

УДК 543.57:547.422.22

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОКСИЛЬНОГО ЧИСЛА ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

© Е. В. Темникова, М. Н. Хасанов, А. С. Биктимерова¹*Статья поступила 21 октября 2016 г.*

Разработана методика определения гидроксильного числа (ГЧ) бифункциональных простых полиэфиров (полиэтиленгликолей) в диапазоне от 28 до 380 мг КОН/г по температуре плавления $T_{пл}$, определяемой методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). При условии постоянства функциональности полиэфира ($f = 2$) $T_{пл}$ линейно зависит от ГЧ полиэфира. Методика апробирована при анализе промышленных образцов полиэтиленгликолей.

Ключевые слова: полиэтиленгликоль; гидроксильное число; дифференциальная сканирующая калориметрия; температура плавления; молекулярная масса.

Полиэтиленгликоли (ПЭГ) относятся к бифункциональным полиэтиленоксидам ($f = 2$) с терминальными ОН-группами. ПЭГ находят широкое практическое применение: в производстве пластификаторов, чистящих и моющих средств, в химической, текстильной, фармацевтической, косметической промышленности [1, 2]. Перспективным направлением является использование ПЭГ различной молекулярной массы в качестве теплоаккумулирующих материалов [3].

Синтез ПЭГ осуществляют присоединением окиси этилена к моноэтиленгликолю или диэтиленгликолю в присутствии щелочного катализатора. При этом отсутствуют побочные реакции переноса цепи, а продукты реакции имеют узкое ММР. Физико-химические свойства ПЭГ определяются молекулярной массой и влиянием концевых гидроксильных групп. Это проявляется в различных температурах плавления, оптических плотностях поглощения, коэффициентах преломления и т.п. Определение этих параметров с помощью химических и физических методов анализа дает возможность устанавливать корреляционные зависимости «структура – свойства».

Одним из важных нормируемых показателей качества ПЭГ является гидроксильное число, которое отражает степень оксиалкилирования исходных гликолей, количество гидроксильных групп в ПЭГ, а также используется для определения молекулярной массы полиэфира и характеристики его реакционной способности.

Широко известны как химические [4, 5], так и инструментальные [6] методы определения ГЧ полиэфиров. К недостаткам первых можно отнести применение токсичных реактивов, трудоемкость и продолжительность. Во втором случае, при анализе ПЭГ с низкими значениями ГЧ возникают сложности, обуслов-

ленные высокой вязкостью исследуемых образцов и снижением растворимости.

Дополнительным экспрессным инструментальным методом определения ГЧ ПЭГ может служить дифференциальная сканирующая калориметрия. Метод ДСК отличается отсутствием сложной пробоподготовки, а результаты измерений просты в обработке и интерпретации.

Цель работы — разработка методики определения гидроксильного числа ПЭГ методом ДСК, которая позволила бы анализировать образцы малых размеров с высокой точностью, за короткий промежуток времени и без применения токсичных материалов.

Исследования проводили с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 (Netzsch, Германия). Система охлаждения жидким азотом обеспечивала линейное охлаждение от комнатной температуры до $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Калибровку прибора проводили согласно руководству [7] с применением стандартных образцов (СО) с известными температурами фазовых превращений: циклогексана, ртути, нитрата калия, индия, олова. Условия калибровки (скорость сканирования, материал тигля, расход газов) и последующего анализа образцов ПЭГ выбирали одинаковыми. Синхронный термический анализ проводили с использованием анализатора STA 409 PC Luxx, совмещенного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos (Netzsch, Германия).

Особое внимание уделяли факторам, оказывающим влияние на определяемую температуру фазового перехода, таким как скорость изменения температуры, форма и масса образца, температурная программа измерения. Воздействие этих и других факторов подробно изучено в работах [8–10]. Для регистрации фазового перехода в ПЭГ скорость сканирования $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ определяется компромиссом между чув-

¹ ПАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск, Россия;
e-mail: elizavt@yandex.ru

