

АНАЛИЗ КОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ



МОСКВА ХИМИЯ 1984

Анализ конденсационных полимеров. — М.: Химия, 1984. — 296 с., ил.

Описаны методики анализа широко применяемых полимеров. Приведены химические, физико-химические и физические методы количественного определения функциональных групп, примесей остаточных мономеров и сопутствующих веществ, методы идентификации полимеров и определения их физических свойств.

Предназначена для работников научно-исследовательских лабораторий, связанных с производством и применением полимеров, а также для студентов, аспирантов и преподавателей химико-технологических вузов.

296 с., 1 табл., 31 рис., список литературы 251 ссылка.

Авторы: Л. С. Калинина, М. А. Моторина, Н. И. Никитина, Н. А. Хачапуридзе

Рецензент докт. хим. наук Я. С. ВЫГОДСКИЙ

Редактор В. И. Козлова
Художник Л. Г. Бакушева
Художественный редактор К. К. Федоров
Технический редактор Н. Ю. Ефимова
Корректор Т. С. Васина

ИБ № 1281

Сдано в наб. 06.09.83. Подп. к печ. 21.10.83. Т. 20618. Формат бумаги 60×90^{1/16}. Бумага тип. № 2. Гарн. литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 18,5. Усл. кр.-отт. 18,5. Уч.-изд. л. 20,63. Тираж 3800 экз. Заказ № 1548. Цена 1 р. 40 к. Изд. № 2170.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», 107076, Москва, Стромьнка, д. 13.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.

А 1804000000-023 23.84
050(01)-84

© Издательство «Химия», 1984 г.

Предисловие	10
Глава 1. МЕТОДЫ АНАЛИЗА	11
Физико-химические и физические методы анализа	11
Электрохимические методы анализа	11
Электрогравиметрический метод анализа	12
Кондуктометрическое титрование	12
Высокочастотное титрование	13
Потенциометрическое титрование	14
Кулонометрическое титрование	17
Полярографические методы анализа	18
Спектрофотометрические методы анализа	21
Метод ИК-спектроскопии	26
Ядерный магнитный резонанс	27
Масс-спектроскопия	28
Термогравиметрический анализ	29
Дифференциальный термический анализ	29
Хроматографические методы	30
Газожидкостная хроматография	30
Гель-проникающая хроматография	31
Пиролитическая газовая хроматография	31
Тонкослойная хроматография	32
Бумажная хроматография	35
Методы определения молекулярных масс	36
Эбулиоскопия	36
Фракционирование	38
Седиментация	38
Хроматографическое фракционирование	39
Турбидиметрическое титрование	40
Термодиффузия	41
Количественный анализ	42
Определение элементного состава	42
Определение углерода и водорода в полимерах, содержащих углерод, водород и кислород	42
Определение углерода и водорода в полимерах, содержащих азот	43
Определение углерода, водорода, азота и кислорода автоматическим газохроматографическим методом	44
Определение углерода, водорода и азота	45
Определение кислорода	48
Определение углерода, водорода, галогена и серы	51
Определение углерода, водорода и кремния	52
Определение углерода, водорода и бора	54
Определение углерода, водорода и фосфора	55
Определение углерода и водорода в полимерах, содержащих металлы	56
Определение галогенов	57
Определение галогенов (хлора, брома и иода) методом Шенигера	57
Определение галогенов восстановительным (аммиачным) методом	60
Фотометрическое определение хлора	63
Определение азота	64
Газометрическое определение азота	64
Определение азота в виде аммиака	68
Определение азота с предварительной обработкой полимера иодистоводородной кислотой	70
Автоматическое определение азота по методу Мерца	70

Фотометрическое определение серы	71
Фотометрическое определение сурьмы	72
Определение бора	73
Спектрофотометрическое определение бора	74
Титриметрическое определение бора с маннитом или глицерином	76
Титриметрическое определение бора после минерализации полимера смесью азотной и хлорной кислот	78
Определение фосфора	79
Фотометрические методы определения фосфора	79
Титриметрические методы определения фосфора	80
Определение фосфора методом сожжения в колбе с кислородом	81
Комплексометрическое определение металлов	82
Определение железа	83
Определение титана	83
Определение свинца	84
Определение цинка и кадмия	85
Определение меди	85
Определение никеля	86
Фотометрическое определение никеля	86
Определение кобальта	87
Определение алюминия	88
Спектрофотометрическое определение алюминия	88
Определение функциональных групп в полимерах химическими методами	90
Определение гидроксильных (гидроксидных) групп	90
Определение гидроксильных групп ацелированием	91
Определение гидроксильных групп методом газовой хроматографии	92
Определение гидроксильных групп методом Фишера	93
Определение эпоксидных групп	94
Определение эпоксидных групп с бромистоводородной кислотой	96
Определение эпоксидных групп с хлористоводородной кислотой	97
Определение эпоксидных групп в присутствии органических оснований	97
Определение эпоксидных групп методом турбидиметрического титрования	98
Определение изоцианатных групп	99
Определение карбоксильных групп	100
Определение метоксильных групп	101
Определение сложноэфирных групп	103
Определение концевых функциональных групп	104
Фотометрическое определение гидроксильных групп с дихлортриазиновым красителем	105
Определение спиртовых гидроксильных групп	106
Определение фенольных гидроксильных групп с гексанитратоцератом аммония	108
Спектрофотометрическое определение фенольных гидроксильных групп с тетрахлоридом титана	109
Спектрофотометрическое определение карбоксильных групп	111
Потенциометрическое определение аминогрупп	112
Спектрофотометрическое определение аминогрупп	112
Определение желатинизации (жизнеспособности)	114
Определение степени отверждения	116
Определение коксового числа	116
Термогравиметрическое определение коксового числа	116
Определение коксового числа методом сожжения образца в муфельной печи	117
Определение влажности	117
Определение влажности азеотропной дистилляцией	117
Определение влажности методом Фишера	118
Определение влажности карбидным методом	119
Определение влажности гидридным методом	120

Определение влажности методом высушивания	122
Определение влажности методом инфракрасного облучения полимера	122
Определение влажности полиамидов манометрическим методом	123
Определение зольности	125
Измерение скоростей деструкции полимеров	125
Гравиметрический метод	125
Метод определения летучих веществ	126
Определение физических свойств полимеров	127
Определение растворимости	127
Определение вязкости	127
Определение молекулярной массы и молекулярно-массового распределения	128
Определение плотности	130
Определение плотности жидких полимеров	131
Определение плотности твердых полимеров	131
Определение цветности	132
Определение температуры каплепадения	133
Определение температуры плавления	134
Определение температуры плавления в капилляре	135
Определение температуры размягчения	136
Определение температуры плавления с помощью нагревательного столика типа БОЭТИУС	137

Глава 2. АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ ЛИНЕЙНОЙ СТРУКТУРЫ 138

Анализ простых полиэфиров 138

Анализ полифениленоксидов 138

Получение и свойства 138

Количественные определения 139

Определение гидроксильных групп 139

Спектрофотометрическое определение дифенохинона 140

Определение зольности 141

Полярографическое определение меди и железа 141

Определение молекулярной массы 142

Определение плотности 143

Анализ полисульфонов 143

Получение и свойства 143

Количественные определения 144

Определение гидроксильных групп 144

Фотометрическое определение гидроксильных групп с гексанитратоцератом аммония 144

Спектрофотометрическое определение гидроксильных групп с тетрахлоридом титана 145

Определение гидроксильных групп методом УФ-спектроскопии 145

Определение гидроксильных групп методом ИК-спектроскопии 146

Фотометрическое определение свободного дифенилолпропана (ДФП) 148

Определение иона хлора 149

Определение зольности 150

Фотометрическое определение железа 150

Определение характеристической вязкости (предельного числа вязкости) 151

Анализ сложных полиэфиров 153

Анализ полигликольтерефталатов 154

Получение и свойства 154

Количественные определения 155

Определение концевых гидроксильных групп 155

Определение карбоксильных групп 155

Титриметрическое определение карбоксильных групп	155
Спектрофотометрическое определение карбоксильных групп	156
Определение коэффициента омыления	156
Определение молекулярной массы	157
Анализ полиарилатов	157
Получение и свойства	157
Количественные определения	158
Определение иона хлора	158
Определение зольности	159
Определение летучих веществ	159
Определение влажности	159
Определение удельной вязкости	159
Анализ поликарбонатов	160
Получение и свойства	160
Количественные определения	161
Определение гидроксильных групп	161
Фотометрическое определение гидроксильных групп с гексанитратоцератом аммония	161
Спектрофотометрическое определение гидроксильных групп с тетрахлоридом титана	161
Определение гидроксильных групп методом ИК-спектроскопии	161
Определение гидроксильных групп методом УФ-спектроскопии	164
Определение хлорформатных групп	165
Потенциометрическое определение хлорформатных групп с гидроксидом натрия	165
Потенциометрическое определение хлорформатных групп в олигомерах с диметилформамидом	166
Определение иона хлора	166
Потенциометрическое определение брома	167
Определение концевых гидроксильных, хлорформатных, фенильных и <i>n</i> -трет-бутилфенильных групп в поликарбонатах методом ЯМР	168
Определение следовых количеств метиленхлорида методом газожидкостной хроматографии	170
Определение свободного фенола экстракционно-фотометрическим методом	170
Фотометрическое определение серы	172
Фотометрическое определение фосфора	173
Фотометрическое определение железа	173
Определение содержания летучих веществ	173
Определение зольности в гранулированном поликарбонате	174
Определение зольности раствора поликарбоната	175
Определение триэтиламина	176
Титриметрическое определение триэтиламина в растворе поликарбоната	176
Определение триэтиламина в растворе поликарбоната методом ИК-спектроскопии	177
Определение связанных фенольных соединений	179
Определение фенола бромированием	180
Спектрофотометрическое определение <i>n</i> -трет-бутилфенола и фенола	180
Определение молекулярных масс и молекулярно-массового распределения вискозиметрическим методом	181
Определение молекулярно-массового распределения методом турбидиметрического титрования	183
Определение удельной вязкости	184
Анализ полнамидов	184
Получение и свойства	184
Количественные определения	186
Определение элементного состава	186
Определение аминок групп	186
Спектрофотометрическое определение аминок групп с N,N'-диме-	

тиламино- <i>n</i> -бензальдегидом в ароматических полиамидах	186
Автоматическое потенциометрическое определение аминок групп с салициловым альдегидом	186
Потенциометрическое определение аминок групп с хлорной кислотой	187
Определение карбоксильных групп	188
Определение молекулярно-массового распределения	190
Определение молекулярной массы	191
Определение числа вязкости	191
Определение температуры плавления	193
Определение низкомолекулярных соединений (три метода)	193
Определение влажности	197
Определение влажности методом Фишера	197
Определение влажности манометрическим методом	197
Определение влажности методом высушивания	198
Определение свободного и общего формальдегида в метилолполиамидах	198
Определение свободного формальдегида	199
Определение общего формальдегида	199
Определение метилольных групп в метилолполиамидах	199
Определение иона хлора в эпоксиметилолполиамидах	200
Анализ полиимидов	201
Получение и свойства	201
Количественные определения	202
Определение свободных мономеров	202
Определение аминок групп	203
Определение степени имидизации полиимидной пленки	203
Кинетический метод оценки степени циклизации растворимых полиимидов	204

Глава 3. АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ СЕТЧАТОЙ СТРУКТУРЫ . . . 205

Анализ фенолоформальдегидных полимеров . . . 206

Получение и свойства	206
Количественные определения	209
Определение свободного фенола	209
Определение свободного фенола (крезола) отгонкой паром	209
Определение свободного фенола методом высокочастотного титрования	210
Газохроматографическое определение свободного фенола	211
Определение свободного фенола в фенолоформальдегидных формованных изделиях	213
Определение свободного формальдегида	214
Определение свободного формальдегида с реактивом Несслера	214
Фотометрическое определение свободного формальдегида	215
Другие методы определения свободного фенола и формальдегида	215
Определение гидроксильных групп	216
Определение метилольных групп	217
Определение метилольных групп методом высокочастотного титрования	217
Определение метилольных групп щелочным иодированием	218
Другие методы определения метилольных групп	219
Определение эфирных групп	220
Определение бромного числа	221
Определение кислотного числа	222
Определение коксового числа	222
Определение температуры каплепадения	223
Определение желатинизации	223

Определение влажности	223
Определение степени отверждения	223
Определение свободного фенола в отверженных полимерах	224
Анализ резорциноальдегидных полимеров	226
Получение и свойства	226
Количественные определения	227
Определение свободного резорцина	227
Определение температуры каплепадения	227
Определение коксового числа	228
Определение влажности	228
Определение азота	228
Анализ эпоксидных смол	228
Получение и свойства	228
Количественные определения	230
Определение эпоксидных групп	230
Определение гидроксильных групп	231
Определение гидроксильных и эпоксидных групп методом ИК-спектроскопии	234
Определение хлора	235
Хроматографическое определение дифенилолпропана (ДФП)	238
Определение летучих веществ	239
Определение зольности	240
Определение жизнеспособности	240
Определение степени отверждения	241
Анализ поликарборанов	243
Получение и свойства	243
Количественные определения	243
Определение гидроксильных и метилольных групп	243
Определение коксового числа	245
Определение бора	245
Анализ ненасыщенных полиэфиров	247
Получение и свойства	247
Количественные определения	248
Определение гидроксильных групп	248
Определение гидроксильных групп с уксусным ангидридом в среде этилацетата	248
Определение гидроксильных групп с уксусным ангидридом в среде хлороформа	249
Определение гидроксильных групп с <i>n</i> -толуолсульфокислотой	250
Определение гидроксильных групп методом Фишера	251
Определение кислотного числа	251
Определение сложноэфирных групп	252
Определение числа омыления	253
Определение содержания экстрагируемых веществ	254
Определение двойных связей с додецилмеркаптаном	254
Определение цветности	255
Определение водного числа	255
Определение вязкости	256
Определение стирола	256
Спектрофотометрическое определение малеинового ангидрида	257
Определение гидрохинона	258
Фотометрическое определение гидрохинона по реакции с флороглюцином	258
Спектрофотометрическое определение гидрохинона с хлоридом кадмия	259
Потенциометрическое определение свободной малеиновой кислоты	260
Определение фенолосодержащих мономеров	261

Определение молекулярной массы	262
Фотометрическое определение молибдена	262
Другие методы исследования полиэфиров	264
Анализ анилиноформальдегидных и анилинофенолформальдегидных смол	264
Получение и свойства	264
Количественные определения	266
Определение анилина и формальдегида	266
Определение формальдегида	266
Определение анилина	267
Определение анилина, фенола и формальдегида	268
Определение кислотного числа	268
Определение степени отверждения	268
Определение влажности	269
Определение зольности	269
Анализ карбамидных смол	269
Анализ карбамидоформальдегидных смол	269
Получение и свойства	269
Количественные определения	270
Определение свободного формальдегида	270
Определение свободного формальдегида в олигомерах, нерастворимых в воде	271
Определение общего формальдегида	271
Определение метилольных групп	273
Определение метоксильных групп	273
Определение карбамида	274
Определение метиленаэфирных и метиленовых мостиков	275
Определение кислотного и щелочного чисел	275
Определение кислотного числа	275
Определение щелочного числа	276
Определение концентрации водородных ионов (рН)	276
Определение жизнеспособности и времени отверждения (желатинизации)	276
Определение буферной емкости	277
Определение сухого остатка	277
Определение сухого остатка высушиванием	277
Определение сухого остатка по показателю преломления	278
Определение нерастворимых в воде соединений	278
Определение смешиваемости смолы с водой	279
Определение свободного фурилового спирта	279
Анализ меламинаформальдегидных смол	280
Получение и свойства	280
Количественные определения	281
Определение меламина	282
Определение меламина с фосфорной кислотой	282
Определение меламина с хлористоводородной кислотой	283
Определение карбамида и меламина	284
Определение карбамида	284
Определение меламина	284
Анализ полиуретанов	285
Получение и свойства	285
Количественные определения	287
Определение изоцианатных групп	287
Определение изоцианатных групп с аммиаком	287
Определение изоцианатных групп методом ИК-спектроскопии	287
Фотометрическое определение изоцианатных групп	288
Литература	290

ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие науки о высокомолекулярных соединениях и технологии полимеров теснейшим образом связано с развитием современных аналитических методов. Для анализа полимеров находят применение кроме химических методов физико-химические и физические методы: электрометрические, спектрофотометрические, ИК-спектроскопия, ЯМР, хроматография и др.

Анализ полимеров по сравнению с анализом обычных низкомолекулярных органических и неорганических веществ имеет свою специфику, обусловленную главным образом большим размером макромолекул, а также неоднородностью полимеров по молекулярным массам и особенностью строения макромолекул (разветвленностью, неоднородностью расположения мономерных звеньев в цепи, стереорегулярностью и др.).

В технической литературе по различным отраслям промышленности, в которых применяют полимеры, описаны различные методы анализа высокомолекулярных соединений. Однако ряд методик, используемых при контроле их качества, излагается подробно только в инструкциях и лабораторных руководствах.

В предлагаемой книге собраны сведения об аналитических методах и методиках, оказавшихся наиболее полезными при исследовании полимеров.

Книга состоит из трех частей. В первой части описаны наиболее широко применяемые методы анализа полимеров: физико-химические, физические и химические. Во второй части книги изложены методики анализа полимеров линейной структуры, в третьей — анализ полимеров сетчатой структуры. Для каждого полимера кроме методик анализа дан химизм его получения и свойства.

Настоящее руководство отражает многолетний опыт авторов в области анализа конденсационных полимеров.

Авторы выражают благодарность коллективу аналитической лаборатории НИИ пластмасс, принимавшему участие в разработке и уточнении методик анализа конденсационных полимеров.

Все критические замечания о материале, изложенном в книге, будут приняты авторами с благодарностью.

Авторы

ГЛАВА 1 МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В производстве синтетических смол необходимо применять такие методы анализа, которые давали бы возможность охарактеризовать исходные сырьевые материалы, обеспечить контроль производственного процесса и определить качество полученных продуктов. Кроме того, для исследователей, занимающихся разработкой синтеза новых смол или применением существующих смол в новых областях, представляет интерес определение некоторых структурных особенностей исследуемых смол. Исследования с применением подобных методов способствуют развитию технологии пластических масс и улучшению свойств полимеров.

Изготовление готовых изделий из полимеров включает по меньшей мере три производственные стадии: 1) синтез смол из сырьевых материалов; 2) промежуточная обработка, при которой могут добавляться различные модификаторы; 3) окончательная обработка с целью получения готового изделия. В каждой стадии проводят исследования химических и физических свойств вещества.

В настоящем руководстве рассмотрены главным образом методы анализа, применяемые на нескольких этапах первой стадии — синтеза смол.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В данной главе приведены методы измерений физико-химических и физических характеристик полимеров, которые дают надежную и однозначную информацию при относительно небольшой сложности и длительности эксперимента: электрохимические, спектрофотометрические, ИК-спектроскопия, ЯМР, масс-спектрометрия, термогравиметрический анализ, дифференциальный термический анализ, хроматографические методы, методы определения молекулярной массы и молекулярно-массового распределения. Эти методы и применяемая аппаратура подробно описаны в специальных руководствах; здесь приводится только принцип методов и рассматривается возможность их использования для анализа полимеров.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА [1]

К этой группе относятся методы, основанные на использовании электрохимических свойств веществ: электромассовый метод анализа, кондуктометрия, потенциометрия, кулонометрия, полярография.

Электрогравиметрический метод анализа

Электрогравиметрический анализ основан на выделении вещества на электроде при прохождении через раствор постоянного электрического тока. Выделившийся при электролизе металл или оксид взвешивают и по массе судят о содержании вещества в растворе.

Основным законом электролиза является первый закон Фарадея: количество вещества, выделяемого на электроде, прямо пропорционально количеству электричества, прошедшего через поверхность соприкосновения электрода с раствором:

$$G = EIt/F$$

где G — количество выделенного на электроде вещества, г; E/F — электрохимический эквивалент вещества, г; I — сила тока, А; F — число Фарадея, равное 96 500 кл; t — время электролиза, ч.

При электрогравиметрическом анализе исследуемое вещество переводят в раствор в соответствующих условиях (в присутствии кислоты или основания). Опускают в раствор предварительно взвешенные платиновые электроды, соединенные с источником тока. Дают требуемое напряжение и проводят электролиз. По окончании электролиза электроды промывают, сушат, избегая потерь, и взвешивают.

Содержание определяемых компонентов, выделенных на катоде x_k и аноде x_a (в %), вычисляют по формулам

$$x_k = \frac{(G_k' - G_k)100}{m} \quad x_a = \frac{(G_a' - G_a)100}{m}$$

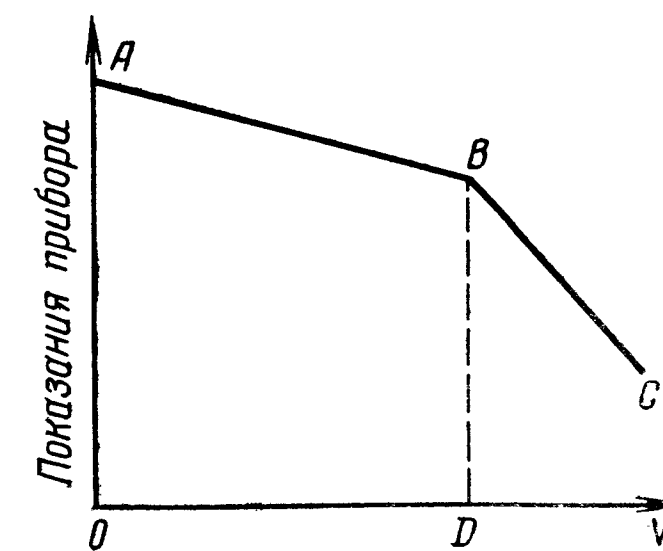
где G_k' и G_a' — масса катода и анода после осаждения соответственно, г; G_k и G_a — масса катода и анода до осаждения соответственно, г; m — масса исследуемого вещества (навеска образца), г.

Разновидностью электрогравиметрического анализа является метод внутреннего электролиза, основанный на использовании электрического тока, возникающего при погружении в анализируемый раствор двух электродов, составляющих гальваническую пару, т. е. обладающих определенной разностью потенциалов. Выделившееся на электродах вещество взвешивают и по массе осадка судят о его содержании в растворе.

Кондуктометрическое титрование

Кондуктометрический метод анализа основан на измерении электропроводности раствора и может использоваться как прямой метод физико-химического анализа, когда электропроводность характеризует концентрацию вещества. По графику зависимости концентрации от электропроводности находят концентрацию вещества, измерив электропроводность раствора. Этот способ не имеет широкого применения, так как даже малейшие примеси значительно изменяют электропроводность, искажая результаты анализа.

Рис. 1. График кондуктометрического титрования.



Больше распространен косвенный метод кондуктометрического анализа — кондуктометрическое титрование. В основе его лежит изменение электропроводности раствора в процессе протекания химической реакции между анализируемым раствором и титрантом. При этом происходит замена ионов, обладающих определенной подвижностью l , на ионы с другой подвижностью, что и обуславливает изменение электропроводности.

Например, при титровании раствора $BaCl_2$ раствором Na_2SO_4 , сопровождающемся выпадением осадка $BaSO_4$, происходит замена иона Ba^{2+} с подвижностью $l=55 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ на ион Na^+ с подвижностью $l=43,5 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при общем увеличении объема раствора и неизменном ионе Cl^- . В результате электропроводность уменьшается. Когда весь барий перейдет в осадок, то новые порции Na_2SO_4 приводят к увеличению количества электролита в растворе, что вызовет увеличение электропроводности. Точка перегиба между этими двумя отрезками на графике соответствует точке эквивалентности (рис. 1). Кривые кондуктометрического титрования имеют различный вид в зависимости от природы взаимодействующих веществ и характера изменения электропроводности. Это дает возможность титровать смеси веществ, например сильной и слабой кислот, смеси хлоридов и бромидов и т. д.

При выполнении анализа методом кондуктометрического (низкочастотного или высокочастотного) титрования навеску вещества (или ее аликвотную часть) помещают в стакан от прибора и добавляют соответствующий растворитель. Титруют при постоянном перемешивании стандартным раствором соответствующего титранта, добавляя его по 0,1 или 0,2 мл. После каждого добавления титранта записывают показания прибора. По окончании титрования строят график (см. рис. 1) в координатах объем титранта — показания прибора, где по оси абсцисс откладывают объем титранта, а по оси ординат — показания прибора.

Содержание искомого компонента (или функциональной группы) x (в %) в веществе вычисляют по формуле

$$x = \frac{VMN \cdot 100}{m \cdot 1000} = \frac{VMN}{m \cdot 10}$$

где V — объем точно N -нормального раствора титранта, затраченный на взятую навеску (отрезок OD), мл; M — мольная масса искомого компонента (или функциональной группы), г; N — нормальность титранта, или число экв/л; m — навеска образца, взятого для анализа, г.

Высокочастотное титрование

Высокочастотное титрование является видоизменением кондуктометрического метода и отличается тем, что исследуемый раствор подвергают действию электрического поля высокой частоты. Под действием переменного поля обычных частот ионы в растворе колеблются около некоторого состояния равновесия. По мере увеличения частоты переменного тока пределы колебаний уменьшаются и, наконец, наступает момент, когда ионы в растворе практически остаются неподвижными. Но при этом высокие частоты деформируют молекулы и вызывают вращение молекул в переменном электрическом поле. Эти явления приводят к перемещению зарядов в растворе — к возникновению в растворе кратковременных токов (продолжительностью порядка миллионных долей секунды). Вследствие этого происходит изменение не только проводимости, но и диэлектрических свойств и магнитной проницаемости раствора. Сложность зависимости этих величин от состава раствора не позволяет проводить прямого высокочастотного анализа, и поэтому высокочастотный метод применяют как косвенный физико-химический метод в виде высокочастотного титрования [2].

Высокочастотное титрование отличается от обычного кондуктометрического титрования отсутствием непосредственного контакта исследуемого раствора с электродами. Преимущество этого метода состоит в том, что исключается поляризация электродов, взаимодействие материала электродов с раствором и создается возможность осуществлять титрование в присутствии эмульсии, масел, смол.

Проведению высокочастотного титрования мешают все посторонние ионы, находящиеся в растворе. Если концентрация посторонних ионов велика, то общая электропроводность раствора оказывается настолько большой, что относительные изменения ее становятся незначительными.

Высокочастотное титрование выполняют в водных и неводных растворах, используя все типы реакций, применяемых в обычной (низкочастотной) кондуктометрии: кислотно-основное взаимодействие, замещение, осаждение, комплексообразование и окисление — восстановление. Особое значение имеет кислотно-основное взаимодействие, так как в этом случае титрование осуществляется с большой чувствительностью вследствие большой подвижности ионов H^+ и OH^- ($l_{H^+} \approx 350$, $l_{OH^-} \approx 198$ См·см⁻¹), обуславливающих резкое изменение электропроводности в конечной точке.

Кислотно-основное высокочастотное титрование применяют для определения соединений кислого и основного характера.

Потенциометрическое титрование [3]

Потенциометрический метод анализа основан на измерении изменений потенциалов, возникающих при титровании исследуемого раствора.

При потенциометрическом титровании в исследуемом растворе находятся два электрода. Один из них указывает на концентрацию титруемого иона и называется индикаторными. Другой электрод, являющийся индифферентным по отношению к титруемым ионам, служит только для определения потенциала первого электрода и называется электродом сравнения.

Исследуемый раствор титруют до наступления резкого изменения (скачка) потенциала в точке эквивалентности, после чего строят график зависимости потенциала от количества добавляемого титранта. По полученной кривой находят точку эквивалентности.

Потенциометрическое титрование можно применять ко всем типам реакций, используемых в аналитической химии: осаждение, комплексообразование, окисление — восстановление, кислотно-основное взаимодействие. Например, определение серебра по методу осаждения хлоридом можно выполнять с серебряным индикаторным электродом в паре с каломельным электродом сравнения. Каломельный электрод состоит из металлической ртути и раствора KCl, содержащего осадок Hg_2Cl_2 . Концентрация KCl поддерживается постоянной (насыщенный раствор). Согласно произведению растворимости $PR_{Hg_2Cl_2} = [Hg_2^{2+}][Cl^-]^2$ концентрация хлорид-ионов будет оставаться постоянной, потому что концентрация KCl велика и постоянна. Это значит, что и концентрация ионов ртути тоже будет постоянной, а следовательно, и потенциал ртути в таком растворе будет постоянным. Содержание ионов серебра можно определять с той же парой электродов путем перевода ионов в малодиссоциированные комплексы $Ag(CN)_2^-$ с помощью цианид-иона.

Для окислительно-восстановительных реакций в потенциометрическом титровании применяют платиновые, вольфрамовые и графитовые электроды.

Для реакций нейтрализации в различных кислотно-основных взаимодействиях используют водородный электрод, представляющий собой платиновую чернь, насыщенную газообразным водородом. Для этой же цели существуют окисные электроды, состоящие из металла, покрытого пленкой оксида этого металла — сурьмяный, свинцовый и др.

В качестве индикаторного в реакциях нейтрализации применяют электроды, в системе которых происходит реакция восстановления с участием ионов водорода. Таким является хингидронный электрод, представляющий собой платиновую пластинку, помещенную в окислительно-восстановительную систему, в которой хинон, получая два электрона и два иона водорода, превращается в гидрохинон. Хингидронный электрод выступает в роли водородного электрода.

