым иодом реакцию следует проводить не менее 2 ч и начальное мольное отношение количества галогена (C_{Hal}) к содержанию групп —C=C— ($C_{\text{C=C}}$) должно быть не ниже 2:1. При галогенировании бромистым иодом — время реакции 30 мин, начальное соотношение $C_{\text{Hal}}:C_{\text{C=C}}$ не ниже 4:1, при галогенировании иодом в присутствии катализатора — 30 мин и 8:1 соответственно.

В том случае, когда идет реакция замещения, можно графическим путем определить величину поправки на время реакции и вычесть ее из найденного результата.

Затем, зная расход реагента на реакцию (при галогенировании модельных полимеров), находят, сколько грамм-атомов реагента расходуется на 1 моль групп C=C . Эта величина в виде коэффициента n входит в уравнение для расчета результатов анализа. При $n > 3$ метод следует считать непригодным, так как расход галогена на побочные реакции составляет $\frac{1}{3}$ общего количества, пошедшего на реакцию, и результаты анализа будут недостаточно точными.

Ниже приведены значения коэффициента n , найденные в наших работах и взятые из литературы:

	Хлористый иод	Бромистый иод	Иод с катализатором
Полимеры с винильной группой	2	2	2
Полибутадиен, сополимеры бутадиена с различными мономерами, сополимер этилена, пропилена и дициклопентадиена или гексадиенов . .	2	2	2
Сополимер изобутилена и изопрена (бутилкаучук) [25], сополимер этилена, пропилена и этилиденнорборнена	3	3	3

Содержание групп C=C или диенового мономера, содержащего двойную связь, X (вес. %), рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V - V_1) N \frac{M}{n} \cdot 100}{1000g}$$

где M — молекулярный вес группы C=C или диенового мономера, содержащего двойную связь;

V — объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование контрольного опыта, мл;

V_1 — объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование раствора полимера, мл;

N — нормальность раствора тиосульфата натрия;

n — эмпирический коэффициент (см. выше);

g — навеска полимера, г,

Иногда результаты анализа рассчитывают в виде иодного числа:

$$\text{И. ч.} = \frac{(V - V_1) \cdot 0,012692 \cdot 100}{g}$$

где V — объем точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование контрольного опыта, мл;
 V_1 — объем точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование раствора полимера, мл;
0,012692 — титр точно 0,1 н. раствора тиосульфата по иоду;
 g — навеска полимера, г.

Подготовка полимера для анализа. Анализируемые полимеры могут содержать примеси веществ, реагирующих с галогенами (катализатор, продукты его разложения, антиоксидант и др.). Чтобы освободиться от них, полимер переосаждают спиртом из раствора в четыреххлористом углероде, гексане, толуоле или другом растворителе. Переосажденный полимер сушат в вакууме и хранят в атмосфере аргона.

Для определения неопределенности готовят обычно 1% раствор полимера в четыреххлористом углероде или хлороформе и анализируют аликвотные части, содержащие от 0,1 до 1 г полимера, в зависимости от количества двойных связей.

Если переосаждать полимер нельзя, готовят примерно 1% раствор, растворяя полимер на холоду или при нагревании в четыреххлористом углероде или хлороформе. Нерастворимую часть полимера отфильтровывают, и концентрацию полимера в растворе устанавливают по сухому остатку. При анализе таких полимеров необходимо ввести поправку на антиоксидант. Ее находят, анализируя приготовленные вальцеванием (или иным способом) искусственные смеси полимера с антиоксидантом. Антиоксидант может быть также удален экстрагированием спиртом.

Ниже приведены три метода определения двойных связей: с иодом, бромистым иодом и хлористым иодом. Для серийных работ следует рекомендовать метод галогенирования иодом — как наиболее простой и удобный. При определении двойных связей этим методом реакции замещения, как правило, не протекают, поэтому результаты анализа лучше воспроизводятся.

Все методы приводятся в варианте, рассчитанном на определение небольшого содержания групп $C=C$ (примерно 0,5 вес. % при навеске полимера 0,1 г). При более высоком содержании двойных связей следует применять более концентрированные (0,05 и 0,1 н.) растворы галогена и тиосульфата натрия, придерживаясь указанного выше правила: мольное отношение исходного количества галогена к содержанию групп $C=C$ при галогенировании хлористым иодом должно быть в пределах 4:1—2:1, бромистым иодом 4:1, иодом 8:1.

Определение по реакции с иодом (метод Галло)

Аликвотную часть раствора полимера, содержащую примерно 0,1 г полимера, помещают в коническую колбу (емкостью 500 мл) со шлифом. К раствору добавляют до объема 100 мл растворитель (четыреххлористый углерод или хлороформ), 5 мл 20%-ного свежеприготовленного раствора трихлоруксусной кислоты в том же растворителе, затем 25 мл 0,02 н. раствора иода в этом же растворителе и 25 мл 3%-ного свежеприготовленного раствора уксусноокислой ртути в ледяной уксусной кислоте. Колбу закрывают и оставляют на 30 мин в темном месте. После этого добавляют 50 мл 5%-ного свежеприготовленного водного раствора иодистого калия и титруют 0,02 н. раствором тиосульфата натрия, добавляя к концу титрования 5 мл 0,5% раствора крахмала.