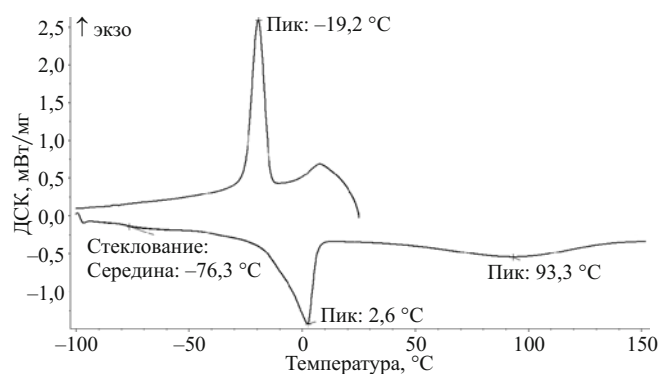


Рис. 1. Термоаналитическая кривая ДСК образца ПЭГ (температурная программа: 1) изотерма 5 мин при 25 °C; 2) охлаждение 10 °C/мин до -100 °C; 3) изотерма 5 мин при -100 °C; 4) нагрев 10 °C/мин до 150 °C)

ствительностью и разрешением. Такую же скорость сканирования рекомендуют и стандартные методики определения температуры плавления методом ДСК [11].

Пробу ПЭГ отбирали в соответствии с ГОСТ 2517–2012 [12]. Промежуток времени между отбором проб и выполнением измерений не превышал 24 ч.

Для достижения необходимого уровня точности результатов анализа методом ДСК нужно обеспечить хороший термический контакт между образцом и сенсором теплового потока, что не представляет никаких трудностей для жидких образцов. При анализе воскообразных, кристаллических образцов температурная программа измерений должна включать предварительный нагрев до температуры выше температуры перехода образцов в расплав. Таким образом, повторный нагрев обеспечивает необходимый термический контакт и удаление возможной термической предыстории [13].

Для регистрации положения пиков плавления ПЭГ на температурной шкале были проведены предварительные испытания исходных образцов в широком температурном диапазоне (рис. 1). При охлаждении образцов ПЭГ от комнатной температуры до -100 °C на термограммах ДСК наблюдается кристаллизация и небольшой скачок теплоемкости в области стеклования. При последующем нагреве наблюдаются переходы расстекловывания, плавления и эндотерми-

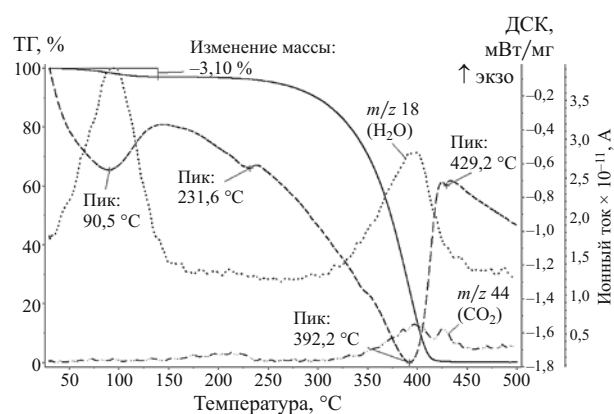


Рис. 2. Кривые ТГ-ДСК-МС стандартного образца СО-ПП-ГЧ2-270 (масса образца — $10 \pm 0,2$ мг; алюминиевый тигель объемом 40 мкл и крышка с отверстием диаметром 1,5 мм; атмосфера — аргон 60 мл/мин; скорость нагрева до 500 °C — 10 °C/мин)

ческий эффект в широком интервале температур ~25–150 °C.

Чтобы объяснить обнаруженный эндоэффект, был проведен синхронный термический анализ стандартного образца гидроксильного числа (ГЧ = 274 мг КОН/г) бифункционального простого полиэфира. В диапазоне температур от 25 до 150 °C наблюдается эндотермический эффект с пиком на кривой ДСК при 90,5 °C, сопровождающийся потерей массы 3,1 % (рис. 2). По масс-спектральным данным обнаруженный эффект относится к выделению воды из образца ($m/z = 18$). Эндоэффекты, начиная с температуры 150 °C и выше, сопровождаются выделением CO_2 ($m/z = 44$) из образца, что, возможно, связано с его деструкцией.

Как было показано ранее [14], присутствие воды в образце оказывает влияние на форму и положение пика плавления ПЭГ. В нашем случае это может привести к существенному искажению результатов определения ГЧ по температуре плавления.

С учетом полученных данных составили оптимальную температурную программу (табл. 1) для дальнейших ДСК измерений. При ее использовании исключается влияние влаги на результаты определения температуры плавления, а также отсутствует возможность деструкции образца.