Наиболее широко применяется в реакциях кислотно-основного взаимодействия и для определения pH растворов стеклянный электрод. Он представляет собой небольшой сосуд из тонкостенного с повышенной электропроводностью стекла, в соста-

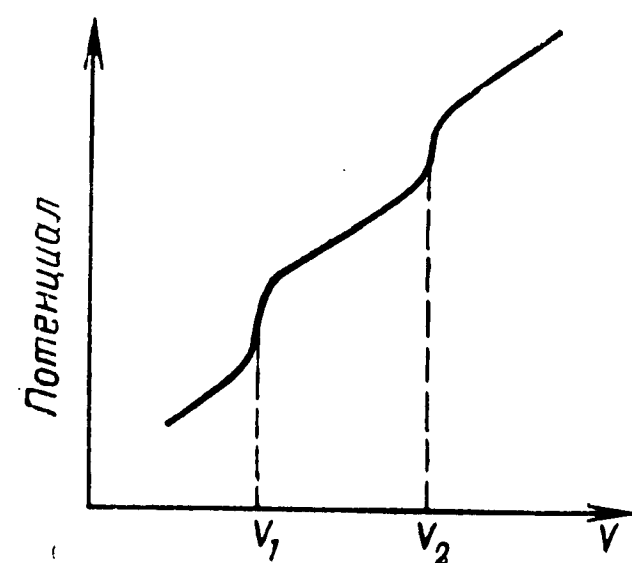


Рис. 2. График титрования смеси сильной минеральной и слабой органической кислот.

ве которого до 30% Na_2O . Внутрь сосуда налита кислота определенной концентрации. Ионы натрия стекла способны замещаться ионами водорода из раствора. Вследствие различия в составе раствора по обе стороны стеклянной мембраны между ними

возникает некоторая разность потенциалов, зависящая от pH раствора, в который погружен электрод.

Потенциометрическое титрование применяют для определения не только индивидуальных соединений, но и их смесей. Используют как прямое, так и обратное титрование. Большие возможности для раздельного определения органических веществ кислого и основного характера в разнообразных смесях дает сочетание потенциометрического титрования с неводными растворителями [4, 5, 6].

При выполнении анализа методом потенциометрического титрования навеску вещества или смеси веществ помещают в стакан, растворяют в соответствующем растворителе, затем опускают в стакан необходимую пару электродов (индикаторный и электрод сравнения, например хлорсеребряный и стеклянный), соединенных с потенциометром, и при постоянном перемешивании титруют стандартным раствором титранта, добавляя его по 0,1 мл и записывая значения потенциала после каждой порции титранта. Титруют до наступления резкого изменения — «скачка» потенциала в точке эквивалентности. Затем строят график в координатах объем титранта (в мл) — потенциал (в мВ). Перпендикуляр, опущенный из середины отрезка, показывающего «скачок» потенциала, на ось абсцисс, соответствует объему титранта, затраченному на навеску исследуемого вещества. Так, при раздельном титровании смеси двух веществ, например сильной минеральной кислоты (мк) и слабой органической кислоты (ок), образуются два скачка потенциала (рис. 2). Перпендикуляры, опущенные из середины отрезков — «скачков» на ось абсцисс, показывают объемы титранта, пошедшие на титрование минеральной V_1 и органической $(V_2 - V_1)$ кислот.

Содержание сильной минеральной $x_{\text{мк}}$ и слабой органической $x_{\text{ок}}$ кислот (в %) в смеси вычисляют по формулам

$$x_{\text{мк}} = \frac{V_1 M_{\text{мк}} N \cdot 100}{m \cdot 1000} \quad x_{\text{ок}} = \frac{(V_2 - V_1) M_{\text{ок}} N \cdot 100}{m \cdot 1000}$$

где V_1 и $(V_2 - V_1)$ — объемы титранта, пошедшие на титрование сильной минеральной и слабой органической кислот, соответственно, мл; $M_{\text{мк}}$ и $M_{\text{ок}}$ — молярные массы минеральной и органической кислот соответственно, г; N — нормальность титранта, экв/л; m — навеска образца, г.

Кулонометрическое титрование

Как уже было сказано выше (см. с. 12), процессы электролиза вещества протекают в соответствии с законом Фарадея.

Количество выделенного из раствора вещества может быть определено по времени электролиза, если сила тока постоянна. Такие методы определения количества вещества по времени электролиза и количеству электричества называются кулонометрическими. Кулонометрический анализ выполняют на специальных приборах — кулонометрах, в которых можно сразу определить произведение силы тока на время или количество электричества согласно уравнению Фарадея.

Кулонометры могут быть весовые, объемные и титровальные. В весовом кулонометре на катоде выделяется металл и привес катода пропорционален количеству прошедшего электричества. В таких кулонометрах катод помещен в пористый сосуд для исключения потерь при случайном отрыве частиц осажденного металла от катода.

В объемном кулонометре катод и анод вмонтированы в центральную бюретку, заполненную раствором соли, например сульфата натрия, при разложении которой образуются газообразные вещества. Водород и кислород, выделяющиеся на катоде и аноде, собираются в термостатированной газовой бюретке, и их объем пропорционален количеству прошедшего через раствор электричества.

Титровальный кулонометр имеет внутреннюю пробирку, которую заполняют раствором какого-либо хорошо окисляющегося или восстанавливающегося вещества. При этом в окисленной или восстановленной форме вещество легко оттитровывается.

Кулонометрический анализ может быть проведен как прямой при постоянном потенциале или при постоянной силе тока.

При постоянном потенциале ток от аккумуляторной батареи подается на кулонометрическую ячейку, где происходит процесс восстановления определяемого иона. По мере восстановления иона сила тока, протекающего в цепи, падает и в момент полного восстановления иона снижается до нуля. Это указывает на окончание процесса восстановления определяемого иона. Определив при помощи кулонометра количество электричества, израсходованного на восстановление, рассчитывают по формуле Фарадея количество определяемого вещества.

При постоянной силе тока кулонометрический анализ может быть использован как косвенный метод физико-химического анализа — для кулонометрического титрования. При этом титрование проводят веществом, которое в результате реакции восстановления или окисления образуется, т. е. генерируется электрическим путем в растворе и вступает во взаимодействие с анализируемыми ионами. Например, при титровании бихромата калия электролитически генерируемыми ионами железа (II) в кулонометрическую ячейку для титрования наливают исследуе-

мый раствор бихромата калия и раствор хлорида железа FeCl_3 . При пропускании тока постоянной силы на катоде происходит восстановление ионов трехвалентного железа до двухвалентного, которое сразу же окисляется до трехвалентного бихроматом, находящимся в растворе. Этот процесс будет происходить до тех пор, пока весь шестивалентный хром не восстановится до трехвалентного. В этот момент в растворе появятся избыточные ионы двухвалентного железа, которые обнаруживают по реакции с $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или другим способом. Количество электричества, израсходованного на восстановление железа и анализированного хрома, определяется временем электролиза до появления двухвалентного железа.

Кулонометрический метод анализа применяют для определения малых количеств вещества, когда другие методы оказываются недостаточно чувствительными. Кулонометрическое титрование удобно для работы с нестойкими веществами, используемыми в качестве титрантов, так как они генерируются в процессе анализа. Этот метод применяют и для определения воды [7] в различных веществах [8]. При этом можно определять очень малое ее содержание. Удобство этого метода заключается еще и в том, что исключается стадия приготовления титрованного раствора и его стандартизация.

Кулонометрический метод анализа можно применять для определения содержания мономеров на разных стадиях [9] технологического процесса и в готовых материалах. Определение мономеров: стирола, α -метилстирола, винилацетата и др. — основано на кулонометрическом титровании их электрогенерированным бромом при постоянной силе тока.

Полярографические методы анализа [10—12]

Полярографический анализ основан на электрохимическом поведении растворенных веществ, т. е. на способности этих веществ окисляться или восстанавливаться на инертном электроде при наложении определенного потенциала. При достижении определенного потенциала, необходимого для окисления (восстановления) вещества в растворе, на электроде происходит соответствующая реакция и через раствор потечет ток. С увеличением потенциала сила тока растет до тех пор, пока не достигнет значения, определяемого скоростью диффузии реагирующего вещества к электроду. Это значение силы тока называется предельным диффузионным током. Графическое изображение зависимости силы тока от приложенного напряжения (или от потенциала рабочего электрода) называется полярграммой. Полярографическая волна содержит информацию о качестве и природе вещества, находящегося в растворе. Высота волны пропорциональна концентрации реагирующего вещества, так как предельный диффузионный ток линейно зависит от концентрации, а потенциал полуволны $E_{1/2}$ характеризует природу разряжающегося вещества.

В качестве электродов в полярографическом анализе используются различные материалы — ртуть, платина, графит, амальгамы металлов и другие, но наиболее употребительны ртутные электроды. Один из электродов (рабочий) представляет собой тонкий капилляр, из которого периодически по каплям вытекает ртуть, другой (вспомогательный) — это слой ртути на дне электролизера или какой-нибудь другой неполяризующийся, т. е. практически не изменяющий потенциала при протекании тока, например каломельный.

Если в раствор электролита поместить два инертных электрода и приложить к ним все возрастающее напряжение, то ток I в цепи появится только при определенном значении напряжения U :

$$I = \frac{U - P}{R} \quad (1)$$

где P — поляризация электролита; R — сопротивление раствора.

Поляризация раствора — это электродвижущая сила, направленная против внешнего напряжения. Она равна разности потенциалов обоих электродов:

$$P = E_a - E_k \quad (2)$$

где E_a — потенциал анода; E_k — потенциал катода.

Поляризация раствора обусловлена процессами, происходящими на электродах, и зависит от силы тока в цепи. Величина P меньше приложенного напряжения U на величину падения напряжения в растворе [из уравнения (1)]:

$$P = U - IR \quad (3)$$

Если применять в качестве электропроводящей среды концентрированные растворы индифферентных электролитов (полярографический фон), то сопротивление раствора можно понизить до 100—1000 Ом, а токи обычно не превышают 10^{-5} А, и величиной IR пренебрегают. Тогда

$$P \approx U \quad (4)$$

Если потенциал рабочего электрода относить к одному и тому же вспомогательному электроду, потенциал которого условно принимается за нуль, то приложенное напряжение по абсолютной величине будет равно потенциалу рабочего электрода:

$$U = -E_k$$

т. е. измеряемое значение характеризует потенциал ртутно-капельного электрода. Полярографическая волна характеризуется следующими параметрами, обусловленными остаточным током: зарядение ртутно-капельного электрода; восстановление микропримесей в растворе; предельный диффузионный ток; высота волны S , измеряемая как разность между предельным и остаточным током; потенциал полуволны $E_{1/2}$ — ордината, соответствующая середине полярографической волны.

Любой процесс, связанный с передачей электронов, т. е. с протеканием тока, вызывает уменьшение поляризации электродов, т. е. деполяризацию электрода. Вещества, вызывающие эти процессы, называются деполяризаторами. Чтобы анализируемый раствор имел достаточную электропроводность, необходимо присутствие фонового электролита в концентрации не менее 0,05—0,1 моль/л, индифферентного по отношению к определяемому веществу. Обычно применяют электролиты с возможно более высоким потенциалом деполяризации, чтобы их разряд не накладывался на окисление (восстановление) составных частей раствора. К таким электролитам относятся, например, хлориды, хлораты, перхлораты, сульфаты, гидрооксиды лития, калия и аммония, четвертичные аммониевые основания и соли. Наличие электролита с концентрацией, значительно превышающей содержание анализируемого вещества, обуславливает образование истинного диффузионного тока и четко выраженной волны с площадкой предельного тока. При недостатке или отсутствии электролита ионы деполяризатора движутся не только благодаря диффузии, вызванной уменьшением концентрации деполяризатора вблизи электрода, но и под действием электрического поля. В этом случае как форма волны, так и зависимость тока от концентрации получаются сложными, что затрудняет интерпретацию кривых. При недостатке электролита могут образоваться максимумы на полярограммах. Для устранения максимумов применяются поверхностно-активные вещества, например желатин, агар-агар, крахмал, метилцеллюлоза, некоторые красители.

Полярографическому определению вещества, разряжающегося на ртутном электроде, мешает наличие растворенного кислорода. Кислород восстанавливается на ртути, давая две волны в широком интервале потенциалов (от 0 до —1,5 В в нейтральном растворе). Это затрудняет определение других деполяризаторов, поскольку перекрываются волны при низких потенциалах. Для удаления кислорода через раствор пропускают полярографически инертный газ (водород, азот, диоксид углерода) в течение 8—12 мин.

Для работы в анодной области потенциалов применяют твердые микроэлектроды, например платиновый, графитовый, боркарбидный или электрод из угольной пасты. Серьезным недостатком таких электродов является низкая воспроизводимость результатов вследствие загрязнения поверхности продуктами реакции и вследствие образования поверхностных оксидов.

В качестве электродов сравнения помимо донной ртути используют каломельный, ртутно-сульфатный и хлорсеребряный электроды. Кроме электродов в электролитическую ячейку должен быть помещен капилляр для ввода инертного газа. Желательно также наличие в ячейке термометра, поскольку разница в температуре термостата и анализируемого раствора может явиться источником ошибок.

Анализ проводят на полярографической установке, состоящей из электролитической ячейки и измерительной цепи. Полярографическая ячейка — это герметичный стеклянный сосуд с рубашкой для термостатирования, снабженный гидрозатвором. Герметичность достигается благодаря тому, что все соединения выполнены на шлифах.

Ртутно-капельный электрод. Основным элементом ячейки является стеклянный капилляр, внешний диаметр которого 2—7 мм, внутренний — 0,05—0,1 мм. Капилляр соединен с резервуаром ртути полиэтиленовой или поливинилхлоридной трубкой. Высота резервуара над устьем капилляра подбирается такой, чтобы капли отрывались с интервалом 2—5 с. Капилляры характеризуются двумя параметрами: скоростью вытекания ртути (в г/с) и периодом капания (время от начала образования капли до ее отрыва) τ (в с). Измерительная цепь установки предназначена для наложения на электроды ячейки определенного напряжения и точного измерения тока в цепи. Для этого применяют полярографы разных типов.

В количественном полярографическом анализе применяется метод градуировочных кривых или метод добавок. Полярографический метод в классическом варианте применим в интервале концентраций 10^{-5} — 10^{-2} моль/л.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА [13—15]

Спектрофотометрические методы анализа основаны на взаимодействии вещества с излучением ультрафиолетовой (УФ) и видимой областей электромагнитного спектра, а именно на избирательном поглощении излучения в этих областях спектра. Избирательность поглощения обусловлена частичной перестройкой электронного состояния вещества под влиянием излучения, переходами системы от одного энергетического уровня к другому. Интенсивность поглощения при электронных переходах для любой длины волны определяется вероятностью перехода и размером молекулы. Для возбуждения электронных уровней необходимо излучение УФ-участка спектра. Если электронные уровни молекул расположены достаточно близко друг к другу, то для осуществления перехода между ними достаточно воздействия излучения видимого участка спектра.

Спектр поглощения получают, если на пути излучения помещено вещество, поглощающее лучи определенных длин волн. В видимой части спектра воспринимаемый цвет есть результат избирательного поглощения этим веществом определенного участка сплошного спектра электромагнитного излучения (белого света). Цвет раствора всегда является дополнительным к цвету поглощенного излучения. Основными параметрами спектральной линии являются максимальное значение коэффициента поглощения $\epsilon_{\text{макс}}$, частота ν , соответствующая $\epsilon_{\text{макс}}$, и эффективная ширина полосы 2σ (рис. 3).

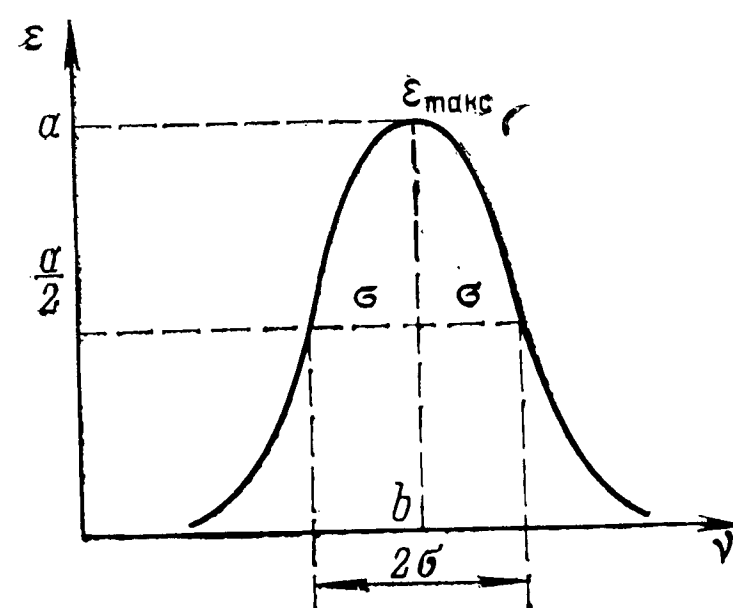


Рис. 3. Параметры, характеризующие полосу поглощения в спектре:

a — максимальное значение ϵ ; b — волновое число ν , соответствующее $\epsilon_{\text{макс}}$; σ — полуширина полосы поглощения на высоте $a/2$.

Степень поглощения (оптическая плотность D) неодинакова при разных длинах волн, и эту зависимость обычно изображают спектральной кривой поглощения в координатах $D - \lambda$. Спектры поглощения в этих координатах имеют одну и ту же форму независимо от длины кюветы, концентрации раствора и характеризуются сохранением положения максимума поглощения, т. е. являются характеристичными для данного вещества. Поэтому спектры поглощения используют для идентификации, а области максимального поглощения — для количественного определения.

В практике спектрофотометрических методов используют только такие участки спектра, в которых процесс поглощения не сопровождается нарушением целостности молекул. Это позволяет использовать их не только для количественного анализа, но и для изучения строения соединений и химических равновесий.

Вид спектра поглощения обусловлен состоянием электронов внешних орбиталей, участвующих в образовании химической связи. Например, спектральные свойства органических молекул обычно систематизируют в соответствии с типом валентных электронов: электроны, образующие ординарную связь, называются σ -электронами, образующие двойную связь — π -электронами. Различным типам электронов свойственны различные электронные переходы, обуславливающие возникновение спектров с характерными полосами поглощения в том или ином его участке. Воздействие окружающей среды, например растворителя, также вызывает различные изменения в спектре в зависимости от типа присутствующих валентных электронов.

Избирательное поглощение также связано с наличием в молекуле определенных групп атомов, содержащих неподеленные пары электронов. Такие группы, определяющие окраску веществ, называют хромофорами. Иногда в молекуле находятся рядом с хромофорами другие активные группы, сами по себе не определяющие поглощения, но усиливающие интенсивность поглощения или смещающие его. Такие группы называют ауксохромами [$-\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$].

Количественный спектрофотометрический метод анализа основан на использовании основного закона светопоглощения Бугера — Ламберта — Бера, определяющего прямую пропорциональную зависимость поглощаемого излучения от количества

поглощающего вещества, через которое проходит поток этого излучения:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$$

где I_0 и I — интенсивность света до и после его прохождения через слой вещества или раствора; ϵ — молярный коэффициент поглощения (или погашения), зависящий от природы вещества и длины волны; c — концентрация поглощающего вещества; l — толщина слоя вещества или раствора (длина кюветы), через который проходит свет.

Отношение I_0/I называют оптической плотностью поглощающего вещества и обозначают D . Она является величиной безразмерной и может быть надежно измерена фотоэлектроколориметрами при $D \geq 0,03$, спектрофотометрами при $D \geq 0,01$. Длину кюветы выражают в сантиметрах.

Коэффициент поглощения ϵ называют молярным, если концентрация вещества выражена в моль/л. Он представляет собой оптическую плотность 1 М раствора при длине кюветы 1 см. Величина ϵ измеряется в л/(моль·см), но принято приводить значение ϵ без указания единиц измерения. Если концентрацию вещества выражают в процентах, то вместо ϵ используют удельный коэффициент поглощения, численно равный оптической плотности 1 %-ного раствора при $l = 1$ см, и обозначают $E_{\text{см}} \%$. Коэффициент поглощения обычно используют для сравнительной оценки чувствительности фотометрических реакций и методик: чем выше значение ϵ , тем меньшую концентрацию вещества можно определить. Постоянство значений ϵ при разных концентрациях вещества обычно свидетельствует о соблюдении закона поглощения в определяемом интервале концентраций, т. е. ϵ не зависит от концентрации и длины кюветы и характеризует степень поглощения электромагнитного излучения. Метод анализа называют фотометрическим, когда измеряют степень поглощения веществом излучения сравнительно широкого участка спектра, выделенного с помощью светофильтров, с помощью фотоэлектроколориметров.

В отличие от этого метод, основанный на измерении поглощения в узких участках спектра (монохроматического излучения) с помощью спектрофотометров, называют спектрофотометрическим.

В аналитической химии полимеров широко применяют оба метода, иногда их сочетание, используя спектрофотометрию для предварительного изучения спектрофотометрических характеристик химических соединений при выборе условий количественного анализа, который затем выполняется фотометрическим методом с помощью фотоэлектроколориметров. Непосредственное определение веществ в растворах после проведения цветной реакции или без нее обычно осуществляют визуальным или фотоэлектрическим способом. Оба способа требуют сравнения интенсивности поглощения определяемого вещества с рядом этало-

нов или растворов с известной концентрацией, близкой к концентрации определяемого вещества.

При визуальном способе применяется так называемый метод стандартных серий, когда интенсивность поглощения только окрашенных растворов образца сравнивают с серией или шкалой стандартных растворов известной концентрации в специальных колориметрических пробирках (с плоским дном) с пришлифованными пробками. Пробирки должны быть из бесцветного стекла и совершенно одинакового размера. Обычно диаметр их не превышает 2 см, а высота 15 см. Наблюдение можно проводить как в горизонтальном, так и в вертикальном направлении в зависимости от интенсивности и цвета окраски. Если окраска раствора образца является промежуточной между окраской двух растворов шкалы, то за результат принимают среднее из значений двух концентраций или готовят ряд эталонов в этом интервале концентраций.

С целью повышения чувствительности определения можно использовать пробирки малого диаметра и большой высоты при вертикальном способе наблюдения. Для устранения влияния бокового освещения иногда применяют компараторы, в которые помещают пробирки шкалы и проб при наблюдении сверху вниз. Размеры пробирок должны соответствовать объему анализируемых растворов (более 20—25 мл). Визуальный метод не требует строгого соблюдения основного закона светопоглощения и позволяет оценить изменение оттенка окраски, когда при фотоэлектрическом измерении не наблюдается заметного изменения оптической плотности.

При фотоэлектрическом измерении оптической плотности растворов проб и эталонов концентрацию вещества определяют по градуировочному графику зависимости D от c . Для построения градуировочного графика готовят ряд эталонных растворов, проводят все операции, требующиеся для анализа пробы, и измеряют оптическую плотность каждого раствора относительно раствора сравнения при выбранной длине волны и кювете. Определив оптическую плотность испытуемого раствора D_x , находят c_x определяемого вещества. Содержание определяемого вещества в образце (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{c_x V \cdot 100}{m V_1 \cdot 1000}$$

где c_x — содержание вещества, найденное по графику, мг; V — разбавление (объем колбы для растворенного образца), мл; m — навеска образца, взятая для анализа, г; V_1 — объем аликвотной части раствора навески образца, мл.

Концентрации растворов шкалы для построения градуировочного графика и кюветы подбирают так, чтобы оптическая плотность укладывалась в интервал 0,1—1,0.

Концентрацию определяемого вещества иногда рассчитывают по формуле основного закона светопоглощения, если предварительно в тех же условиях анализа определить ϵ :

$$c = D/\epsilon l$$

При этом концентрацию получают в моль/л, что не очень удобно при анализе твердых образцов, поэтому следует перевести мольные концентрации в массовые.

В спектрофотометрии УФ и видимой областей спектра применяются приборы с фотоэлектрической регистрацией — фотоэлектроколориметры и спектрофотометры. Широко используются фотоэлектроколориметры марок ФЭК-56М, ФЭК-60, однолучевые спектрофотометры СФ-14, СФ-16, СФ-26, СФ-18. Приборы различаются по спектральным областям, в которых они работают, и по способу монохроматизации светового потока. Фотоэлектроколориметры пригодны только для видимой области спектра, и монохроматизация излучения осуществляется светофильтрами, обладающими избирательным пропусканием излучения в интервале длин волн 30—40 нм. Оба указанных фотоэлектроколориметра отличаются набором светофильтров, пропускающих излучение в разных областях спектра: ФЭК-56М — в области 315—610, ФЭК-60—364—930 нм. Источником излучения в них является лампа накаливания, дающая сплошной спектр. Применяются приборы в основном для измерения светопропускания или светопоглощения жидких сред с помощью стеклянных кювет разного размера. Выбор кювет обуславливается интенсивностью окраски анализируемого раствора, его количеством и аналитической длиной волны. Спектрофотометры СФ-16 и СФ-26 позволяют провести более узкую монохроматизацию излучения с помощью монохроматоров, в которых диспергирующая призма разлагает сплошное излучение в спектр с интервалом длин волн 1—2 нм.

Они позволяют работать в УФ-, видимой и ближней ИК-областях спектра. Источниками излучения в УФ-области спектра (200—350 нм) являются водородная и дейтериевая лампы, в видимой и ближней ИК-областях (320—1100 нм) — лампа накаливания. Приборы имеют кварцевые кюветы для работы в УФ-области. В комплекты кювет входят прямоугольные кюветы — кварцевые с толщиной слоя 1 см и цилиндрические стеклянные с кварцевыми и стеклянными крышками.

Спектрофотометры СФ-14 и СФ-18 с автоматической записью спектра позволяют записывать спектры поглощения, пропускания и отражения различных твердых, порошкообразных и жидких веществ. Рабочий диапазон длин волн только в видимой области — 400—800 нм. Техника измерений на всех приборах изложена в инструкциях к приборам.

Спектрофотометрия в ультрафиолетовой и видимой областях спектра применяется в анализе полимеров для определения примесей и малых концентраций функциональных групп с использованием различных растворителей.

МЕТОД ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Спектроскопия полимеров — это раздел физики, изучающий энергетические уровни макромолекул и переходы между ними (энергетический спектр). В основе методов спектроскопии лежит взаимодействие полимера с полем электромагнитного излучения в диапазоне длин волн от многих километров до долей нанометров. Основная задача спектроскопии — установление количественной связи между энергетическим спектром исследуемого макромолекулярного образца и его химическим составом и строением, физическими свойствами, а также характером протекающих во времени превращений.

Для полимеров межмолекулярные силы значительно слабее внутримолекулярных, поэтому уровни энергии полимеров практически совпадают с уровнями энергии изолированных макромолекул. Спектры полимеров очень чувствительны к малейшим изменениям в химическом составе и структуре макромолекул.

Для исследования полимеров наибольшее применение нашли ИК-спектроскопия и ядерный магнитный резонанс. Метод ИК-спектроскопии основан на способности вещества излучать или поглощать электромагнитные волны в инфракрасной области спектра.

Важнейшая физическая характеристика любой молекулы — спектр ее энергетического состояния, который определяется процессами: движением электронов (особенно валентных), колебаниями атомных ядер и вращениями атомных групп около положений равновесия, поступательными и вращательными движениями молекулы как целого. Движения электронов в молекуле определяют ее электронный спектр, который проявляется в ультрафиолетовой и видимой областях шкалы электромагнитных волн ($\lambda = 150\text{—}1000$ нм); колебания атомных ядер и вращения атомных групп определяют колебательный и вращательный спектры атомов. В результате наложения внутримолекулярных процессов молекулярные спектры, наблюдаемые в широком диапазоне энергий, оказываются значительно сложнее атомных спектров. Вследствие большого различия в энергиях электронного, колебательного и вращательного состояний эти процессы можно изучать отдельно, пренебрегая их взаимным влиянием.

Возможность достаточно надежной интерпретации результатов и сравнительно простая техника сделали колебательную спектроскопию самым распространенным методом исследования полимеров.

Большинство ИК-полос поглощения полимерных веществ связано со сложным взаимодействием колебаний атомов в полимерной цепи. Поэтому надежная интерпретация спектров полимеров может быть проведена лишь на основе теоретического анализа колебательных спектров отдельных фрагментов полимерной цепи. Помимо химического строения на колебательный спектр полимеров значительно влияет положение одних звеньев относи-

тельно других, а также межмолекулярное взаимодействие между цепями, что дает возможность использовать этот метод для изучения физической структуры полимеров.

Большой экспериментальный материал и теоретические расчеты позволили выделить ряд характеристических частот для определения атомных групп в сложных молекулах (карбоксильных, гидроксильных, амидных, эпоксидных и др.). Эти частоты сохраняются при переходе от одних молекул к другим. Наличие полос поглощения при определенных частотах в спектре полимера даст возможность судить о функциональных группах, входящих в его молекулу, а изменение интенсивности этих полос позволяет проводить количественный анализ.

ИК-спектроскопия в анализе полимеров дает возможность определить тип концевых групп, тип и количество посторонних веществ в полимере, ненасыщенность, в некоторых случаях — наличие и тип разветвлений, кристалличность полимеров, конформацию цепей, характер межмолекулярного взаимодействия и т. п. ИК-спектроскопия широко применяется для определения состава сополимеров.