Расчет ведут по формулам, приведенным на стр. 88—89.

Определение по реакции с бромистым иодом

0,05 н. раствор бромистого иода готовят следующим образом: в мерную колбу емкостью 1 л помещают 6,35 г иода, вливают 980 мл хлороформа или четыреххлористого углерода, добавляют 4,1 г (1,3 мл) брома и доводят объем раствора до метки тем же растворителем.

Титр раствора по тиосульфату проверяют дважды — до прибавления брома и после. Второй титр должен быть несколько меньше удвоенного первого.

При проведении анализа аликвотную часть раствора, содержащую примерно 0,1 г полимера, помещают в коническую колбу со шлифом емкостью 500 мл и добавляют до объема 100 мл растворитель — четыреххлористый углерод или хлороформ. После этого приливают 10 мл 0,05 н. раствора бромистого иода, закрывают колбу пробкой и ставят в темное место на 30 мин; затем приливают в колбу 50 мл воды, 10 мл свежеприготовленного 5%-ного раствора иодистого калия, перемешивают 1—2 мин и титруют 0,05 н. раствором тиосульфата натрия, добавляя к концу титрования 5 мл 0,5%-ного раствора крахмала.

Расчет ведут по формулам, приведенным на стр. 88—89.

Определение по реакции с хлористым иодом

Хлористый иод (0,1 н. раствор) готовят следующим образом: в 1 л четыреххлористого углерода растворяют 12,7 г возогнанного иода и определяют общий иодометрический титр. Для этого к аликвотной части раствора добавляют 40 мл дистиллированной воды и 0,5 г иодистого калия и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, добавляя к концу титрования крахмал. Затем примерно 800 мл раствора насыщают хлором

до тех пор, пока его иодометрический титр не удвоится. Если раствор содержит избыток хлора, т. е. его титр выше удвоенного титра иода, добавляют рассчитанное количество раствора иода в четыреххлористом углероде, чтобы перевести треххлористый иод в хлористый.

Отбирают на анализ аликвотную часть раствора, содержащую примерно 0,25 г полимера, и переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, в которую предварительно вливают 100 мл растворителя (хлороформ или четыреххлористый углерод). Из микробюретки вливают 6,0 мл раствора хлористого иода и доводят объем раствора в колбе до метки растворителем.

Через 2 ч определяют иодометрический титр раствора. Для этого отбирают пипеткой 25 мл раствора и переносят в колбу для титрования, содержащую 40 мл дистиллированной воды, 10 мл этилового спирта и 0,5 г иодистого калия. Раствор титруют 0,025 н. раствором тиосульфата натрия, добавляя к концу титрования 3 мл 0,5%-ного раствора крахмала. Параллельно проводят контрольный опыт.

Расчет ведут по формулам, приведенным на стр. 88—89.

Литература

1. Аналитическая химия полимеров. Пер. с англ. под ред. Г. Клайна, т. 1. М., ИЛ, 1963. 592 с.
2. Анализ продуктов производства синтетических каучуков. Под ред. И. В. Гармонова. Л., «Химия», 1964. 316 с.
3. Шукарев С. А., Андреев С. А., Островская И. А. ЖАХ, 1954, т. IX, вып. 1, с. 354.
4. Шмуляковский Я. З. ЖПХ, 1959, т. 32, с. 2513.
5. Губен-Вейль. Методы органической химии, т. 2. М., «Химия», 1967. 1032 с.
6. Hilton C. L. Anal. Chem., 1959, т. 31, № 10, с. 1611.
7. Burns E. A., Mugas R. F. Anal. Chem., 1959, т. 31, № 3, с. 397.
8. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М., «Мир», 1964. 462 с.
9. Крешков А. П., Быкова Л. Н., Казарян Н. А. Кислотно-основное титрование в неводных средах. М., «Химия», 1967. 192 с.
10. Денеш И. Титрование в неводных средах, М., «Мир», 1971. 413 с.
11. Крешков А. П., Быкова Л. Н., Кириллова О. Ф. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1964, вып. 7, с. 914.
12. Крешков А. П., Быкова Л. Н., Кириллова С. Ф. ЖАХ, 1965, т. XX, вып. 8, с. 840.
13. Крешков А. П. Основы аналитической химии, т. 3. Л., «Химия», 1970. 471 с.
14. Knediger A., Strecker H. J. Polym. Sci., 1968, v. 12, p. 1697.
15. Scism A. I. Analyt. Chim. Acta, 1968, v. 42, № 1, p. 177.
16. Нельсон К. В., Скрипова Л. С., Козлова Н. В. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках. Л., «Химия», 1965. 150 с.
17. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1961. 590 с.
18. Nyquist R. A., Potts W. I. Spectrochimica Acta, 1961, v. 17, p. 679—697.
19. Hales J. L., Idris J., Kynaston W. J. Chem. Soc., 1957, p. 618—625.
20. Burns E. A. Analyt. Chem., 1963, v. 35, № 9, p. 1270—1273.

