

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНОГО МОНОМЕРА
В ПОЛИСТИРОЛЕ ПО УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ СПЕКТРАМ
ПОГЛОЩЕНИЯ

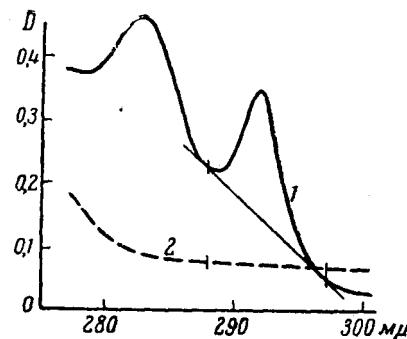
В. Н. Миронова, В. В. Жарков

При изучении кинетики полимеризации при высоких степенях превращения возникает необходимость в количественном определении весьма малых концентраций остаточного мономера. При решении этой задачи в последнее время широко применяют спектрофотометрические методы анализа ввиду их быстроты и высокой точности.

Для определения остаточного мономера в полистироле были предложены методы количественного определения как по ультрафиолетовым [1], так и по инфракрасным [2] спектрам поглощения. Оба метода фактически исходят из бинарности смеси стирол — полистирол. Они весьма чувствительны к присутствию различных добавок и инициаторов полимеризации и требуют введения соответствующих поправок при изучении кинетики сополимеризации стирола с другими мономерами. В присутствии каких-либо добавок в полимеризующемся стироле возникает задача по определению только одного компонента в довольно сложной смеси. Подобную задачу в некоторых случаях можно успешно решить спектрофотометрически, применяя для измерения оптической плотности определяемого компонента так называемый метод «базисной линии» [3, 4].

Если измерять методом базисной линии оптическую плотность стирола в длине волн 292 м μ , проводя базисную линию через точки кривой поглощения, отвечающие длинам волн 288 и 297 м μ , то, как легко видеть из рисунка, полистирол не будет мешать определению мономера, так как его оптическая плотность, измеренная методом базисной линии, будет равна нулю. Если точки кривых поглощения вводимых добавок, отвечающие длинам волн 288, 292 и 297 м μ , будут лежать на одной прямой, то присутствие этих соединений даже при их поглощении в ультрафиолетовой области не повлияет на измеряемую методом базисной линии оптическую плотность мономерного стирола.

Нами этот прием был использован при разработке метода анализа остаточного мономера в пенополистироле и в сополимерах стирола и метилметакрилата. При этом перед полимеризацией в стирол вводят газообразователи — $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; Na_2CO_3 , NaHCO_3 и динитрилазоизомасляной кислоты. Кроме того, добавляли силиконовое масло и при получении сополимеров — метилметакрилат. Все эти добавки, несмотря на то что некоторые из них поглощают в ультрафиолетовой области, не мешают спектрофотометрическому определению стирола при измерении его оптической плотности методом базисной линии.



Кривые поглощения: 1 — стирола ($C = 0,05 \text{ г/л}$; $l = 1 \text{ см}$); 2 — полистирола ($C = 4,422 \text{ г/л}$; $l = 1 \text{ см}$)

Экспериментальная часть

Поглощение растворов измеряли на кварцевом спектрофотометре СФ-4. В качестве растворителя использовали бензол для криоскопии. Измерения проводили с кюветами, толщина слоя раствора в которых была равна 1,0 см; ширина щелей спектрофотометра при измерениях составляла 0,25 мм. Градуировочный график строили по растворам стирола в бензole в интервале концентраций от 0,02 до 0,10 г/л.

Оптическую плотность при $\lambda = 292 \text{ мкм}$ измеряли относительно прямой, проведенной через точки на кривой поглощения, отвечающей длинам волн 288 и 297 мкм. Градуировочный график линеен, что говорит о выполнимости закона Ламберта — Бера. Поэтому зависимость между концентрацией стирола в бензole и оптической плотностью раствора можно выразить и аналитически:

$$C = \frac{D}{K \cdot l},$$

где D — оптическая плотность; l — толщина кюветы, см; C — концентрация, г/л; K — коэффициент поглощения; в нашем случае $K = 3,75 \pm 0,05 \text{ л/г} \cdot \text{см}^2$.

Для проверки методики были приготовлены растворы, содержащие, наряду со стиролом (0,4—1,5%) полистирол (50—99%), динитроазоизомасляную кислоту (7—13%), метилметакрилат (50%) и силиконовое масло (до 30%). Неорганические соли в бензole не растворяются и определению не мешают. Результаты измерений показывают, что данный метод позволяет определять содержание стирола в полистироле в присутствии указанных добавок с относительной ошибкой порядка 1,5% при абсолютной ошибке $\pm 0,02\%$.

Таким образом, предложенная нами методика не уступает ранее описанному спектрофотометрическим методам [1,2] в точности и позволяет в отличие от них определить содержание остаточного мономера в присутствии некоторых добавок, несмотря на их поглощение в ультрафиолетовой области.

Методика может быть применена и для определения содержания стирола на ранних стадиях полимеризации.

Выводы

Разработан метод количественного определения стирола в полистироле при высоких степенях превращения мономера в полимер по ультрафиолетовым спектрам поглощения.

Метод позволяет проводить определение стирола в присутствии некоторых добавок с относительной ошибкой $\pm 1,5\%$.

Владimirский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
7 III 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. I. J. Mc G overn, J. M. Grim, W. C. Leach, Anal. Chem., 20, 312, 1948.
2. E. J. Slawinski, G. G. Claver, J. Polymer Sci., 17, 269, 1955.
3. Н. К. Рудневский, В. В. Жарков, Зав. лаборатория, 25, 297, 1959.
4. E. Allen, W. Riemann, Anal. Chem., 25, 1325, 1953.

QUANTITATIVE DETERMINATION OF RESIDUAL MONOMER IN POLYSTYRENE WITH THE AID OF THE ULTRAVIOLET ABSORPTION SPECTRA

V. N. Mironova, V. V. Zharkov

Summary

A method has been developed for the quantitative determination of styrene in foamed polystyrene and in styrene-methylmethacrylate copolymers by means of the ultraviolet absorption spectra with a relative error of $\pm 1.5\%$. By use of the «base line» method the accuracy of determination of the styrene does not diminish in the presence of a number of addition agents despite their absorption in the ultraviolet region.