

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:543.253

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОМЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В НЕНАСЫЩЕННЫХ
ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛАХ И ПЛЕНКАХ
НА ИХ ОСНОВЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Л. А. Миркинд, В. С. Спорыхина

Для исследования изомерных превращений малеинатов в фумараты в ненасыщенных полиэфирах использован полярографический метод. Разработаны условия определения *чис-транс*-изомеров в широком интервале их количественных соотношений. Метод применен для контроля степени изомеризации в различных полизифирных композициях.

В процессе синтеза полизифиров на основе малеинового ангидрида, как известно, происходит изомеризация малеинатных звеньев в фумаратные. Степень изомеризации является важным обобщенным критерием качества смолы, так как в симбатной зависимости от этого показателя находятся такие характеристики, как скорость и глубина отверждения смолы, эластичность и твердость пленок, их тепло- и химическая стойкость и др. [1].

Изучению полярографического восстановления малеиновой и фумаровой кислот посвящено большое количество работ, например [2–9], однако в литературе отсутствуют систематизированные обобщения полярографического поведения изомеров при совместном присутствии, данные различных авторов разнородны и нередко противоречивы.

В настоящем сообщении рассмотрены некоторые результаты применения постоянно-токовой полярографии для изучения соотношений изомеров в различных полизифирных композициях и пленках на их основе.

Большинство предложенных методик разделенного определения малеинатных и фумаратных звеньев основано на щелочном омылении смол и пленок с последующим полярографированием полученных растворов. Для разделения изомеров используют различную зависимость потенциалов полу волн от величины pH в щелочной области. В частности, широко применяют технику полярографирования по Эльвингу [3].

Таблица 1

Результаты анализа полизифирных смол *

Полизифир	Содержание кислот, %			Полизифир	Содержание кислот, %		
	малеин-новой	фумаро-вой	Степень изомеризаций, %		малеин-новой	фумаро-вой	Степень изомеризаций, %
Полидиэтиленгликольмалеинатфталат ПН-1	4,2	34,7	89,2	Полиэтиленпропиленгликольмалеинат	1,4	49,1	97,2
Полиэтиленгликольмалеинатфталат	10,4	27,2	73,2	Поли(пентентингликольмалеинатфталат)	6,4	31,0	82,9
Полиэтиленгликольмалеинатадипинат	20,4	27,5	57,4	Полиэтиленпропиленгликольмалеинатфталат ПЭ-246	2,0	35,4	94,7

* Средний молекулярный вес смол примерно одинаков (1440—1580).

Она эффективна при относительно небольших величинах степени изомеризации [5], так как потенциалы полуволны изомеров близки друг к другу ($\Delta E_{1/2} \sim 250$ мв). Однако развитие технологий синтеза и отверждения полизифирных смол, усложнение композиций приводит как к большим колебаниям изомерного состава, так и к затруднениям, связанным с восстановлением других компонентов в областях потенциала, близких к разряду изомеров.

Нами изучено поведение изомеров при совместном присутствии в условиях классической полярографии на ртутно-капельном электроде.

Измерения проводили с помощью полярографов марок LP-60 и РО-4 («Radiometer»).

В качестве рабочего электрода использовали капилляры с «лопаточкой» [10]: $m=0,5-1,5$ мг/сек, $t=0,2-0,5$ сек.

Из рис. 1 видно, что на высоту волн каждого из компонентов существенное влияние оказывает не только абсолютная величина pH, но и природа буферов. Это отчетливо проявляется, например, при сопоставлении высот волн фумаровой кислоты в буферных растворах аммонийно-аммиачном и Бриттона-Робинсона в интервале pH 6-8. На фоне аммонийно-аммиачного буфера при pH > 6 фумаровая кислота восстанавливается, тогда как в буферной смеси Бриттона-Робинсона в этом диапазоне pH волна восстановления уменьшается практически до нуля. Высота волны малеиновой кислоты в обоих случаях меняется с величиной pH незначительно. Природа этих явлений связана с механизмом восстановления обоих изомеров,

