

мера II. Образцы полимеров I получали полимеризацией капролактама при 170° в присутствии натрийкапролактама и N-ацетилкапролактама, концентрации которых были равны 0,3 мол.%. В качестве поликаараамида, полученного гидролитической полимеризацией, использовали образцы промышленного производства.

1,11-Диаминоундеканон-6 в виде кетимина  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5-\text{C}=\text{N}-\text{(CH}_2)_5$  синтезировали согласно [10]. Он имел т. кип. 98–98,5°/1,5 тор. N,N'-2-Три-*n*-бутилмалонамид получали путем аминолиза диметилового эфира 2-*n*-бутилмалоновой кислоты *n*-бутиламином; т. пл. 62–62,5°.

Найдено, %: С 66,43; Н 11,10; N 9,84. Вычислено, %: С 66,62; Н 11,18; N 10,35.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию  
18 VI 1973

## ЛИТЕРАТУРА

1. O. Vixhterle, J. Šebenda, J. Kralíček, Химия и технол. полимеров, 1961, № 7, 39.
2. G. Stea, G. B. Gechele, Europ. Polymer J., 1, 213, 1965.
3. E. H. Mottus, R. M. Hedrick, J. M. Buttler, Polymer Preprints, 9, 380, 1968.
4. C. V. Goebel, P. Čefelin, J. Šebenda, J. Polymer Sci., 10, A-1, 1411, 1972.
5. B. N. Михеев, Высокомолек. соед., А15, 1630, 1973.
6. B. N. Михеев, Л. В. Тетерюкова, О. Ю. Нестерова, Высокомолек. соед., Б15, 405, 1973.
7. Дж. Хаслами, Г. А. Виллис, Идентификация и анализ полимеров, «Химия», 1971, стр. 118, 361.
8. G. Nawrath, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965, p. 335.
9. P. Čefelin, J. Stehlíček, J. Šebenda, J. Polymer Sci., C42, 79, 1973.
10. G. Nawrath, Angew. Chemie, 72, 1002, 1960.

УДК 541.64 : 543(422.4+544)

## КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ТРОЙНЫХ СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И ПИРОЛИЗНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

C. Карапенев, Г. Костов, Р. Милина, М. Михайлов

Предложены методы количественного определения мономерного состава стирол-акрилонитрильных сополимеров, привитых на бутадиеновом и бутадиен-стирольном каучуках, при помощи ИК-спектроскопии и пиролизной газовой хроматографии.

Методы количественного определения состава тройных сополимеров с использованием ИК-спектроскопии и пиролизной газовой хроматографии (ПГХ) разработаны недостаточно. В литературе не приводятся данные о полном количественном определении состава тройных сополимеров и их фракций.

В работе [1] исследован сополимер стирола с акрилонитрилом (СА) в ближней ИК-области. Звенья стирола идентифицированы по полосе поглощения в области 1,68  $\mu\text{м}$ . В работе [2] проводили количественный анализ привитого к каучуку СА. По существу, они определяли соотношение акрилонитрила (АН) к стиролу с помощью калибровочной кривой, показывающей отношение между оптическими плотностями  $D$  полос при  $2244 \text{ см}^{-1}$  (валентное колебание нитрильных групп) и при  $1603 \text{ см}^{-1}$  (колебание бензольного кольца) как функция состава СА. В работе [3] определяли количество стирольных звеньев в сополимере АН с дивинилами по полосе поглощения при  $700 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей деформационным колебаниям связи С–Н в ароматическом кольце. Применили градуировочные кривые оптическая плотность – концентрация соответствующего компонента.

СА исследовали и методом пиролизной газовой хроматографии. В работах [4–6] даны условия разделения пиролизных продуктов этих сополимеров. Алексеева и Биткин [7] исследовали продукты пиролиза сополимера дивинила и стирола с помощью газовой хроматографии. В работе [8] приведены методы количественного определения блок-сополимеров при использовании механических смесей гомополимеров. Однако для анализа статистических сополимеров необходимы эталонные образцы, так как пиролиз такого типа сополимеров протекает отлично от пиролиза механических смесей гомополимеров того же состава [8–10].

В большинстве случаев методом ИК-спектроскопии спектры сополимеров нельзя отличить от механических смесей полимеров с тем же количественным соотношением мономерных звеньев [11]. Это позволяет моделировать сополимерные композиции механическими смесями гомополимеров.

Цель данной работы – определение состава тройных привитых сополимеров АН–бутадиен – стирол (АБС), полученных из бутадиеновых и бутадиен-стирольных каучуков и их фракций, при помощи ИК-спектроскопии и ПГХ.