21. Благонравова А. А., Пронина И. А. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1965, № 4, с. 1—4.
22. Bailly M. E., Kirss V., Spuhbukgh. Ind. Eng. Chem., 1956, v. 48, № 4, p. 794—797.
23. Le T. S., Kolthoff J. M., Mairs M. A. J. Polym. Sci. 1948, v. 3, p. 66.
24. Le T. S., Kolthoff J. M., Johnson E. Anal. Chem., 1950, v. 22, p. 995.
25. Gallo S. G., Wiese H. K., Nelson J. F. Ind. Eng. Chem., 1948, v. 40, p. 1277.
26. Васильев А. А. ЖОХ, 1947, т. 17, вып. 5, с. 922.
27. Tunncliffe M. E. J. Appl. Polym. Sci., 1970, v. 14, p. 827.
28. Szewczyk H., Jaworski M., Zielasko A. Chem. Analit. 1967, t. 12, № 5, str. 967.
29. Levine I. I., Haines R. G. Rubb. Chem. Technol., 1970, v. 43, № 2, p. 445.
30. Altenau A. G., Headley L. M., Jones C. O. e. a. Anal. Chem., 1970, v. 42, № 11, p. 1280.
31. Красикова В. М., Каганова А. Н. ЖАХ, 1970, т. 25, вып. 7, с. 1409.
32. Guiffre L., Cassani F. Chim. e ind., 1963, v. 45, № 7, p. 806.
33. Нельсон К. В. Инфракрасные спектры и строение цепи полиизопрена в кн.: Применение методов спектроскопии в промышленности продовольственных товаров и сельском хозяйстве. Л., Изд. ЛГУ, 1957. 264 с.
34. Silas R. S., Jates I., Thornton V. Anal. Chem., 1959, v. 31, с. 529.
35. Heylman I. W., Bujalski R. L., Bradley H. B. J. Gas. Chromatography, 1964, v. 2, p. 300.
36. Hank R. Kautschuk u. Gummi Kunststoffe, 1965, № 5, S. 295.
37. Morero D., Santabrogio D., Porri L. e. a. Chim. e ind., 1959, v. 41, p. 758.
38. Kimmer W., Schmalz E. O. Z. Z. anal. Chem., 1959, Bd. 170, S. 132.
39. Васильев А. А. ЖОХ, 1947, т. 17, вып. 5, с. 929.
40. Polgar A., Jungnickel I. L. Organic Analysis, v. III. N. Y. — L., Interscience Publishers, 1956.
41. McNall L. R., Ely L. T. Anal. Chem., 1957, v. 29, № 6, p. 951.
42. McGuchan R., McNeill I. C. J. Polym. Sci., 1966, v. 4, part A-1, p. 2051.
43. McGuchan R., McNeill I. C. J. Polym. Sci., 1967, v. 5, part A-1, p. 1425.
44. Крешков А. П., Белятинская Л. Н. Каучук и резина, 1965, т. 10, с. 55.
45. Ungar I. S., Lutz G. A. Rubb. Chem. Technol., 1961, v. 34, № 1, p. 205.
46. Marek K. Chem. Listy, 1946, d. 40, № 2, s. 23.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ ПУТЕМ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ ИХ ДЕСТРУКЦИИ

Перед исследователями, работающими в области синтетических каучуков, часто возникает необходимость расшифровки природы каучука или резины на его основе.

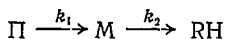
Для этой цели используются различные химические методы, но в последнее время все чаще стала применяться реакционная хроматография и различные варианты пиролитических методов.

Нами предлагаются для идентификации полимеров три способа: 1) импульсный пиролиз, 2) низкотемпературный пиролиз в вакууме и 3) реакционная газовая хроматография.

Аналогично ИК- и УФ-спектрам пирограммы и хроматограммы, получаемые этими методами при условии строгого соблюдения условий анализа, являются хорошо воспроизводимыми. Сравнение пирограмм (хроматограмм), полученных при анализе неизвестного материала, с пирограммами известных полимеров или сополимеров позволяет достаточно надежно сделать вывод о природе идентифицируемого продукта.

Метод импульсного пиролиза *. Отличительной особенностью импульсного пиролиза является возможность осуществления термического разложения полимера в условиях, в значительной степени исключающих вторичные реакции. Снижению количества побочных продуктов, образующихся за счет вторичных реакций, способствуют два обстоятельства: экспоненциальная форма импульса разряда конденсатора и вынос потоком газ-носителя фрагментов распавшихся молекул полимера из зоны реакции. Подбирая опытным путем параметры импульса, можно осуществить пиролиз полимера почти исключительно до мономера (тяжелые продукты пиролиза — димеры, тримеры и т. п. — не изучались).

Кривая накопления и распада мономера (рис. 1) имеет максимум. В соответствии с общей схемой импульсного пиролиза:



где $П$ — полимер; M — мономер; RH — углеводороды — CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 и т. д. Для восходящих ветвей кривых $k_1 > k_2$ и для нисходящих $k_1 < k_2$.