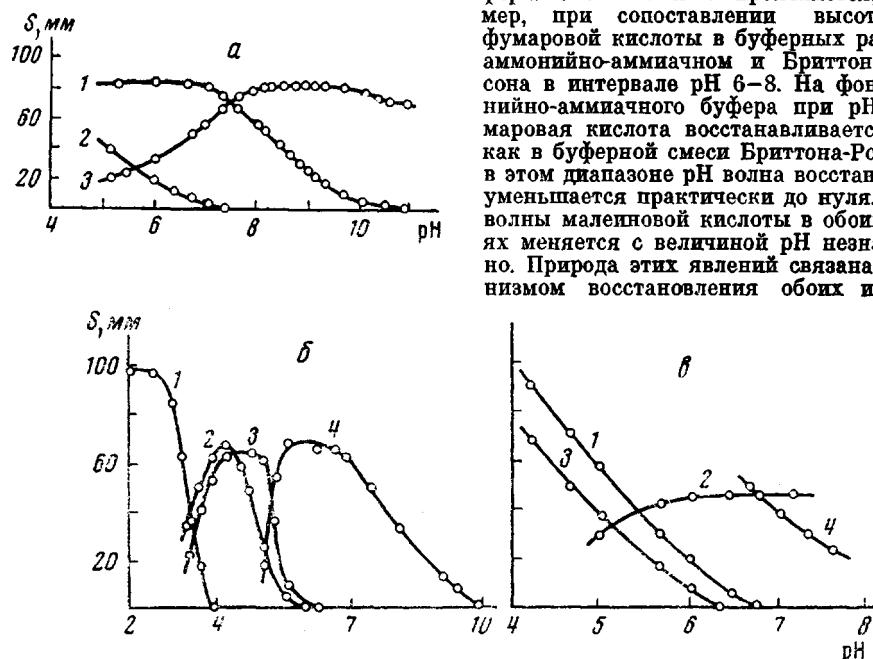


Рис. 1. Зависимость высот полярографических волн S малеиновой и фумаровой кислот от величины pH в аммонийно-аммиачном буфере (а), в буферной смеси Бриттона-Робинсона (б) и в буферах Вальполя и борно-боратном (в):

а: 1 — малеиновая кислота, 2, 3 — фумаровая кислота, $E_{1/2} = -1,30-1,45$ (1); $-1,40-1,45$ (2) и $-1,64-1,68$ е (3); б: 1 — малеиновая и фумаровая кислота, $E_{1/2} = -0,75-0,82$ е; 2 — фумаровая кислота, $E_{1/2} = -1,12-1,17$ е; 3, 4 — малеиновая кислота, $E_{1/2} = -1,08-1,12$ и $-1,40-1,48$ е соответственно; в: 1, 2 — малеиновая кислота в буфере Вальполя, $E'_{1/2} = -1,12-1,13$ е; $E''_{1/2} = -1,35-1,39$ е; 3 — фумаровая кислота в том же растворе, $E'_{1/2} = -1,22$ е; 4 — малеиновая кислота в борно-боратном буфере, $E'_{1/2} = -1,48-1,52$ е

трактовка которого дискуссионна и выходит за рамки настоящего сообщения. Столь сильное воздействие состава фона на восстановление *цис-транс*-изомеров, которое приводит к полному элиминированию волны одного из них, по-видимому, ранее не наблюдалось. Указанный эффект позволяет определять малеиновую кислоту в композициях со значительными избытками фумаровой до соотношений 1:70 с точностью не хуже ± 5 отн. %.

Для иллюстрации на рис. 2 представлены типичные полярограммы, снятые по методу Эльвинга и в буфере Бриттона-Робинсона. Из рисунка наглядно видно, что в последнем случае четкий предельный ток волны восстановления малеиновой кислоты наблюдается при 70-кратном избытке фумаровой.