Образцы АБС синтезировали радикальной привитой сополимеризацией стирола и АН на каучуках. Образцы содержали сополимеризационные цепи стирол – АН, часть которых привита к каучуковым цепям, и чистый каучук.

**ИК-спектроскопия.** На ИК-спектре поглощения АБС, снятого на спектрофотометре ИКС-22 (рис. 1) можно различить характерные для каждого компонента полосы 2247  $\text{см}^{-1}$  (АН); 700, 760, 1028, 1585, 1603, 1810, 1960  $\text{см}^{-1}$  (стирол); 910, 967 и 990  $\text{см}^{-1}$  (каучук). При большом содержании стирола в сополимере полоса 1,4-циклических структур в

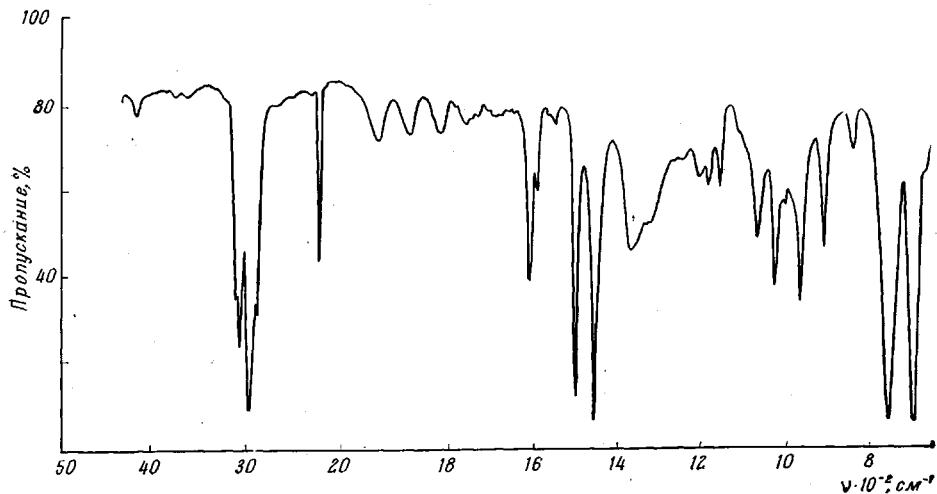


Рис. 1. ИК-спектр сополимера АБС

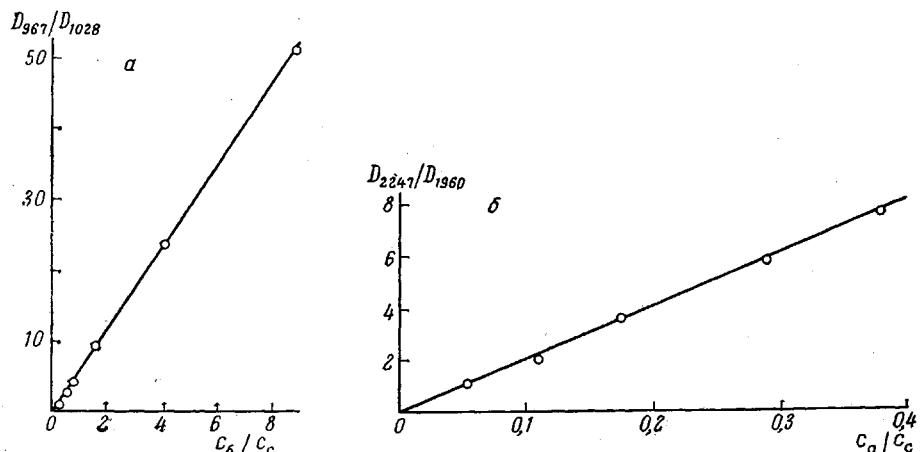


Рис. 2. Градуировочные прямые для определения содержания каучук – стирол (а), и АН – стирол (б)

каучуке при 724  $\text{см}^{-1}$  накладывается на интенсивную полосу стирола при 700  $\text{см}^{-1}$ . Спектр дает основание полагать, что поставленную задачу можно решить, если известна зависимость отношения Б/С и А/С (где Б, С и А – концентрации бутадиеновых, стирольных и АН-звеньев в АБС), от соответствующих отношений оптических плотностей при двух выбранных для этих звеньев полосах ИК-спектров. Первая зависимость была экспериментально получена на смесях ПС и дивинильного каучука, вторая – на сополимерах стирол – АН различного состава. Особое внимание было уделено выбору подходящей аналитической полосы в спектре для каждого компонента при сохранении закона Ламберта – Бера в широком диапазоне состава [5]. Было обнаружено, что указанному требованию отвечают полосы при 967 и 1028  $\text{см}^{-1}$ , 1960 и 2247  $\text{см}^{-1}$ , характеризующие деформационное колебание связи С–Н в транс-конфигурации каучука, деформационное колебание водородных атомов в монозамещенном бензольном кольце и валентное колебание нитрильных групп соответственно.