Кривая зависимости общего количества продуктов пиролиза от энергии (температуры) имеет S-образный ход (рис. II) с точкой перегиба, характеризующейся максимальным значением производной dM/dE (M — суммарный выход продуктов

* Разработан С. П. Евдокимовой и Ж. Н. Новиковой.

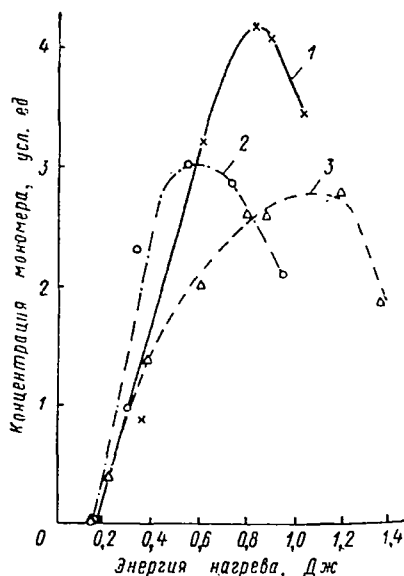


Рис. I. Кривые накопления и распада мономера, полученные при пиролизе некоторых низкомолекулярных полимеров:

1 — бутадиен-изопреновый сополимер;
2 — сополимер бутадиена и нитрила акриловой кислоты; 3 — полибутадиен.

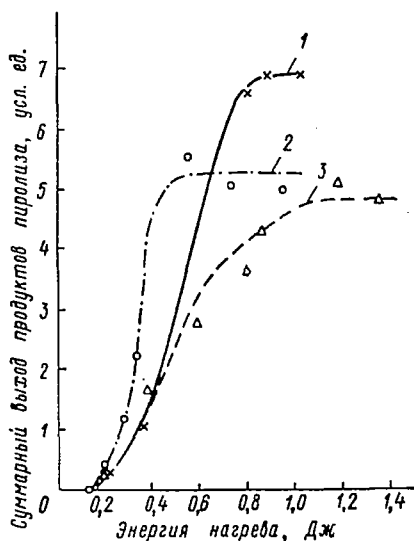


Рис. II. Зависимость суммарного выхода продуктов пиролиза от энергии нагрева (температуры):

1 — сополимер бутадиена и изопрена; 2 — сополимер бутадиена и нитрила акриловой кислоты; 3 — полибутадиен.

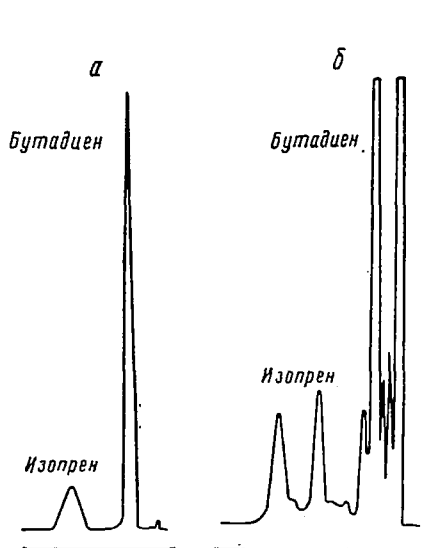


Рис. III. Пирограммы низкомолекулярного сополимера бутадиена и изопрена:

а — $E=0,216$ Дж; б — $E=0,864$ Дж.

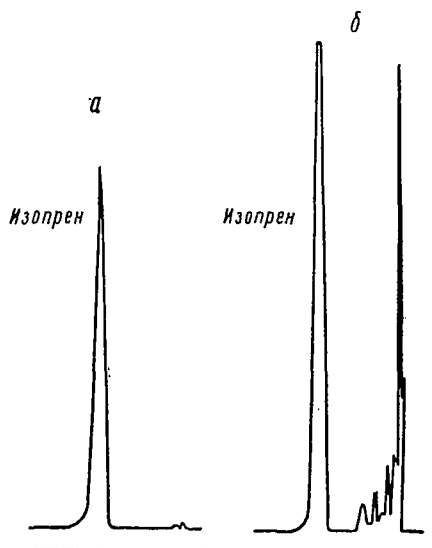


Рис. IV. Пирограммы полиизопрена:
а — $E=0,216$ Дж; б — $E=0,864$ Дж.

пиролиза). Соответствующая этой точке энергия может быть названа *характеристической*. Для низкомолекулярных полимеров характеристическая энергия, естественно, ниже, чем для высокомолекулярных.