Для любых количественных измерений по ИК-спектрам требуется предварительная градуировка спектра. Для получения градуировочных спектров лучше использовать растворы полимеров, чтобы исключить влияние кристаллической фазы на интенсивности и частоты полос, выбранных для анализа.

Теория спектроскопии и техника выполнения спектроскопических исследований полимеров подробно изложены в литературе [16—21].

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС [22]

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) — явление резонансного поглощения энергии радиочастотного излучения ядрами атомов вещества, помещенного в постоянное магнитное поле. Это явление наблюдается для ядер, обладающих магнитным моментом.

Магнитный момент ядра может занимать дискретный ряд ориентаций по отношению к постоянному внешнему магнитному полю, в связи с чем энергия магнитного взаимодействия ядра с полем имеет несколько значений. Под влиянием высокочастотного поля происходят изменения ориентации магнитного момента и наблюдается резонансное поглощение высокочастотной энергии. Частота резонанса связана с напряженностью магнитного поля.

На описанном явлении основан метод исследования веществ по спектрам ЯМР. Спектры выражают зависимость поглощаемой энергии радиочастотного поля от напряженности при постоянной частоте резонанса (или от частоты резонанса при постоянной напряженности магнитного поля). Для твердого тела вид спектра представляет собой широкую линию, для жидкостей —

совокупность узких линий. Спектр жидкости называют спектром ЯМР высокого разрешения.

В реальном теле каждое ядро находится в локальном магнитном поле, которое создают соседние ядра, а также электронные оболочки атомов. В разных точках тела напряженность локального поля различна по значению и направлению, и при прохождении области резонанса ядра поглощают не одновременно.

В жидкостях локальные магнитные поля, создаваемые соседними ядрами, полностью усредняются в результате интенсивного молекулярного движения, и линии спектра, в отличие от линий спектра твердых тел, становятся узкими. В этом случае вид спектра определяется влиянием магнитных полей, создаваемых электронными оболочками атомов, и влиянием электронов, участвующих в образовании химических связей между атомами.

Для расплавов и растворов полимеров характерны спектры ЯМР высокого разрешения. Однако использование этих спектров затрудняется из-за большой ширины линий спектра вследствие высокой вязкости и наличия различных конфигурационных и конформационных последовательностей в цепи макромолекулы. Для уменьшения влияния этих явлений подбирают оптимальные растворители, съемку спектров проводят при повышенных температурах в разбавленных растворах.

По спектрам ЯМР высокого разрешения можно установить строение звеньев «голова к хвосту» или «голова к голове», определить стереорегулярность полимеров и состав сополимеров, а иногда и порядок звеньев. Метод используют также для изучения кинетики процессов синтеза. Для полимеров с молекулярной массой $M \leq 10^4$ во многих случаях можно определить содержание концевых групп и по этим данным рассчитать среднечисловую молекулярную массу M_n . Преимуществом ЯМР-спектроскопии является сравнительная простота спектра и возможность проводить количественные определения без градуировки по моделям. Возможности метода для исследования полимеров ограничены их незначительной растворимостью.

МАСС-СПЕКТРОСКОПИЯ [23, 24]

Масс-спектроскопия — метод изучения химического строения, состава и свойств веществ путем определения массы (чаще отношения массы к заряду m/e) и числа ионов, получаемых при ионизации газообразных веществ. Каждое вещество при ионизации дает спектр ионов различной массы и заряда, обычно называемый масс-спектром. Масс-спектр — индивидуальная характеристика вещества.

Ионизация и образование потока ионов исследуемого вещества происходят в ионном источнике, из которого поток ионов попадает в масс-анализатор, где в зависимости от значения отношения массы к заряду (m/e) разделяется в пространстве (ионы с различными значениями m/e движутся одновременно по

разным траекториям) или во времени (ионы с различными значениями m/e движутся по одной траектории, но попадают в приемное устройство в разное время). Разделение ионов происходит под действием электрического и магнитного полей. В приемном устройстве ионы каждого вида собираются вместе на коллекторе, при этом подается сигнал, пропорциональный ионному току, т. е. количеству ионов, попадающих в единицу времени в приемное устройство.

Масс-спектроскопические спектры полимеров получить не удается, так как полимеры нельзя перевести в газовую форму без разложения. Поэтому масс-спектроскопическому исследованию подвергают продукты разложения полимеров (чаще всего продукты пиролиза). Состав продуктов пиролиза в определенных условиях достаточно однороден.

Масс-спектроскопия широко применяется при исследовании механизма и кинетики химических превращений в полимерах (скорость образования летучих продуктов определяют по высоте соответствующих пиков в масс-спектре), самых начальных стадий разрушения полимеров в процессах термической, фотохимической и механической деструкции.

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ [25]

Термогравиметрия полимеров, или термогравиметрический анализ, — метод исследования физических и химических превращений, сопровождающихся изменением массы полимера. Сущность метода заключается в регистрации изменения массы полимера при его превращениях.

Существуют два способа проведения термогравиметрического анализа: изотермический — при постоянной температуре и динамический — при изменении температуры во времени (обычно при постоянной скорости нагрева).

Установка для термогравиметрического анализа состоит из весов непрерывного взвешивания, печи, приборов, регистрирующих массу образца и температуру, и программного регулятора температуры.

Результаты эксперимента представляют в виде графической зависимости массы образца (скорости изменения массы) от времени или температуры, называемой термогравиметрической кривой (дифференциальной термогравиметрической кривой).

Наиболее широко термогравиметрический анализ применяют для исследования термической и термоокислительной деструкции полимеров.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Метод дифференциального термического анализа (ДТА) заключается в измерениях разности температур между исследуемым образцом и «инертным» веществом при непрерывном на-

греве с постоянной скоростью. Инертным считают вещество, не претерпевающее в данном температурном интервале никаких термических превращений; обычно инертным веществом служит Al_2O_3 . При нагревании изменяется физическое состояние исследуемого образца или происходит химическая реакция. Основные физические процессы, которые удается исследовать методом ДТА, — плавление, кристаллизация из расплава, «холодная» кристаллизация, переходы типа кристалл — кристалл и стеклование.

С помощью ДТА изучают процессы получения полимеров и химические реакции в полимерах, сопровождающиеся тепловыми эффектами (окисление, сшивание, деструкция и др.). ДТА проводят на специальных приборах, обычно берут навеску образца 0,3—1,0 г, скорости нагрева чаще всего составляют 1—10 °С/мин. Температурные изменения регистрируются автоматически с помощью светового луча на фотобумаге, либо с использованием автоматических электронных потенциометров.

Если в исследуемом образце никаких изменений не происходит, то разность температур остается постоянной и дифференциальная кривая идет параллельно оси времени. Изменения (физические и химические), сопровождающиеся тепловыми эффектами, проявляются на термограмме в виде пиков, физические переходы, связанные с изменением теплоемкости (переходы 2-го рода), также фиксируются.

Обычно для анализа физических и химических процессов, происходящих в полимерах при нагревании, ДТА комбинируют с другими методами физико-химического анализа.

Этим методом легко установить тип исследуемых гомополимеров, их смесей и сополимеров, пользуясь предварительно снятыми термограммами каждого гомополимера в отдельности [23].

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ [23]

Для характеристики качества, исследования свойств и контроля технологических процессов полимеров применяют следующие хроматографические методы: газожидкостная хроматография, гель-проникающая, пиролитическая газовая, тонкослойная и бумажная хроматография.

Газожидкостная хроматография [12]

Это разновидность метода хроматографии, в котором неподвижной фазой является малолетучая жидкость, нанесенная на твердый адсорбент. Основой разделения служит распределение веществ пробы между пленкой жидкости и газовой фазой (газ-носитель). Скорость движения каждого компонента зависит от его фугитивности и взаимодействия с жидкой фазой.

Широкий выбор жидких фаз с рабочими температурами до 400 °С при использовании достаточно длинной колонки делает

этот метод наиболее селективным, эффективным и широко применяемым. В анализе полимеров этот метод нашел применение в основном для определения примесей мономеров, анализа растворителей, исходного сырья, контроля технологических процессов.

Гель-проникающая хроматография [26]

Распространенным методом определения молекулярно-массового распределения (ММР) полимеров является гель-проникающая хроматография.

При гель-проникающей хроматографии раствор полимера вводят в жидкость (элюент), который движется через колонку, заполненную сорбентом. На выходе из колонки раствор разделяется на фракции (зоны) в соответствии с размером макромолекул. Время, прошедшее от момента ввода раствора в элюент до момента выхода из колонки данной зоны, называют временем удерживания, а объем элюента, прошедшего через колонку за это время, — удерживаемым объемом.

Для количественного анализа определяют зависимость концентрации раствора от удерживаемого объема, называемой кривой удерживания, элюиционной кривой или хроматограммой.

Для определения молекулярно-массового распределения полимеров необходимо провести калибровку хроматографической колонки, т. е. получить зависимость удерживаемого объема от молекулярной массы. Для этого используют фракционированные полимерные образцы, молекулярные массы которых определены другими методами, или полидисперсный образец полимера с известным молекулярно-массовым распределением.

Для полимеров низкой и средней молекулярной массы разрешение этого метода значительно выше достигаемого другими методами, а для высокомолекулярных полимеров — не ниже, чем при седиментации.

Преимуществом гель-проникающей хроматографии является высокая скорость анализа и его пригодность для всех растворимых полимеров, возможность полной автоматизации метода, относительно низкая стоимость приборов [27].

Пиролитическая газовая хроматография [28—30]

Пиролитическая газовая хроматография — косвенный метод исследования полимеров, в котором объект исследования характеризуется на основании газохроматографического изучения летучих продуктов пиролиза полимера. Пиролиз полимера проводится в приставке, подсоединенной непосредственно к хроматографу.

Для анализа летучих соединений газовая хроматография является более селективным методом, чем спектроскопия, и более простым, чем масс-спектрометрия. К достоинствам газовой хроматографии относятся также возможность использования для

анализа небольшого количества полимера (миллиграмм или несколько десятков миллиграммов); высокая эффективность разделения на колонках с насадкой или на капиллярных колонках; небольшая продолжительность анализа.

Анализируя качественный и количественный состав продуктов, образовавшихся при пиролизе полимера, можно сделать заключение о строении и составе исходной полимерной системы.

Применение пиролитической газовой хроматографии ограничивается сложностью химических реакций при пиролизе. Кроме того, состав продуктов пиролиза зависит от условий его проведения (температуры, продолжительности, размера образца, скорости газа-носителя и т. д.). Для получения воспроизводимых результатов анализа условия испытаний должны быть строго стандартизованы. Термическая деструкция полимера чувствительна даже к небольшим изменениям условий пиролиза. Определяющими параметрами процесса являются величина и геометрическая форма пиролизуемого образца, температурный режим и продолжительность пиролиза, а также условия хроматографического разделения.

Техника выполнения пиролиза полимеров, газохроматографическое исследование продуктов пиролиза и полученные пиروграммы описаны в ряде работ [28—30].

Тонкослойная хроматография [31—35]

В анализе полимеров тонкослойная хроматография (ТСХ) применяется для определения примесей мономеров, пластификаторов и других добавок с целью оценки качества готовых продуктов и технологического контроля.

Метод ТСХ является одним из видов жидкостной хроматографии, но отличается простотой выполнения, экспрессностью и большим разнообразием практических приемов. Распределение и разделение веществ происходит в слое тонкодисперсного сорбента, нанесенного на пластинки из стекла или алюминиевой фольги. Чаще всего используется непрерывный проточный метод разделения на пластинке с помощью восходящих потоков жидкой фазы (восходящая ТСХ).

Для характеристики положения пятна на хроматограмме в ТСХ используют величину R_f , равную отношению расстояния, пройденного веществом от точки старта, к расстоянию, пройденному фронтом подвижной фазы за это же время:

$$R_f = L_s/L_m$$

Величины R_f необходимы для качественного определения веществ с использованием «свидетелей». Подробное измерение этих величин изложено в работах [31, 32].

Важной характеристикой в ТСХ является число разделений, которое определяется числом веществ, полностью разделенных в пределах $R_f = 0 \div 1$ при постоянных условиях разделения [34].

Количественный анализ в ТСХ состоит из нескольких этапов: подготовка и нанесение пробы на тонкослойную пластинку, разделение (хроматографирование) и проявление компонентов смеси на тонком слое сорбента, качественная и количественная оценка результатов анализа. Количественное определение вещества в пятне может быть одностадийным (по величине пятен с помощью оптических, электрохимических или ядерно-физических методов) и двухстадийным (вещества сначала отделяют от слоя сорбента извлечением растворителями или переводят в газовую фазу, а затем определяют инструментальными методами).

Инструментальные методы оценки тонкослойных хроматограмм изложены в работах [31, 34]. Адсорбирующими материалами в тонкослойной хроматографии могут быть силикагель, оксид алюминия, диатомиты и измельченная до пудры целлюлоза. Тонкослойную пластинку изготавливают распылением водной суспензии сорбента по поверхности пластинки или наносят на стеклянные пластинки, предварительно обезжиренные хромовой кислотой, промытые и высушенные. Пластинки затем выдерживают в вакууме для уплотнения слоя. Для некоторых целей ее можно активировать нагреванием в сушильном шкафу в течение нескольких часов.

Равновесия, устанавливающегося на пластинке, зависит от состава слоя и способа его приготовления. Если силикагель наносится в виде водного раствора при комнатной температуре, то частицы будут покрыты тонкой пленкой воды, и тогда разделение на нем веществ проходит по механизму распределения в системе жидкость — жидкость. Если же пленку силикагеля сушат нагреванием, то распределение идет между жидкостью и твердым веществом [35]. Для устранения возможного влияния мешающих веществ иногда применяют промывание пластинок соответствующими растворителями, удаляющими влияющие вещества, или подвижной фазой, применяемой в конкретном случае.

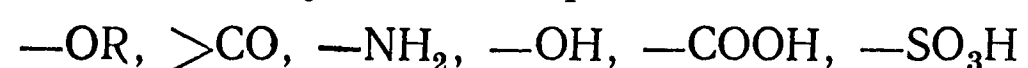
Воспроизводимость разделений достигается при постоянном составе адсорбента и постоянной толщине слоя. Поэтому лучше применять стандартные пластинки с одним и тем же адсорбентом, например «Силуфол», покрытые слоем силикагеля.

Нанесение пробы. Точность нанесения пробы в большой степени определяет точность конечных результатов. Поэтому пробу в количественной ТСХ наносят с помощью капилляров или микрошприцев высокой степени точности. Проба должна быть оптимального объема, обеспечивающего полное разделение и низкий предел обнаружения. Техника нанесения должна обеспечивать отсутствие растекания капли по поверхности сорбента, зависание капли на кончике иглы, разбрызгивание раствора по сорбенту. Диаметр пятна должен быть наименьшим и равномерным. Условия нанесения должны быть стандартными. Лучшие результаты получаются при использовании одной и той же пипетки, капилляра, шприца при проведении одних и тех же

анализов. Существуют различные автоматизированные устройства для нанесения проб [34].

Разделение (хроматографирование). В качестве подвижной фазы для разделения обычно используют смеси растворителей высокой степени чистоты. Хроматографирование проводят в закрытом сосуде (обычно в прямоугольной камере с крышкой), насыщенном парами растворителей. Предварительное насыщение камеры устраняет частичную ассоциацию веществ со смешанными растворителями, устраняет «краевой эффект» (испарение растворителя больше у краев пластинки, чем в середине) и способствует образованию круглых, четких без размытых краев пятен на одной линии по поверхности пластинки. Насыщение камеры проводят обычно путем наложения на стенки фильтровальной бумаги, насыщаемой смесью растворителей подвижной фазы в течение некоторого времени (0,5—2 ч) непосредственно перед разделением. Для получения компактных пятен необходимо применять растворители с низкой точкой кипения. Пластику ставят в камеру, погружая в растворитель примерно на 1 см, и выдерживают до подъема фронта растворителя нужной высоты. Обычно разделительный путь не превышает 10 см.

Выбор растворителей проводят по принципу адсорбционной хроматографии: полярный растворитель обеспечивает большую скорость перемещения (имеет большую величину R_f), чем неполярный; полярный растворитель разделяет вещества так, что большую скорость перемещения имеет менее полярное вещество. Введение CN_2 -группы увеличивает R_f , а введение полярных групп уменьшает в следующем порядке:



Согласно возрастающей полярности растворители располагаются в следующий ряд: *n*-гексан, циклогексан, тетрахлорид углерода, бензол, хлороформ, диэтиловый эфир, этилацетат, пиридин, ацетон, бутанол, пропанол, этанол, метанол, вода. Обычно применяются смеси, состоящие из неполярного растворителя с добавками полярных. В ряде случаев добавляют органические кислоты или аммиак.

Проявление. После разделения пластинки сушат, желательно без подвижного тока воздуха, и проявляют пятна разделенных веществ разными способами: помещают под лампу с ультрафиолетовым излучением ($\lambda = 254$ и 365 нм), если пластинка содержит флуоресцирующие вещества, опрыскивают растворами реагентов, окрашивающих пятна, или помещают в пары иода, дающего коричневые или желтые пятна разделенных веществ. Для опрыскивания применяют различные пульверизаторы и устройства, обеспечивающие равномерную, одинаковую по объему подачу раствора реагента.

Детектирование и количественное определение. Обнаружение и идентификацию веществ по пятнам на тон-

кослойной хроматограмме проводят обычно методом нанесения на ту же пластинку растворов веществ «свидетелей», приготовленных в той же концентрации, что и исследуемая проба. По величине R_f и окрашенным пятнам соответствующими реагентами идентифицируют вещество. Количественное определение веществ в пятнах осуществляют непосредственно на пластинке или после снятия их с сорбента. Определение на пластинке проводят: 1) по площади пятна, пропорциональной содержанию вещества в пятне, 2) по интенсивности окраски пятен, 3) по отражению света пятнами непосредственно на пластинке с помощью денситометров. Определение веществ после их удаления с ТСХ-пластинки можно проводить различными физико-химическими методами. Все виды определения предполагают использование стандартных растворов для построения градуировочных графиков путем нанесения пятен обязательно на той же самой пластинке, что и проба. Предварительное построение градуировочных графиков на других пластинках не рекомендуется. Концентрация стандартных растворов подбирается максимально близкой к концентрации в пробе. Удалять вещества с ТСХ-пластинки можно несколькими способами. Чаще всего их извлекают подходящими растворителями, собирая сначала вместе с сорбентом или элюируя непосредственно со слоя сорбента, закрепленного на подложке, прикрепляя ячейку для элюирования и прокачивая через нее соответствующую смесь растворителей.

Основным требованием является полнота извлечения определяемых веществ со слоя сорбента, отсутствие потерь во время операции снятия. Последующее определение в элюате чаще всего делают спектрофотометрическим, хроматографическим или кулонометрическим методами. Непосредственное количественное определение вещества в пятне определяют денситометрическим методом с помощью денситометров, выпускаемых различными фирмами.

Методы определения веществ после перевода в элюат, экстракты или в газовую фазу описаны в соответствующих руководствах. Обзор их дан в работе [34].

Бумажная хроматография [36]

В анализе полимеров бумажную хроматографию применяют для качественного обнаружения и идентификации примесей. Бумажная хроматография — разновидность хроматографического метода, где роль колонки, заполненной сорбентом, выполняет фильтровальная бумага. Движение растворителя обусловлено капиллярными силами. Когда поток растворителя движется вниз — нисходящая хроматография, когда вверх — восходящая; в радиальной хроматографии движение начинается от пятна — места нанесения капли.

Выполнение анализа. Хроматографическую бумагу нарезают полосами длиной 15—30 см и шириной в несколько

сантиметров. Наносят каплю пробы и отмечают карандашом место нанесения пробы. Испаряют растворитель из пробы, затем опускают конец бумаги в растворитель, находящийся в сосуде с крышкой. После прохождения фронтом растворителя всей длины полосы бумагу вынимают и сушат. Затем опрыскивают различными реагентами и обнаруживают вещества по соответствующим пятнам. Для обнаружения веществ можно воспользоваться их поглощением УФ-излучения, флуоресценцией, радиоактивностью и т. д.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС

Эбулиоскопия [37]

Эбулиоскопия полимеров — метод определения среднечисловой молекулярной массы полимеров, основанный на измерении повышения температуры кипения их растворов по сравнению с чистым растворителем. Повышение температуры кипения раствора вызвано относительным понижением давления насыщенного пара растворителя над раствором, которое равно мольной доле растворенного вещества N (закон Рауля):

$$(p_0 - p)/p_0 = N$$

где p_0 и p — давление пара чистого растворителя и растворителя над раствором соответственно.

Понижение давления пара над раствором влечет за собой повышение температуры его кипения, поскольку в этом случае раствор необходимо нагреть до более высокой температуры T для того, чтобы было достигнуто равенство между давлением пара над раствором и внешним давлением. Повышение температуры кипения равно

$$\Delta T = T - T_0$$

где T_0 — температура кипения чистого растворителя.

Значение ΔT увеличивается с возрастанием концентрации растворенного вещества, так как при этом уменьшается доля растворителя в растворе и, следовательно, давление его пара над раствором.

Соотношение между ΔT и N вытекает из закона Рауля и уравнения Клапейрона — Клаузиуса:

$$N = \frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\lambda}{RT_0^2} \Delta T$$

где λ — мольная теплота испарения при температуре T_0 ; R — универсальная газовая постоянная.

В свою очередь N равно

$$N = \frac{n}{n + (1000/M_0)}$$

где n — число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя; M_0 — мольная масса растворителя.

Следовательно

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{\lambda} \cdot \frac{n}{n + (1000/M_0)}$$

Для разбавленных растворов величина n мала по сравнению с отношением $1000/M_0$, поэтому, пренебрегая ею, получим:

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{\lambda} \frac{M_0}{1000} n = Kn$$

где K — эбулиоскопическая константа, которая зависит от природы растворителя.

Так как $n = c/M$ (M — мольная масса растворенного вещества; c — содержание вещества в 1000 г растворителя), то

$$\Delta T = \frac{Kc}{M} \quad \text{или} \quad M = \frac{Kc}{\Delta T} = \frac{K}{\Delta T/c}$$

Большинство растворов полимеров не подчиняется закону Рауля (неидеальные растворы). Это вызвано взаимодействием макромолекул друг с другом и молекулами растворителя. Отклонение от идеального поведения уменьшается при разбавлении раствора. Поэтому для определения молекулярной массы полимера значение $\Delta T/c$ необходимо экстраполировать на бесконечное разбавление, т. е. к $c=0$.

Разность температур кипения раствора и растворителя определяют в эбулиометре (рис. 4), где раствор насосом подается на нижний спай дифференциальной термодомы, верхний спай которой находится в парах растворителя.

Разновидностью эбулиоскопии является изопиестический метод. В изопиестическом методе растворы двух нелетучих веществ с молекулярной массой M_1 и M_2 в одном и том же растворителе помещают в закрытый сосуд таким образом, что-

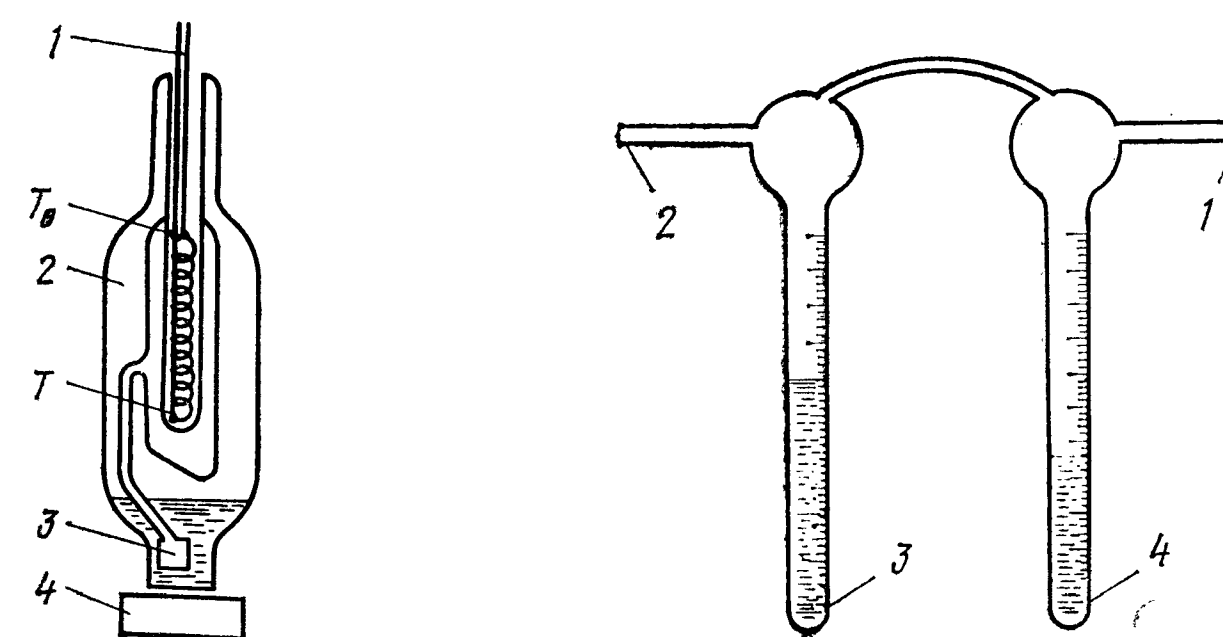


Рис. 4. Схема эбулиометра:

1 — термодом; 2 — измерительная ячейка; 3 — насос; 4 — нагреватель измерительной ячейки.

Рис. 5. Прибор для определения молекулярной массы изопиестическим методом:

1, 2 — трубки для введения растворов полимера и эталона; 3, 4 — измерительные трубки.

бы они были отделены друг от друга воздушным пространством (рис. 5). Тогда в результате перегонки растворителя, например из трубки 3 в трубку 4, будет происходить изменение концентраций растворов c_1 и c_2 до тех пор, пока давление пара над ними не уравнивается. Тогда, согласно закону Рауля, молярные доли растворенных веществ в обоих растворах будут равны. Из этого следует, что при равновесии $c_1/M_1 = c_2/M_2$. Зная M_1 (эталон) и конечные концентрации обоих растворов c_1 и c_2 , можно вычислить молекулярную массу исследуемого полимера M_2 .

Другой разновидностью эбулиоскопии является метод холодной эбулиоскопии (или «обратная» эбулиоскопия), при котором измеряют разность температур небольших объемов раствора и растворителя, помещенных в атмосферу насыщенных паров растворителя. Так как парциальное давление паров растворителя над раствором меньше, чем над чистым растворителем, пары растворителя конденсируются в раствор. При этом температура раствора повышается по сравнению с температурой растворителя. Изменение температуры регистрируют при помощи термометров, включенных в мостовую схему.

Изопестический метод и холодную эбулиоскопию применяют для исследования полимеров, разлагающихся при температуре кипения.

Наличие низкомолекулярных примесей как в полимере, так и в растворителе, а также перегревы растворов вносят значительные ошибки в результаты измерений.

Современные приборы позволяют регистрировать значение ΔT порядка $1 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-6}$ °C, что соответствует молекулярной массе 50 000—60 000.

Фракционирование

Для разделения полимера на фракции, более или менее одинаковые по молекулярной массе, степени стереорегулярности (для гомополимеров) или составу (для сополимеров), применяют фракционирование [37—39]. К методам фракционирования относятся седиментация, хроматографическое фракционирование, турбидиметрическое титрование, термодиффузия.

Седиментация

Седиментация — метод осаждения частиц дисперсной фазы добавлением осадителя в гравитационном или в центробежном поле.

В первом случае образец полимера растворяют в подходящем растворителе и к раствору постепенно добавляют осадитель при постоянной температуре. Одновременно раствор энергично перемешивают. После начального помутнения осадитель продолжают добавлять очень осторожно до тех пор, пока мутность системы резко увеличится. Выдержав раствор при постоянной температуре несколько часов, добавляют еще немного осадителя

и повышают температуру на несколько градусов до растворения образовавшейся мути. Раствор охлаждают, выпавший осадок оставляют на несколько часов и только после этого отделяют от раствора. Затем операцию повторяют [40].

Во втором случае осаждение частиц дисперсной фазы в гравитационном или центробежном поле, обусловленное различием плотностей этой фазы и дисперсионной среды, осуществляют в ультрацентрифуге при центробежных ускорениях до сотен тысяч g .

Благодаря направленному макроскопическому движению макромолекул в кювете с раствором полимера, помещенной в сильное центробежное поле, происходит перераспределение концентрации полимера. При скоростной седиментации в результате такого движения молекул возникает концентрационная граница между чистым растворителем и раствором. Эта граница непрерывно движется в направлении дна кюветы со скоростью, равной скорости оседания отдельных макромолекул. Наблюдение седиментации сводится к регистрации распределения концентрации полимера и ее изменения с течением времени.

Регистрация седиментации может быть осуществлена с помощью оптических методов, основанных на дифракции, интерференции и поглощении светового пучка, проходящего через кювету с раствором. Первые два метода основаны на различии показателей преломления растворителя и полимера. В методе поглощения света параллельный световой пучок проходит через кювету, изображение которой проектируется на фотопленку, при этом радиальное распределение оптической плотности негатива пропорционально молекулярно-массовому распределению (ММР).

