

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИНИТРИЛА
АЗОИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ В ПОЛИМЕРАХ

В. Н. Дмитриева, В. Д. Безуглый

Азосоединения являются эффективными инициаторами полимеризации. Многие из них распадаются на радикалы легче перекисных соединений [1]. Из числа применяемых для указанных целей азосоединений большое распространение получил динитрил азоизомасляной кислоты.

В литературе имеется довольно значительное число исследований, посвященных полярнографическому изучению ароматических азосоединений [2, 14, 19] и др. Однако мы встретили всего два сообщения [15, 16], связанных с восстановлением алифатических азосоединений на ртутном капельном катоде, которые относятся к динитрилу азоизомасляной кислоты и соответствующему метиловому эфиру. Авторами был исследован процесс диссоциации динитрила азоизомасляной кислоты [15] и его реакция с *n*-хлорбензолсульфокислотой [16].

Целью нашей работы являлось подобное изучение полярнографического поведения динитрила азоизомасляной кислоты, а также разработка полярнографического метода его количественного определения в полимерах.

Экспериментальная часть

Методика работы. Полярнографические исследования производили на саморегистрирующем полярнографе типа LP-55a с ртутным капельным электродом, обладающим следующими характеристиками: $m = 1,533 \text{ мг/сек}$, $\tau = 3,1 \text{ сек}$, $m^{1/2}\tau^{1/2} = 1,604 \text{ мг}^{1/2}\text{сек}^{-1/2}$ (в отсутствие напряжения поляризации).

Динитрил азоизомасляной кислоты перекристаллизовывали из этанола, и он имел т. пл. 106° .

Фонами для полярнографирования служили: 0,02 н. раствор $N(C_2H_5)_4J$ в 92%-ном CH_3OH 0,15 М раствор $LiCl$ в смеси бензол — метанол (1 : 4), а также буферные смеси Измайлова — Пивневой [17]. Последние представляют собой смесь кислот соляной, лимонной, веронала и фенола по 0,01 М каждой кислоты в 60%-ном C_2H_5OH , титрованную 0,12 н. раствора $NaOH$ в 60%-ном CH_3OH .

В качестве стандартных растворов использовали растворы динитрила в бензоле и в изопропиловом спирте с концентрациями 0,00774 моль/л и соответственно 0,0104 моль/л, а также раствор динитрила в смеси бензол — метанол (1 : 4) ($c = 0,00787 \text{ моль/л}$).

Полярнографические измерения производили в пределах концентраций от 0,035 до 1,434 ммоль/л.

Сосудами для полярнографирования служили электролизеры как с внутренним, так и с внешним анодом, насыщенным каломельным электродом. Значения потенциалов полуволи отнесены к насыщенному каломельному электроду.

Полученные результаты

Наши исследования показали, что на фоне 0,02 н. $N(C_2H_5)_4J$ в 92%-ном CH_3OH динитрила азоизомасляной кислоты образует хорошо выраженные полярнографические волны с $E_{1/2} = -1,38 \text{ в}$ относительно насыщенного каломельного электрода (рис. 1).

Величина диффузионного тока динитрила линейно зависит от его концентрации (рис. 2).

В табл. 1 даны значения констант диффузионного тока динитрила на фоне 0,02 н. $N(C_2H_5)_4J$ в 92%-ном CH_3OH .

Ввиду отсутствия табличных данных о коэффициенте диффузии динитрила азоизомаасляной кислоты или других соединений, близких ему по своему строению, мы не могли рассчитать по уравнению Ильковича значения числа электронов n , участвующих в восстановлении его молекулы.

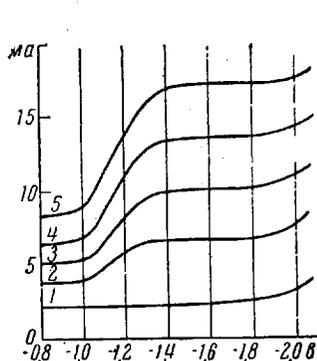


Рис. 1

Рис. 1. Полярографические волны динитрила азоизомаасляной кислоты на фоне 0,02 н. $N(C_2H_5)_4J$ в 92%-ном CH_3OH .