Таким образом, проводя термическое разложение в области энергий значительно более низких, чем характеристическая,

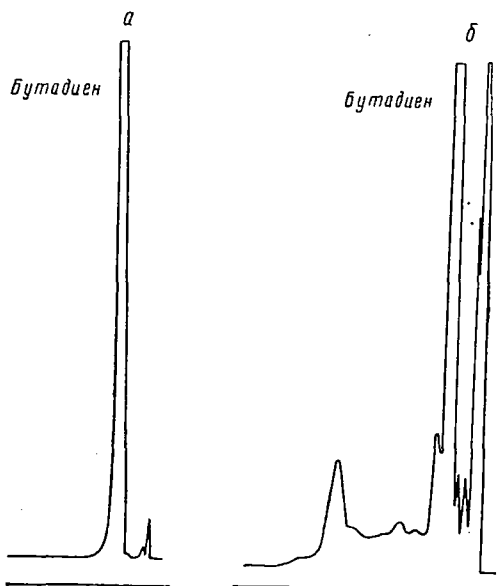


Рис. V. Пирограммы полибутадиена:

а — $E=0,216$ Дж; б — $E=0,864$ Дж.

можно получить при пиролизе в преобладающем количестве мономер (рис. III—VI, пирограмма а). Это позволяет успешно проводить идентификацию полимеров даже при отсутствии пирограмм эталонов. При энергиях, превосходящих характеристическую, наблюдается значительное количество продуктов разложения мономеров (пирограммы б).

Техника проведения анализа с помощью импульсного пиролиза подробно описана в гл. 1.

Метод низкотемпературного пиролиза в вакууме*. Этот метод применялся для идентификации полиолефинов при постепенно повышающейся до 400—500 °С температуре. Его преимущество перед другими методами пиролиза заключается в том, что образуется большое количество низкокипящих продуктов, специфических для данного полимера, и хроматограммы получаются более характерными, чем хроматограммы продуктов

* Разработан В. М. Красиковой и А. Н. Кагановой.

пиролиза в условиях изотермического нагрева при тех же температурах.

Идентификация полимера проводится по общему виду хроматограмм и дополнительно по пикам мономеров. Приведенные далее условия пиролиза подобраны таким образом, что позволяют получить для всех исследованных полимеров (кроме полибутадиена) достаточное количество мономера, чтобы иметь возможность уверенно идентифицировать полимер. Режим работы установки обеспечивает стандартность условий деструкции и дает возможность получать хорошо воспроизводимые результаты.

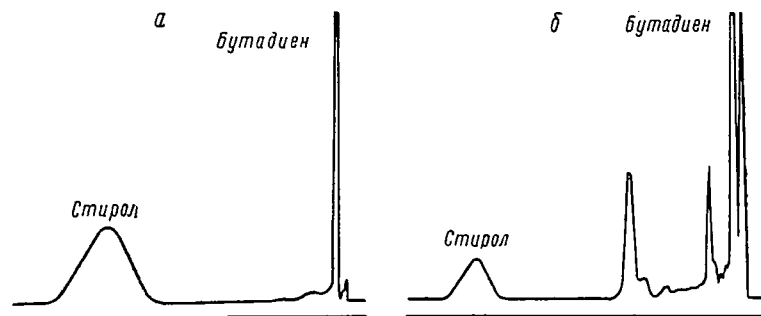


Рис. VI. Пирограммы сополимера бутадиена и стирола:
а — $E=0,216$ Дж; б — $E=0,864$ Дж.

Установка для деструкции не связана с колонкой хроматографа. Это исключает загрязнение колонки тяжелыми продуктами деструкции полимера и удлиняет срок ее службы.

Этот метод пригоден также для идентификации полимеров в вулканизатах и резинах. Растворимость образца не имеет значения. Вулканизаты и резину можно анализировать, не удаляя наполнитель и ингредиенты, применяемые при вулканизации, однако следует иметь в виду, что они могут несколько исказить результаты. Метод дает менее надежные результаты при анализе смесей полимеров и сополимеров олефинов с мономерами иной природы. Так как метод рекомендуется применять только для идентификации полиолефинов, то полезно до проведения хроматографического анализа продуктов пиролиза убедиться путем элементного анализа в том, что исследуемый полимер не содержит иных соединений. Пиролиз полимера проводится на установке, описанной на стр. 35 (см. рис. 10).

Анализ выполняют следующим образом: навеску полимера 20—25 мг помещают в пробирку реактора. Установку эвакуируют до остаточного давления 1—2 мм рт. ст., перекрывают кран, соединяющий установку с вакуумным насосом, и включают печь, нагревающую пробирку, предварительно отрегули-

ровав ее нагрев ЛАТРОм так, чтобы заданная максимальная температура достигалась за 45 мин. После этого прибор охлаждают до комнатной температуры, перекрывают кран, отсоединяют пробирку и уравнивают давление с атмосферным. Прибор нагревают под инфракрасной лампой 5 мин для перемешивания газа и охлаждают до комнатной температуры. Хроматографический анализ проводят на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором. Продукты пиролиза задают в хроматограф с помощью шприца емкостью 1—2 мл.

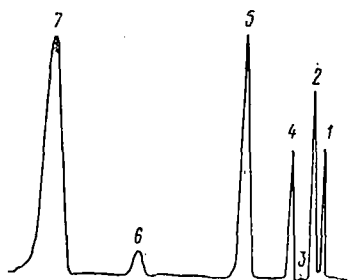


Рис. VII. Пирограмма натурального каучука.

