

16. Малкин А. Я., Болгов С. А., Бегишев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 24. № 9. С. 1888.
 17. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М., 1977. С. 304.

Институт органической химии
УНЦ АН СССР

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
4.VII.1986

NONISOTHERMAL CRYSTALLIZATION OF HIGH-FILLED POLYETHYLENE.

METHOD OF DETERMINATION AND RESULTS OF MEASURING

**Malkin A. Ya., Bolgov S. A., Begishev V. P., Mansurov V. A.,
Tsogoev B. M.**

Summary

Crystallization of PE and high-filled compositions on its basis has been studied by DSC method. The new technique of calculation of kinetic constants of the equation describing this process is proposed. The activated-filled compositions on the basis of PE have the elevated melting points and crystallization temperatures comparing with initial polymer.

УДК 541.64:543.422.6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛАЗОЛОВ МЕТОДОМ УФ-СПЕКТРОСКОПИИ

**Ратовский Г. В., Шиверновская О. А., Бирюкова Е. И.,
Смирнов А. И., Изыкеева Г. А., Калабина А. В.**

Разработан новый метод определения состава сополимеров винилбензимидазола и винилтриазола с N-винилпирролидоном, диэтиловым эфиром малеиновой кислоты и винил-n-бутиловым эфиром с применением УФ-спектроскопии, который позволяет также в процессе анализа контролировать структурные изменения боковых заместителей в мономерных звеньях.

ВМС на основе винилазолов обладают широким набором важных свойств, обусловливающих их применение в промышленности и сельском хозяйстве [1, 2]. Полимеры и сополимеры, содержащие винилазольные группы, обладают физиологической активностью [3, 4]. Биологическая активность и водорастворимость полимеров в большинстве случаев определяется составом сополимера.

Однако широко применяемые в настоящее время методы для определения составов сополимеров, основанные на количественном определении азота или углерода и водорода [5, 6], неприменимы к сополимерам, мономерные звенья которых содержат практически равное процентное количество азота. Для выяснения составов подобных сополимеров требуется поиск новых чувствительных и точных методов определения содержания структурных звеньев.

С этой целью разработана методика анализа составов сополимеров винилбензимидазола (ВБИ) и винилбензтриазола (ВБТ) с N-винилпирролидоном (ВП), диэтиловым эфиром малеиновой кислоты (ДЭМК) и винил-n-бутиловым эфиром (ВБЭ) с применением УФ-спектроскопии.

Для определения спектральных характеристик структурных звеньев и приготовления эталонных смесей использовали гомополимеры ВБИ и ВБТ, ДЭМК и ВП, которые синтезировали по методикам, описанным в работах [6–8]. Гомополимеры получали радикальной полимеризацией (ДАК, 60°). Условия сополимеризации приведены в таблице. Растворители очищали согласно методике [9]. УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре «Specord UV-VIS» в области $(50-28)\times 10^3 \text{ см}^{-1}$, толщину поглощающего слоя варьировали от 0,1017 до 0,0512 см, так чтобы оптическая плотность A была в пределах 0,4–1,0. Растворы заданной концентрации полимеров с приготавливали однократным разведением в пикнометре известного объема или последовательным разведением в двух пикнометрах. Коэффициенты экстинкции ε были рассчитаны из пяти параллельных записей УФ-спектров гомополимеров.

Сополимеризация винилбензазолов с ДЭМК, ВБЭ и ВП
 ([ДАК]= $1,52 \cdot 10^{-2}$ мол. %, продолжительность реакции 25 ч, 60°)