Хроматографическое фракционирование

Основная часть устройства, используемого в этом методе, — колонка (рис. 6), заполненная инертным носителем (стеклянными шариками). По длине колонки с помощью нагревателя в верхней части и охлаждающей рубашки в нижней создается температурный градиент. Раствор полимера наносят на небольшое количество шариков. После испарения растворителя шарики помещают в верхнюю часть колонки. Туда же из смесителя подают элюирующую жидкость, содержание растворителя в ко-

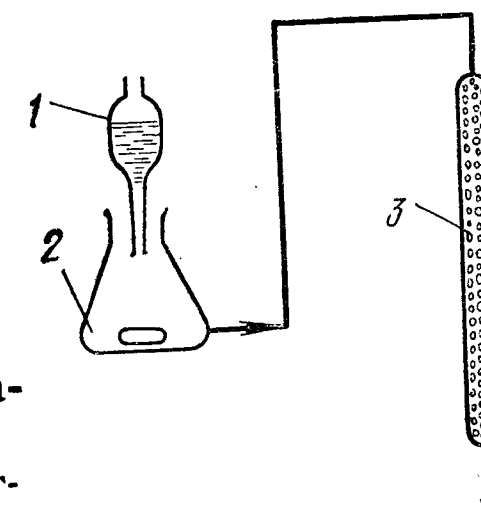


Рис. 6. Прибор для фракционирования методом хроматографии на колонке:

1 — капельная воронка с растворителем; 2 — смеситель с магнитной мешалкой; 3 — хроматографическая колонка.

торой изменяется в ходе фракционирования. Фракции полимера (либо фиксированного объема, либо через определенные промежутки времени) отбирают с помощью автоматического коллектора.

Турбидиметрическое титрование

Большое распространение для определения полидисперсности полимеров получил метод турбидиметрического титрования [41]. Сущность метода заключается в том, что при добавлении осадителя к разбавленному раствору полимера из него выделяются фракции с постепенно уменьшающейся молекулярной массой. При надлежащем выборе условий титрования возрастание мутности и соответственно оптической плотности среды пропорционально количеству выделенного из раствора полимера.

Для определения полидисперсности полимера находят зависимость оптической плотности исследуемой среды от количества осадителя путем титрования на турбидиметрах. Добавление осадителя в раствор продолжают до постоянного (или максимального) значения оптической плотности среды, обусловленной выделенным полимером:

$$D_1 = \frac{D - D_0}{1 - \gamma}$$

где D — оптическая плотность титруемого раствора; D_0 — оптическая плотность смеси растворителя и осадителя; γ — объемная доля осадителя, мл.

Значение молекулярной массы M находят из градуировочного графика зависимости M от γ , которую устанавливают для каждого турбидиметра при помощи образца полимера, молекулярно-массовое распределение (ММР) которого известно или установлено другим методом. Для получения градуировочного графика эталон полимера титруют. Определенное количество растворителя помещают в кювету турбидиметра, кювету закрывают крышкой и ставят в термокамеру фотоэлектрического турбидиметра. Устанавливают скорость мешалки и дозатора на отметку 1,0. Дозатор предварительно калибруют для уточнения скорости подачи осадителя. Включают мешалку и дозатор и помещают в кювету необходимое количество осадителя. Полученную смесь растворителя и осадителя термостатируют при $25 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 15 мин. Устанавливают на фотометрической головке турбидиметра светофильтр № 4 и измеряют оптическую плотность D_0 смеси растворителя и осадителя. Добавляют калиброванной пипеткой в кювету 1 мл исходного раствора полимера на 1—2 мл смеси и измеряют оптическую плотность D титруемого раствора. Строят нормированную кривую титрования эталона, откладывая по оси ординат значения суммарной массовой доли фракций полимера (в %):

$$w = \left(1 - \frac{D_1}{[D_1]}\right) 100$$

а по оси абсцисс — значения γ таким образом, чтобы они возрастали справа налево. Величина $[D_1]$ — максимальное значение оптической плотности раствора, в котором полностью осажден полимер. Из нормированной кривой титрования и интегральной кривой ММР эталона находят значения γ и M , соответствующие значениям w (2,5—5—7,5—10—20—30—40—50—60—70—80—90—92,5—95—97,5—99%), и строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс значения γ (в обычном порядке), а по оси ординат — соответствующие им значения M .

По данным турбидиметрического титрования строят интегральную кривую ММР исследуемого образца, откладывая по оси ординат значения суммарной массовой доли фракций полимера, находящихся в титруемом растворе, w , в процентах, а по оси абсцисс — значения M . Из интегральной кривой ММР вычисляют среднемассовую $\bar{M}_w$, среднечисловую $\bar{M}_n$ молекулярную массу и показатель полидисперсности $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ исследованного образца. Для этого находят значения M_i , отвечающие точкам интегральной кривой с ординатами 5—15—25—35—45—55—65—75—85—95%:

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i = 0,1 \sum M_i \quad \bar{M}_n = \frac{1}{\sum (w_i/M_i)} = \frac{10}{\sum (1/M_i)}$$

Термодиффузия

Если раствор полимера находится в камере с градиентом температуры по горизонтали, то вблизи стенок камеры возникают конвекционные токи, направленные вверх у более горячей стенки, и вниз — у более холодной. При достаточно близком расстоянии между нагреваемой и охлаждаемой стенками создается непрерывная циркуляция раствора, в результате которой более тяжелые молекулы скапливаются внизу, а более легкие — наверху. Это приводит к изменению концентрации полимера в верхней и нижней частях термодиффузионной колонки, соответствующие фракции могут отбираться с помощью коллекторов. Для выполнения анализа колонка заполняется раствором и в течение некоторого времени происходит термодиффузионный процесс. Затем в нижнюю часть колонки вводится определенное количество растворителя, а сверху отбирается точно такое же количество раствора (оно и составляет первую фракцию). Повторяя этот процесс, можно получить любое количество фракций.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА

Элементный анализ полимеров выполняется в основном теми же методами, что и анализ низкомолекулярных органических веществ. В последние годы наибольшее распространение для анализа полимеров получили различные микрометоды.

Определение углерода и водорода в полимерах, содержащих углерод, водород и кислород

Определение углерода и водорода основано на сожжении полимера до диоксида углерода и воды и последующем определении этих соединений. Одновременно с углеродом и водородом из одной навески полимера можно определить хлор, бром, иод или серу, фосфор или бор. Методы определения элементного состава подробно описаны в работах [5, 42].

При определении углерода и водорода в термостойких полимерах, например в полиимидах, образуются углеродистые остатки, что приводит к заниженному значению содержания углерода, поэтому при анализе таких полимеров в зону сожжения вводят оксид свинца*.

Аппаратура и реактивы

Используется стандартная аппаратура для определения углерода и водорода.

Дробленый кварц. Готовят из кварцевого стекла, которое дробят, отсеивают от пыли, отбирают на сите фракции с размером частиц 1—2 мм (отсев № 1) и 0,5—1 мм (отсев № 2), промывают водой, сушат и прокаливают в токе кислорода. Дробленый кварц применяют каждый раз свежий.

Оксид свинца чда. Препарат насыпают в кварцевый контейнер, заполняя его на $\frac{2}{3}$ объема, прогревают контейнер 15—20 мин в печи типа МАГ-6Р при 600—650 °С и дают остыть в токе кислорода. Прокаленный оксид свинца хранят в эксикаторе.

Выполнение анализа. Навеску 4—10 мг, взятую в платиновую лодочку, засыпают 90—100 мг оксида свинца, отмеренного специальным совком, чтобы покрылось вещество. Поверх оксида свинца насыпают дробленый кварц (отсев № 2). Заполненную таким образом лодочку вносят в контейнер, в котором находится слой 7—10 мм дробленого кварца (отсев № 1). Далее в контейнер насыпают дробленый кварц в количестве, достаточном для заполнения зоны расположения лодочки с навеской. Необходимо следить за тем, чтобы лодочка не переворачивалась и вещество не высыпалось из нее.

Сожжение проводят обычным способом при помощи подвижной печи МАГ-6Р. Вещество должно гореть в пределах контейнера, если сожжение идет бурно, печь слегка отодвигают назад

и вновь приближают к навеске. Когда горение навески окончено, печь надвигают на контейнер на 2—3 мин. Затем отодвигают к окислительной зоне, дают контейнеру немного остыть, а потом прокаливают повторно. Прокаливание повторяют 2 раза по 3 мин, а в промежутках охлаждают контейнер 2 мин.

В зависимости от свойств анализируемого вещества сожжение продолжается 25—45 мин. Расплав оксида свинца не должен выходить за пределы лодочки, и контейнер остается чистым. Контейнеру дают остыть в трубке 8—10 мин, после чего поглощительные аппараты взвешивают, как обычно.

Расчет. Содержание углерода [C] и водорода [H] (в %) рассчитывают по формулам

$$[C] = \frac{m_1 M_C \cdot 100}{m M_{CO_2}} = 27,29 \frac{m_1}{m}$$

$$[H] = \frac{m_2 M_{H_2}}{m M_{H_2O}} = 11,19 \frac{m_2}{m}$$

где m_1 — масса CO_2 , мг; m_2 — масса H_2O , мг; m — масса образца (навеска), мг; M — молекулярные массы соответствующих веществ.

Примечание. Для очистки контейнера и лодочки содержимое контейнера высыпают в стакан или чашку, лодочку погружают в раствор HCl и HNO_3 (1:1) и оставляют на ночь. После обильной промывки водой лодочку сушат и прокаливают. Контейнер протирают ватным тампоном и прокаливают.

Определение углерода и водорода в полимерах, содержащих азот [43]

Определение проводят на стандартной аппаратуре, изменение вносится только в ту часть аппаратуры, где происходит поглощение конечных продуктов горения анализируемого вещества: добавляют еще один аппарат Прегля, наполненный соответствующими абсорбентами для улавливания оксидов азота, который включают между поглощительными аппаратами для воды и диоксида углерода.

Для улавливания оксидов азота в качестве поглотителей могут применяться бихромат калия или перманганат калия в серной кислоте на силикагеле и продукты разложения перманганата серебра. Поглотитель помещают в аппарат Прегля между двумя слоями ангидрона длиной по 20 мм. Слои заключены между прокладками из стеклянной ваты.

Приготовление поглотителей. Крупнопористый силикагель марки КСК измельчают, отсеивают гранулы размером 1—2 мм и обрабатывают несколькими порциями 10%-ного раствора HCl при нагревании. Многократно промывают горячей дистиллированной водой до получения отрицательной реакции на Cl^- в промывной воде. Сушат в потоке сухого кислорода в трубке для сожжения при 200 °С в течение 1 ч или в сушильном шкафу при той же температуре в течение 3 ч.

Серная кислота для приготовления бихромата калия должна быть бесцветной. Такую кислоту готовят перегонкой H_2SO_4 и хранят в запаянных ампулах. Перегонку кислоты удобно проводить в аппаратуре на шлифах

* Условия выполнения анализа подобраны Н. И. Никитиной.

со змеевиковым холодильником без водяного охлаждения. (Прибор следует изготавлять из термостойкого стекла.) Смазка шлифов, кроме смазки серной кислотой, не допускается. Перегонку ведут на воздушной или песочной бане или же обмазывают колбу кашицей из асбеста, высушивают и нагревают затем непосредственно пламенем горелки. Этот способ наиболее удобен. В термометре нет необходимости, следует просто отбросить первую треть отгона и использовать остальную кислоту. Разливают кислоту в ампулы по 50 мл. Ампулы запаивают сразу после заполнения.

В 50 мл полученной серной кислоты растворяют 0,4—0,5 г бихромата калия. Полученный раствор постепенно небольшими порциями (2—3 капли) прибавляют к 80—90 г свежесушенного (чуть теплого) силикагеля, помещенного в колбу с пришлифованной пробкой. После прибавления каждой порции кислоты колбу энергично встряхивают. Сернокислый раствор прибавляют по каплям до тех пор, пока силикагель не начнет слегка прилипать к стенкам колбы, что служит признаком его полного насыщения. (Если было добавлено много кислоты и препарат слишком влажен, прибавляют немного сухого силикагеля.) Приготовленный поглотитель имеет оранжево-желтый цвет, по мере истощения сорбента постепенно переходящий в зеленый. Приготовленный поглотитель хранят в запаянных ампулах.

Для пропитки силикагеля сернокислым раствором KMnO_4 в колбу с притертой пробкой помещают 0,25 г KMnO_4 в 5 мл концентрированной H_2SO_4 и добавляют небольшими порциями высушенный силикагель. После каждого добавления содержимое колбы энергично встряхивают, пока вся кислота не поглотится силикагелем. Колбу все время держат закрытой. Приготовленный поглотитель имеет коричнево-сиреневый цвет, по мере истощения сорбента постепенно переходящий в белый.

Для получения AgMnO_4 194 г KMnO_4 растворяют при кипячении в 4 л дистиллированной воды, к раствору добавляют 204 г AgNO_3 в 50 мл дистиллированной воды. Раствор оставляют стоять, причем AgMnO_4 постепенно выкристаллизовывается. Осадок отфильтровывают на фильтре с пористой стеклянной пластинкой № 2, промывают 0,5 л дистиллированной воды и снова перекристаллизовывают. Для этого осадок растворяют в 4 л кипящей дистиллированной воды (сырой продукт вносят в предварительно нагретую до кипения воду, так как AgMnO_4 разлагается при длительном нагревании) и быстро фильтруют. Раствор оставляют для выкристаллизовывания AgMnO_4 , кристаллы отфильтровывают, промывают дистиллированной водой и высушивают при 60—70 °С. Для приготовления продуктов разложения AgMnO_4 примерно 2 г AgMnO_4 осторожно нагревают в пробирке до начала разложения (как только начнется потрескивание, пробирку выводят из пламени). AgMnO_4 разлагается со взрывом с увеличением объема в 4 раза. Работу проводят в вытяжном шкафу, соблюдая правила техники безопасности, принятые для работы со взрывоопасными веществами.

Выполнение анализа. Определение углерода и водорода и расчет проводят, как описано выше.

Автоматическое определение углерода и водорода методом Мерца на приборе «Микро-Рапид СН» проводят путем сжигания вещества в вертикально расположенной трубке при температуре 950—1000 °С с последующим определением продуктов сгорания: CO_2 и H_2O [44].

Определение углерода, водорода, азота и кислорода автоматическим газохроматографическим методом [45, 46]

Метод основан на классическом пиролизе образца в присутствии окислительного катализатора (Co_3O_4 , CuO или продукта разложения AgMnO_4) с последующим разделением методом

фронтальной газовой хроматографии продуктов сгорания N_2 , CO_2 и H_2O и их количественным определением.

При наличии в образце галогенов и оксидов серы их адсорбируют на серебряной проволоке диаметром 0,1 мм, серебряной вате или поглотителе, получаемом путем нанесения нитрата серебра на инертный носитель. Для удаления фтора применяют оксид магния.

Определение углерода, водорода и азота

Аппаратура и реактивы

CHN-Анализатор, состоящий из газового хроматографа с детектором по теплопроводности; самописца; окислительной трубки, обогреваемой электропечью при 850—1050 °С; восстановительной трубки, обогреваемой электропечью при 500—650 °С; бункера с магнитом для перемещения навесок.

Хроматографическая колонка в хроматографе из нержавеющей стали с внутренним диаметром 3 мм, длиной 1300 мм.

Газ-носитель — гелий. Адсорбент — порapak — 0,15 мм. Воронка Бюхнера. Фарфоровая чашка. Сита — 0,5—1 мм.

Катализаторы: Co_3O_4 гранулированный; AgMnO_4 ; CuO .

Медь проволоочная. Серебряная проволока. Платиновая проволока. Серебряная вата. Кварцевая вата.

Нитрат кобальта шестиводный. Кислота щавелевая. Оксид магния.

Хромосорб W 0,25 мм — инертный носитель. Хроматон 0,2—0,3 мм — инертный носитель. Нитрат серебра — поглотитель для галогенов и серы.

Приготовление катализатора Co_3O_4 . Гранулированный катализатор готовят следующим образом: 88 г щавелевой кислоты растворяют в 300 мл теплой воды, добавляют насыщенный водный раствор 145 г шестиводного нитрата кобальта и образовавшийся осадок на воронке Бюхнера промывают водой. Влажный препарат разлагается при нагревании в фарфоровой чашке при 500—600 °С. После окончания разложения (оксид во всей массе черного цвета) и остывания препарат фракционируют на ситах: для наполнения трубки применяются гранулы 0,5—1 мм.

Катализатор Co_3O_4 можно также наносить на инертный носитель (например, хромосорб W 0,25 мм, хроматон 0,2—0,3 мм и др.). К 50 г носителя, промытого кислотой, в фарфоровой чашке прибавляют 200 г шестиводного нитрата кобальта в виде насыщенного водного раствора. При медленном перемешивании раствор испаряется. После удаления воды остаток нагревается в вытяжном шкафу до 600—650 °С до прекращения выделения оксидов азота. Окончательно остаток оксидов азота удаляется в трубке в токе кислорода при 700—750 °С.

Приготовление катализатора AgMnO_4 и продукта его разложения. Перманганат серебра при хранении быстро теряет активность, поэтому лучше применять свежеприготовленный. В раствор 20 г перманганата калия в 400 мл кипящей дистиллированной воды небольшими порциями прибавляют 21 г мелкого порошкообразного нитрата серебра. Раствор оставляют на ночь. Затем фильтруют его через стеклянный фильтр с плотной пористой пластинкой, промывают осадок три раза порциями холодной воды по 50 мл. Сушат несколько часов при температуре 60—70 °С.

Продукт разложения готовят путем медленного нагревания перманганата серебра до его разложения. Так как процесс разложения протекает весьма бурно и сопровождается многократным увеличением объема массы, рекомендуется проводить разложение небольшими порциями.

Приблизительно 20 г перманганата серебра насыпают в колбу Эрленмейера тонким слоем и нагревают до окончания бурной реакции. Серо-черный порошкообразный продукт подсушивают и освобождают от диоксида углерода при температуре около 450 °С в токе очищенного кислорода (кислород пропускают через слой активированных молекулярных сит 0,5 или 1 мм). Эту опе-

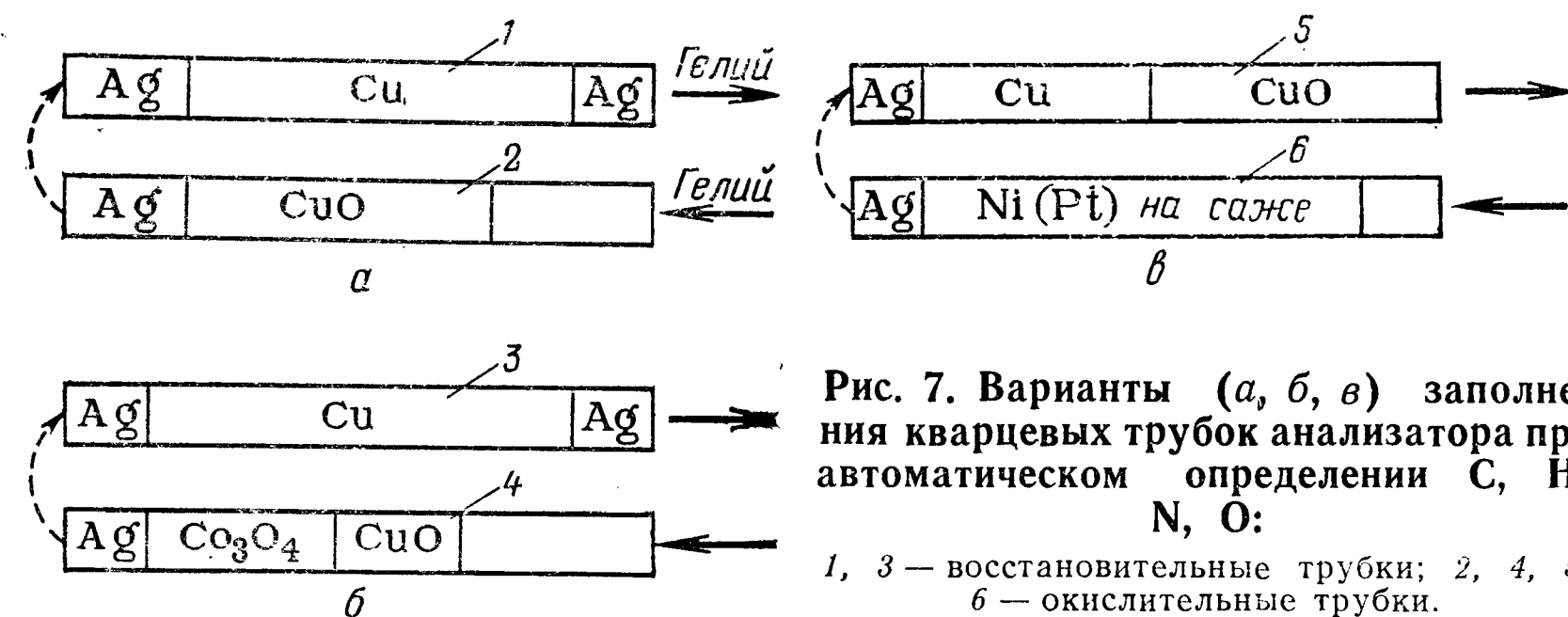


Рис. 7. Варианты (а, б, в) заполнения кварцевых трубок анализатора при автоматическом определении С, Н, N, O:

1, 3 — восстановительные трубки; 2, 4, 5, 6 — окислительные трубки.

рацию рекомендуется выполнять в течение 10 ч. Еще горячий продукт тщательно растирается в агатовой ступке до получения мелкого порошка, хранящегося в хорошо притертой склянке. Приготовленный таким образом катализатор достаточно активен и из воздуха адсорбирует только незначительное количество воды и диоксида углерода. Катализатор весьма эффективен уже при низких температурах, он адсорбирует большую часть мешающих элементов в лодочке (диоксид серы, галогены). Качество катализатора каждой партии проверяют несколькими контрольными испытаниями, во время которых лодочка наполняется до краев.

Приготовление проволочной меди. В качестве наполнителя восстановительной трубки применяется проволочная медь, которую готовят из оксида меди путем восстановления водородом при 250—300 °С. Оксид меди насыпают в кварцевую трубку, пропускают через нее медленный ток водорода для вытеснения воздуха из наполнителя, после чего прогревают последний горелкой. После окончания восстановления наполнитель прогревают в течение 1 ч при 400—500 °С для вытеснения воды. Затем наполнитель охлаждается в токе водорода. Восстановленная медь хранится в хорошо закрытой склянке.

Приготовление поглотителя для галогенов и серы. Наиболее эффективный поглотитель получается путем нанесения серебра на инертный носитель. К 50 г хромосорба W или хроматона прибавляют 77 г насыщенного раствора нитрата серебра и при медленном размешивании раствор испаряют. Оставшиеся оксиды азота удаляют в токе кислорода при 500 °С.

Заполнение окислительной и восстановительной трубок анализатора. Окислительная и восстановительная трубки анализатора представляют собой кварцевые трубки с внутренним диаметром 100 мм и длиной около 260 мм. Окислительную трубку нагревают в электропечи до 850—1050 °С, а восстановительную — до 500—650 °С независимо от первой. Для измерения температуры в анализатор вмонтирована термопара. Возможность регулировать температуру окислительной трубки в сравнительно широком интервале позволяет применять разные катализаторы. Чаще всего применяют CuO (максимальная рабочая температура 950 °С) и Co₃O₄ (800 °С).

Наполнитель восстановительной трубки Cu улавливает избыточный непрореагировавший кислород и восстанавливает оксиды азота в азот. Ниже приведены варианты заполнения трубок (рис. 7). В первом варианте (а) восстановительную трубку 1 заполняют проволочной медью, уплотняют кварцевой ватой, на выходе заполняют слоем 2—3 см серебряной ваты или серебряной проволоки. Окислительную трубку 2 заполняют следующим образом: на расстоянии 6—7 см от края помещают кварцевую вату, кусочек платиновой проволоки, затем насыпают слой 16—17 см CuO, тонкий слой серебряной ваты, уплотняют пробкой из кварцевой ваты. Заполненные таким образом трубки вставляются параллельно в отверстия электропечей и соединяются муфтой (см. рис. 7).

Во втором варианте (б) восстановительную трубку 3 заполняют, как в первом варианте трубку 1. Окислительную трубку 4 заполняют следующим обра-

зом: на расстоянии 6—7 см от края помещают кварцевую вату, кусочек платиновой проволоки, 10 см CuO, слой кварцевой ваты, 3—4 см Co₃O₄, уплотняют кварцевой ватой, затем тонкий слой серебряной ваты и снова уплотняют кварцевой ватой.

Наполнитель в восстановительной трубке рассчитан на 250 анализов. После этого наполнитель необходимо снова восстановить в токе водорода при 400—500 °С или заменить.

Наполнение хроматографической колонки. Хроматографическую колонку наполняют с помощью груши, которую присоединяют к одному концу пустой и чистой колонки, другой конец колонки закрывают мелким ситом. В грушу насыпают приблизительно 10 см³ поропака 0,15 мм. Закрытую грушу присоединяют с помощью полиэтиленовой трубки к баллону с азотом. На редукционном клапане устанавливают давление 9,8·10⁴ Па, которое во время наполнения повышается до 2,9—4,9·10⁵ Па. При наполнении необходимо постукивать как по груше, так и по колонке слегка по всей окружности для того, чтобы колонка наполнялась равномерно. Через 10—15 мин закрывают подвод азота, открывают крышку груши и проверяют на отсутствие поропака. В противном случае надо продолжить постукивание при одновременном повышении давления. После окончания наполнения колонку закрывают пробками из стеклянной ваты.

Подготовка лодочек для навесок образцов. Лодочки для навесок готовят из алюминиевой фольги на специальном устройстве, прилагаемом к прибору. Перед употреблением лодочки промывают ацетоном или этанолом, после чего их сушат при 100 °С и хранят в бюксе.

Выполнение анализа. Несколько навесок по 0,5—1 мг полимера взвешивают с погрешностью не более 0,02 мг в алюминиевых лодочках, засыпают продуктом разложения перманганата серебра. Лодочки с образцами укладывают пинцетом в бункер в том порядке, в каком они взвешивались. Перед серией образцов и в конце помещают лодочку с катализатором (контрольный опыт), а каждый пятый, десятый и пятнадцатый образец используют в качестве стандартных. Заполненный бункер осторожно помещают в холодную часть окислительной трубки (рис. 8), откуда образцы вводятся с помощью магнита в зону сожжения. Перед началом сожжения подключают к анализатору воду, гелий (скорость гелия на выходе 60—80 мл/мин, давление на входе 2,9·10⁵ Па) и включают печи. После того, как печи примут необходимую температуру, проводят несколько контрольных опытов, включают ток, настраивают самописец и начинают сожжение.

После окислительного пиролиза в присутствии окислительного катализатора (Co₃O₄, CuO, продукта разложения перманганата серебра) продукты сгорания уносятся гелием в камеру раз-

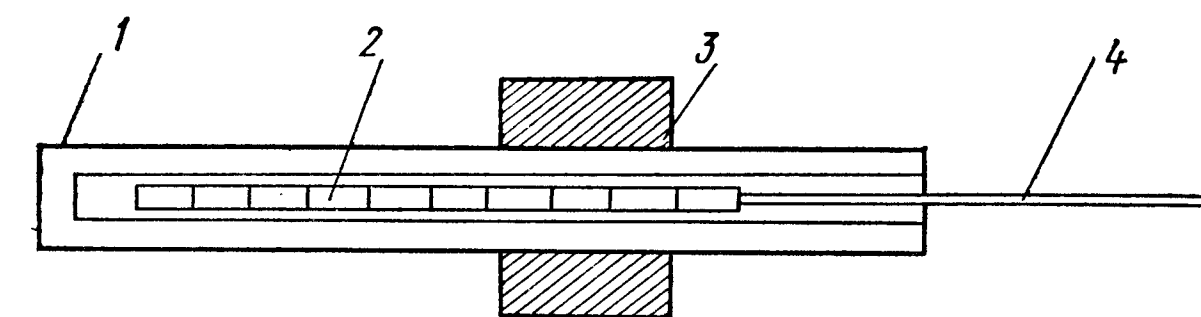


Рис. 8. Схема расположения и подачи навесок образцов в окислительной трубке при автоматическом определении С, Н, N:

1 — холодная часть окислительной трубки; 2 — бункер с лодочками; 3 — магнит; 4 — подвижная стержень.

режения с пневматически управляемым поршнем, где устанавливается диффузионное равновесие при постоянных условиях. После установления равновесия продукты сгорания направляются в хроматографическую колонку, где происходит разделение азота, диоксида углерода и воды фронтальным методом. Вещества, адсорбированные в хроматографической колонке, затем десорбируются чистым гелием. Выходящие из колонки составляющие N_2 , CO_2 и H_2O детектируются катарометром и записываются компенсационным регистрирующим прибором с автоматическим переключением нулевого положения. Для расчета содержания N_2 , CO_2 и H_2O измеряются высоты фронтов адсорбционной, а в случае необходимости и десорбционной части на хроматограмме. Весь процесс анализа протекает автоматически после нажатия кнопки «старт».

Погрешность определения не более 0,3%, продолжительность анализа 10—15 мин. Сменив наполнение окислительной трубки, можно автоматически определять кислород.

Определение кислорода

Метод основан на пиролитическом разложении образца при $950^\circ C$ в атмосфере гелия с применением платинированной или никелированной сажи. При этом кислород количественно превращается в оксид углерода, который окисляют количественно на оксиде меди CuO при $550^\circ C$ до CO_2 . Определение CO_2 проводят на хроматографической колонке для определения C , H , N (см. выше) с заменой в восстановительной трубке половины слоя проволоочной меди на оксид меди CuO (заполнение трубок см. ниже).