Таблица 1. Температурная программа определения $T_{пл}$ ПЭГ методом ДСК

Этапы измерения	Температура, °C	Скорость изменения температуры, °C/мин	Примечание
Выдержка		→ 5 мин при 22	Стабилизация сигнала
Нагрев	↑ до 115	10	Удаление воды и термической предыстории
Выдержка		→ 5 мин	
Охлаждение	↓ до -100	10	Кристаллизация в заданных условиях
Выдержка		→ 5 мин	Стабилизация сигнала
Нагрев	↑ до 50	10	Регистрация перехода плавления
Конечный	↓ до 22	20	—

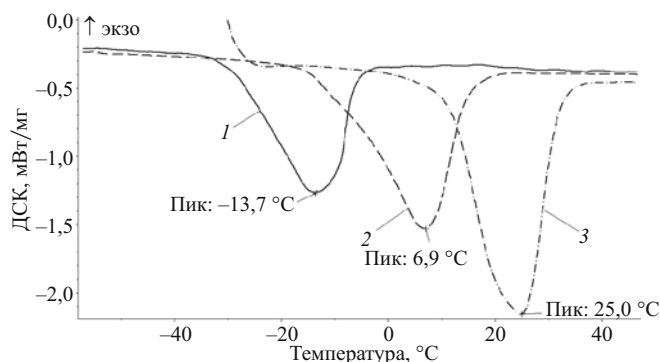


Рис. 3. Температурные переходы в ПЭГ-300 (1), ПЭГ-400 (2), ПЭГ-600 (3)

По выбранной температурной программе определяли $T_{пл}$ стандартных образцов ГЧ бифункциональных олигомеров окиси этилена с диапазоном значений гидроксильного числа от 30 до 380 мг КОН/г, предоставленных ООО «Метроцентр-СК». Образец полиэфира массой $10,00 \pm 0,20$ мг вносили в предварительно взвешенный тигель. Результаты взвешивания (мг) записывали с точностью до второго десятичного разряда и затем вводили в прибор. Тигли объемом 40 мкл закрывали крышками с центральным отверстием диаметром 1,5 мм. Из каждой пробы отбирали по три образца для анализа и проводили измерения при следующих условиях: расход продувочного газа (аргона) — 25 мл/мин; расход защитного газа (аргона) — 70 мл/мин, диапазон измерений — от минус 100 до 115 °С; скорость нагрева — 10 °С/мин. За $T_{пл}$ полиэфира принимали температуру максимума эндотермического пика на кривой зависимости теплового потока от температуры (табл. 2).

На основании полученных результатов была построена индивидуальная для прибора данной конструкции и выбранных условий измерений градуировочная зависимость $T_{пл}$ от ГЧ с коэффициентом корреляции 0,9996:

$$T_{пл} = -0,2297ГЧ + 70,2.$$

Далее были определены $T_{пл}$ промышленных образцов ПЭГ-300, ПЭГ-400 и ПЭГ-600, ДСК кривые которых показаны на рис. 3. Полученные значения $T_{пл}$

Таблица 2. Характеристики стандартных образцов для построения градуировочной зависимости

Марка полиэфира	ГЧ, мг КОН/г	M_n (ГЧ)*	$T_{пл}$, °С
СО-ПП-ГЧ2-30	28,3	3965	63,5
СО-ПП-ГЧ2-40	37,7	2976	62,2
СО-ПП-ГЧ2-70	74,0	1516	53,5
СО-ПП-ГЧ2-190	189	594	25,7
СО-ПП-ГЧ2-270	274	410	7,9
СО-ПП-ГЧ2-380	377	298	-16,3

* Рассчитывают по формуле $M_n(ГЧ) = (56 \cdot 100f)/ГЧ$, где $f = 2$ — функциональность [15].

хорошо согласуются с результатами, опубликованными другими авторами для различных промышленных марок ПЭГ. Так, в работе [1] приведены значения $T_{пл}$ для ПЭГ-300 от -15 до -8 °С, ПЭГ-400 — от 4 до 10 °С, ПЭГ-600 — 20–25 °С. Более высокие [13, 16, 17] или низкие [14, 18] значения температур плавления ПЭГ обусловлены, очевидно, различиями в используемых методиках определения $T_{пл}$ и отражают влияние термической предыстории образца на переход плавления в целом [19].