Концентрация в ммоль/л: 1 — 0,484; 2 — 0,910; 3 — 1,288; 4 — 1,629; 5 — 0,00; $E_d = -0,25$ в

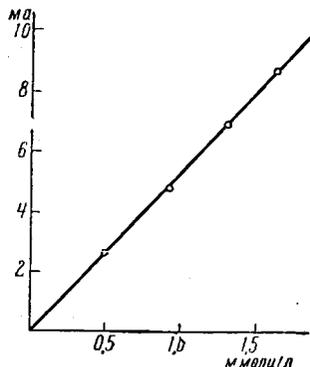


Рис. 2

Рис. 2. Калибровочная кривая динитрила азоизомаасляной кислоты

Значение n было нами определено методом полярографической микрокулонометрии. Расчет производили логарифмическим методом по формуле:

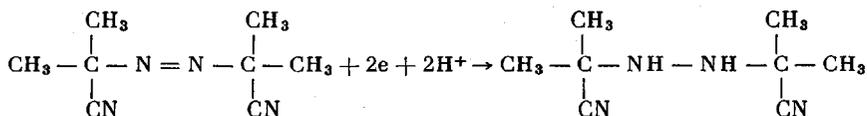
$$n = \frac{4,403 \cdot 10^{-6} I_d T}{\Delta \lg I_d v c}$$

где I_d — величина диффузионного тока до начала электролиза, μA ; T — время электролиза, сек.; $\Delta \lg I_d$ — разность логарифмов величин диффузионного тока до начала электролиза и после прохождения электролиза в течение времени T ; v — объем раствора в электролизере, мл; c — концентрация исследуемого вещества, ммоль/л.

На основании кулонометрических измерений при $v = 1,5$ мл, $c = 1,032$ ммоль/л были получены следующие значения n :

I_d	6,553	5,140	3,983
T , сек	0	10802	21602
n	—	1,91	1,86

Таким образом, найденные значения n , близкие к 2, дают основание предполагать следующий механизм реакции восстановления динитрила азоизомаасляной кислоты:



Аналогичный механизм восстановления мы встречаем также у ароматических азосоединений [3].

Исследования на буферных растворах показали, что $E_{1/2}$ динитрила азоизомаасляной кислоты зависит от pH только в кислой среде, смещаясь в область более отрицательных значений с возрастанием pH.

Полученными данными мы воспользовались для полярографического определения динитрила азоизомасляной кислоты в полистироле, полимеризацию которого производили в присутствии этого инициатора.

Таблица 1

Значения констант диффузионного тока динитрила азоизомасляной кислоты на фоне 0,02 н. $N(C_2H_5)_4J$ в 92%-ном CH_3OH

c , ммоль/л	I_d , μa	$K = \frac{I_d}{cm^3/3\tau^{1/2}}$
0,484	2,570	3,46
0,910	2,881	3,46
1,288	6,939	4,48
1,629	8,738	3,46

Методика определения состоит в следующем. Навеску полимера около 0,25—0,35 г помещают во взвешенную мерную колбу емкостью 25 мл и растворяют в 5 мл бензола. Раствор доводят до метки 0,15 М раствором LiCl в метаноле. После осаждения полимера и отстаивания в течение 30 мин. 3—4 мл раствора помещают в электролизер, пропускают ток азота в течение 10 мин. и производят полярографирование. Содержание динитрила азоизомасляной кислоты определяют по методу добавок.

Содержание динитрила (в %) рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{c_{ст} \cdot 25}{10 \left[\frac{\Delta h}{h_0} \left(\frac{v_0 + \Delta v}{\Delta v} \right) + 1 \right] p}$$

где $c_{ст}$ — концентрация стандартного раствора, г/л, v_0 — первоначальный объем жидкости в электролизере, Δv — объем прибавленного стандартного раствора, h_0 — первоначальная высота волны определяемого вещества, Δh — увеличение высоты волны после прибавления стандартного раствора, p — навеска полистирола.

