

THE METHOD OF EVALUATION OF TEMPERATURE OF DECAY
OF SPECIFIC PHYSICAL BONDS IN POLAR ELASTOMERS

Zobina M. V., Akopyan L. A., Avrushchenko B. Kh., Bartenev G. M.

Summary

The method of evaluation of temperature of decay T_d of specific intermolecular bonds in polar elastomers from the bend on temperature dependences of elastomers swelling in liquids is proposed. T_d of polar elastomers depends on the polymer type and does not depend on the nature of a liquid and degree of crosslinking.

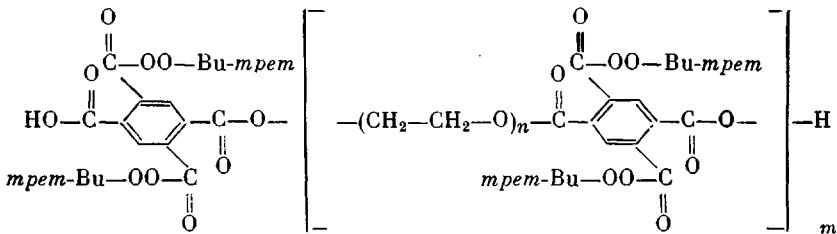
УДК 541.64:539.26

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРЭФИРНЫХ ГРУППИРОВОК
В МОНОДИСПЕРСНЫХ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ЛАТЕКСАХ

Федорова В. А., Дончак В. А., Тимофеевич Н. Т., Грицкова И. А.,
Каданцева А. И.

С помощью комбинации иодометрического и цериметрического методов количественного анализа пероксидов изучено распределение карбонат-бутилпероксигрупп между водной и органической фазами ПС-латексов, полученных в присутствии пероксидных стабилизаторов. Показано, что все пероксидные группировки располагаются вблизи межфазной границы, причем 30–40% их обращено в олеофазу, а остальные – в водную фазу и могут участвовать в реакциях гидролитического разложения.

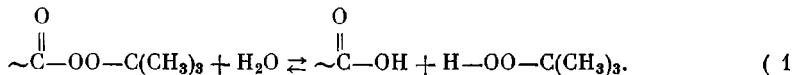
При синтезе монодисперсных ПС-латексов в качестве стабилизаторов используют олигомерные перэфиры общей формулы [1]



($n=2, 9, 15, 120$; $m=2-5$).

Обладая поверхностно-активными свойствами, олигомеры располагаются на межфазной границе вода – олеофаза, обеспечивая стабильность латексной системы. При этом пероксидные группировки также располагаются на межфазной границе или вблизи нее. Характер распределения этих группировок между водной и органической фазами в значительной степени обуславливает возможность участия их в превращениях, происходящих на межфазной границе. Предположительно, трет-бутилпероксигруппа обращена в олеофазу, как показано на рисунке, а, однако не исключена и иная дислокация пероксидных групп, например, как на рисунке, б.

Кроме того, в процессе синтеза и хранения латекса возможен частичный гидролиз перэфирных фрагментов с образованием гидропероксида трет-бутила

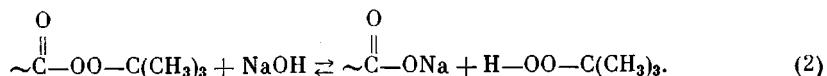


Это ведет к нарушению гидрофильно-гидрофобного баланса молекулы стабилизатора.

Нами предложен метод количественного определения перэфирных фрагментов, расположенных как внутри, так и на поверхности латексных частиц, а также содержания гидропероксида трет-бутила в водной фазе.

Метод основывается на использовании иодометрического определения перэфирных фрагментов в олеофазе [2] после отделения ее от серума и цериметрического метода анализа гидропероксида трет-бутила [3], образовавшегося в результате ко-

личественного гидролиза перэфириных групп водно-спиртовой щелочью [4]



Для определения общего содержания перэфириных групп в олеофазе разрушали латекс действием раствора электролита, отделяли олеофазу, сушили и анализировали на содержание активного кислорода иодометрическим методом. Анализ водной фазы выполняли цериметрическим методом после количественного омыления перэфириных групп по реакции (2), так как в присутствии воды активный кислород иодометрически количественно не определяется [5].