Аппаратура и реактивы

Аппаратура применяется та же, что и для определения C , H , N .

Кислота хлороводородная концентрированная и разбавленная 1 : 1. Кислота азотная концентрированная. Царская водка (1 объем концентрированной HNO_3 + 3 объема концентрированной HCl). Нитрат никеля шестиводный. Платина.

Приготовление платинированной сажи. Для ее приготовления используется газовая или обычная печная сажа. При нагреве ее обрабатывают толуолом, затем ацетоном. После этого сажа обжигается несколько часов при $800^\circ C$ в токе инертного газа — азота или аргона. После остывания сажа кипятится с разбавленной хлороводородной кислотой и затем промывается дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы хлора. Черная паста высушивается при $150^\circ C$.

Для приготовления платинированной сажи 3 г платины растворяют в царской водке. Раствор выпаривают до получения кашицеобразной массы. Прибавляют воду и снова выпаривают. Затем прибавляют около 50 мл воды, 3 г очищенной сажи и выпаривают до получения пастовидной массы, которую сушат при $150^\circ C$. Сухую массу дробят до получения гранул размером 1—2 мм. Гранулы нагреваются несколько часов при $150^\circ C$ в токе инертного газа (азот, аргон), а затем в токе водорода [восстановление остатков хлорида платины(IV)] до нейтральной реакции выходящих газов.

Приготовление никелированной сажи. 3 г сажи прибавляют к 15 г насыщенного раствора шестиводного нитрата никеля. Выпаривание и

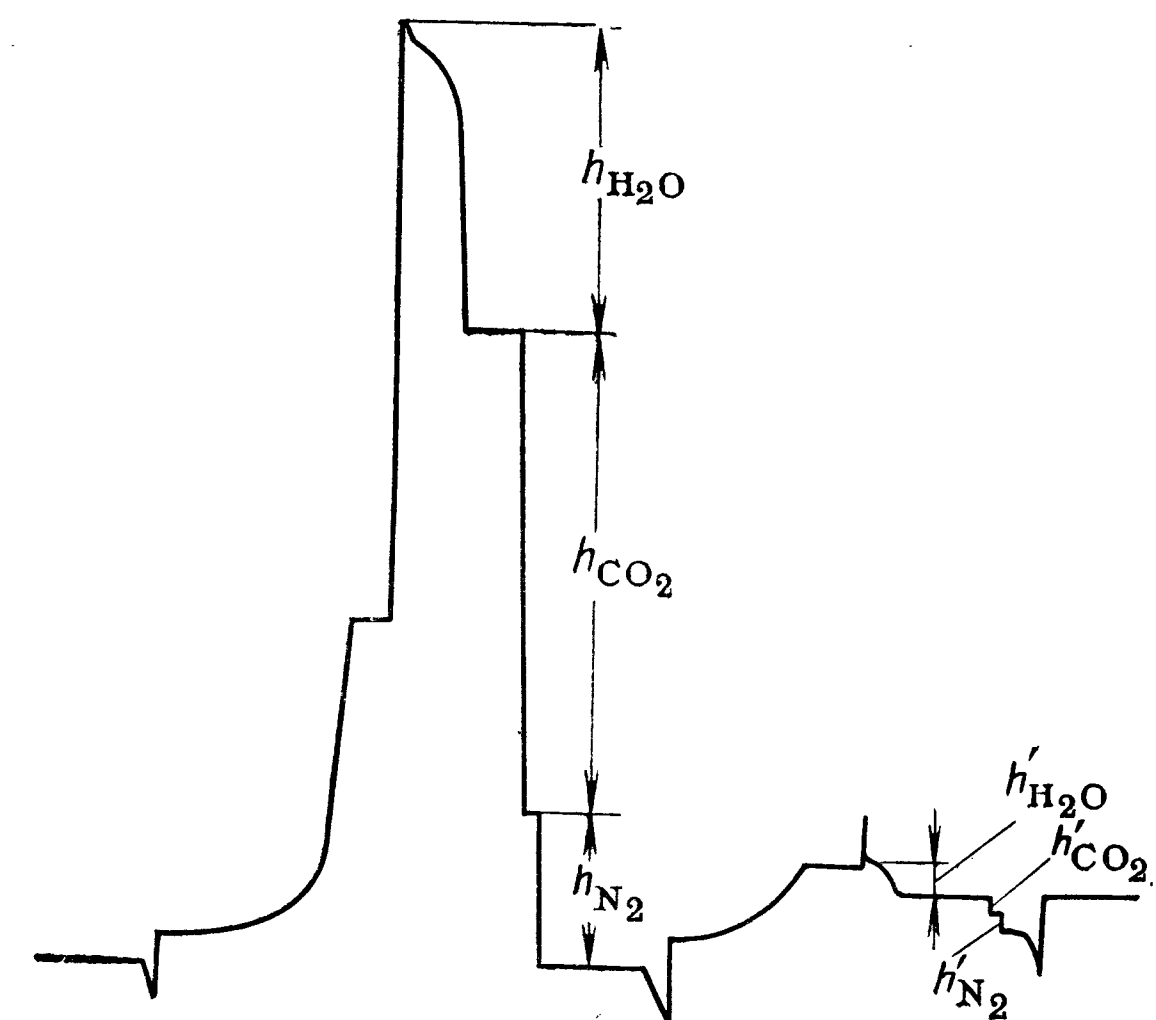


Рис. 9. Хроматограмма продуктов пиролиза при автоматическом определении C , H , N (где h и h' — высоты ступеней анализируемого и контрольного опытов соответственно).

сушку проводят при $150^\circ C$. Дальнейший ход работы остается таким же, как и в вышеописанном случае.

Заполнение трубок. Окислительная трубка для пиролиза 6 (см. рис. 7, вариант в) заполняется примерно на 15 см никелированной или платинированной сажей. Вторая трубка 5 для окисления CO в CO_2 наполняется наполовину проволоочной медью, вторая половина — CuO . Температура трубки для пиролиза поддерживается $950^\circ C$, а другой окислительной трубки — $550^\circ C$.

Процесс анализа записывается линейным самописцем с автоматическим переключением нуля через три диапазона самописца. Ход анализа регистрируется в виде адсорбционно-десорбционной ступенеобразной кривой. Анализируемые составляющие выходят из колонки в следующем порядке: азот, диоксид углерода, вода. Высоты ступеней кривой соответствуют первоначально установленным концентрациям составляющих в разрежающей камере (рис. 9). Сигнал измеряется в мм. При оценке кривой путем анализа известных навесок стандартных образцов определяется содержание элементов N , C и H (в мм/мкг). Из полученных данных (высот ступеней) нужно вычесть высоту ступени контрольного опыта (лодочка, наполненная катализатором). Правильный отсчет значения контрольного опыта играет важную роль при расчете содержания азота, где это значение самое высокое (диффузия воздуха в системе). При расчете содержания диоксида углерода значение контрольного опыта непосредственно связано с качеством подготовленного катализатора

и лодочек. При расчете содержания воды значение контрольного опыта не играет никакой роли.

Расчет. Содержание С, Н, N (в %) вычисляют по хроматограмме (см. рис. 9).

Пример. Стандартное вещество сульфаниламид $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SONH}_2$. Молекулярная масса 172 г. Содержание элементов (в %) в сульфаниламиде:

С — 41,86; Н — 4,65; N — 16,28; О — 18,6; S — 18,6%.

Навеска образца $m=1,053$ мг = 1053 мкг.

Высота ступеней (в мм) при анализе сульфаниламида, измеренная на хроматограмме:

N — 17,5; С — 105,5; Н — 44,8.

Высота ступеней (в мм) контрольного опыта (лодочка с катализатором):

$h_{\text{N}_2} = 3$; $h_{\text{CO}_2} = 4$; $h_{\text{H}_2\text{O}} = 12$.

После вычитания данных контрольного опыта получают:

$h_{\text{N}_2} = 17,5 - 3 = 14,5$ мм; $h_{\text{H}_2\text{O}} = 44,8 - 12 = 32,8$ мм;

$h_{\text{CO}_2} = 105,5 - 4 = 101,5$ мм.

$h_{\text{CO}_2} = 113,5$; $h_{\text{N}_2} = 6,0$; $h_{\text{H}_2\text{O}} = 31,6$.

Вычисляют содержание элементов (в мм/мкг) в образце: для азота

$1053 \text{ мкг} \cdot 0,1628 = 174,32 \text{ мкг}$

$14,5 \text{ мм} : 174,32 = 0,0832 \text{ мм/мкг}$

для углерода

$1053 \text{ мкг} \cdot 0,4186 = 440,7858 \text{ мкг}$

$101,5 : 440,7858 = 0,23 \text{ мм/мкг}$

для водорода

$1053 \cdot 0,0465 = 48,9645 \text{ мкг}$

$32,8 : 48,9645 = 0,6698 \text{ мм/мкг}$

Для вычисления среднего результата проводят три определения: для азота

$(0,08318 + 0,08380 + 0,08340) : 3 = 0,08334 \text{ мм/мкг}$

для углерода

$(0,2302 + 0,2339 + 0,2341) : 3 = 0,2327 \text{ мм/мкг}$

для водорода

$(0,6698 + 0,6558 + 0,6372) : 3 = 0,6543 \text{ мм/мкг}$

где 0,0838; 0,0834; 0,2339, 0,2341 и 0,6558, 0,6372 — содержание азота, углерода и водорода во втором и третьем опытах соответственно, мм/мкг.

В качестве неизвестного образца анализируют ацетамид с теоретическим содержанием элементов (в %):

С — 71,09; N — 10,36; Н — 6,71; О — 11,84.

Навеска образца $m=0,693$ мг = 693 мкг.

После вычитания данных контрольного опыта получают высоты ступеней

$h_{\text{CO}_2} = 113,5$ мм; $h_{\text{N}_2} = 6,0$ мм; $h_{\text{H}_2\text{O}} = 31,6$ мм.

В результате расчета получают содержание элементов (в %) в анализируемом образце:

для углерода

$113,5 \text{ мм} : 0,2327 \text{ мм/мкг} = 485,6654 \text{ мкг}$

$485,6654 \text{ мкг} : 693 \text{ мкг} \cdot 100 = 70,08\%$

для азота

$6,0 \text{ мм} : 0,0834 \text{ мм/мкг} = 71,942 \text{ мкг}$

$71,942 \text{ мкг} : 693 \text{ мкг} \cdot 100 = 10,38\%$

для водорода

$31,6 \text{ мм} : 0,6543 \text{ мм/мкг} = 4829 \text{ мкг}$

$48,29 \text{ мкг} : 693 \text{ мкг} \cdot 100 = 6,96\%$

В настоящее время выпускается несколько типов автоматизированных анализаторов, предназначенных для определения углерода, водорода, азота и кислорода в органических веществах. Кроме реакционного узла и детекторов, которые практически одинаковы во всех приборах, важнейшим отличающим признаком является сепарационный узел с электрооборудованием. У новейших моделей приборов, основанных на газохроматографическом принципе сепарации (Хьюлет-Пакард, модель 185, Карло Эрба, модель 1100) обработка электрического сигнала катарометра связана с применением точного интегратора, который дает возможность получать более точные результаты, чем простое измерение высот хроматографических ступеней [47].

Определение углерода, водорода, галогена и серы [5]

Определение углерода и водорода в полимерах проводят на стандартной установке, но в трубку для сжигания перед окислительной зоной помещают в кварцевой лодочке слой серебряного поглотителя серебра длиной 4—5 см и нагревают его в электропечи при наличии галогена до 440—450°C, а при наличии серы — до 550°C. При этом используют электролитически осажденное или мелкодисперсное серебро. Можно использовать серебро в виде проволоки, сетки или фольги. В этом случае температуру печи при наличии галогена поднимают до 600°C, а при наличии серы — до 780—800°C. Скорость пропускания кислорода при этом уменьшают от 40—60 до 20—25 мл/мин.

Приготовление электролитически осажденного серебра*. При получении серебра в качестве анода используют серебряную пластину (серебро должно быть совершенно чистым, применять его сплавы нельзя), катодом служит серебряная проволока или пластина, а электролитом — раствор 0,7 г нитрата серебра в 200 мл 0,5%-ной азотной кислоты. Серебро в виде нитевидных кристаллов осаждается на катоде под действием постоянного тока (1,5—2 В). Во время электролиза образовавшиеся кристаллы стряхивают с катода по мере их накопления, что убыстряет процесс. По окончании электролиза, т.е. полного растворения анода, кристаллы серебра отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе.

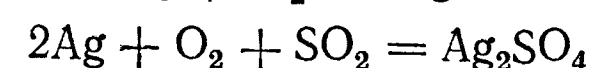
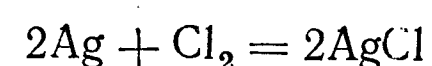
* Климова В. А., Меркулова Е. Н. — Изв. АН СССР, ОХН, 1958, № 5, с. 781.

Осаждение мелкодисперсного серебра гидрохиноном. К раствору 10 г нитрата серебра в 200 мл дистиллированной воды приливают при помешивании 200 мл 3%-ного водного раствора гидрохинона и выдерживают 15—20 мин на водяной бане. Серебро выпадает в осадок, а раствор постепенно становится прозрачным. Осадок отфильтровывают с отсасыванием и промывают сначала холодной, а затем теплой (50 °С) водой. Затем осадок тщательно отсасывают до тех пор, пока он не начнет рассыпаться на фильтре, после чего серебро быстро высыхает на воздухе.

Осаждение мелкодисперсного серебра амидопирином. К раствору 11 г нитрата серебра в 200 мл дистиллированной воды прибавляют раствор 30 г амидопирина в 900 мл дистиллированной воды. Темно-фиолетовый раствор нагревают на кипящей водяной бане, время от времени перемешивая. Серебро выпадает в осадок, а раствор постепенно светлеет и становится желтым. Осадок отсасывают, промывают и сушат, как указано выше.

Наполнение лодочки электролитически осажденным или мелкодисперсным серебром. Серебро (около 1,5 г) равномерно распределяют по дну кварцевой лодочки (длина лодочки 80 ± 2 см). При наполнении необходимо следить, чтобы серебро не попало на края и наружные части лодочки, иначе трубка быстро подвергнется коррозии. Взвешивая лодочку с серебром до и после сожжения образца, можно из одной навески определить количество галоген или серу.

Поглощение галогенов и оксидов серы серебром протекает по уравнениям



Следовательно, привес серебра будет соответствовать содержанию SO_4^{2-} .

Расчет. Содержание галогена [Г] и серы [S] (в %) вычисляют по формулам

$$[\text{Г}] = \frac{m_1 - m_0}{m} \cdot 100$$

$$[\text{S}] = K_{\text{SO}_4^{2-}} \frac{m_1 - m_0}{m} \cdot 100 = \\ = \frac{32,064(m_1 - m_0)}{96,064m} \cdot 100 = 33,38 \frac{m_1 - m_0}{m}$$

где $K_{\text{SO}_4^{2-}}$ — коэффициент пересчета, равный $M_{\text{S}}/M_{\text{SO}_4^{2-}} = 33,38$; m_1 — масса лодочки после сожжения, мг; m_0 — масса лодочки до сожжения, мг; m — навеска образца, мг.

Определение углерода, водорода и кремния [5, 43]

При сожжении кремнийорганических соединений образуется диоксид кремния SiO_2 ; наряду с диоксидом кремния большинство этих соединений образует карбид кремния SiC , который не окисляется при температуре ниже 2000 °С. Чтобы избежать этого, применяют катализатор — оксид хрома(III) на асбесте, который улавливает мелкодисперсный диоксид кремния и препятствует образованию карбида кремния. Многие кремнийоргани-

ческие соединения с ароматическими радикалами сгорают количественно просто в кислороде, и их можно сжигать, наполняя пробирку кварцем и не применяя оксид хрома.

Если в веществе присутствуют сера или галогены, то в трубке для сожжения помещают катализатор — электролитическое серебро. Сожжение серусодержащих веществ проводят в присутствии хромированного асбеста; оксид хрома(III) не задерживает образующиеся оксиды серы.

Сожжение галогенсодержащих веществ в присутствии хромированного асбеста проводить нельзя, так как оксид хрома(III) реагирует с галогенами при высоких температурах. Сожжение галогенированных кремнийорганических соединений проводят по-разному в зависимости от строения вещества.

Если галоген в соединении связан с углеродом, то кремнийорганическое соединение сгорает без катализатора, не образуя карбида кремния, так как галоген играет здесь роль катализатора. Сожжение таких веществ ведут в присутствии одного асбеста, который улавливает образующийся мелкодисперсный диоксид кремния.

Если в соединении галоген находится при атоме кремния, то при разложении такого вещества обычно образуется тетрагалогенид кремния, который может уноситься кислородом и оседать на серебре, в результате чего данные определения как кремния, так и галогена будут неверны. Однако если в молекуле соединения содержится достаточно водорода (как показал опыт, не менее 3%), то образовавшаяся при сожжении вода разложит тетрагалогенид кремния до диоксида кремния и хлороводородной кислоты, и тогда получатся правильные результаты. Сожжение таких полимеров ведут в присутствии одного асбеста. Вещества, содержащие менее 3% водорода, сжигают в присутствии асбеста, добавляя к навеске каплю воды (3—5 мг).

Не всегда при добавлении воды разложение сопровождается образованием тетрагалогенида кремния; разложение водой может наступить раньше, чем начнется термическое разложение вещества, при этом некоторые вещества переходят в полимерные соединения кремния, которые при термическом разложении образуют SiC . Карбид кремния образуется также при сожжении соединений, содержащих у одного атома кремния три атома галогена или атомы галогена и водорода. Такие соединения сжигаются при добавлении к навеске небольшого количества хромированного асбеста, асбеста и воды.

Приготовление катализатора — хромированного асбеста. Оксид хрома(III) получают разложением хромата или бихромата аммония при нагревании на электроплитке. В фарфоровой чашке 30—35 г свежеприготовленного оксида хрома(III) перемешивают с 60—65 г прокаленного асбеста, просеивают и прокаливают в потоке кислорода при 1000 °С в течение 1—2 ч, охлаждают в потоке кислорода, сыпают в склянку с пробкой и хранят в эксикаторе. Приготовленный хромированный асбест имеет зеленый цвет и волокнистую структуру.

Выполнение анализа. В кварцевый стаканчик насыпают на $\frac{3}{4}$ его объема хромированный асбест неплотным слоем; стаканчик помещают в трубку для сожжения, туда же вдвигают второй, пустой стаканчик. Трубку закрывают пробкой, на стаканчики надвигают печь, нагретую до 900 °С, а к установке присоединяют поглотительные аппараты для воды и диоксида углерода. Через установку пропускают 500 мл кислорода со скоростью 20—30 мл/мин. Затем взвешивают поглотительные аппараты, берут навеску 3—8 мг в пустой стаканчик и засыпают ее прокаленным хромированным асбестом из другого стаканчика и тоже взвешивают. Стаканчик вдвигают в трубку для сожжения, подсоединяют поглотительные аппараты и производят сожжение (несколько медленнее, чем принято обычно, чтобы не получилось вспышки вещества, при которой может выбросить катализатор из стаканчика).

Расчет. Содержание углерода и водорода вычисляют обычным способом. Содержание кремния [Si] (в %) вычисляют по формуле

$$[\text{Si}] = K_{\text{SiO}_2} \frac{(m_1 - m_0 - m)100}{m} = 46,72 \frac{m_1 - m_0 - m}{m}$$

где K_{SiO_2} — коэффициент пересчета равный $M_{\text{Si}}/M_{\text{SiO}_2} = 0,4672$; m_1 — масса стаканчика после сожжения, мг; m_0 — масса стаканчика до сожжения, мг; m — навеска образца, мг.

Определение углерода, водорода и бора [5]

При окислении борорганических соединений бор переходит в борный ангидрид, который поглощается в пробирке для разложения прокаленным асбестом, а при сожжении нелетучих соединений — кварцем.

Подготовка кварца. Кварцевое стекло разбивают, отсеивают гранулы размером 1—2 мм. Полученную фракцию обрабатывают 20%-ным раствором NaOH при нагревании на электроплитке 5—10 мин, промывают водой до полного отсутствия NaOH в промывных водах и сушат в сушильном шкафу, затем прокаливают в потоке кислорода при 900 °С в течение 3 ч. Обработанный таким образом кварц имеет развитую поверхность и более активен, чем необработанный. Кварц хранят в банке с притертой пробкой.

Приготовление асбеста. Асбест (шнуровой) освобождают по возможности от хлопчатобумажных волокон, заливают 15%-ной азотной кислотой и далее промывают, как при отмывании силикагеля от железа. Отмытый от кислоты препарат сушат сначала в сушильном шкафу, а затем помещают в кварцевую трубку и постепенно нагревают в токе кислорода. Для удаления остатков воды, а также органических примесей асбест загружают рыхлым слоем в кварцевую трубку, которую помещают в холодную печь. Температуру печи постепенно доводят до 600 °С, повышая ее через каждый час на 200 °С, затем повышают до 1000 °С и выдерживают при этой температуре 1,5—2 ч. Кислород подают со скоростью 20—30 мл/мин. По окончании прокаливания асбест охлаждают в потоке кислорода, высыпают в склянку с притертой пробкой и хранят в эксикаторе. Асбест всегда несколько гигроскопичен, поэтому необходимо сжигать контрольное соединение в присутствии асбеста и вводить соответствующие поправки, которые в этом случае всегда больше, чем при сожжении без асбеста.

Определение углерода, водорода и бора проводят на стандартной установке так же, как и определение углерода, водорода и кремния.

Расчет. Содержание углерода, водорода вычисляют обычным способом. Содержание бора [B] (в %) вычисляют по формуле

$$[\text{B}] = K_{\text{B}_2\text{O}_3} \frac{m_1 \cdot 100}{m} = 31,07 \frac{m_1}{m}$$

где $K_{\text{B}_2\text{O}_3}$ — коэффициент пересчета, равный $2 M_{\text{B}}/M_{\text{B}_2\text{O}_3} = 0,3107$; m_1 — масса B_2O_3 , мг; m — навеска образца, мг.

Определение углерода, водорода и фосфора [43]

Метод основан на пиролитическом сожжении вещества в токе кислорода со скоростью 15—20 мл/мин. Продукты разложения, проходя через зону трубки, нагретую до 850—950 °С, полностью окисляются до воды, диоксида углерода и оксида фосфора (V). Для улавливания оксида фосфора (V), образующегося при сожжении фосфорорганических полимеров, применяют кварц, который в момент разложения образца реагирует с оксидом фосфора (V). Кварц помещают поверх навески в кварцевый стаканчик и определяют P_2O_5 по привесу стаканчика.

Сожжение производят на стандартной установке для определения углерода и водорода, причем длина кварцевого стаканчика увеличивается до 9 см (обычная длина — 7 см).

Выполнение анализа. Взвешивают в кварцевом стаканчике навеску, затем насыпают кварц слоем 8—10 мм и, слегка встряхивая стаканчик, смешивают навеску с кварцем, потом наполняют стаканчик кварцем на $\frac{2}{3}$ его объема и снова взвешивают.

Кварцевый стаканчик с навеской помещают в трубку для сожжения закрытым концом к току кислорода, закрывают трубку, присоединяют поглотительные аппараты и начинают сожжение. Электропечь продвигают против тока кислорода, внимательно следят за тем, чтобы разложение происходило внутри стаканчика и горящие пары не улетучивались из него. Заранее указать скорость продвижения электропечи невозможно, так как разложение различных полимеров может происходить по-разному в зависимости от их строения, температуры кипения или сублимации и механизма термического разложения.

После того, как электропечь продвинута до закрытого конца стаканчика, прокаливают весь стаканчик еще раз. Когда кварц станет белым или слегка сероватым, сожжение считают законченным. Если на кварце остается черный налет, отодвигают электропечь на 1—2 мин, дают стаканчику остыть (при этом он заполняется кислородом) и повторяют нагревание. Такую операцию можно проделать два-три раза. Иногда даже этим приемом не удается провести полное сожжение. Тогда следует повто-

рить анализ, прибавив к навеске, прежде чем засыпать ее кварцем, оксид ванадия(V) (приблизительно в 3—4 раза больше объема взятой навески), встряхивая, перемешать навеску с оксидом ванадия(V) и только после этого добавить кварц и сделать последнее взвешивание.

По окончании сожжения проводят вытеснение продуктов горения (10—15 мин), а затем отсоединяют аппараты, вынимают кварцевый стаканчик и оставляют у весов на 10—15 мин. Аппараты взвешивают, как обычно, потом взвешивают стаканчик с кварцем и оставшейся в нем золой (следует следить, чтобы кварц не высыпался из стаканчика).

Расчет. Содержание углерода и водорода вычисляют обычным способом. Содержание фосфора [P] (%) вычисляют по формуле

$$[P] = K_{P_2O_5} \frac{m_1 \cdot 100}{m} = 43,7 \frac{m_1}{m}$$

где $K_{P_2O_5}$ — коэффициент пересчета равный, $2 M_P / M_{P_2O_5} = 0,437$; m_1 — масса P_2O_5 , мг (ее определяют как разность между массой стаканчика после и до сожжения за вычетом массы навески); m — навеска образца, мг.

Определение углерода и водорода в полимерах, содержащих металлы

Определение углерода, водорода и щелочных металлов [5]. При сожжении соединений, содержащих углерод, водород и щелочной металл, может образоваться карбонат соответствующего металла. Такие карбонаты не разлагаются даже при сильном прокаливании. В присутствии же кварца металл целиком им связывается с образованием силиката, а диоксид углерода освобождается полностью. Поэтому при сожжении полимеров, содержащих металлы, навеску засыпают кварцем, как указано для веществ, содержащих фосфор.

Содержание щелочного металла [Me] (в %) вычисляют по формуле

$$[Me] = K_{Me_2O} \frac{m_1 \cdot 100}{m}$$

где K_{Me_2O} — коэффициент пересчета, равный $2 M_{Me} / M_{Me_2O}$; m_1 — масса золы, мг; m — навеска образца, мг.

Ниже приведены коэффициенты пересчета для щелочных металлов:

$$K_{K_2O} = \frac{78,204}{94,203} = 0,8301 \quad K_{Na_2O} = \frac{45,9796}{61,9790} = 0,7420$$

$$K_{Li_2O} = \frac{13,878}{29,877} = 0,4645$$

Определение углерода, водорода и элементов, не образующих труднорастворимых карбонатов и оксидов, летучих при температурах ниже

1000 °С. К таким соединениям относятся вещества, содержащие медь, олово, железо, титан, торий, алюминий и др. Их сжигают в стаканчике для разложения, не засыпая навеску кварцем или асбестом, а затем взвешивают оставшуюся в стаканчике золу. Рассчитывают обычно только содержание золы.

Если в полимерах, содержащих указанные элементы, присутствует еще и галоген, то при сожжении может образоваться галогенид металла, летучий при высоких температурах. В этих случаях определить металл не удастся.

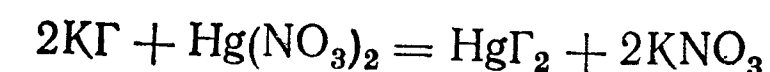
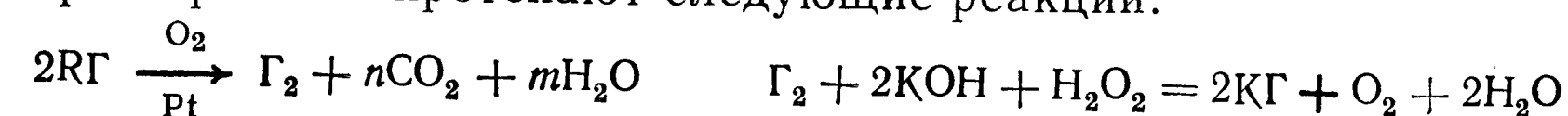
Определение галогенов

Для определения галогенов широко используют колбовый метод, называемый методом Шенигера [48], а также метод, основанный на разрушении полимера со щелочным реагентом в микробомбе («сплавнение в бомбе»), и восстановительный (аммиачный) метод [9, 50].

Определение галогенов (хлора, брома и иода) методом Шенигера

Определение хлора и брома. В последнее время для определения галогенов широко применяют колбовый метод, называемый также методом Шенигера. Этот метод разложения настолько прост, что завоевал широкое признание.

Колбовый метод состоит в разложении вещества сожжением навески, завернутой в фильтровальную бумагу и помещенной в платиновую сетку или спираль, находящуюся в центре колбы, наполненной кислородом. Продукты горения поглощаются щелочью, а образовавшиеся галогениды определяют меркурометрическим титрованием с дифенилкарбазоном в качестве индикатора. При этом протекают следующие реакции:



Аппаратура и реактивы

Колба коническая из термостойкого стекла вместимостью 500—700 мл с шлифованной пробкой; в нижний оттянутый конец пробки впаяна платиновая проволока диаметром 0,7—0,8 мм, на конец которой прикреплена платиновая сетка 20×30 мм.

Колба мерная вместимостью 1000 мл.

Микробюретка вместимостью 10 мл с ценой деления 0,02 мл.

Пипетка вместимостью 1 мл.

Фильтры обеззоленные «белая лента» размером 20×15×40 мм специальной конфигурации.

Цилиндр мерный вместимостью 10 мл.

Дифенилкарбазон, 1 %-ный спиртовой раствор.

Гидроксид калия, хч, 0,2 н. раствор.