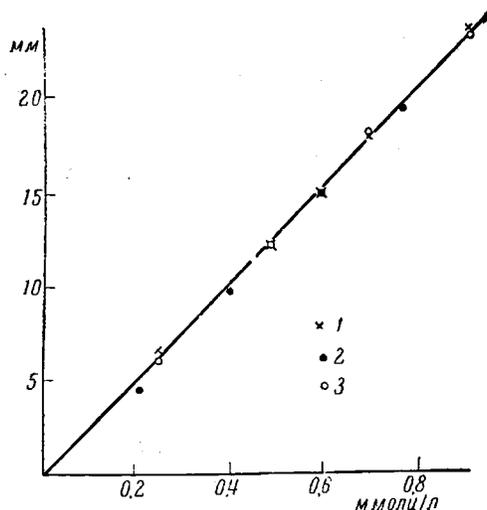
Для того чтобы проверить не наблюдается ли снижение концентрации динитрила в растворе в присутствии полимера за счет адсорбции или удерживания растворенного динитрила вместе с бензолом большой поверхностью полимера, выпавшего при осаждении, были построены калибровочные кривые для динитрила в отсутствие и в присутствии полимера. При этом навески динитрила прибавляли к полистиролу, после чего производили растворение его в бензоле и осаждение метанолом.

Результаты этих опытов представлены на рис. 3. Из рисунка видно, что все точки хорошо ложатся на одну прямую. Следовательно, снижения концентрации динитрила в растворе в присутствии полимера практически не наблюдается.

Воспроизводимость метода была проверена путем повторного анализа одного и того же образца. Данные были обработаны методом математической статистики.

Ниже приведены данные статистической обработки результатов определения динитрила азоизомасляной кислоты в полистироле

n . . .	7	α . . .	0,95
x . . .	$4,62 \cdot 10^{-2}$	t_{α} . . .	2,447
s . . .	$\pm 6,745 \cdot 10^{-4}$	ϵ . . .	$\pm 6 \cdot 10^{-4}$
		$\epsilon_{отн}$	$\pm 1,351$



где n —число определений, \bar{x} — среднее арифметическое из n определений, s —средняя квадратичная ошибка из n определений $s = \pm \sqrt{\sum (x - \bar{x})^2 / (n - 1)}$; α — надежность, t_α — величина, зависящая от n и α , находящаяся по таблице Стюдента — Фишера [18], ε — точность определения, $\varepsilon_{отн}$ — относительная ошибка определения, %.

Методика была также проверена на искусственных смесях в присутствии полистирола. Результаты проверки представлены в табл. 2.

Определение остаточного динитрила азоизомаэляной кислоты произ-

Таблица 2

Результаты полярографического анализа искусственных смесей (динитрил азоизомаэляной кислоты + полистирол)

Содержание динитрила, г/л		Относительная ошибка, %
взято	определено	
0,0137	0,0144	+5,1
0,0274	0,0270	-1,5
0,0342	0,0342	0
0,0205	0,0213	+0,39
0,0411	0,0400	-2,7

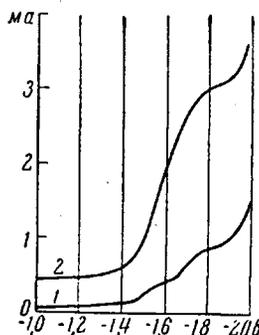


Рис. 4. Полярографические волны динитрила азоизомаэляной кислоты: 1 — до добавки стандартного раствора динитрила; 2 — после добавки стандартного раствора

водилось нами в пластмассовых скитилляторах, содержащих, кроме инициатора, также люминесцирующие добавки: 1,4-ди-[2-(5-фенил)-оксазолил]-бензол (РОРОР) и терфенил. Терфенил восстанавливается в сильно отрицательной области потенциалов и не может мешать определению динитрила.