Температура колонки 110 °С; пик 7 — изопрен.

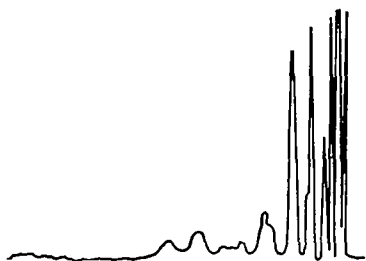


Рис. IX. Пирограмма полибутадиена (СКД-1).

Температура колонки 110 °С.

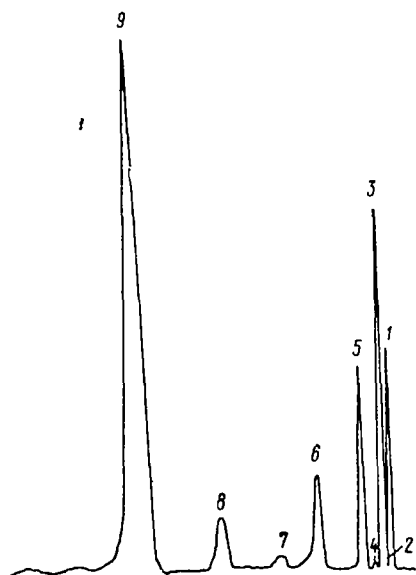


Рис. VIII. Пирограмма изопренового каучука (СКИ).

Температура колонки 110 °С; пик 9 — изопрен.

Хроматографическая колонка длиной 170 см и внутренним диаметром 6 мм заполняется окисью алюминия фракции 0,3—0,7 мм, дезактивированной 2% раствором едкого натра. Газ-носитель — аргон. Анализ проводят при двух температурах колонки: 30 и 110 °С. Анализ при 30 °С дает возможность идентифицировать углеводороды C_1 — C_3 , при 110 °С — углеводороды C_4 — C_6 . Хроматограммы продуктов пиролиза полимеров приведены на рис. VII—XIII.

Метод реакционной газовой хроматографии полисилоксанов. Техника проведения анализа полисилоксанов методом реакционной газовой хроматографии описана в гл. 1 (стр. 33 и сл.).

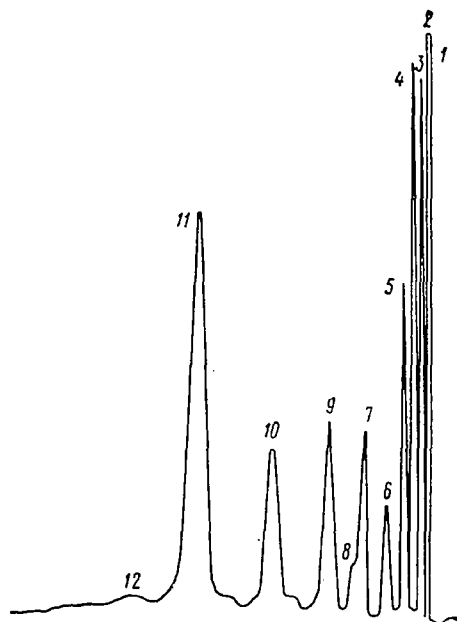


Рис. X. Пирограмма бутадиен-изопренового сополимера СКВД.
Температура колонки 110 °С; пик 11 — изопрен.

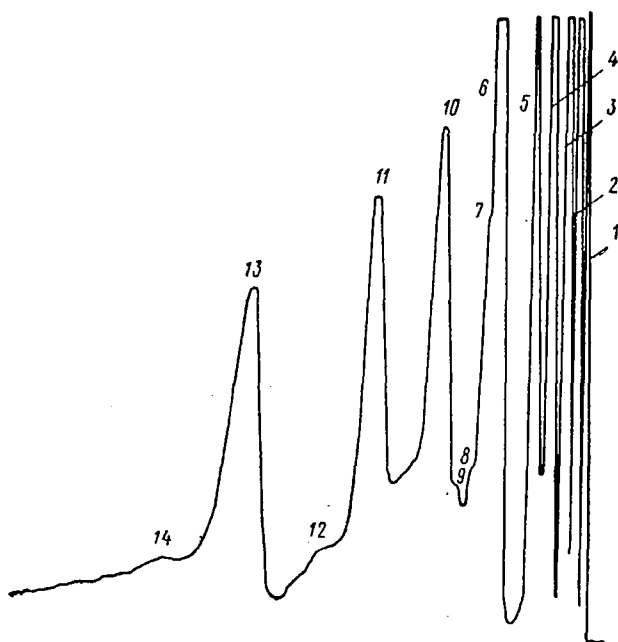


Рис. XI. Пирограмма бутадиен-изопренового сополимера ПДИ.
Температура колонки 110 °С; пик 13 — изопрен.