Азотная кислота, хч, 0,5 н. раствор (6,5 мл концентрированной кислоты разбавляют до 200 мл).

Кислород.

Пероксид водорода, 30%-ный раствор, хч.

Хлорид натрия, хч.

Нитрат ртути(II), хч, 0,02 н. раствор; 3,34 г $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ растворяют в маленькой фарфоровой чашке в 1 мл концентрированной азотной кислоты и 2 мл дистиллированной воды. Азотная кислота необходима при растворении для того, чтобы избежать образования основных солей оксида ртути. Однако ее количество должно быть минимальным, чтобы полученный раствор был почти нейтральным. После того, как нитрат ртути растворится, содержимое чашки количественно смывают в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят дистиллированной водой до метки. Раствор оставляют на сутки, а затем устанавливают его титр по хч хлориду натрия. Для этого берут три навески по 5 мг в конические колбы вместимостью по 100 мл. Растворяют навеску в 25 мл дистиллированной воды, добавляют по 0,5 мл 0,5 н. раствора азотной кислоты, по 5 капель (0,2 мл) раствора дифенилкарбазона и титруют до перехода желтой окраски в слабо-розовую, не исчезающую 2 мин.

Поправочный коэффициент K для приведения концентрации раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ точно к 0,02 н. вычисляют по формуле:

$$K = \frac{m}{V \cdot 1,1690}$$

где m — масса NaCl , мг; V — объем 0,02 н. раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, пошедшего на титрование, мл; 1,1690 — масса NaCl , соответствующая 1 мл точно 0,02 н. раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, мг.

Выполнение анализа. Навеску анализируемого полимера 5—10 мг (в зависимости от предполагаемого содержания галогена) заворачивают в беззольный фильтр и помещают в платиновую сетку, при этом длинный узкий конец фильтра должен быть обращен кверху.

В колбу наливают 10 мл 0,2 н. KOH , 3 капли пероксида водорода и наполняют кислородом. Выступающий конец фильтра поджигают и быстро закрывают колбу пробкой. По истечении 40 мин колбу открывают, пробку и платиновую сетку промывают над колбой дистиллированной водой. Для разложения пероксида водорода содержимое колбы кипятят 1—2 мин, охлаждают, подкисляют 0,5 н. раствором HNO_3 (около 5 мл) до $\text{pH} = 2,3$ — $2,5$ по универсальной индикаторной бумаге.

Каждый раз для свежеприготовленных растворов щелочи и кислоты устанавливают их соотношение по фенолфталеину и дают 0,5 мл избытка HNO_3 . Общий объем жидкости в колбе перед титрованием составляет 30—35 мл. Раствор титруют, как описано при определении титра раствора нитрата ртути.

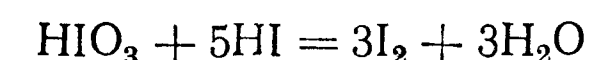
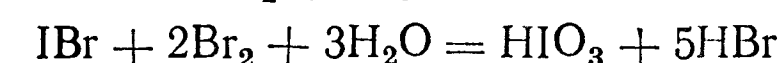
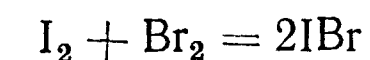
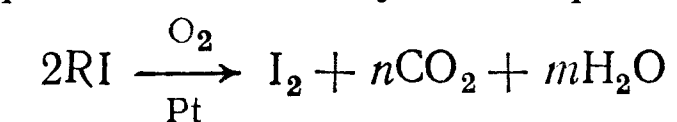
В аналогичных условиях проводят контрольный опыт с применяемыми реактивами, сжигая фильтр без навески.

Расчет. Содержание галогенов $[\Gamma]$ (в %) вычисляют по формуле

$$[\Gamma] = \frac{(V_1 - V_2)Kc \cdot 100}{m} = 100 \frac{(V_1 - V_2)Kc}{m}$$

где V_1 и V_2 — объемы точно 0,02 н. раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, пошедшего на титрование рабочего и контрольного растворов соответственно, мл; K — поправочный коэффициент; c — содержание галогена, соответствующее 1 мл точно 0,02 н. раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, равное для хлора 0,7091 мг, для брома — 1,5984 мг; m — навеска образца, мг.

Определение иода [40]. Метод основан на сжигании полимера по Шенигеру с последующим окислением образующегося иода бромом до иодноватой кислоты, которая определяется иодометрически. Протекают следующие реакции:



Реактивы

Бром хч.

Гидроксид калия, хч, 0,2 н. раствор.

Иодид калия, хч, 10%-ный раствор (реактив не должен содержать иода).

Кислота муравьиная, чда, 80—100%-ная.

Кислота серная, хч, 10%-ный раствор.

Кислород.

Крахмал, 0,25%-ный раствор.

Тиосульфат натрия, чда, 0,02 н. раствор.

Ацетат натрия, чда, 20%-ный водный раствор и 10%-ный раствор в ледяной уксусной кислоте.

Выполнение анализа. При определении иода в качестве поглотительной жидкости применяют 10 мл 0,2 н. раствора KOH без добавления пероксида водорода.

Сожжение проводят так же, как и при определении хлора и брома. После поглощения продуктов сжигания образец окисляют 2—3 каплями брома, предварительно растворенного в 1—2 мл 10%-ного CH_3COONa в ледяной уксусной кислоте. Содержимое колбы встряхивают и оставляют на 2—3 мин, затем к раствору добавляют 2 мл 20%-ного раствора CH_3COONa , взбалтывают и по стенке колбы пипеткой приливают 4—6 капель муравьиной кислоты для разрушения избытка брома (до обесцвечивания и исчезновения запаха брома), взбалтывают и после 3-минутного стояния добавляют 2 мл раствора H_2SO_4 , 2 мл раствора иодида калия, закрывают пробкой и оставляют на холоду (лед) в течение 5 мин для полного выделения иода. Выделившийся иод оттитровывают раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, прибавляя к концу титрования крахмал. В аналогичных условиях проводят контрольный опыт с применяемыми реактивами, сжигая фильтр без навески.

Расчет. Содержание иода $[\text{I}]$ (в %) вычисляют по формуле

$$[\text{I}] = \frac{(V_1 - V_2)0,4230 \cdot 100}{m} = 42,3 \frac{V_1 - V_2}{m}$$

где V_1 и V_2 — объемы точно 0,02 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшего на титрова-

* Определение галогенов по данному методу в полимерах проверено И. И. Никитиной.

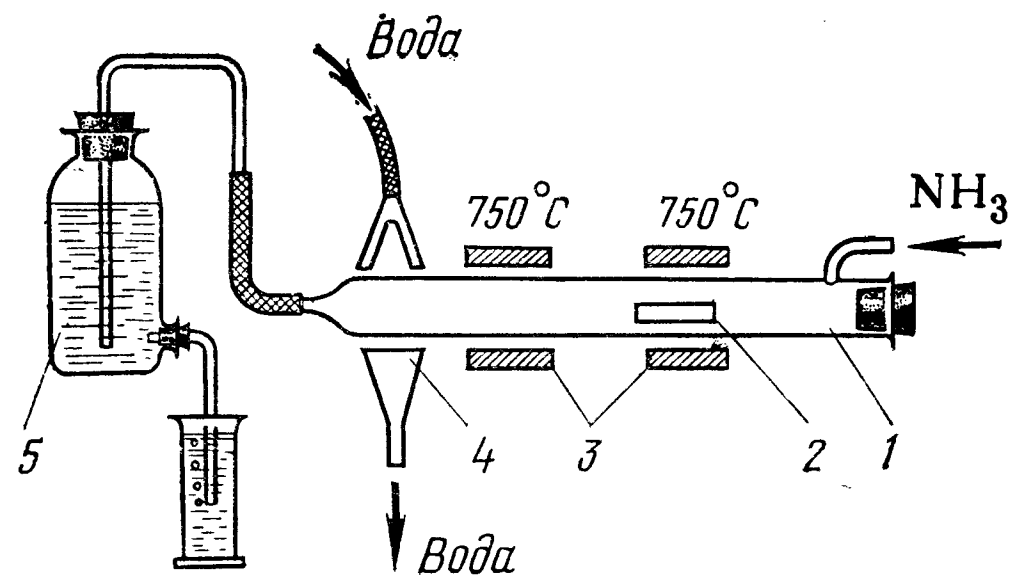


Рис. 10. Установка для определения галогенов восстановительным (аммиачным) методом:

1 — кварцевая трубка для разложения с боковым отводом; 2 — кварцевый стаканчик с навеской; 3 — две электропечи, нагретые до 750 °С; 4 — стеклянная воронка; 5 — склянка Мариотта.

ние рабочего и контрольного растворов соответственно, мл; 0,4230 — количество иода, соответствующее 1 мл точно 0,02 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мг; m — навеска образца, мг.

Определение галогенов восстановительным (аммиачным) методом*

Метод основан на разложении органического соединения в атмосфере газообразного аммиака в кварцевой трубке при 700—750 °С. Аммиак из баллона через вентиль тонкой регулировки поступает в кварцевую трубку 1 через ее боковой отвод. Оттянутый конец трубки соединяется со склянкой Мариотта 5, которая дает возможность регистрировать скорость аммиака; конец кварцевой трубки охлаждается водой (см. рис. 10).

Аппаратура и реактивы

Установка для определения галогенов (рис. 10).

Стеклянная колонка (обычная бюретка вместимостью 10—25 мл, диаметром 10 мм).

Катионит КУ-2 в водородной форме.

Кислота хлористоводородная, 2 н. раствор.

Хлорид натрия, 2 н. раствор.

Гидроксид натрия, 0,01 н. или 0,025 н. раствор.

Вода дистиллированная.

Выполнение анализа. Навеску анализируемого соединения (3—5 мг) в кварцевом стаканчике* помещают в трубку для разложения 1 так, чтобы открытый конец стаканчика был направлен к току аммиака.

До начала разложения через трубку пропускают в течение 1 мин аммиак со скоростью 20—25 мл/мин, затем устанавливают вентилем скорость 10—12 мл/мин. Надвигают две электропечи на кварцевую трубку таким образом, чтобы стаканчик с навеской находился между ними на расстоянии 2 см от каждой

* Фторсодержащие полимеры разлагают в платиновом стаканчике.

печи. Далее начинают нагревать стаканчик с навеской электропечью, постепенно надвигая ее от открытого конца стаканчика до соединения обеих электропечей.

Галогенид аммония в виде белого налета оседает на внутренней стенке в конце кварцевой трубки. Время разложения 10—15 мин.

После окончания сожжения трубку освобождают от печей и охлаждают. В колбу вместимостью 100 мл переносят стаканчик из трубки, смывают трубку дистиллированной водой в эту же колбу (объем промывных вод около 50 мл).

Определение хлора, брома или иода. Для перевода галогенида аммония в соответствующую кислоту НГ (где Г — хлор, бром или иод) используют колонку с катионитом КУ-2 в водородной форме (или другим катионитом).

Катионит предварительно отмывают 2 н. раствором хлористоводородной кислоты от ионов железа и несколько раз переводят его из водородной формы в натриевую и обратно обработкой 2 н. раствором хлористоводородной кислоты и 2 н. раствором хлорида натрия. Окончательно катионит переводят в водородную форму, пропуская через него около 250 мл 2 н. раствора хлористоводородной кислоты. Затем отмывают катионит от кислоты дистиллированной водой до нейтральной реакции по смешанному индикатору (3 части 0,1 %-ного спиртового раствора бромкрезолового синего смешивают с 1 частью 0,2 %-ного спиртового раствора метилового красного).

Выполнение анализа. Стеклянную колонку диаметром 10 мм, снабженную внизу стеклянным фильтром, заполняют водной суспензией катионита*. Анализируемый раствор пропускают через колонку со скоростью 2,5—3 мл/мин. После этого колонку промывают небольшими порциями дистиллированной воды (всего 30—50 мл) для полного извлечения выделившейся кислоты. Кислоту титруют 0,01 н. или 0,025 н. раствором гидроксида натрия со смешанным индикатором до перехода красной окраски в зеленую.

Расчет. Содержание галогена [Г] (в %) вычисляют по формуле

$$[\text{Г}] = \frac{VNA \cdot 100}{m}$$

где V — объем раствора гидроксида натрия, пошедший на титрование, мл; N — нормальность раствора гидроксида натрия; A — мольная масса хлора, брома или иода; m — навеска образца, г.

Определение фтора. Метод основан на титровании фторид-иона раствором нитрата тория в присутствии индикатора ализаринсульфоната натрия.

* Катионит служит для 10—12 определений, после чего его вновь регенерируют хлористоводородной кислотой. Регенерацию ведут до полного отсутствия ионов аммония в выходящем из колонки растворе (проба с реактивом Несслера).

Гидроксид калия, 0,05 н. и 0,1 н. растворы.

Нитрат тория, 0,025 н. раствор.

Кислота азотная, разбавленная водой 1 : 10.

Ализаринсульфонат натрия, 0,1%-ный раствор.

Буферный раствор с $\text{pH}=2,9\text{—}3,0$. В мерную колбу на 500 мл к 100 мл 1 н. раствора монохлоруксусной кислоты добавляют около 100 мл 1 н. раствора гидроксида калия до слабо-розового окрашивания по фенолфталеину (2—3 капли). Затем прибавляют еще 100 мл 1 н. раствора монохлоруксусной кислоты и объем раствора доводят дистиллированной водой до метки. pH приготовленного раствора должен быть $2,9\text{—}3,0$ (проверить по потенциометру). Если pH буферного раствора окажется ниже или выше, то необходимо добавить соответствующее количество щелочи или кислоты.

Установление поправочного коэффициента к титру 0,025 н. раствора нитрата тория. 10 мл раствора осторожно выпаривают досуха во взвешенном платиновом тигле, затем содержимое тигля прокаливают при 1000°C в течение 20 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Поправочный коэффициент K для приведения концентрации раствора нитрата тория точно к 0,025 н. вычисляют по формуле

$$K = \frac{m}{10 \cdot 0,00165}$$

где m — масса остатка ThO_2 после прокаливания, г; 0,00165 — масса ThO_2 , соответствующая 1 мл точно 0,025 н. раствора нитрата тория, г.

Выполнение анализа. В колбу с промывными водами добавляют 0,1 мл индикатора (0,1%-ный водный раствор ализаринсульфоната натрия), от которого раствор окрашивается в темно-вишневый цвет. Содержимое колбы нейтрализуют азотной кислотой (1 : 10) до желтого цвета раствора, затем добавляют 0,1 н. раствор гидроксида калия до розового цвета и снова добавляют азотной кислоты до желтого цвета раствора. Если после добавления индикатора цвет раствора будет желтый, то нейтрализуют 0,05 н. раствором гидроксида калия. Затем к раствору прибавляют 4 мл буферного раствора с $\text{pH}=2,9\text{—}3,0$ и титруют 0,025 н. раствором нитрата тория (3,45 г соли на 1 л) до перехода окраски из лимонно-желтой в оранжево-розовую, сравнивая цвет раствора с окраской раствора контрольного опыта, который готовят из 50 мл дистиллированной воды, 0,1 мл индикатора ализаринсульфоната натрия и 0,12 мл раствора нитрата тория.

Расчет. Содержание фтора $[F]$ (в %) вычисляют по формуле

$$[F] = \frac{(V_1 - V_2)K \cdot 0,475}{m} \cdot 100$$

где V_1 и V_2 — объемы точно 0,025 н. раствора нитрата тория, пошедшего на титрование рабочего и контрольного растворов соответственно, мл; K — поправочный коэффициент (см. выше); 0,475 — масса фтора, соответствующая 1 мл 0,025 н. раствора нитрата тория, мг; m — навеска образца, мг.

Метод основан на минерализации полимера в колбе с кислородом и последующем нефелометрическом определении хлора по реакции с нитратом серебра в азотнокислой среде. Чувствительность метода 0,01 мг в 25 мл фотометрируемого раствора.

Аппаратура и реактивы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56.

Мерные колбы вместимостью 25 и 500 мл.

Пипетки градуированные на 1, 5 и 10 мл.

Колбы Шенигера вместимостью 800 мл.

Азотная кислота, 25%-ный раствор.

Нитрат серебра, 0,1 н. раствор.

Хлорид натрия, прокаленный до постоянной массы при 500°C .

Стандартный раствор, содержащий 1 мг/мл хлора, готовят растворением 0,824 г хлорида натрия в 500 мл воды в мерной колбе; разведением в 10 раз готовят раствор, содержащий 0,1 мг/мл хлора.

Построение градуировочного графика. В семь мерных колб вместимостью 25 мл каждая помещают 0—0,1—0,2—0,4—0,6—0,8—1,0 мл стандартного раствора, содержащего 0,1 мг/мл хлора, добавляют до 15 мл воды и перемешивают. В каждый раствор добавляют 1 мл раствора азотной кислоты, 1 мл раствора нитрата серебра, перемешивают, доводят объем раствора до метки водой и снова перемешивают. Через 20 мин измеряют оптическую плотность растворов сравнения относительно контрольного раствора при 480—500 нм (светофильтр № 5) в кювете с толщиной слоя 50 мм.

Выполнение анализа. Взвешивают на микровесах 5—8 г анализируемого вещества, заворачивают в беззольный фильтр, добавляют немного ваты и несколько крупинок сульфата калия и помещают в платиновую сетку. Быстро сжигают в колбе Шенигера, наполненной кислородом и содержащей 10 мл воды. После сжигания колбе дают стоять 30—40 мин для полного поглощения паров хлорида водорода. Затем раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл, смытая колбу, пробку и сетку 10 мл воды. Затем добавляют 1 мл раствора азотной кислоты, 1 мл раствора нитрата серебра, доводят объем раствора до метки водой и перемешивают. Через 20 мин измеряют оптическую плотность раствора относительно контрольного раствора при тех же условиях, что и при построении градуировочного графика.

Расчет. Содержание хлора (в мг) находят по градуировочному графику и рассчитывают (в %) по формуле

$$[Cl] = \frac{c \cdot 100}{m}$$

где c — содержание хлора, найденное по графику, мг; m — навеска образца, мг.

Азот при полном разрушении азотсодержащих соединений может выделяться в виде аммиака, оксидов азота, дициана и элементарного азота. Образование этих веществ зависит от способа разрушения и от характера связи азота в молекуле. Применяются различные способы разрушения азотсодержащих веществ, основанные как на восстановлении, так и на окислении соединений. Восстановительная деструкция полимера может быть проведена гидрированием или сожжением его горячей серной кислотой. Оба эти способа приводят к образованию аммиака. Однако наряду с аммиаком во многих случаях образуется и элементарный азот. Окисление серной кислотой в смеси с сильными окислителями KMnO_4 , Se , CuSO_4 в основном ведет к образованию оксидов азота, но и здесь сопутствующим является элементарный азот. Окисление твердыми окислителями NiO , CuO , AgMnO_4 в токе инертного газа приводит в основном к образованию элементарного азота, хотя может образоваться и некоторое количество оксидов азота и других соединений.

Азот настолько инертен, что количественно окислить или восстановить его невозможно. Значительно проще перевести весь азот, находящийся в полимере, в элементарный азот. Поэтому метод газометрического определения азота (при котором весь азот соединения переводят в элементарный) наиболее универсален.

Обычно применяют два метода определения азота: газометрический — микрометод Дюма и определение в виде аммиака — метод Кьельдаля. Первый метод более универсален. Известно много модификаций этих методов.

Газометрическое определение азота

Микрометод Дюма используют для определения азота, содержащегося в органических соединениях в любой форме: амина-, нитрозо-, азо-, цианосоединения, алкилнитрилы, а также нитраты и гетероциклические азотсодержащие соединения.

Определение проводят на стандартной аппаратуре, состоящей из трех основных частей: системы для получения и подачи диоксида углерода, трубки для сожжения и азотомера, в который собирают образовавшийся элементарный азот (рис. 11).

Метод основан на пиролизическом разложении полимера в кварцевом стаканчике, наполненном окислителем — оксидом никеля — в атмосфере диоксида углерода при $850\text{--}1000^\circ\text{C}$.

Выделившийся азот количественно собирают в азотомер над 50%-ным раствором KOH . В зависимости от состава и структуры азотсодержащего полимера наряду с элементарным азотом продукты разложения могут содержать диоксид углерода, воду, галогены, галогенводороды, оксиды серы и лишь незначительное количество оксидов азота, оксида углерода и кис-

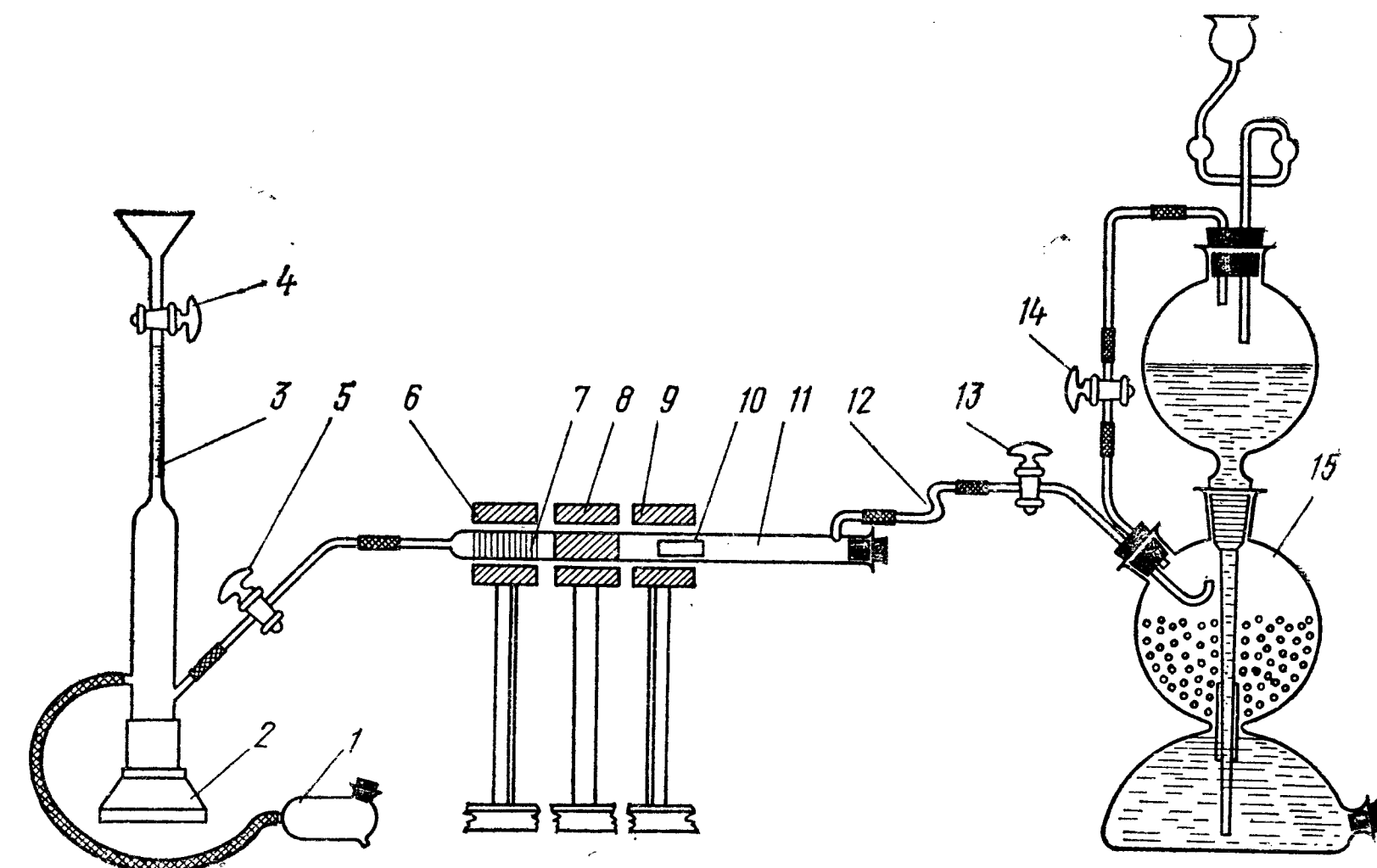


Рис. 11. Установка для газометрического микроопределения азота:

1 — уравнительная группа; 2 — подставка микроазотометра; 3 — микроазотомер; 4, 13, 14 — краны; 5 — микрокран; 6, 8, 9 — электропечи; 7 — оксид меди; 10 — кварцевый стаканчик с навеской; 11 — трубка для сожжения; 12 — z-образная трубка; 15 — аппарат Киппа.

лорода. Оксид углерода в присутствии катализатора (оксида никеля) окисляется за счет кислорода катализатора, восстанавливая его частично до металла, который в свою очередь разлагает оксиды азота до элементарного азота и задерживает кислород. Диоксид углерода, галогены, галогенводороды, оксиды серы, а также вода поглощаются 50%-ным раствором KOH , находящимся в азотомере.

Аппаратура и реактивы

Нагревательные приборы. Разъемные электропечи типа МА-Г/6Р, отрегулированные две на $550\text{--}650^\circ\text{C}$ для нагревания постоянного наполнения трубки и одна на $950\text{--}1000^\circ\text{C}$ для сожжения навески.

Аппарат Киппа. Средний шар аппарата Киппа заполняют на $2/3$ объема предварительно подготовленным мрамором. Чтобы удалить воздух из среднего шара, многократно, но не слишком энергично, пропускают диоксид углерода, открывая и закрывая кран, приводя хлористоводородную кислоту из нижнего шара в соприкосновение с мрамором.

Вместо аппарата Киппа можно пользоваться стальным автоклавом, который плотно заполняют твердым диоксидом углерода. Автоклав должен быть снабжен моностабом и редукционным вентилем с точной регулировкой. Трубка для сожжения изготовлена из кварца, имеет боковой отвод (стандартная трубка для определения углерода и водорода).

Заполнение трубки для сожжения. В конец трубки насыпают слой (6—7 см) оксида меди (в виде проволоки), помещают асбестовую прокладку 2—3 мм, слой (4—6 см) восстановленной меди, снова асбестовую прокладку, насыпают слой (6—7 см) оксида меди и все это закрепляют асбестовой прокладкой. Ближайший к азотомеру слой оксида меди (2—3 см) должен быть вне зоны неподвижной печи, нагревающей постоянное наполнение (здесь окисляется CO). Эти три слоя являются постоянным наполнением и меняются

только после того, как восстановленная медь потемнеет. Температуру на постоянном наполнении трубки устанавливают 550—650 °С.

Микроазотометр. Применяют вместимостью 1,5—2,5 мл. Служит для соби- рания азота после сжигания. Чистый сухой микроазотометр заполняют ртутью на 0,5 см выше боковой трубки, соединяющей его с установкой и источником газа. Для этого ртуть заливают в уравнительную грушу и дают ей медленно вытекать в азотометр.

Уравнительную грушу заполняют на $\frac{2}{3}$ объема 50%-ным раствором КОН. Перед употреблением микроазотометр моют хромовой смесью, водой, спиртом и сушат. Соединительную резиновую трубку промывают 50%-ным раствором КОН, но не водой.

Калибрование микроазотометра*. Микроазотометр калибруют по ртути следующим образом. Сначала шлиф и кран отмывают от смазки при помощи подходящего растворителя. Азотометр должен быть идеально чистым, иначе капли ртути не будут скользить по его поверхности. Ртуть взвешивают на аналитических весах. При калибровании достаточно взвешивать с погрешностью не более 0,0002 г. В градуированную часть чистого сухого азотометра через боковое отверстие вводят навеску чистой сухой ртути объемом 0,1 мл. Азотометр держат вертикально и отсчитывают объем ртути с погрешностью не более 0,001 мл. Для увеличения точности отсчета рекомендуется пользоваться лупой. После первой навески тем же способом вводят следующие навески ртути с таким расчетом, чтобы измерять объем через каждые 0,1 мл. Ртуть вводят тонкой пипеткой; массу ртути определяют по разности на весах. Пересчет массы ртути на объем V (в мл) производят по формуле

$$V = 0,07355(1 + 0,000182t)m$$

где 0,7355 — объем 1 г ртути, мл; 0,000182 — средний коэффициент расширения ртути в интервале между 0 °С и температурой определения; t — температура определения, °С; m — масса ртути, г.

Гидроксид калия, хч, 50%-ный водный раствор.

Хлористоводородная кислота, хч; 4 объема концентрированной HCl разбавляют 1 объемом дистиллированной воды.

Мрамор: чистый мрамор раскалывают на куски такой величины, чтобы они могли пройти через боковое отверстие среднего шара аппарата Киппа; куски обрабатывают 5%-ным раствором HCl, декантируют и кипятят в дистиллированной воде 2—3 ч, меняя воду; до загрузки в аппарат Киппа мрамор хранят под водой.

Оксид меди, чда, в виде проволоки длиной 3—5 мм. Прокаливают при 700—800 °С, насыщают CO₂ и хранят в его атмосфере.

Оксид никеля, ч, гранулированный. Получают из пылеобразного оксида никеля или диоксида никеля; 94,5 г оксида никеля смешивают с 3 г оксида магния в фарфоровой чашке, добавляют 15 г сульфата магния, растворенного в 20 мл воды при слабом нагревании. К полученной смеси прибавляют по каплям дистиллированную воду до получения тестообразной массы. Последнюю пропускают через сито 2 мм, подсушивают на воздухе 2—3 ч, затем в сушильном шкафу при 150—200 °С, режут на мелкие гранулы, отсеивают от пыли и прокаливают в муфельной печи 2 ч при 1000 °С, хранят в эксикаторе в закрытой склянке в атмосфере диоксида углерода.