Кроме того, было показано, что полное подавление волны малеиновой кислоты, наблюдающееся в более щелочной области, происходит при больших значениях pH, чем это вытекает из данных Эльвинга. Применяя аммонийно-аммиачные растворы со значениями pH 10,7-11,0, удается достигнуть разрешающей способности (уже по фумаровой кислоте) ~ 100 .

Таблица 2

Результаты определения изомеров в полизифирных смолах и пленках на их основе

Образцы	Содержание кислот, %		Степень изомеризации, %	Степень отверждения, %
	малеиновой	фумаровой		
Смола ПЭ-236	0,72	20,8	96,7	—
Пленка	0,51	1,07	67,7	92,7
Смола ПЭ-246	2,03	33,45	94,3	—
Пленка	1,05	2,32	68,8	90,5
Смола ПЭ-250	3,35	15,80	82,5	—
Пленка	1,72	3,35	66,1	73,6
Смола ПЭ-265	2,85	33,35	92,2	—
Пленка после 3 час. отверждения	1,55	3,11	66,7	87,1
Пленка после 24 час. отверждения	1,21	2,10	63,4	90,9

Анализируя полученные данные, можно наметить интервалы условий, оптимальные для определения содержания изомеров в различных композициях. В частности, для определения общей ненасыщенности или при маскирующем действии примесей следует рекомендовать кислые растворы; для определения избыточной фумаровой кислоты — щелочные растворы ($\text{pH} \geq 10,5$); для определения малеиновой при соотношении малеиновая : фумаровая кислоты $\geq 1 : 10$ приемлема модифицированная методика Эльвинга [8, 11]; при соотношении тех же компонентов $\leq 1 : 10$ целесообразно использовать, например, универсальный буфер Бриттона-Робинсона ($\text{pH } 6,5$).

Для определения изомеров в полизифирных композициях навеску анализируемой смолы, растворенную в ацетоне, предварительно омылили 0,5 н. водным раствором NaOH на кипящей водяной бане в течение 2 час.; тонкоизмельченные пленки смол

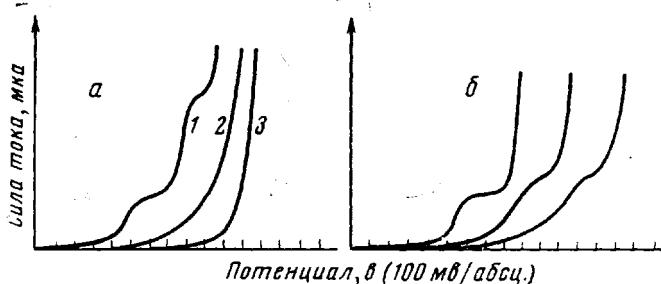


Рис. 2. Полярограммы смесей малеиновой и фумаровой кислот при соотношении 1 : 1 (1), 1 : 12 (2), 1 : 70 (3): а — аммонийно-аммиачный буфер, б — буфер Бриттона-Робинсона

обрабатывали аналогичным образом в течение 6 час. Специальными опытами доказано, что подобная обработка необходима и достаточна для количественного омыления исследованных полизифиров и пленок на их основе [11].

Из табл. 1 следует, что изменение структуры гликоля, так же как и насыщенной дикарбоновой кислоты, оказывает существенное влияние на соотношение изомеров. Так, например, в ряду гликольмалеинатфталатов наиболее изомеризован полизифир на основе этиленгликоля, наименее — на основе неопентилгликоля; полигликольмалеинатадипината характеризуются меньшей степенью изомеризации по сравнению с фталатами; введение в рецептуру пропиленгликоля-1,2 значительно повышает изомеризацию адипинатов.

Применяемый метод позволяет установить также количественные критерии изменения степени изомеризации в процессе отверждения смолы и относительной реакционной способности звеньев обоих типов при взаимодействии с мономером. Ряд таких данных для нескольких марок смол приведен в табл. 2.