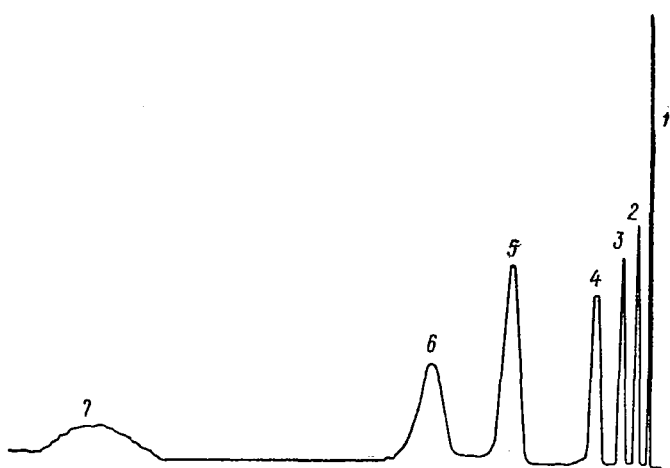


Рис. XII. Пирограмма этилен-пропиленового сополимера (СҚЭПТ) с этилиденнорборненом.

Температура колонки 30 °С; пик 3 — этилен, 5 — пропилен.

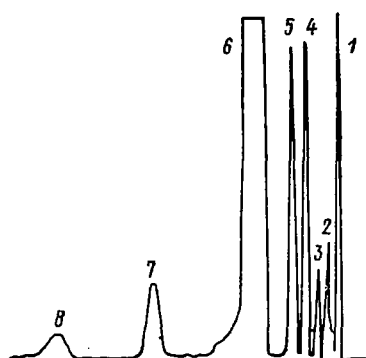


Рис. XIII. Пирограмма бутилкаучука с изопреном.

Температура колонки 110 °С; пик 6 — димер изобутилена, 8 — изопрен.



Рис. XIV. Пирограмма диметилсилоксанового полимера (СКТ).

Температура колонки 30 °С; пик 1 — метан.



Рис. XV. Пирограмма метилвинилсилоксанового полимера (СКТВ).

Температура колонки 30 °С; пик 1 — метан, 2 — этан; 3 — этилен.



Рис. XVI. Пирограмма метилэтилсилоксанового полимера (СКТЭ).

Температура колонки 30 °С; пик 1 — метан; 2 — этан.

Этот метод можно также использовать в ряде случаев и для идентификации полимеров в вулканизатах и резинах.

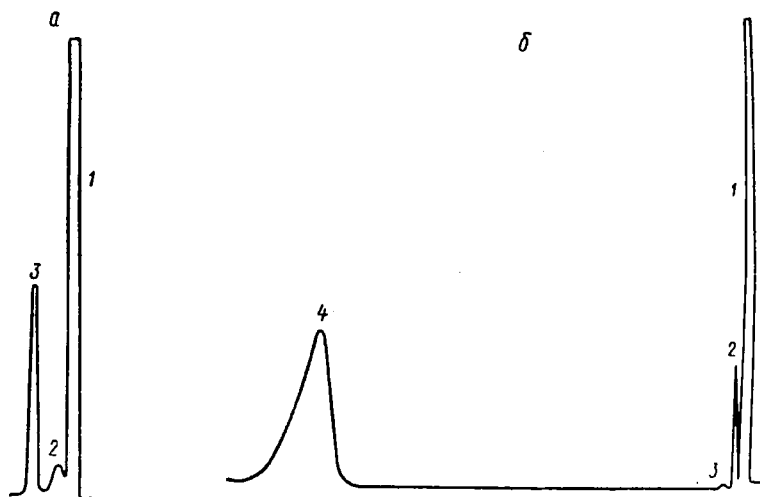


Рис. XVII. Пирограмма метилфенилвинилсилоксанового полимера (СКТФВ-803):

а — температура колонки 30 °С; пик 1 — метан, 3 — этилен; б — температура 120 °С; пик 4 — бензол.

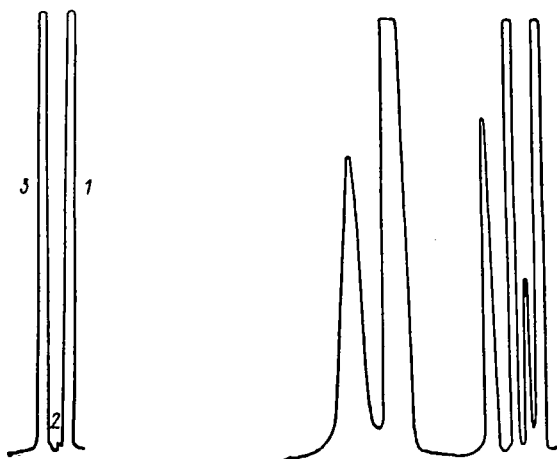


Рис. XVIII. Пирограмма фторсилоксанового полимера.

Температура колонки 30 °С;
пик 1 — метан, 3 — этилен.

Рис. XIX. Пирограмма нитрилсилоксанового полимера.

Хроматограммы, полученные при анализе различных полисилоксанов, приведены на рис. XIV—XIX.