В отдельной порции серума определяли содержание свободного гидропероксида *транс*-бутила, причем присутствие перэфириных фрагментов и остатков персульфата калия не мешают определению.

Содержание перэфириных фрагментов в серуме рассчитывали по разности двух определений $x = y - z$, где x — содержание перэфириных групп в водной фазе; y — суммарное содержание перэфириных групп и гидропероксида; z — содержание гидропероксида.

Для определения перэфириных групп, расположенных в поверхностном слое латексных частиц, латекс обрабатывали водно-спиртовой щелочью для гидролитического разложения перэфириных групп, а затем определяли цериметрически образовавшийся гидропероксид *транс*-бутила q .

Количество поверхностных перэфириных группировок находили как разность $w = q - y$.

С целью подтверждения результатов по определению поверхностных перэфириных групп в латексах был синтезирован образец адсорбционно ненасыщенного ПС-латекса с использованием в качестве стабилизатора лейканола, взятого в количестве 2% в расчете на массу олеофазы. В этот латекс вводили пероксидный олигомер и определяли содержание поверхностных перэфириных фрагментов цериметрическим методом. Результаты определения представлены в таблице.

Стандартная относительная ошибка определения, рассчитанная по данным таблицы, составляет 0,4%. Ошибка иодометрического определения перэфириных фрагментов, как правило, не превышает 0,3% [5].

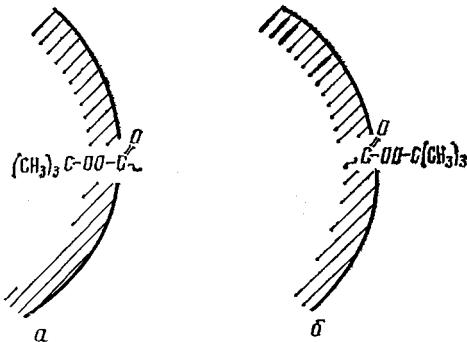
Анализ распределения перэфириных фрагментов в латексах, полученных при использовании в качестве стабилизатора пероксидного олигомера, показывает, что в водной фазе свободный гидропероксид и перэфириные фрагменты отсутствуют; олигоперэфир располагается на межфазной границе таким образом, что внутри частицы содержится 30–40% пероксидных групп, а остальные обращены в водную фазу; суммарное содержание перэфириных фрагментов близко к первоначальному, следовательно, олигоперэфирь не принимают существенного участия в процессе инициирования при синтезе латексов.

Синтез ПС-латекса. В ампуле с мешалкой смешивают 10 мл отdegазированного стирола, в котором предварительно растворяют 0,05 г пероксидного олигомера, добавляют 40 мл воды и 0,01 г персульфата калия, нагревают при перемешивании до 70° и выдерживают 5 ч. Конверсия мономера составляет 94%. Диаметр частиц 1,1 мкм, полидисперсность 1,01.

Синтез адсорбционно ненасыщенного ПС-латекса. 10 г отdegазированного стирола эмульгируют в 90 г воды в присутствии 0,2 г сульфанола. Добавляют 0,01 г персульфата калия и полимеризуют при 65° 6 ч при интенсивном перемешивании. Конверсия мономера 92%.

Результаты определения поверхностных перэфириных фрагментов в пероксидном олигомере, адсорбированном на поверхности частиц адсорбционно ненасыщенного ПС-латекса

Объем латекса, мл	Навеска олигомера, г	Найдено олигомера, г	Относительная ошибка, %
10	0	0	0
10	0,1391	0,1385	0,4
20	0,0956	0,0943	1,3
20	0,0879	0,0889	1,1
20	0,1253	0,1246	0,5



Расположение пероксидных фрагментов на поверхности латексных частиц. Пояснения в тексте

Определение содержания пероксидных групп в олеофазе и водной фазе. К 20 мл ПС-латекса добавляют 10 мл насыщенного раствора KCl, коагулум отделяют на центрифуге (5 мин при $5 \cdot 10^3$ об/мин), переносят количественно на бумажный фильтр, промывают несколько раз водой, затем спиртом, сушат при комнатной температуре.