Ртуть металлическая.

Медь восстановленная в виде проволоки. Прокаленный оксид меди в виде проволоки насыпают в кварцевую трубку, которую присоединяют к аппарату Киппа, в котором находится цинк и 10%-ная серная кислота, и продувают трубку водородом до полного вытеснения из нее воздуха. Затем на то место трубки, где находится оксид меди, надвигают печь, нагретую до 550 °С, пропускают ток водорода до тех пор, пока весь оксид меди полностью не восстановится и не приобретет характерного для меди цвета. Снимают печь и охлаждают медь в токе водорода. Затем переносят трубку к источнику диоксида уг-

лерода, продувают им трубку 20—30 мин и пересыпают медь в банку с резиновой пробкой.

Выполнение анализа. Навеску анализируемого полимера (3—7 мг), взвешенную с погрешностью не более 0,00002 г, помещают в кварцевый стаканчик 10, засыпают на $\frac{3}{4}$ объема оксидом никеля и помещают в трубку для сжигания 11 открытым концом в сторону наполнителя (см. рис. 11). Трубку для сжигания закрывают пробкой, отсоединяют от установки микроазотометр 3, открывают кран 13 и пропускают через трубку диоксид углерода в течение 5 мин. Далее присоединяют к установке микроазотометр, открывают кран 5 и продолжают пропускать диоксид углерода в течение 2—3 мин. Кран 5 закрывают, наполняют микроазотометр раствором гидроксида калия поднятием уравнительной груши 1 настолько, чтобы раствор поднялся в воронку, и закрывают кран 4, а грушу кладут на стол. Затем осторожно открывают кран 5 и пропускают диоксид углерода в азотометр. Микропузырьки должны очень медленно подниматься вдоль стенок калиброванной части азотометра. Если нет микропузырьков, то закрывают кран 5, спускают раствор КОН в грушу, открывая кран 4, полностью открывают кран 5 и еще раз продувают всю систему диоксидом углерода в течение 2—3 мин. После полного вытеснения воздуха диоксидом углерода закрывают кран 13, полностью открывают кран 5 и надвигают предварительно нагретые электропечи на трубку 11 (550—650 °С на постоянном наполнении и 950—1000 °С — для сжигания), причем электропечь 9 ставят на расстоянии примерно 3 см от закрытого конца стаканчика с навеской. Выпускают избыток диоксида углерода, передвигая электропечь 9 в сторону аппарата Киппа 15. Затем электропечь 9 переносят, не передвигая по трубке, на открытый конец стаканчика 10.

Когда выделение диоксида углерода прекратится, закрывают кран 5, открывают кран 4 и вытесняют собравшуюся в микроазотометре пену поднятием груши 1, затем закрывают кран 4, кладут грушу на стол и полностью открывают кран 5.

Для сжигания навески электропечь 9 медленно двигают в сторону навески, периодически останавливая ее, наблюдают за пиролизом навески по изменению давления в системе. Для завершения пиролиза электропечь необходимо задержать на навеске 5—7 мин, после этого электропечь продолжают двигать в сторону аппарата Киппа, наблюдая за тем, чтобы пузырьки азота проходили в микроазотометр со скоростью 1—2 в секунду. Когда электропечь 9 будет продвинута на расстояние около 20 мм от бокового отвода трубки, закрывают кран 5 и открывают кран 13. Потом осторожно открывают кран 5 настолько, чтобы пузырьки газа двигались быстро, но не сливались в одну струю. Электропечь 9 передвигают в обратную сторону к неподвижной электропечи 6. После этого все электропечи снимают с трубки и продолжают вытеснение азота до появления микропузырьков. Затем кран 5 закрывают, поднимают уравнительную

* Коршун М. О., Гельман Н. Э. Аппаратура для количественного элементного микроанализа. М., Изд-во АН СССР, 1947, с. 41.

грушу 1 так, чтобы уровни растворов щелочи в ней и микроазотометре совпадали. Уравнительную грушу закрепляют на штативе.

Через 15—20 мин измеряют объем азота, записывают барометрическое давление, температуру окружающего воздуха и проводят расчет.

Расчет [5]. Содержание азота [N] (в %) вычисляют по формуле

$$[N] = \frac{Vm_1 \cdot 100}{m}$$

где V — истинный объем азота, мл; m_1 — масса 1 мл азота при температуре окружающего воздуха и давлении p , мг [5]; m — навеска образца, мг.

Давление p вычисляют по формуле

$$p = p_1 - p_2$$

где p_1 — атмосферное давление; p_2 — давление водяного пара над 50%-ным раствором гидроксида калия при температуре окружающего воздуха.

Истинный объем азота V (в мл) вычисляют по формуле

$$V = V_1 - 0,02V_1 + V_2$$

где V_1 — объем азота по микроазотометру, мл; V_2 — поправка на микроазотометр, мл.

Определение азота в виде аммиака

Метод основан на разрушении азотсодержащего полимера горячей концентрированной серной кислотой в присутствии катализаторов. Образовавшийся при разложении сульфат аммония разрушают избытком концентрированной щелочи и образовавшийся аммиак отгоняют в титрованный раствор серной кислоты, избыток которой определяют титрованием.

Метод очень удобен, однако область его применения ограничена. Без предварительного восстановления не всегда удастся анализировать вещества, содержащие азот в окисленной форме. Нельзя этим методом определить азот в веществах, разлагающихся при взаимодействии с холодной серной кислотой с отщеплением азота и легко выделяющих азот при нагревании. Не образуется количественно аммиак и при разложении некоторых гетероциклических соединений.

Заниженное содержание азота может быть объяснено следующими причинами.

1. Образование газообразного азота при разложении соединений, содержащих группы NO_2 (нитросоединения и органические нитраты), и веществ, содержащих группы —N=N— и >N—N< (азо-, диазосоединения с расположенными рядом атомами азота). Наблюдается потеря азота при разложении веществ реакционной смесью, содержащей селен.

2. Неполным разложением некоторых гетероциклических соединений. Разложение можно считать полным только в том случае, если для двух проб одного и того же вещества, нагревав-

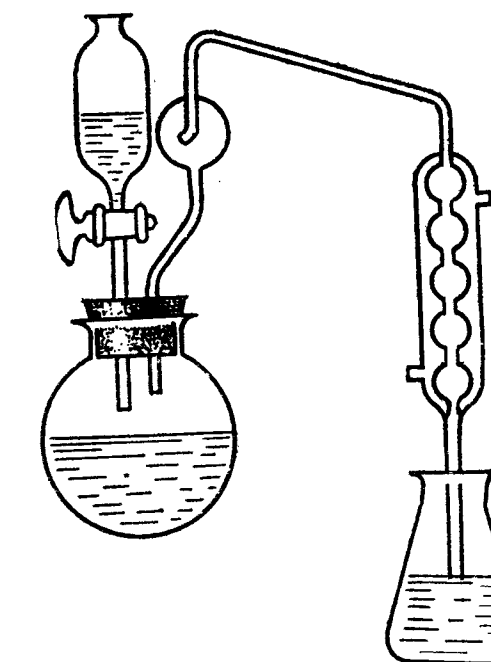
Рис. 12. Прибор для отгонки аммиака.

шихся в течение различных периодов времени, получают одинаковый результат по содержанию азота.

3. Улетучиванием исследуемого вещества или продуктов разложения, содержащих азот, в процессе разложения.

Для устранения ошибки, связанной с образованием азота, предложено много добавок, большей частью восстановителей, но они улучшили результаты анализа лишь нитро- и азосоединений.

Наиболее энергичное восстановление происходит при предварительной обработке исследуемого вещества иодистоводородной кислотой.



Аппаратура и реактивы

Колба Кьельдаля.

Гидроксид калия или натрия, 40%-ный и 0,2 н. растворы.

Метиловый красный, индикатор.

Селен, порошкообразный.

Серная кислота, концентрированная и 0,2 н. растворы.

Сульфат меди.

Выполнение анализа. Навеску вещества 0,1—0,2 г в зависимости от содержания азота, взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в колбу Кьельдаля вместимостью 150—200 мл, прибавляют сульфат меди и селен (оба препарата на кончике ножа), приливают 20 мл концентрированной серной кислоты и кипятят раствор в колбе на электроплитке до обесцвечивания, затем продолжают нагревание еще 1 ч.

После охлаждения смывают сернокислый раствор водой (около 400 мл) в колбу прибора для перегонки вместимостью 1 л (рис. 12), добавляют несколько капель фенолфталеина и через капельную воронку к раствору осторожно приливают 40%-ный раствор гидроксида калия или натрия до изменения окраски раствора. В приемник наливают, в зависимости от ожидаемого содержания азота, 25—50 мл 0,2 н. раствора серной кислоты и несколько капель индикатора метилового красного. Отгоняют приблизительно 300 мл дистиллята и прекращают перегонку. Избыток серной кислоты титруют 0,2 н. раствором гидроксида калия.

Расчет. Содержание азота [N] (в %) вычисляют по формуле

$$[N] = \frac{(V_1 - V_2)K \cdot 0,0028 \cdot 100}{m} = 0,28 \frac{(V_1 - V_2)K}{m}$$

где V_1 и V_2 — объемы точно 0,2 н. раствора КОН, пошедшего на титрование контрольной пробы и избытка кислоты соответственно, мл; K — поправочный

коэффициент для приведения концентрации раствора КОН точно к 0,2 н.; 0,0028 — количество азота, соответствующее 1 мл точно 0,2 н. раствора серной кислоты, г; m — навеска образца, г.

Определение азота с предварительной обработкой полимера иодистоводородной кислотой

Аппаратура и реактивы

Колба Кельдаля.

Гидроксид натрия или калия.

Иодистоводородная кислота, $\rho = 1,7$ г/см³.

Селено-ртутно-медный катализатор.

Серная кислота, концентрированная и 0,2 н. растворы.

Фосфор красный.

Выполнение анализа. Смешивают в колбе Кельдаля 0,2—0,3 г исследуемого полимера, взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, с 0,2 г красного фосфора и 7 мл иодистоводородной кислоты. Колбу нагревают, не вынимая из нее воронки, до кипения иодистоводородной кислоты и поддерживают кипение 30 мин. Прибавляют 30 мл воды, 20 мл серной кислоты и нагревают смесь в открытой колбе, пока не выпарится иодистоводородная кислота и вода. Затем прибавляют селено-ртутно-медный катализатор и разлагают полимер полностью при кипячении в течение 2—5 ч. Образовавшийся аммиак отгоняют после прибавления избытка раствора гидроксида натрия в 0,2 н. раствор серной кислоты и далее поступают, как описано выше, в предыдущем разделе.

Необходимо отметить, что даже при употреблении иодистоводородной кислоты метод Кельдаля в отличие от метода Дюма не является универсальным. Он неприменим для анализа диазосоединений, которые выделяют элементный азот в присутствии иодистоводородной кислоты уже на холоду.

Автоматическое определение азота по методу Мерца [52]

Вещества сжигают в вертикально расположенной трубке при 900 °С. Затем продукты сгорания уносятся током диоксида углерода через оксид меди и медь в автоматизированный азотометр, где измеряют объем выделившегося азота.

Для определения азота по методу Мерца применяют автомат «Рapid N», который в стандартном исполнении состоит из аппаратуры для элементного анализа сожжением и автоматического азотометра («Азотомата»). С помощью азотометра измеряется объем образующегося азота.

Выполнение анализа. Навеску анализируемого вещества 3—10 мг помещают в лодочку из алюминиевой фольги, покрывают слоем порошкообразного оксида меди. Чтобы избежать потери вещества, лодочка складывается с помощью пинцета в продольном направлении. Если анализируемым веществом явля-

ется жидкость, то ее взвешивают в капиллярной трубочке длиной 200 мм из фосфатного стекла с низкой точкой плавления. Лодочки или капиллярные трубочки задвигаются в устройство для ввода проб и герметически промываются газом. В качестве промывного газа используют кислород (0,5—2 мин) и затем диоксид углерода. С помощью устройства для ввода проб после нажатия на пусковую кнопку навеска попадает в камеру сжигания, разогретую до 850—900 °С. После пуска весь цикл анализа протекает автоматически.

Объем полученного азота фиксируется автоматически, и результат передается на печатающее устройство или компьютер.

Фотометрическое определение серы [53]

Метод основан на минерализации полимера в колбе с кислородом и последующем нефелометрическом определении образовавшихся сульфат-ионов по их реакции с хлоридом бария.

Аппаратура и реактивы

Колба Шенигера.

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56М или другой.

Колбы мерные вместимостью 25 и 100 мл.

Пипетки градуированные на 5 и 10 мл.

Хлористоводородная кислота, 10%-ный раствор.

Сульфат калия.

Хлорид бария, 20%-ный раствор: 20 г хлорида бария растворяют в 80 мл воды, через 18—20 ч раствор фильтруют через плотный беззольный фильтр.

Крахмал растворимый, 1%-ный раствор, свежеприготовленный; 1 г крахмала размешивают с 10 мл воды до получения однородной кашицы и смесь медленно выливают при помешивании в 90 мл кипящей воды. Кипятят 1—2 мин и фильтруют через плотный беззольный фильтр трижды промытый горячей водой.

Стандартный раствор, содержащий 0,1 мг/мл сульфат-ионов; готовят растворением 0,01812 г сульфата калия, предварительно высушенного до постоянной массы при 100—105 °С, в 100 мл воды. В мерной колбе разведением в 10 раз готовят рабочий стандартный раствор, содержащий 0,01 мг/мл сульфат-ионов.

Построение градуировочного графика. В семь конических колб вместимостью 50 мл наливают последовательно 0—1—2—4—6—8—10 мл стандартного раствора, содержащего 0,01 мг/мл сульфат-ионов, добавляют до 25 мл воды, прибавляют по 1,0 мл раствора хлористоводородной кислоты, по 3 мл раствора крахмала, тщательно перемешивают растворы 1 мин. Затем прибавляют по 3 мл раствора хлорида бария, снова тщательно перемешивают 1 мин, а затем периодически перемешивают через каждые 10 мин. Через 40 мин измеряют оптическую плотность раствора относительно контрольного раствора в кюветах с толщиной слоя 50 мм при 480—490 нм (светофильтр № 5). Строят градуировочный график зависимости оптической плотности растворов от содержания сульфат-ионов (в мг).

Выполнение анализа. Взвешивают на аналитических микровесах 5—8 мг полимера, помещают в кусочек беззольно-

го фильтра, добавляют немного ваты, завертывают и кладут в платиновую сетку, прикрепленную к пробке колбы Шенигера объемом 0,8 л. В колбу Шенигера наливают 10 мл воды, заполняют кислородом, сжигают образец и оставляют на 30—40 мин для полного поглощения паров диоксида серы водой. Затем содержимое колбы количественно переносят в коническую колбу вместимостью 50 мл, ополаскивая колбу Шенигера 15 мл воды. Далее поступают так же, как при построении градуировочного графика.

Расчет. Содержание сульфат-ионов (в мг) находят по градуировочному графику и рассчитывают (в %) по формуле

$$[S] = \frac{cK \cdot 100}{m}$$

где c — содержание сульфат-ионов, найденное по графику, мг; K — коэффициент пересчета, равный $M_s/M_{SO_4} = 0,3338$; m — навеска образца, г.

Фотометрическое определение сурьмы [54]

Методика основана на минерализации полимера в концентрированной серной кислоте с пероксидом водорода и последующей реакции ионов сурьмы(III) с иодидом калия в присутствии аскорбиновой кислоты. Окрашенный раствор иодного комплекса сурьмы(III) фотометрируют при 400 нм (ФЭК-56М, светофильтр № 3) в кюветах с толщиной слоя 20 мм относительно контрольного раствора. Предел обнаружения при максимально возможных навесках до 0,2 г составляет 0,005% сурьмы в полимере. Определению не мешают железо, медь, фосфаты, нитраты.

Аппаратура и реактивы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56М или другого типа.
Мерные колбы вместимостью 100 мл.
Пипетки градуированные на 1 и 10 мл.
Колбы Кьельдаля вместимостью 50 мл.
Сурьмяновиннокислый калий, хч.
Иодид калия.
Серная кислота, хч, 15%-ный раствор.
Аскорбиновая кислота, ч.
Пероксид водорода.
Раствор иодида калия и аскорбиновой кислоты (свежеприготовленный); взвешивают 10,0 г иодида калия, 2,0 г аскорбиновой кислоты и добавляют до 100 мл дистиллированной воды. При необходимости раствор фильтруют.

Стандартный раствор, содержащий 0,1 мг/мл сурьмы; готовят растворением точно 0,0274 г сурьмяновиннокислого калия в 15%-ной серной кислоте в мерной колбе вместимостью 100 мл.

Построение градуировочного графика. В семь конических колб вместимостью 20 мл помещают пипеткой 0—0,1—0,2—0,4—0,6—0,8—1,0 мл стандартного раствора с содержанием 0,1 мг/мл сурьмы, прибавляют до 5 мл 15%-ного раствора серной кислоты и по 5 мл раствора иодида калия и аскорбиновой кислоты. Перемешивают круговым вращением колб и

через 5 мин измеряют оптическую плотность растворов относительно контрольного раствора в кювете с толщиной слоя 20 мм при 400 нм (светофильтр № 3). Строят градуировочный график зависимости оптической плотности растворов от содержания сурьмы (в мг).

Выполнение анализа. Взвешивают 0,05—0,1 г образца полимера с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в колбу Кьельдаля, заливают 5 мл концентрированной серной кислоты и кипятят на электроплитке при периодическом добавлении пергидроля до полного обесцвечивания раствора; раствор охлаждают. Оставшийся после минерализации раствор (около 4 мл) количественно переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл, смывая несколько раз дистиллированной водой, и доводят до метки. Концентрация H_2SO_4 в растворе пробы должна быть 15—20%. После перемешивания отбирают аликвотную часть раствора (1—5 мл в зависимости от предполагаемого содержания сурьмы), доливают 15%-ный раствор серной кислоты до 5 мл и 5 мл раствора иодида калия и аскорбиновой кислоты. Перемешивают и через 5 мин измеряют оптическую плотность относительно контрольного раствора в тех же условиях, что при построении градуировочного графика.

Расчет. Содержание сурьмы (в мг) находят по градуировочному графику и рассчитывают (в %) по формуле

$$[Sb] = \frac{c \cdot 25 \cdot 100}{mV \cdot 1000} = 2,5 \frac{c}{mV}$$

где c — содержание сурьмы, найденное по графику, мг; m — навеска образца, г; V — аликвотная часть раствора, взятая для фотометрирования, мл.

Определение бора [55]

Полимеры, содержащие в своем составе карборановые группировки, так называемые карбораны, обладают высокой термической и химической стойкостью, что создает трудности в их минерализации с целью анализа.

Борсодержащие полимеры обычно разрушают в колбе с кислородом, сплавляют в бомбе Парра с Na_2O_2 , окисляют с помощью персульфата аммония в смеси минеральных кислот [56]. В полученных растворах борной кислоты или боратов бор определяют различными методами. Титриметрический метод определения борной кислоты часто дает неточные результаты из-за нечеткости перехода окраски индикатора. В этих случаях обычно применяют реагенты, образующие с бором интенсивно окрашенные комплексы [57, 58].

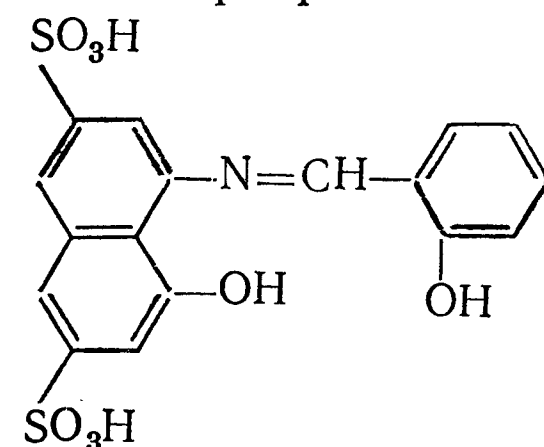
Сожжение полимеров в колбе с кислородом — один из удобных и быстрых способов минерализации при определении Cl, Br, I, S не дает в подавляющем большинстве случаев количественного разложения при определении бора. Минерализация по Кьельдалю с концентрированными H_2SO_4 , HNO_3 и $HClO_4$ более широко применима для разложения боразолов, борсодер-

жащих полиимидов, в которых бор находится в виде неорганической примеси. Разложение борсодержащих сополимеров этилена с пропиленом или полиэтилена с полиизобутиленом происходит количественно при растворении в бензоле или декалине, после чего неорганическое соединение бора экстрагируется водой [59]. Наиболее универсальным методом разложения для карборанов является сплавление вещества с КОН при 800—850 °С в никелевой микробомбе [60]. Методы, основанные на сплавлении вещества в микробомбе, не являются быстрыми. Однако этот метод незаменим для карборанов, так как получаемые результаты, как правило, вполне надежны.

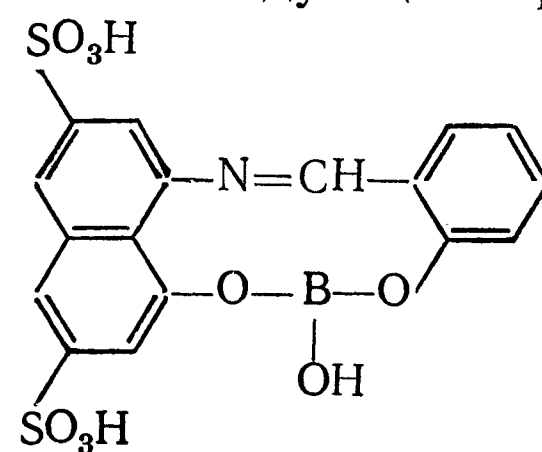
Последующее определение бора при любом способе разрушения полимера осуществляется обычно двумя методами: спектрофотометрическим по реакции с азометином Н и титриметрическим в присутствии маннита.

Спектрофотометрическое определение бора

В качестве реагента на бор применяется азометин Н



Азометин Н является высокоизбирательным реагентом на бор. Предполагается [61], что образующийся комплекс борной кислоты с азометином Н имеет следующее строение:



Определению бора с применением азометина Н практически не мешают заметные количества N, Na, K, Si, P, Cl, Ge, Br, Sn, Cs, Hg и др. [62]. Реакция образования комплекса обратима, и поэтому концентрация комплекса зависит от концентрации азометина Н. Это вызывает необходимость прибавления точно измеренного количества реагента. Однако при этом интенсивность окраски комплекса незначительно изменяется. Для устранения связанной с этим некоторой неточности результатов необходимо измерять оптическую плотность одновременно как растворов комплекса, приготовленных из анализируемых образцов,

так и стандартного раствора H_3BO_3 или $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Оптическая плотность раствора комплекса зависит от температуры. Однако при одновременном измерении оптической плотности анализируемого и стандартного растворов изменение температуры сказывается на точности измерений незначительно.

Кривая светопоглощения раствора комплекса азометина Н с H_3BO_3 имеет пологий максимум в области 415 нм. Оптическая плотность растворов пропорциональна концентрации бора в пределах 2—10 мкг В на 100 мл. Оптическая плотность растворов не изменяется при $\text{pH} = 5,2 \pm 0,3$.

Аппаратура и реактивы

Спектрофотометр СФ-16.

Никелевые бомбы.

Стаканы, колбы кварцевые вместимостью 100—200 мл.

Воронки кварцевые или полиэтиленовые диаметром 55—80 мм.

Пипетки Мора калиброванные вместимостью 2—100 мл.

Полиэтиленовая посуда для хранения растворов и воды вместимостью 100—1000 мл.

Гидроксид калия, хч, в виде оплавленных гранул.

Серная кислота, хч, $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$, растворы 1 : 4 и 1 : 10 по объему.

Ацетат аммония, хч, 50%-ный раствор.

Фенолфталеин, 0,1%-ный этанольный раствор.

Универсальная индикаторная бумага.

Хлористоводородная кислота, хч.

Аскорбиновая кислота фармацевтическая.

Аш-кислота, хч или чда.

Салициловый альдегид, свежеперегнанный.

Диэтиловый эфир фармацевтический.

Этанол.

Вода бидистиллят.

Азометин Н; 3 г азометина Н и 10 г аскорбиновой кислоты растворяют в 500 мл воды. Хранят в закрытой кварцевой или полиэтиленовой посуде в темноте (лучше в холодильнике) не более 4—5 дней.

Буферный раствор: смешивают 100 мл 50%-ного раствора ацетата аммония и 16 мл серной кислоты (1 : 4); pH раствора $5,2 \pm 0,2$.

Борная кислота, хч, дважды перекристаллизованная.

Тетраборат натрия (бура), хч. Стандартный раствор: 0,8813 г буры или 0,5—22 г борной кислоты растворяют в 100 мл воды и разбавляют в 10 раз; 1 мл раствора содержит 10 мкг В.

Получение азометина Н. Растворяют 18 г Аш-кислоты в 1 л воды при слабом нагревании на электроплитке и фильтруют раствор в круглодонную двухгорлую колбу. Нейтрализуют раствор 10%-ным раствором КОН по универсальной индикаторной бумаге. Затем по каплям прибавляют приблизительно 4 мл концентрированной HCl , непрерывно помешивая до $\text{pH} = 1,5—3$. Добавляют 20 мл свежеперегнанного салицилового альдегида и энергично перемешивают раствор механической мешалкой 1 ч при слабом нагревании (70 °С) на электроплитке. Оставляют раствор на ночь для полного осаждения азометина Н, отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера, промывают несколько раз этанолом, затем эфиром и сушат до постоянной массы при температуре 90—105 °С. Чистоту проверяют по спектру поглощения. Хранят реактив в склянке с притертой пробкой в темноте.

Выполнение анализа. Навеску полимера 3—5 мг, взвешенную с погрешностью не более 0,00002 г, помещают в никелевую бомбу и добавляют 7 гранул КОН для навесок твердых веществ или 15—18 гранул для навесок жидких веществ, взятых

в полиэтиленовых контейнерах. Герметически закрытую бомбу помещают в невключенную печь, температуру которой в течение 30 мин доводят до 400—500 °С. В течение следующих 30 мин температуру печи доводят до 800—850 °С и сплавляют при этой температуре 10 мин. Бомбу охлаждают, плав переносят в коническую кварцевую колбу или стакан и кипятят 10—15 мин. Затем раствор переносят в предварительно взвешенную полиэтиленовую посуду и добавляют воду до массы 100—200 г (на технических весах) в зависимости от содержания бора [произведение содержания бора (в %) на навеску дает массу, до которой нужно разбавлять водой]. Далее раствор отфильтровывают от образовавшегося осадка.

В мерную колбу вместимостью 100 мл отбирают аликвотную часть раствора (5—25 мл), для которой содержание бора в 100 мл раствора составляет 30—100 мкг. Добавляют 1 каплю фенолфталеина и нейтрализуют раствор серной кислотой (1:10). Добавляют 10 мл буферного раствора и точно 10 мл раствора азометина Н. Доводят до метки бидистиллятом, перемешивают, выдерживают 18 ч и измеряют оптическую плотность при 415 нм в кварцевой кювете с толщиной слоя 1 см относительно раствора контрольного опыта. Одновременно аналогично готовят и измеряют оптическую плотность двух стандартных растворов, содержащих количество бора, близкое к определяемому.

Р а с ч е т. Содержание бора (в %) вычисляют по формуле

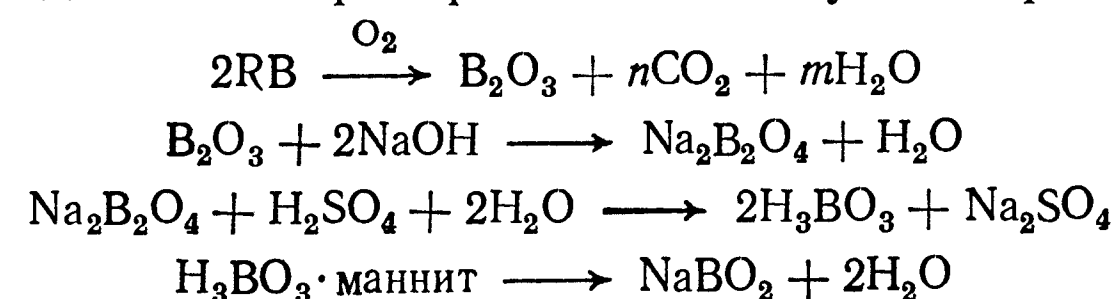
$$[B] = \frac{100 \cdot D_x m_{\text{разб}} \cdot 100}{D_{\text{ст}} V_{\text{ал}} \cdot 1000 \cdot m} = \frac{D_x m_{\text{разб}} \cdot 10}{D_{\text{ст}} V_{\text{ал}} m}$$

где D_x — оптическая плотность рабочего раствора; $m_{\text{разб}}$ — масса раствора после разбавления, г; $D_{\text{ст}}$ — оптическая плотность стандартного раствора; $V_{\text{ал}}$ — аликвотная часть раствора, взятая для анализа, мл; m — навеска образца, мг.

П р и м е ч а н и е. Оптическую плотность растворов измеряют в той же последовательности, в которой приливали азометин Н. Приготовленные растворы выдерживают 18 ч.