Предисловие	3
Глава 1. Методы определения состава сополимеров	5
Определение состава сополимеров, содержащих связанный стирол	10
Рефрактометрический метод	11
Метод УФ-спектрофотометрии	12
Метод ИК-спектроскопии	14
Определение состава сополимеров, содержащих связанный α -метил-стирол	16
Рефрактометрическое определение	16
Метод УФ-спектрофотометрии	17
Определение состава сополимеров, содержащих связанный нитрил акриловой кислоты	17
Полумикрометод Кьельдаля	18
Хроматографический метод	19
Метод ИК-спектроскопии	20
Определение состава сополимеров, содержащих связанные 2-винил-пиридин (ВП) или 2-метил-5-винилпиридин (МВП)	21
Определение азота микрометодом Дюма	22
Метод УФ-спектрофотометрии	24
Метод ИК-спектроскопии определения содержания звеньев НАК в тройном сополимере СКН-МВП	25
Рефрактометрический метод	26
Определение состава сополимера этилена с пропиленом	26
Метод ИК-спектроскопии	27
Метод пиролизической хроматографии	29
Определение состава жидких тиоколов	32
Метод ИК-спектроскопии	32
Определение состава силоксановых каучуков	33
Метод реакционной газовой хроматографии	34
Метод УФ-спектрофотометрии	38
Определение состава сополимеров изопрена и дивинила	42
Определение состава низкомолекулярных блоксополимеров типа ПДИ методом пиролизической хроматографии	42
Определение содержания полиизопрена в каучуках типа СКИД и ПДИ методом ИК-спектроскопии	43
Определение состава полиэтиленпропиленадипината (метод пиролизической хроматографии)	46
Литература	47
Глава 2. Методы определения содержания функциональных групп в сополимерах	49
Определение гидроксильных групп	49
Метод этерификации	50
Метод ацетилирования	51
Определение первичных и вторичных гидроксильных групп методом УФ-спектрофотометрии	52
Изоцианатный метод	55
Магнийорганический метод (с применением реактива Гриньяра)	57

Определение гидроксильных групп в полиэфирах методом ИК-спектроскопии	63
Определение карбоксильных групп	65
Метод титрования	65
Раздельное определение концевых карбоксильных групп в полимере методом высокочастотной хронокондуктометрии (определение функциональности)	68
Метод ИК-спектроскопии	72
Определение сложноэфирных групп	73
Метод ИК-спектроскопии	74
Метод элементного анализа	75
Определение конечных карбонатных колец методом ИК-спектроскопии	77
Определение эпоксидных групп	78
Методы с использованием галогенводородов	79
Метод элементного анализа	80
Определение изоцианатных групп	81
Химический метод	81
Метод ИК-спектроскопии	83
Определение неуредельности полимеров	86
Характеристика различных методов	86
Методы галогенирования	87
Определение по реакции с иодом (метод Галло)	90
Определение по реакции с бромистым иодом	90
Определение по реакции с хлористым иодом	90
Л и т е р а т у р а	91
<i>Приложение. Идентификация полимеров путем хроматографического анализа продуктов их деструкции</i>	<i>93</i>

*Нина Алексеевна Исакова
Вадим Семенович Фихтенгольц
Валентина Михайловна Красикова*

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
СОСТАВА ЭЛАСТОМЕРОВ**

Редактор издательства В. И. Позина
Технический редактор Ф. Т. Черкасская
Корректор М. З. Басина
Обложка художника Л. А. Яценко

М-09139. Сдано в набор 3/IX 1973 г. Подп. в печ. 5/II 1974 г.
Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага типогр. № 3. Усл. печ. л. 6,5.
Уч.-изд. л. 6,56. Тираж 2600 экз. Заказ 798. Изд. № 249.
Цена 33 коп.

Издательство „Химия“, Ленинградское отделение,
191186, Ленинград, Д-186, Невский, 28.

Ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой
Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета
Министров СССР по делам издательств, полиграфии
и книжной торговли
198052, Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29

ИЗДАТЕЛЬСТВО „ХИМИЯ“

ГОТОВИТСЯ К ИЗДАНИЮ

Синтетический каучук, 55 л., цена 3 р. 54 коп. в пер.,
III кв. 1975 г.

Книга представляет собой монографию, в которой на высоком научном уровне описывается современное состояние теории и практики производства важнейших типов синтетических каучуков и соответствующих латексов. В ней на основе единого плана рассматриваются следующие вопросы: промышленное производство и свойства основных мономеров для синтеза каучуков, строение и свойства эластомеров, современные представления о механизмах полимеризации, синтез и свойства карбоцепных, гетероцепных и других эластомеров, получение и свойства синтетических латексов, стабилизация синтетических каучуков и латексов.

В монографии впервые обобщаются все основные результаты исследований советских ученых, работающих в этой области, и дается их сопоставление с аналогичными зарубежными работами.

Настоящая книга — коллективный труд наиболее квалифицированных в данной области отечественных ученых, она окажется полезной для широкого круга читателей: студентов некоторых специальностей химико-технологических институтов и химических факультетов университетов, аспирантов, исследователей и инженеров, работающих в промышленности синтетического каучука, резиновой и некоторых других отраслях промышленности.

Предварительный заказ на эту книгу можно оформить в магазинах, распространяющих научно-техническую литературу.