Наблюдаемое увеличение $T_{пл}$ в ряду ПЭГ-300, ПЭГ-400, ПЭГ-600 показывает чувствительность этого параметра к среднечисленной молекулярной массе M_n ПЭГ (см. табл. 2). В многочисленных [1, 13, 14, 17, 19] исследованиях олигоэфиров отмечен рост $T_{пл}$ при увеличении M_n до некоторого предельного значения. По мнению авторов [1, 19], для ПЭГ такое предельное значение M_n находится на уровне 4000. При этой молекулярной массе размеры молекул сравнимы с размерами сегмента цепи, физически ответственного за плавление, а влияние концевых групп на свойства пренебрежимо мало [20].

С дальнейшим ростом M_n изменение свойств, в том числе и $T_{пл}$, становится менее заметным, поэтому представленная методика определения ГЧ ПЭГ по $T_{пл}$ применима лишь в некотором диапазоне ГЧ (от 28 до 380 мг КОН/г).

В табл. 3 приведены значения ГЧ промышленных образцов ПЭГ-300, ПЭГ-400 и ПЭГ-600, определенные по предложенной и стандартной [5] методикам.

Как видно из табл. 3, значения ГЧ, рассчитанные по температуре плавления, находятся в пределах разброса ГЧ, полученных химическим методом анализа, что указывает на корректность выбранных условий измерений. При этом продолжительность одного измерения методом ДСК в три раза меньше, чем химическим методом анализа.

Таким образом, метод ДСК может быть использован для определения ГЧ ПЭГ в диапазоне от 28 до 380 мг КОН/г и рекомендован как дополнительный экспрессный метод контроля качества ПЭГ в заводских лабораториях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дымент О. Н., Казанский К. С., Мирошников А. М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. — М.: Химия, 1976. — 376 с.
2. Калинин Л. С., Моторина М. А., Никитина Н. И. и др. Анализ конденсационных полимеров. — М.: Химия, 1984. — 296 с.

Таблица 3. ГЧ (мг КОН/г) промышленных образцов ПЭГ по данным ДСК и ХМА

Образец	Методика определения гидроксильного числа	
	ДСК (по температуре плавления)	Метод фталирования
ПЭГ-600	$196,9 \pm 1,6$	194 ± 2
ПЭГ-400	$275,7 \pm 1,5$	$276 \pm 3,5$
ПЭГ-300	$365,4 \pm 1,1$	367 ± 5

3. Шабалина С. Г., Данилин В. Н. Фазовые равновесия в смесях ПЭГ разной молекулярной массы / Изв. вузов. Северо-кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2009. № 5. С. 75 – 77.
4. ASTM D 4274–99. Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols.
5. ГОСТ 25261–82. Полиэфиры простые и сложные. Метод определения гидроксильного числа для полиуретанов.
6. ASTM D 6342–98. Standard practice for polyurethane Raw Materials Determining Hydroxyl number of Polyols by near Infrared (NIR) Spectroscopy.
7. ASTM E 967–83. Standard practice for temperature calibration of differential scanning calorimeters and differential thermal analyzers.
8. Берштейн В. А., Егоров В. М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. — Л.: Химия, 1990. — 256 с.
9. Gallagher P. K. Handbook of Thermal analysis and calorimetry. Principles and practice. Vol. 1 / Ed. by M. E. Brown. — Amsterdam: Elsevier Science, 1998. — 692 p.
10. Синева С. И., Старых Р. В. Влияние экспериментальных факторов на результаты определения температур фазовых превращений методом термического анализа (обобщающая статья) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 11. С. 27 – 33.
11. ASTM E 794. Standard Test Method for melting and crystallization temperatures by thermal analysis.
12. ГОСТ 2517–2012. Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб.
13. Gines J. M., Arias M. J., Rabasco A. M., et al. Thermal characterization of polyethylene glycols applied in the pharmaceutical technology using differential scanning calorimetry and hot stage microscopy / J. Therm. Anal. Calorim. 1996. Vol. 46. P. 291 – 304.
14. Yuan Y., Zhang H., Zhang N., et al. Effect of water content on the phase transition temperature, latent heat and water uptake of PEG polymers acting as endothermalhydroscopic materials / J. Therm. Anal. Calorim. DOI: 10.1007/s10973-016-5537-0.
15. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. Ч. 1 / Пер. с англ. — М.: Мир, 1983. С. 109.
16. Polymer Data Handbook / Ed. by J. E. Mark. — Oxford University Press, Inc., 1999.
17. Physical properties of polymers handbook / Ed. by J. E. Mark. — New York: Springer Science, 2007. — 519 p.
18. Craig D. Q. M., Newton J. M. Characterization of polyethylene glycols using differential scanning calorimetry / Int. J. Pharm. 1991. Vol. 74. P. 33 – 41.
19. Sanchez-Soto P. J., Gines J. M., Arias M. J., et al. Effect of molecular mass on the melting temperature, enthalpy and entropy hydroxyl-terminated PEO / J. Therm. Anal. Calorim. 2002. Vol. 67. P. 189 – 197.
20. Малкин А. Я., Куличихин В. Г. Физико-химические свойства олигомеров (сб. «Успехи химии и физики полимеров»). — М.: Химия, 1970. — 448 с.