M ₁ : M ₂	M ₁ в исходной смеси, мол. %	Конверсия, %	N в сополимере, вес. %	M ₁ в сополимере, мол. %	M ₁ в сополимере, мол. %
			элементный анализ		УФ-спектры
ВБИ : ДЭМК	0,83	11,64	15,22	81,28	84,30
	0,75	10,49	13,71	74,20	83,50
	0,50	8,65	10,07	56,50	64,50
	0,25	6,53	9,33	52,61	62,20
	0,05	4,47	8,64	49,00	50,00
ВБТ : ДЭМК	0,83	10,51	25,28	89,10	95,10
	0,75	10,05	23,11	82,40	88,50
	0,50	6,34	21,59	77,00	75,50
	0,25	3,61	17,25	63,70	66,30
	0,05	1,87	13,84	52,20	56,70
ВБИ : ВБЭ	0,50	5,05	19,10	97,50	94,40
	0,20	2,35	15,40	72,60	93,70
ВБИ : ВП	0,70	20,00	—	—	70,82
	0,60	18,80	—	—	68,90
	0,40	22,30	—	—	53,75
	0,30	24,50	—	—	43,80
	0,20	19,70	—	—	33,40

В УФ-спектрах гомополимеров ВБИ и ВБТ имеется ряд четких полос в области $(40-28) \cdot 10^3$ см⁻¹, обусловленных π→π*-переходами в бензазольном цикле. Наиболее удобными для определения содержания этилбензимидазольных звеньев являются следующие аналитические полосы: $40 \cdot 10^3$ ($\epsilon=5340$); $39,5 \cdot 10^3$ ($\epsilon=5170$); $36,2 \cdot 10^3$ ($\epsilon=5130$); $35,3 \cdot 10^3$ ($\epsilon=2730$); а для этилбензтриазольных – $39 \cdot 10^3$ ($\epsilon=5160$); $34,8 \cdot 10^3$ см⁻¹ ($\epsilon=4030$). Гомополимеры ДЭМК, ВБЭ и ВП в области $(40-28) \cdot 10^3$ см⁻¹ имеют слабое поглощение с коэффициентами экстинкции <100, что позволяет пользоваться формулой

$$c = A / \epsilon l \quad (1)$$

для расчета концентрации этилбензимидазольных и этилбензтриазольных звеньев в растворе. Рассчитав концентрацию по формуле (1) и зная объем пикнометра и исходную навеску, можно определить процентное содержание соответствующих структурных звеньев. С целью проверки методики и возможности ее применения при высоком содержании второго сомономера были приготовлены эталонные растворы, содержащие смеси гомополимеров ВБИ и ВБТ с ДЭМК, ВБЭ или ВП, соотношение мольных долей которых менялось в диапазоне 9 : 1 – 1 : 4. На основе полученных данных можно построить калибровочные кривые для определения состава сополимеров, представляющие собой линейные зависимости A от содержания азольного компонента при фиксированной навеске полимера, что подтверждает выполнение закона Бугера – Ламберта – Бера в изученном диапазоне концентраций.

Для оценки воспроизводимости методики было сделано четыре параллельных измерения для отношения мольных долей ВБИ : ДЭМК=2,05 и были получены следующие характеристики: средняя квадратическая погрешность отдельного измерения $S_k=0,03$, средняя квадратическая погрешность ряда измерений $S_x=0,017$, $\epsilon(\alpha=-0,95)=0,0492$, относительная ошибка $S_{отн}=1,5\%$. Для проверки правильности методики сопоставляли результаты анализа эталонных смесей ВБИ : ДЭМК, ВБИ : ВП, ВБТ : ДЭМК, ВБТ : ВП (каждая в отношениях 8,09; 4,05; 1,52; 1,00; 0,68; 0,25) с их истинным составом. Во всех случаях действительное значение отношения мольных долей компонентов попадало в интервал $(Z \pm \Delta Z)$, где $\Delta Z=t(\alpha=0,95)S\sqrt{n}$; t – коэффициент Стьюдента; n – число измерений; S – выборочная дисперсия. Таким образом, систематические ошибки в результатах анализа отсутствуют. Характеристики воспроизводимости и правильности определения содержания звеньев ВБТ и ВБИ практически совпадают.