Была исследована зависимость отношения  $D_{967}/D_{1028}$  от процентного состава смесей бутадиенового каучука и ПС и зависимость  $D_{2247}/D_{1960}$  от соотношения между звеньями стирола и АН в СА.

ИК-спектры смесей ПС и полибутадиена известного состава снимали в области  $900-1100 \text{ cm}^{-1}$  с призмой из NaCl.

$D_{967}$  и  $D_{1028}$  определяли на образцах в виде тонких пленок, полученных из 1%-ных растворов эталонных смесей в бензоле.

Высушивание пленок проводили под вакуумом при комнатной температуре в течение 3-4 час. Результаты представлены на рис. 2, а прямой, которая описывается следующим уравнением

$$y_1 = 5,91 + 0,04, \quad (1)$$

где  $y_1 = D_{967}/D_{1028}$ ;  $x_1 = c_b/c_c$ ,  $c_b$  и  $c_c$  — концентрации каучука и стирола, вес.%.

ИК-спектры ряда статистических сополимеров СА различного состава снимали в области  $1800-2400 \text{ cm}^{-1}$ . Желательно применять сополимеры СА, а не смеси соответствующих гомополимеров, так как первые являются более реальными моделями пластомерной матрицы сополимера АБС и техника изготовления образцов для анализа из них более проста. Содержание АН в сополимерах СА определяли методом Кельльдаля. Образцы получали в виде тонких пленок из 1%-ных растворов сополимера в метиленхлориде.

Полученные результаты представлены на рис. 2, б прямой, которая описывается уравнением

$$y_2 = 20,41x_2 - 0,20, \quad (2)$$

где  $y_2 = D_{2247}/D_{1960}$ ;  $x_2 = c_a/c_c$ ,  $c_a$  — концентрация АН, вес.%.

Полученные таким образом результаты не зависят от условий эксперимента, в том числе и от толщины пленок. Для определения композиционного состава сополимеров АБС и их фракций измеряли оптическую плотность полос при 967, 1028, 1960 и  $2247 \text{ cm}^{-1}$ , затем определяли отношение плотностей  $D_{967}/D_{1028}$  и  $D_{2247}/D_{1960}$  и по уравнениям (1) и (2) рассчитывали  $x_1$ ,  $x_2$  и  $c_c$

$$x_1 = c_b/c_c \quad (3); \quad x_2 = c_a/c_c \quad (4); \quad c_c = 100/(1 + (x_1 + x_2)) \quad (5)$$

Композиционный состав сополимеров АБС и их фракций со статистическим распределением звеньев вычисляли количественно из найденных по градуировочным прямым (рис. 2 и 3) и значениям  $x_1$  и  $x_2$  или по уравнениям (1) и (2), после чего определяли  $c_b$ ,  $c_b$ ,  $c_a$  по уравнениям (3), (4) и (5). Ошибка в определении этого состава не превышала 3%.

**Пиролизная газовая хроматография.** Пиролиз осуществляли на установке типа «Рус Pyrolyser», работающей по следующему принципу: пробу сополимера (в виде раствора или порошка) наносили на проволоку, материал которой имел определенные магнитные свойства. Температура, необходимая для пиролиза, достигалась путем индукционного нагревания проволоки до точки Кюри материала. Пиролиз проводили при  $480^\circ$ .

Полученные газообразные продукты разделяли на колонке хроматографа фирмы «Рус Unicam». Использовали колонку длиной 1 м, диаметром 4 мм, заполненную 15%-ным полиэтиленгликольадипатом на твердом носителе — целине 545 60/80 меш. При этом АН — пропионитрил не разделялись. Характерные пики стирола и бутадиена хорошо выделялись от пики других компонентов пирограммы. Чтобы доказать, что пики мономеров не включают в себя другие компоненты, испытывали следующие стационарные фазы: 10% апиезона на промытом кислотой J'S'C'-носителе 60—80 меш, длина колонки 1,8 м, диаметр 4 мм; 10% карбовакс 20-M на носителе Silanised J'S'C' 60—80 меш, длина колонки 3 м, диаметр 4 мм; 20% полипропиленгликоля UCON LB 550X на хромосорбе P 30—60 меш, длина колонки 1 м, диаметр 4 мм.

Разделение пиролизных продуктов на этих фазах не лучше, чем на вышеуказанной. Для разделения пики АН и пропионитрила применяли колонку с 15%-ным раствором полипропиленгликоля и UCONLB 550X на целине 545 60—80 меш, длина колонки 2 м, диаметр 4 мм и условия анализа: температура колонки  $120^\circ$ ; расход газа-носителя (азота) 40 мл/мин (рис. 3).