Осадок с фильтром переносят в коническую колбу емкостью 150 мл, растворяют в 30 мл хлороформа, добавляют 15 мл ледяной уксусной кислоты, содержащей 0,002% FeCl₃, и 2 мл насыщенного раствора KI. Колбу закрывают и ставят в темное место на 40 мин. Затем добавляют 20 мл изопропилового спирта, 40 мл воды и оттитровывают выделившийся иод 0,05 н. раствором тиосульфата натрия. Содержание перэфирных фрагментов рассчитывают по формуле

$$a = \frac{0,25V \cdot 10^{-3}}{20}, \text{ моль групп } -O-O-/ml, \quad (3)$$

где V – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, мл.

К фильтрату, смешанному с промывными водами, добавляют 10 мл 0,5 н. раствора KOH, оставляют на 15 мин, затем добавляют 10 мл 2 н. H₂SO₄ и титруют образовавшийся гидропероксид потенциометрически 0,05 н. раствором Ce(SO₄)₂ до скачка потенциала. Общее содержание гидропероксида рассчитывают по формуле (3).

Для определения содержания свободного гидропероксида *терт*-бутила в водной фазе к новой порции фильтрата добавляют 15 мл 2 н. H₂SO₄ и титруют потенциометрически 0,05 н. раствором Ce(SO₄)₂. Количество гидропероксида рассчитывают по формуле (3).

Определение содержания перэфирных фрагментов, расположенных на поверхности латексных частиц. К 20 мл латекса добавляют 10 мл этанола, 10 мл 0,5 н. раствора KOH и оставляют на 30 мин. Затем добавляют 15 мл 2 н. серной кислоты и оттитровывают потенциометрически образовавшийся гидропероксид 0,05 н. раствором Ce(SO₄)₂.

Содержание поверхностных перэфирных фрагментов рассчитывают по формуле (3).

Количество перэфирных группировок, расположенных внутри латексных частиц, находят по разности между их общим содержанием в олеофазе и на поверхности частиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев Н. И., Кадантцева А. И., Грицкова И. А., Праведников А. Н., Федорова В. А., Дончак В. А., Пучин В. А., Кузьянц Г. М., Жаворонкова Т. И., Ерохин Е. П., Милютин В. Н. А. с. 1143751 СССР // Б. И. 1985. № 9. С. 94.
2. Silbert L. S., Swern D. // Analyt. Chem. 1958. V. 30. № 3. P. 385.
3. Бузланова М. М., Степановская В. Ф., Антоновский В. Л. // Журн. аналит. химии. 1965. Т. 20. № 2. С. 271.
4. Антоновский В. Л. Органические перекисные инициаторы. М., 1972. С. 245.
5. Антоновский В. Л., Бузланова М. М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М., 1978. С. 25.

Львовский политехнический
инstitut

Поступила в редакцию:
25.XI.1987

QUANTITATIVE DETERMINATION OF PERESTER GROUPS IN MONOMOLECULAR POLYSTYRENE LATEXES

Fedorova V. A., Donchak V. A., Timofeevich N. T.,
Gritskova I. A., Kadantseva A. I.

Summary

Distribution of carbo-*tert*-butylperoxy groups between aqueous and organic phases of PS latexes obtained in the presence of peroxide stabilizers has been studied using the combination of iodometric and cerimetric methods of quantitative analysis. All peroxide groups are disposed near the interface, 30–40% of them are disposed into the organic phase, the others – into the aqueous phase and can participate in hydrolytic decomposition reactions.