UDC 543.57:547.422.22

DETERMINATION OF HYDROXYL NUMBER OF POLYETHYLENE GLYCOLS (PEG) BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

© Е. В. Temnikova, М. N. Khasanov, and А. S. Biktimerova

Submitted October 21, 2016.

A method for determination of hydroxyl number (HN) of bifunctional polyethers (polyethylene glycols) in the range from 28 to 380 mg KOH/g by melting point T_{melt} using differential-scanning calorimetry (DSC) is developed. Provided that the functionality of the polyester is constant ($f=2$), T_{melt} exhibits a linear dependence on the hydroxyl number of polyester. The method was tested in the analysis of industrial PEG samples.

Keywords: polyethylene glycol; hydroxyl number; differential scanning calorimetry; melting point; molecular weight.

REFERENCES

1. Dymant O. N., Kazanskii K. S., Miroshnikov A. M. Glycols and other derivatives of ethylene oxide and propylene oxide. — Moscow: Khimiya, 1976. — 376 p. [in Russian].
2. Kalinina L. S., Motorina M. A., Nikitina N. I., et al. Analysis of condensation polymers. — Moscow: Khimiya, 1984. — 296 p. [in Russian].
3. Shabalina S. G., Danilin V. N. Phase equilibria in mixtures of different molecular weight PEG / Izv. Vuzov. Sev.-Kavkaz. Region. Ser. Estestv. Nauki. 2009. N 5. P. 75 – 77 [in Russian].
4. ASTM D 4274–99. Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols.
5. RF State Standard GOST 25261–82. Polyethers and polyesters for polyurethanes. Method of Hydroxyl value determination [in Russian].
6. ASTM D 6342–98. Standard practice for polyurethane Raw Materials Determining Hydroxyl number of Polyols by near Infrared (NIR) Spectroscopy.
7. ASTM E 967–83. Standard practice for temperature calibration of differential scanning calorimeters and differential thermal analyzers.
8. Bershtein V. A., Egorov V. M. Differential scanning calorimetry in the physical chemistry of polymers. — Leningrad: Khimiya, 1990. — 256 p. [in Russian].
9. Gallagher P. K. Handbook of Thermal analysis and calorimetry. Principles and practice. Vol. 1 / Ed. by M. E. Brown. — Amsterdam: Elsevier Science, 1998. — 692 p.
10. Sineva S. I., Starykh R. V. Influence of experimental factors on the results of the determination of phase transformations temperatures by thermal analysis / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2009. Vol. 75. N 11. P. 27 – 33 [in Russian].
11. ASTM E 794. Standard Test Method for melting and crystallization temperatures by thermal analysis.
12. RF State Standard GOST 2517–2012. Petroleum and petroleum products. Methods of sampling [in Russian].
13. Gines J. M., Arias M. J., Rabasco A. M., et al. Thermal characterization of polyethylene glycols applied in the pharmaceutical technology using differential scanning calorimetry and hot stage microscopy / J. Therm. Anal. Calorim. 1996. Vol. 46. P. 291 – 304.
14. Yuan Y., Zhang H., Zhang N., et al. Effect of water content on the phase transition temperature, latent heat and water uptake of PEG polymers acting as endothermalhydroscopic materials / J. Therm. Anal. Calorim. DOI: 10.1007/s10973-016-5537-0.
15. Rabek J. Experimental methods in polymer chemistry. Part 1. — Moscow: Mir, 1983. P. 109 [Russian translation].