Потенциал полуволны РОРОРа отрицательнее $E_{1/2}$ динитрила всего приблизительно на 0,2 в. Однако при малых содержаниях обоих компонентов возможно полярографическое определение динитрила в присутствии РОРОРа.

Полярографические волны динитрила в присутствии РОРОРа представлены на рис. 4. Величину h_0 определяют по высоте 1-й волны (кривая 1). Величину Δh определяют по разности высоты волны после добавки (кривая 2) и суммы высот волн до добавки стандартного раствора (кривая 1).

Таблица 3

Результаты определения динитрила азодизомаэляной кислоты в пластмассовых скитилляторах

Содержание динитрила, %		Содержание динитрила, %	
в исходной смеси до полимеризации	в пластмассовом скитилляторе	в исходной смеси до полимеризации	в пластмассовом скитилляторе
0,25	0,034	1,5	0,057
0,50	0,045	2,0	0,060
0,75	0,046	3,0	0,079
1,0	0,053		

В табл. 3 представлены результаты определения динитрила азоизомаэляной кислоты в различных образцах пластмассовых скитилляторов.

Из приведенной таблицы видно, что после полимеризации содержание остаточного динитрила азоизомаэляной кислоты в готовых полимерах различается значительно меньше, чем в исходных смесях.

Выводы

1. Изучено полярографическое поведение динитрила азоизомаэляной кислоты. Установлено, что это соединение образует двухэлектронную волну с потенциалом полувольты 1,38 в, который не зависит от значения рН фона.
2. Предложен полярографический метод определения динитрила азо-диизомаэляной кислоты в полистироле.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт монокристаллов

Поступила в редакцию
26 VI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, Химия синтетических полимеров. М., Госхимиздат, 1960, стр. 103.
2. M. Shikata, I. Tachi, Mem. Coll. Agric. Kyoto Univ., 17, 45, 1931.
3. I. Tachi, там же, 42, 36, 1938.
4. N. T. Nga, J. chim. phys., 35, 345, 1939.
A. P. Pihoni, Ricerca sci ericostruz., 17, 1396, 1947; Chem. Abstrs. 43, 7368 1949.
6. И. В. Владимирцев, И. Я. Постовский, Докл. АН СССР, 83, 855 1952.
7. H. A. Laitinen, T. I. Kneiper, J. Amer. Chem. Soc., 78, 736, 1956.
8. A. Foffani, AN; Acad. nazl. Lincei, Red. Classe sci fis. mat. e. nat., 20, 804, 1956.
9. G. Costa, A. Puxaddu, Ricerca sci., 27, 94, 1957.
10. G. Costa, P. Razzo, там же, 26, 201, 1956.
11. I. A. Dean, H. A. Bryan, Analyt. chim. acta, 16, 87, 1957.
12. I. A. Dean, H. A. Bryan, Analyt. chim. acta, 16, 94, 1957.
13. D. R. Curry, I. T. Kino-Sox, Analyst., 82, 128, 1957.
14. G. Dusinsky, Z. Grunova, Českoslov. farm., 4, 445, 1955.
15. I. Ukida, T. Takayama, T. Kommimami, Chem. High Polymers Tokyo, 11, 233, 1954.
16. I. Ukida, Chem. High Polymers, Tokyo, 12, 235, 1955.
17. Н. А. Измайлов, Ф. А. Пивнева, Научные записки Харьковского ин-та советской торговли, 1, 121, 1940/41.
18. В. И. Романовский, Основные задачи теории ошибок, Гостехиздат, М.—Л., 1947.

POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF AZOBISBUTYRONITRILE
IN POLYMERS

V. N. Dmitrieva, V. D. Bezuglyi

Summary

The polarographic behavior of azobisbutyronitrile has been investigated. This compound proved to be reducible at the dropping mercury electrode, giving a polarographic wave with $E_{1/2} = 1.38\text{v}$. The reduction proceeds with the addition of two electrons to the azo group. A polarographic method has been developed for the determination of azobisbutyronitrile in plastic scintillators with polystyrene base.