Результаты полярографических измерений подтверждают значительно более высокую активность в реакции с мономером двойных связей фумаратных звеньев по сравнению с малеинатными. Независимо от колебаний состава лаков и условий их отверждения степень изомеризации в пленке всегда меньше, чем в смоле, а степень отверждения фумаратов выше, чем малеинатов (табл. 2).

Применяемый метод дает возможность охарактеризовать кинетику изомеризации в различных условиях. Данные табл. 3 иллюстрируют, в частности, влияние тем-

Таблица 3

**Влияние изменения экспериментальных условий на степень изомеризации
в полизифирной смоле ПЭ-246**

T, °C	Длительность выдержки, часы	Катализатор	Степень изомеризации, %	T, °C	Длительность выдержки, часы	Катализатор	Степень изомеризации, %
170	0	—	51,0	200	0	—	86,4
	0	Иод	72,0		0	Иод	95,2
	0	Пиперидин	86,0		0	Пиперидин	96,8
	2	—	71,6		2	—	94,3
	2	Иод	91,6		2	Иод	96,5
	2	Пиперидин	87,6		4	Пиперидин	97,0
					4	Иод	94,5
					4	Иод	97,0

пературы и длительности выдержки смолы, а также добавок иода и пиперидина на этот процесс.

Приведенные результаты показывают, что для использованной композиции (применили рецептуру выпускаемой промышленностью смолы ПЭ-246) при 200° реакция практически полностью заканчивается за 2 часа. Несомненно также катализитическое действие указанных добавок на процесс изомеризации.

Поступила в редакцию
6 III 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Бенег, Ненасыщенные полизифиры. Строение и свойства, «Химия», 1968.
2. В. Д. Безуглый. Полярография в химии и технологии полимеров, «Химия», 1968.
3. Р. J. Elving, C. Teitelbaum, J. Amer. Chem. Soc., 71, 3916, 1949.
4. А. Л. Маркман, Ж. общ. химии, 23, 1622, 1953.
5. Р. J. Elving, J. Rosenthal, Analyt. Chem., 26, 1454, 1954.
6. Е. Barendrecht, Chem. weekbl., 50, 785, 1954.
7. Р. J. Elving, Pure Appl. Chem., 7, 423, 1963.
8. Э. А. Наваяжская, Химич. пром-сть, 1960, № 4, 466.
9. L. Novak, Plaste und Kautschuk, 12, 202, 1965.
10. Е. М. Скобец, Н. С. Кавецкий, Заводск. лаб., 15, 1299, 1949.
11. Э. А. Наваяжская, Х. В. Цубина, М. Я. Клейнман, Л. А. Миркинд, В. С. Спорыхина, Лакокрасочные материалы и их применение, 1968, № 3, 59.

УДК 541(64+127+11)

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, ОСНОВАННЫЙ НА ИМПУЛЬСНЫХ ИЗМЕРЕНИЯХ ТЕПЛОВОЙ АКТИВНОСТИ

**■ ■ В. Е. Дмитренко, А. В. Гурская, Б. И. Ильин,
Г. Г. Спирин**

Изложен метод исследования кинетики реакций полимеризации, основанный на импульсных измерениях тепловой активности. Метод базируется на кратковременном разогреве прямоугольными импульсами тока тонкопленочного датчика сопротивления, помещенного в исследуемую среду. Приведена схема экспериментальной установки. Представлены экспериментальные данные блочной полимеризации стирола в атмосфере воздуха при 100, 114 и 140°. Получены кинетические кривые $c(t)$ при $T=\text{const}$, которые хорошо совпадают с известными литературными данными.

К числу методов исследования кинетики реакций полимеризации, основанных на измерении изменений макроскопических параметров вещества в течение процесса, могут быть отнесены методы, основанные на регистрации изменений теплофизических характеристик. Наиболее перспективным для кинетических исследований представляется импульсный метод измерения коэффициента тепловой активности $\epsilon = \frac{1}{\rho} \frac{C_p}{\lambda}$ (ρ — плотность, C_p — удельная теплоемкость, λ — коэффициент теплопроводности), разработанный ранее для растворов [1, 2].