16. Polymer Data Handbook / Ed. by J. E. Mark. — Oxford University Press, Inc., 1999.
17. Physical properties of polymers handbook / Ed. by J. E. Mark. — New York: Springer Science, 2007. — 519 p.
18. Craig D. Q. M., Newton J. M. Characterization of polyethylene glycols using differential scanning calorimetry / Int. J. Pharm. 1991. Vol. 74. P. 33 – 41.
19. Sanchez-Soto P. J., Gines J. M., Arias M. J., et al. Effect of molecular mass on the melting temperature, enthalpy and entropy hydroxyl-terminated PEO / J. Therm. Anal. Calorim. 2002. Vol. 67. P. 189 – 197.
20. Malkin A. Ya., Kulichikhin V. G. Physicochemical properties of oligomers (Collection "Russian Chemical and Polymer Physics"). — Moscow: Khimiya, 1970. — 448 p. [in Russian].

Обмен опытом

УДК 543.423

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В АЛЮМОСИЛИКАТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ МЕТОДОМ ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

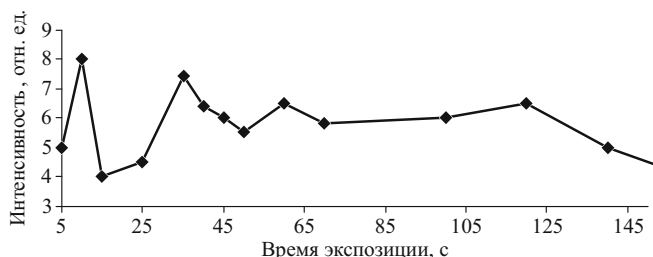
Статья поступила 10 января 2017 г.

Описана методика атомно-эмиссионного определения бора в катализаторах на алюмосиликатной основе. Выбраны условия возбуждения спектров. Благодаря правильно подобранным градуировочным образцам и фторсодержащему носителю в спектральном буфере удалось добиться более точных результатов анализа с невысокой погрешностью 11 % отн.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный анализ; дуга переменного тока; бор; фторполимерный носитель.

На предприятиях нефтехимического комплекса для ускорения разложения высококипящих побочных продуктов синтеза изопрена часто используют катализатор на алюмосиликатной основе, в котором необходимо контролировать содержание бора в диапазоне 1,0 – 2,0 % масс.

Задача настоящей работы — разработка методики определения бора в алюмосиликатном катализаторе. Способ, рекомендованный поставщиком, включает предварительное сплавление пробы с карбонатом натрия, растворение плавня в разбавленной азотной кислоте и определение бора в полученном растворе методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой [1]. К недостаткам такого способа следует отнести трудоемкость, связанную с растворением исходной пробы, кроме того, выбор метода анализа часто обусловлен причинами экономического характера: атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой — дорогостоящий прибор с большим расходом плазмообразующего газа.



Кривая испарения — возбуждения бора (0,0489 % масс.) из графитовой матрицы (для длины волны 208,959 нм)

В связи с этим для решения поставленной задачи мы сочли целесообразным использовать более удобный и экономичный метод атомно-эмиссионного спектрального анализа с электродуговым источником возбуждения спектров, что позволяет исключить дополнительную стадию растворения образца.

Атомно-эмиссионное определение бора имеет некоторые особенности: при использовании графитовых электродов процесс испарения образцов сопровождается тем, что при температуре примерно 2500 °С протекает карбидизация бора с образованием продукта, имеющего температуру кипения 3500 °С [2]. Для снижения интенсивности процесса образования карбидов применяют фторсодержащие добавки, например, фторид натрия [3].

Исследования проводили с использованием спектроаналитического комплекса, включающего генератор «ИВС-29», полихроматор «ДФС-462» и многоканальный анализатор эмиссионных спектров (НПО «Сетал», г. Казань).

Для выбора условий анализа регистрировали кривую испарения — возбуждения (рисунок).

Из рисунка видно, что высокая интенсивность излучения достигается уже в начальный период горения дуги, поэтому для выполнения анализа будет достаточной экспозиция 40 с. Наличие вторичных менее интенсивных максимумов на кривой относится, по всей вероятности, к процессу карбидизации бора [3].

При выборе силы тока дугового разряда руководствовались характеристиками аналитических линий бора. В качестве аналитических выбрали следующие