Предложенный метод количественного определения состава сополимера основывается на зависимости площади пика данного соединения от его количества. Для получения реальных результатов при расчете используют отношение площадей характерных пики и отношение содержания звеньев мономеров в сополимере, не учитывая при этом отклонения от принятых параметров (чувствительность прибора, количество пробы, скорость газа-носителя).

**Композиционный состав (вес.%) сополимеров АБС и их фракций, определенный методами ИК-спектроскопии и ПГХ**

ИК-спектры			ПГХ			ИК-спектры			ПГХ		
стирол	АН	каучук	стирол	АН	каучук	стирол	АН	каучук	стирол	АН	каучук
76,6	20,4	3,0	78,0	18,9	3,2	74,8	19,1	6,1	73,6	19,8	6,6
69,5	24,0	6,5	70,1	22,7	7,2	78,2	16,9	4,9	78,2	17,6	4,2

По пирограмме исследованных сополимеров вычисляют площади, вводя корреляционные коэффициенты (рис. 3).

Корреляционный коэффициент определяется с помощью стандартных проб с заранее известным содержанием звеньев мономеров.

Вычисления корреляционных коэффициентов сополимера АБС производят по следующим формулам:

$$K_1 = \frac{q_c/q_a}{S_c/S_a}$$

$$K_2 = \frac{q_b/q_a}{S_b/S_a},$$

где  $q_c$ ,  $q_a$ ,  $q_b$  – количество звеньев мономеров стирола, АН и бутадиена, входящих в состав сополимера, принятого эталоном, вес.%.  $S_c$ ,  $S_a$ ,  $S_b$  – площади пиков звеньев мономеров, вычисленные по пирограмме.

Количественное вычисление состава золь- и гель-фракции тройного сополимера производится по формулам

$$\left( \frac{q_c}{q_a} \right)_z = K_1 \left( \frac{S_c}{S_a} \right)_z \quad (6); \quad \left( \frac{q_b}{q_a} \right)_z = K_2 \left( \frac{S_b}{S_a} \right)_z \quad (7)$$

$$q_c + q_a + q_b = 100 \quad (8)$$

Соотношения  $S_c/S_a$ ,  $S_b/S_a$  определяются по пирограмме золь-фракции.

Расчеты гель-фракций проводят по вышеуказанному методу, причем уравнение (8) принимает вид

$$q_c + q_a + q_b = 100 - (q_c + q_a + q_b)_z$$

Полученный состав гель-фракции пересчитывается по сополимеру, исходя из процентного количества геля.

Результаты для звеньев АН в сополимере, полученные с помощью ПГХ и по методу Кильдаля, совпадают

Содержание АН (вес.%),

определенное:

по Кильдалью	23,0	22,8	23,2	22,5	22,9	23,7	20,8	21,7
по ПГХ	22,4	24,0	23,6	23,8	22,5	24,9	20,3	21,2

Средняя относительная ошибка отдельных мономеров составляла 3,2; 6,5 и 1,5% для стирола, АН и бутадиена соответственно; продолжительность одного определения 15 мин.

Данные спектрального анализа о составе большого числа исследованных сополимеров АБС хорошо согласуются с результатами, полученными методом ПГХ (таблица).

Поступила в редакцию  
6 VII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. T. S. Takeuchi, J. Polymer Sci., 6, A-1, 3415, 1968.
2. W. Kimmer, R. Schmolke, Plase und Kautschuk, 19, 260, 1972.
3. Е. М. Переплетчикова, Э. Г. Померанцева, Пласт. массы, 1972, № 8, 71.
4. R. Vucovic, V. Gugatovic, J. Polymer Sci., 8, A-1, 139, 1970.
5. Y. Shibusaki, J. Polymer Sci., 5, A-1, 21, 1967.
6. F. T. Edersten, F. Stross, J. Appl. Polymer Sci., 1, 1171, 1966.
7. К. В. Алексеева, Е. К. Биткин, Заводск. лаб., 36, 546, 1970.
8. В. Р. Алишев, С. М. Березкин, Высокомолек. соед., A13, 2777, 1971.
9. Л. Д. Туркова, Б. Г. Беленъкий, Высокомолек. соед., A12, 467, 1970.
10. В. Г. Березкин, О. Л. Горшунов, М. Н. Гейберих, Пласт. массы, 1965, № 11, 53.
11. D. O. Hummel, F. Scholl, Atlas der Kunststoffanalyse, München, 1968, v. 1, s. 85.
12. H. Y. Harwood, T. L. Ang, R. G. Bauer, N. W. Johnston, Polymer Preprints, 7, 980, 1966.