Методика была применена для анализа состава сополимеров ВБИ и ВБТ с ДЭМК, ВБЭ и ВБИ с ВП, полученных радикальной сополимеризацией. Полученные данные удовлетворительно согласуются с составами сополимеров ВБТ с ДЭМК, определенными с помощью элементного анализа, максимальное расхождение не превышает 4–6%. Методика с использованием УФ-спектроскопии, по нашему мнению, более точна. При исследовании продуктов реакции сополимеризации ВБИ с ВБЭ данные, полученные методом УФ-спектроскопии, в некоторых случаях заметно расходятся с результатами элементного анализа (таблица). Однако выводы, полученные методом УФ-спектроскопии, подтверждаются ИК-спектрами сополимеров, которые практически воспроизводят спектр гомополимера ВБИ и свидетельствуют об очень малом содержании звеньев ВБЭ. Параллельное определение звеньев азо-

лов по поглощению на нескольких длинах волн позволяет избежать случайных ошибок и дает возможность контролировать сохранение структуры звеньев в процессе реакции соополимеризации. При нарушении их строения меняется отношение интенсивностей указанных полос и общая картина спектра. Так, при исследовании продуктов щелочного гидролиза сополимера ВБИ с ДЭМК было показано, что гидролиз звеньев ДЭМК протекает с образованием соответствующей натриевой соли и сопровождается частичным раскрытием азольных циклов.

Таким образом, разработанная методика обладает рядом преимуществ – высокой точностью ($S_{отн}=1,5\%$) и быстрой (~20 мин), для анализа требуется незначительное количество вещества. Метод дает возможность анализировать сополимеры, мономерные звенья которых содержат близкое процентное количество азота, и позволяет контролировать изменение структуры мономерных звеньев, в процессе синтеза или переработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скворцова Г. Г., Домнина Е. С., Махно Л. П. А. с. 379254 СССР // Б. И. 1973. № 20. С. 103.
2. Голдобина В. А., Писаренко Л. А., Гришина О. Н. А. с. 771128 СССР // Б. И. 1980. № 32. С. 145.
3. Кунио К. К. Пат. 4412011 США // РЖХим. 1984. 12095П.
4. Скворцова Г. Г., Скушникова А. И., Домнина Е. С. // Хим.-фарм. журн. 1984. Т. 18. № 6. С. 679.
5. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений, 2-е изд. доп. М., 1975. С. 21.
6. Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. И. Лабораторный практикум по химии и технологии ВМС. Л., 1972. С. 190.
7. Шостаковский М. Ф., Скворцова Г. Г., Домнина Е. С. // Химия гетероциклических соединений. 1969. № 6. С. 1070.
8. Шостаковский М. Ф., Скворцова Г. Г., Домнина Е. С. // Химия гетероциклических соединений. 1970. № 9. С. 1289.
9. Вайсбергер А. А. Органические растворители. М., 1958. С. 224.

Иркутский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
15.VII.1986

UV-SPECTROSCOPIC DETERMINATION OF COMPOSITION OF VINYZOL COPOLYMERS

Ratovskii G. V., Shiyernovskaya O. A., Biryukova Ye. I.,
Smirnov A. I., Izkenova G. A., Kalabina A. V.

Summary

The new method of determination of composition of copolymers of vinylbenzimidazol and vinyltriazol with N-vinylpyrrolidone, diethyl ester of maleic acid and vinyl-n-butyl ether is proposed using UV-spectroscopy and permitting to control the structural changes of side substituents in repeating units during analysis.

УДК 541.64:543.422.6:535.37

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ В ПОСТЭФФЕКТЕ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ

Постников Л. М., Лукомская И. С.

После облучения алифатических ПА достаточной дозой света с длиной волны 360–430 нм устанавливается независимая от предыстории образцов и одинаковая для двух разных ПА (ПА-6 и ПА-548) количественная связь между интенсивностью хемилюминесценции и концентрацией радикалов, ведущих цепь окисления в постэффекте УФ-облучения. Высокая чувствительность хемилюминесцентной методики позволяет использовать ее для измерения кинетики гибели радикалов, концентрация которых недоступна прямому наблюдению.

Хемилюминесцентные методы исследования благодаря их высокой чувствительности давно и с успехом применяют для изучения механизмов радикальных реакций окисления в газовой и жидкой фазах [1]. Гораздо менее успешны попытки использования с той же целью хемилюминесценции, сопровождающей окисление твердых