Титриметрическое определение бора с маннитом или глицерином

При определении бора протекают следующие реакции:



Борную кислоту нельзя титровать щелочью, так как эта кислота очень слабая. При добавлении какого-либо многоатомного спирта, например маннита или глицерина, борная кислота образует комплексные соединения, диссоциированные значительно сильнее, чем борная кислота, что дает возможность титровать ее в присутствии фенолфталеина или другого индикатора.

Аппаратура и реактивы

Колбы мерные вместимостью 100 мл.
Колбы конические вместимостью 100 мл.
Пипетки вместимостью 10 мл.
Бомба для сплавления.

Маннит или глицерин, ч.

Индикатор Таширо: в 100 мл этанола растворяют 25 мг метилового красного и 83 мг метиленового синего.

Смешанный индикатор: в 100 мл воды растворяют 100 мг крезолового красного и 5,3 мг 0,1 н. раствора гидроксида натрия; в 20 мл этанола растворяют 100 мг тимолового синего, прибавляют 2,1 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия и разбавляют водой до 100 мл; оба раствора смешивают.

Гидроксид натрия, 0,01 н. раствор. Титр раствора гидроксида натрия можно установить по хч борной кислоте. Для этого около 20 мг борной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют и доводят водой до метки. К аликвотной части раствора 10 мл прибавляют 2 капли индикатора Таширо и приливают раствор щелочи до перехода лиловой окраски в зеленую. На это требуется 1—2 капли щелочи. Эту операцию проводят для того, чтобы сохранить при установке титра условия, в которых определяют бор. Затем прибавляют 2 капли смешанного индикатора, 2—2,5 г маннита или 10 мл глицерина и титруют раствором гидроксида натрия до перехода зеленой окраски в лиловую.

Поправочный коэффициент K к титру 0,01 н. раствора гидроксида натрия вычисляют по формуле:

$$K = \frac{mV_1}{(V_2 - V_3)0,6183V_0}$$

где m — навеска борной кислоты, мг; V_1 — объем аликвотной части раствора борной кислоты, мл; V_2 и V_3 — объемы точно 0,01 н. раствора щелочи, пошедшего на все титрование и на титрование до прибавления маннита или глицерина соответственно, мл; 0,6183 — фактор пересчета; V_0 — вместимость мерной колбы, мл.

Выполнение анализа. По окончании сплавления образца со щелочью плав из бомбы вымывают в охлажденный льдом термостойкий стакан, в который предварительно помещают 1,5 мл концентрированной серной кислоты. Кислый раствор плава медленно нагревают почти до кипения, охлаждают, разбавляют в мерной колбе до 100 мл дистиллированной водой и, если он не прозрачен, фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу.

Аликвотную часть раствора 10 мл помещают в коническую колбу вместимостью 100 мл, кипятят 1 мин для удаления диоксида углерода, охлаждают, обмывают стенки колбы дистиллированной водой, приливают 2 капли смешанного индикатора, 2—2,5 г маннита или 10 мл глицерина и титруют раствором гидроксида натрия до фиолетового окрашивания. При этом оттитровывается образовавшаяся в растворе маннитоборная кислота.

Р а с ч е т. Содержание бора (в %) вычисляют по формуле

$$[B] = \frac{(V_2 - V_3)fV_0 \cdot 100}{mV_1}$$

где V_2 и V_3 — объемы точно 0,01 н. раствора щелочи, пошедшего на все титрование и на титрование до прибавления маннита соответственно, мл; f — фактор пересчета для бора (при концентрации раствора щелочи 0,01 н. он равен 0,1081); V_0 — объем мерной колбы, в которой растворен плав, мл; m — навеска образца, мг; V_1 — объем аликвотной части раствора плава, мл.

*Титриметрическое определение бора
после минерализации полимера
смесью азотной и хлорной кислот [58]*

Метод заключается в разложении образцов смесью азотной и хлорной кислот и определении бора объемным методом с применением маннита или глицерина.

Аппаратура и реактивы

pH-Метр любой марки.
Колбы конические вместимостью 250 мл.
Колбы мерные вместимостью 100 мл.
Колбы Кьельдаля вместимостью 50—100 мл.
Пипетки Мора вместимостью 25 мл.
Микробюретка вместимостью 10 мл с притертой склянкой.
Азотная кислота, $\rho = 1,48$ г/см³.
Хлорная кислота, $\rho = 1,32$ г/см³.
Хлористоводородная кислота, разбавленная (1 : 4).
Гидроксид калия, чда (таблетированный), 0,02 н. и 0,1 н. растворы.
Маннит, чда, или глицерин, хч.
Метиловый красный, 0,1%-ный спиртовой раствор.
Фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор.

Выполнение анализа. Навеску образца около 0,1 г, взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в колбу Кьельдаля вместимостью 50—100 мл, приливают в нее 5 мл концентрированной HNO₃ и 3 мл концентрированной HClO₄* и нагревают на электроплитке до осветления раствора 30—60 мин, периодически добавляя по каплям 30%-ный раствор H₂O₂. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, объем колбы доводят до метки дистиллированной водой. 25 мл полученного раствора помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 3 капли индикатора метилового красного и нейтрализуют сухим КОН до желтого окрашивания, затем добавляют разбавленную HCl (1 : 4) до розового окрашивания, далее раствор 0,1 н. КОН до первого появления желтого цвета. Окончательно pH доводят до 7 по pH-метру и титруют 0,02 н. раствором КОН с маннитом или глицерином.

Титрование с маннитом. К нейтрализованному раствору прибавляют 15—20 капель фенолфталеина, около 1 г маннита и нитруют 0,02 н. КОН до появления розовой окраски.

Титрование с глицерином. К нейтрализованному раствору прибавляют 15—20 капель фенолфталеина, 10 мл глицерина и титруют 0,02 н. раствором КОН до появления розовой окраски.

Расчет. Содержание бора (в %) вычисляют по формуле

$$[B] = \frac{V \cdot 0,000216 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 25} = 0,0864 \frac{V}{m}$$

где V — объем точно 0,02 н. раствора КОН, пошедшего на титрование, мл;
m — навеска образца, г.

* Можно применить смесь азотной и хлорной кислот в соотношении 10 : 7.

Определение фосфора

Определение фосфора особенно сложно в трудносжигаемых термостойких полимерах, содержащих менее 1% фосфора как в молекулярной цепи, так и в виде фосфорсодержащих примесей — в полиоксидадианолах, пенополиуретанах, полиимидах и т. д. [63].

Для перевода фосфора в фосфат-ионы проводят минерализацию полимера по методу Шенигера или смесью азотной и хлорной кислот. Определение фосфат-ионов проводят следующими методами: при содержании фосфора в полимерах менее 0,1% — фотометрически по реакции с молибдатом аммония с использованием восстановителя — аскорбиновой кислоты и в присутствии катализатора — калий-антимонил тартрата; при содержании фосфора в полимерах более 0,1% — титриметрически.

Фотометрические методы определения фосфора

Аппаратура и реактивы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-60 или другого типа.
Колбы Шенигера вместимостью 800 мл.
Колбы Кьельдаля вместимостью 15 мл.
Колбы мерные вместимостью 25 и 100 мл.
Пипетки градуированные на 1, 10, 15, 20 мл.
Сульфат калия.
Калий-антимонил тартрат, 0,3%-ный раствор.
Фосфат калия, двузамещенный.
Молибдат аммония, 5%-ный раствор, отфильтрованный через беззольный фильтр; хранят в полиэтиленовой посуде.
Аскорбиновая кислота, 2%-ный раствор, свежеприготовленный.
Азотная кислота, концентрированная.
Хлорная кислота, концентрированная.
Серная кислота, 5 н. раствор.
Стандартный раствор, содержащий 0,01 мг/мл фосфора: взвешивают точно 0,0736 г двузамещенного фосфата калия и растворяют в 1 л воды.
Смесь реактивов: к 50 мл раствора серной кислоты прибавляют 15 мл раствора молибдата аммония, 5 мл раствора калий-антимонил тартрата, 30 мл раствора аскорбиновой кислоты, 25 мл воды и перемешивают. Раствор устойчив 24 ч.
Пероксид водорода, 30%-ный раствор.

Построение градуировочного графика. В семь мерных колб вместимостью 25 мл помещают пипеткой 0—0,1—0,2—0,4—0,6—0,8—1,0 мл стандартного раствора двузамещенного фосфата калия, содержащего соответственно 0—0,001—0,002—0,004—0,006—0,008—0,01 мг фосфора, доводят объем раствора до 20 мл водой. Затем прибавляют по 4 мл раствора смеси реактивов, доводят объем растворов водой до метки, перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность растворов относительно контрольного раствора в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм при светофильтре № 6 (670 нм).

Строят градуировочный график зависимости оптической плотности от содержания фосфора (в мг).

Метод А. Навеску полимера 0,05—0,1 г, взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в колбу Кьельдаля, заливают 5 мл смеси азотной и хлорной кислот в соотношении 5:3. Кипятят на электроплитке до полного обесцвечивания (при необходимости добавляют 2—3 капли пероксида водорода). Выпаривают жидкость до объема 0,5—1 мл, охлаждают. Затем, смывая водой, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводя водой до метки. После перемешивания отбирают пипеткой аликвотные части от 2 до 20 мл (в зависимости от предполагаемого содержания фосфора) в мерные колбы вместимостью 25 мл, добавляют до 20 мл воды, 4 мл смеси реактивов, доводят водой до метки, перемешивают. Одновременно готовят контрольный раствор (4 мл смеси реактивов доводят до 25 мл водой). Через 10 мин измеряют оптическую плотность анализируемых растворов относительно контрольного раствора при тех же условиях, что и при построении градуировочного графика.

Метод Б. Навеску полимера 5—8 мг взвешивают на аналитических микровесах, помещают в кусочек беззольного фильтра, добавляют несколько крупинок сульфата калия и ваты, закрывают, кладут в платиновую сетку и сжигают в колбе Шенигера, содержащей 10 мл воды. После сжигания выдерживают 1 ч для полного поглощения водой образовавшегося P_2O_5 . Затем раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл, омывая колбу, пробку и сетку 15 мл воды. После перемешивания отбирают пипеткой аликвотные части (10—15 мл) в мерные колбы вместимостью 25 мл и далее поступают так же, как при построении градуировочного графика. Одновременно готовят контрольный раствор, состоящий из 4 мл смеси реактивов, доведенной до 25 мл водой в мерной колбе.

Расчет. Содержание фосфора (в %) находят по градуировочному графику и рассчитывают по формуле

$$[P] = \frac{cV \cdot 100}{mV_1 \cdot 1000}$$

где c — содержание фосфора, найденное по графику, мг; V — объем колбы, мл; m — навеска образца, г; V_1 — аликвотная часть раствора, взятая для анализа, мл.

Титриметрические методы определения фосфора

Метод А. Метод применяется при содержании фосфора в полимере более 1%.

Аппаратура и реактивы

Колбы конические плоскодонные вместимостью 250 мл.
Микробюретка с притертой склянкой вместимостью 10 мл.
Нитрат лантана, 0,01 М раствор.
Азотная кислота (1:3).
Пероксосульфат аммония.
Уротропин.

Хромазуrol S.
Вата хирургическая.

Выполнение анализа. Отбирают 10 мл полученного методом А раствора в колбу вместимостью 250 мл, нагревают до кипения, добавляют около 1 г уротропина, 2 капли 0,5%-ного водного раствора хромазуrolа S и быстро титруют 0,01 М раствором нитрата лантана до перехода окраски от желтой до сиреневой. Параллельно проводят контрольный опыт.

Расчет. Содержание фосфора (в %) определяют по формуле

$$[P] = \frac{(V_1 - V_2) 0,0003098 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 10}$$

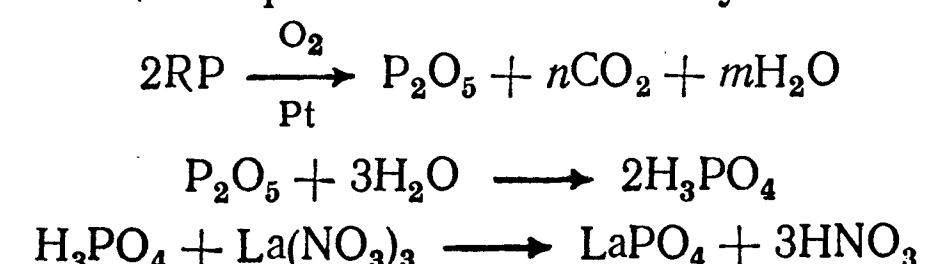
где V_1 и V_2 — объемы точно 0,01 М раствора нитрата лантана, пошедшего на титрование рабочего и контрольного растворов соответственно; 0,0003098 — содержание фосфора, соответствующее 1 мл 0,01 М раствора нитрата лантана, г; m — навеска образца, г.

Метод Б. Метод применяется при содержании фосфора в полимере от 0,1 до 1%.

Выполнение анализа. Раствор, полученный в методе А фотометрического определения после разложения образца количественно переносят в плоскодонную колбу вместимостью 250 мл (объем раствора в колбе не должен превышать 25—30 мл), нейтрализуют по универсальной индикаторной бумаге сухой щелочью, добавляют 1—2 капли HNO_3 (1:3), титруют, как указано выше.

Определение фосфора методом сжигания в колбе с кислородом [64]

Метод основан на сжигании полимера в колбе, наполненной кислородом, в присутствии платинового катализатора с добавлением к навеске ваты и пероксосульфата аммония (для полноты разложения образца). Образовавшиеся фосфат-ионы титруют раствором 0,01 М $La(NO_3)_3$ в присутствии индикатора хромазуrolа S. Реакция протекает по следующей схеме:



Аппаратура и реактивы

Колба Шенигера.
Реактивы — см. предыдущий раздел.

Выполнение анализа. Навеску вещества 5—6 мг, завернутую с небольшим (3 мг) кусочком пероксосульфата аммония и хирургической ваты в беззольную фильтровальную бумагу сжигают в колбе Шенигера, содержащей в качестве поглотительного раствора 10 мл дистиллированной воды. После 30—40 мин выдержки колбу открывают, продукты окисления с крью-

ка, горла и стенок колбы смывают водой. К раствору добавляют 1—2 капли азотной кислоты (1:3) до pH=3—4 по индикаторной бумаге, кипятят 1 мин до удаления карбонатов. К кипящему раствору добавляют 1 г уротропина, 2 капли 0,5%-ного водного раствора хромазурола S и быстро титруют 0,01 M раствором нитрата лантана до перехода окраски от светло-желтой через зеленую до фиолетово-голубой.

Расчет см. выше.

Комплексометрическое определение металлов

Содержание металлов в полимерах обусловлено, как правило, применением катализаторов. Для определения металлов в полимерах химическим путем необходимо последние разрушить и перевести металл в растворимое состояние. Более доступным и широко применимым является метод разложения полимера в колбе Кьельделя смесью серной кислоты с перманганатом калия или смесью азотной и хлорной кислот [65—67]. Почти все определения ионов металлов в полученных растворах (после сжигания органической части) проводятся комплексометрическим методом [68].

Комплексометрическое титрование ионов металлов основано на применении раствора динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты Na-ЭДТА.

При комплексометрическом определении происходит практически мгновенное образование слабодиссоциированных комплексов различных катионов с нитрованным раствором Na-ЭДТА. 1 экв металла независимо от его валентности всегда связывает 1 экв Na-ЭДТА.

Определение катионов металлов комплексометрическим методом может быть прямым и обратным с применением соответствующих индикаторов и при pH среды, указанной для каждого отдельного определения катионов в исследуемом растворе. Комплексометрическим методом определяют катионы железа, титана, свинца, цинка, кадмия, меди, никеля, марганца, кобальта и алюминия. Разрушение полимера для определения всех указанных металлов проводится одним способом: смесью азотной и хлорной кислот в соотношении 5:3 в колбе Кьельделя.

Аппаратура и реактивы

Колбы Кьельделя вместимостью 30—50 мл.
Колбы мерные вместимостью 100 и 1000 мл.
Колбы конические вместимостью 300 мл.
Пипетки 20 и 25 мл.
Азотная кислота, концентрированная.
Хлорная кислота, концентрированная.
Пероксид водорода, 30%-ный раствор.

Выполнение анализа. Минерализация полимера: навеску образца примерно 0,1 г, взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в колбу Кьельделя, заливают 5 мл

концентрированной HNO₃ и 3 мл HClO₄, кипятят на электроплитке до осветления раствора, добавляя в конце разложения несколько капель пероксида водорода. Раствор из колбы Кьельделя количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки водой*.

Определение железа

Реактивы

Ацетат аммония, хч, 20%-ный водный раствор.
Салициловая кислота, хч.
Пероксосульфат натрия.
Na-ЭДТА, 0,025 M раствор.

Выполнение анализа. К 25 мл полученного раствора приливают по каплям 20%-ный раствор ацетата аммония до pH=2—3 (по универсальной индикаторной бумаге), нагревают до 50—60 °С, затем прибавляют кристаллик салициловой кислоты, пероксосульфат натрия и титруют 0,025 M раствором Na-ЭДТА до перехода окраски от фиолетовой до светло-желтой.

Расчет. Содержание железа (в %) вычисляют по формуле

$$[\text{Fe}] = \frac{V \cdot 0,00139625 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 25} = 0,5585 \frac{V}{m}$$

где V — объем точно 0,025 M раствора Na-ЭДТА, пошедшего на титрование, мл; m — навеска образца, г.

Определение титана

Реактивы

Na-ЭДТА, 0,025 M раствор.
Нитрат цинка, 0,025 M раствор.
Уротропин фармакопейный.
Пероксид водорода, 30%-ный раствор.
Ксиленоловый оранжевый, 0,1%-ный раствор (годен в течение месяца).

Выполнение анализа. 25 мл полученного раствора помещают в коническую колбу, доводят объем раствора до 200 мл, прибавляют 2 мл раствора пероксида водорода, выдерживают в течение 15 мин, прибавляют 20 мл 0,025 M раствора Na-ЭДТА и снова выдерживают 30 мин. Затем к раствору прибавляют 15 г уротропина, 1 мл раствора ксиленолового оранжевого и титруют 0,025 M раствором нитрата цинка до начала изменения оранжево-желтой окраски раствора.

Расчет. Содержание титана (в %) вычисляют по формуле

$$[\text{Ti}] = \frac{(V_1 - V_2) 0,0011975 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 25} = 0,479 \frac{V_1 - V_2}{m}$$

где V₁ и V₂ — объемы раствора нитрата цинка, пошедшего на титрование соответственно контрольного и рабочего растворов, мл; 0,0011975 — масса титана, соответствующая 1 мл 0,025 M раствора нитрата цинка, г; m — навеска образца, г.

* Полученный раствор используют при определении металлов, описанных в данном разд. «Комплексометрическое определение металлов».

Определение свинца

Реактивы

Na-ЭДТА, 0,025 М раствор.

Нитрат цинка 0,025 М раствор.

Хлорид аммония, чда.

Аммиак, 25%-ный раствор.

Хлорид натрия, чда.

Гидроксид калия, хч.

Хромоген черный специальный ЕТ-00.

Приготовление растворов. 0,025 М раствор нитрата цинка; около 1,6345 г металлического цинка, взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 мл, приливают 15 мл концентрированной азотной кислоты, 15 мл дистиллированной воды и растворяют при помешивании над электроплиткой. Далее доводят раствор в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Поправочный коэффициент 0,025 М раствора нитрата цинка K_1 вычисляют по формуле

$$K_1 = \frac{m}{1,6345}$$

где m — масса цинка, г; 1,6345 — масса цинка, соответствующая 1000 мл 0,025 М раствора, г.

0,025 М раствор Na-ЭДТА: 9,307 г Na-ЭДТА растворяют в 1000 мл дистиллированной воды. Если раствор мутный, его отфильтровывают. Поправочный коэффициент раствора устанавливают по раствору нитрата цинка. 25 мл раствора Na-ЭДТА помещают в коническую колбу, прибавляют 5 мл буферной смеси с pH=9—10, около 0,1 г индикаторной смеси и титруют раствором нитрата цинка до перехода синей окраски раствора в сиреневую.

Поправочный коэффициент 0,025 М раствора Na-ЭДТА K_2 вычисляют по формуле

$$K_2 = \frac{VK_1}{25}$$

где V — объем раствора нитрата цинка, пошедшего на титрование, мл; K_1 — поправочный коэффициент 0,025 М раствора нитрата цинка; 25 — объем Na-ЭДТА, взятый на титрование, мл.

Аммиачная буферная смесь, pH=9—10: 54 г хлорида аммония растворяют в 100 мл дистиллированной воды, приливают 350 мл 25%-ного раствора аммиака и доводят объем раствора до 1000 мл дистиллированной водой.

Индикаторная смесь; 0,25 г индикатора хромоген черный специальный ЕТ-00 и 25 г хлорида натрия растирают в ступке в тонкий порошок. Хранят в хорошо закрытой банке.

Выполнение анализа. 25 мл полученного раствора помещают в коническую колбу, нейтрализуют щелочью до pH=7 (по универсальной индикаторной бумаге). Затем в колбу добавляют 25 мл 0,025 М раствора Na-ЭДТА, 7 мл аммиачной буферной смеси с pH=9—10, около 0,1 г индикаторной смеси и титруют 0,025 М раствором нитрата цинка до перехода зеленой окраски в винно-красную.

Расчет. Содержание свинца (в %) вычисляют по формуле

$$[Pb] = \frac{(V_1 - V_2)0,00518 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 25} = 2,072 \frac{V_1 - V_2}{m}$$

где V_1 и V_2 — объемы точно 0,025 М раствора нитрата цинка, пошедшего на титрование контрольного и рабочего растворов соответственно, мл; 0,00518 — масса свинца, соответствующая 1 мл 0,025 М раствора нитрата цинка, г; m — навеска образца, г.

Определение цинка и кадмия

Реактивы

Na-ЭДТА, 0,025 М раствор.

Аммиачный буферный раствор, pH=9—10.

Индикаторная смесь.

Аммиак, 30%-ный водный раствор.

Выполнение анализа. 25 мл полученного раствора переносят в коническую колбу, нейтрализуют аммиаком (по универсальной индикаторной бумаге), приливают 5 мл буферного раствора с pH=9—10, добавляют на кончике шпателя индикаторной смеси и титруют 0,025 М раствором Na-ЭДТА до перехода окраски от фиолетовой в синюю.

Расчет. Содержание цинка (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{V \cdot 0,0016345 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 25} = 0,6538 \frac{V}{m}$$

где V — объем точно 0,025 М раствора Na-ЭДТА, пошедшего на титрование образца, мл; 0,0016345 — масса цинка, соответствующая 1 мл 0,025 М раствора Na-ЭДТА, г; m — навеска образца, г.

При расчете содержания кадмия в приведенной формуле вместо числа 0,0016345 подставляют 0,002810 — масса кадмия, соответствующая 1 мл 0,025 М раствора Na-ЭДТА.

Определение меди*

Реактивы

Na-ЭДТА, 0,025 М раствор.

Хлорид аммония, чда.

Аммиак, 1 М раствор.

Хлорид натрия, чда.

Ацетат натрия, хч.

Буферный раствор, pH=5,5—6,0: 550 г ацетата натрия растворяют в воде, доводят объем раствора водой до 1000 мл и прибавляют 100 мл 1 н. раствора уксусной кислоты.

Уксусная кислота, хч.

Этанол.

ПАН (пиридилазонафтол) — индикатор, 0,1%-ный раствор в этаноле или метаноле.

Мурексид — индикаторная смесь: около 0,25 г мурексида и 25 г хлорида натрия, взвешенных с погрешностью не более 0,001 г, растирают в тонкий порошок.

Выполнение анализа. Титрование с индикатором ПАН. 25 мл полученного раствора помещают в коническую колбу, нейтрализуют аммиаком по универсальной индикаторной бумаге, приливают 5 мл буферного раствора с pH=5,5—6,0, три капли индикатора ПАН, доводят раствор до кипения и титруют раствором Na-ЭДТА до изменения окраски от фиолетовой в канареечно-желтую. Вместо нагревания раствор можно разбавить спиртом (этанолом 30—50%-ным) и титровать при комнатной температуре.

* Методика проверена Е. М. Прошиной.

Титрование с индикатором мурексидом. К нейтрализованному раствору приливают 5 мл буферного раствора, добавляют на кончике шпателя мурексид и титруют раствором Na-ЭДТА до перехода желтой окраски в фиолетовую.

Р а с ч е т. Содержание меди (в %) вычисляют по формуле

$$[\text{Cu}] = \frac{V \cdot 0,0015885 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 25} = 0,6345 \frac{V}{m}$$

где 0,0015885 — масса меди, соответствующая 1 мл 0,025 М раствора Na-ЭДТА, г; остальные обозначения см. выше.

Определение никеля

Реактивы

Na-ЭДТА, 0,025 М раствор.

Аммиак, 30 %-ный раствор.

Тетраборат натрия (бура), 0,05 М раствор.

Мурексид — индикаторная смесь.

Сульфарсазен, 0,05 %-ный раствор в 0,05 М растворе буры.

В ы п о л н е н и е а н а л и з а. 25 мл полученного раствора помещают в коническую колбу, нейтрализуют аммиаком (по универсальной индикаторной бумаге), добавляют 10 мл буферного раствора с pH=9—10, около 20 мл дистиллированной воды, приблизительно 0,1 г индикаторной смеси мурексида или 0,4 мл раствора сульфарсазена и титруют 0,025 М раствором Na-ЭДТА до перехода интенсивно-желтой окраски раствора в фиолетовую (при использовании мурексида) или розовато-фиолетовой окраски в зеленую (при использовании сульфарсазена).

Р а с ч е т. Содержание никеля (в %) вычисляют по формуле

$$[\text{Ni}] = \frac{V \cdot 0,00146775 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 25} = 0,5871 \frac{V}{m}$$

где 0,00146775 — масса никеля, соответствующая 1 мл 0,025 М раствора Na-ЭДТА.

Фотометрическое определение никеля [69, 70]

Метод основан на минерализации образца при 800—900 °С и реакции образующихся оксидов никеля с диметилглиоксимом с последующим фотометрированием окрашенных в розовый цвет растворов в щелочной среде. Чувствительность определения 1 мкг никеля в анализируемом объеме раствора*.

Аппаратура и реактивы

Тигли фарфоровые.

Пипетки градуированные вместимостью 1 и 5 мл.

Колориметрические пробирки.

Фотоколориметр.

Исходный эталонный раствор, содержащий 0,1 мг/мл никеля: 0,0478 г сульфата никеля растворяют в 100 мл дистиллированной воды, подкисленной 0,1 мл азотной кислоты (1 : 1).

* Мешает определению медь.

Рабочий эталонный раствор, содержащий 0,01 мг/мл никеля; исходный раствор, разбавляют в 10 раз 10 %-ным раствором азотной кислоты.

Азотная кислота, разбавленная 1 : 1 и 10 %-ный растворы.

Гидроксид натрия, 5 %-ный и 40 %-ный растворы.

Перексосульфат аммония, 3 %-ный раствор.

Цитрат натрия, 20 %-ный раствор.

Диметилглиоксим, 1 %-ный раствор в 5 %-ном растворе гидроксида натрия.

В ы п о л н е н и е а н а л и з а. Навеску полимера 15—20 г, взвешенную с погрешностью не более 0,0002, помещают в тигель и минерализуют сначала на электроплитке, а затем в муфельной печи при 700 °С в течение 2 ч. После полного сжигения образца и охлаждения растворяют остаток в 5 мл азотной кислоты (1 : 1) при кипячении. Затем раствор упаривают на водяной бане досуха и остаток растворяют в 10 мл 10 %-ного раствора азотной кислоты. Пробу в количестве 1 и 5 мл вносят в колориметрические пробирки. Пробу 1 мл доводят до 5 мл 10 %-ным раствором азотной кислоты. Одновременно готовят шкалу стандартов. В колориметрические пробирки наливают последовательно 0—0,1—0,2—0,3—0,4—0,6—0,8 мл рабочего эталонного раствора никеля, содержащих 0,001—0,002—0,003—0,004—0,006—0,008 мг никеля, добавляют 5—4,9—4,8—4,7—4,6—4,4—4,2 мл 10 %-ного раствора HNO₃. Затем в пробирки шкалы и проб прибавляют по 0,4 мл 20 %-ного раствора цитрата натрия, по 0,2 мл раствора перексосульфата аммония, нейтрализуют 40 %-ным раствором гидроксида натрия при перемешивании до слабощелочной реакции по лакмусовой бумаге, добавляют по 0,5 мл диметилглиоксима и перемешивают. Через 15 мин сравнивают интенсивность окраски со шкалой или измеряют оптическую плотность раствора при 480 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм.

Р а с ч е т. Содержание никеля определяют по градуировочному графику и рассчитывают (в %) по формуле

$$[\text{Ni}] = \frac{cV \cdot 100 \cdot 8}{mV_1 \cdot 1000} = 0,8 \frac{cV}{mV_1}$$

где *c* — содержание никеля, найденное по шкале или по градуировочному графику, мг; *V* — объем колбы, мл; *m* — навеска образца, г; *V*₁ — объем раствора, взятый для анализа, мл.

Определение кобальта

Реактивы

Na-ЭДТА, 0,025 М раствор.

Аммиак, 30 %-ный раствор.

Буферный раствор, pH=5,5—6,0.

Ксиленоловый оранжевый — индикатор, 0,1 %-ный водный раствор.

В ы п о л н е н и е а н а л и з а. 25 мл полученного раствора помещают в коническую колбу, нейтрализуют аммиаком по универсальной индикаторной бумаге, нагревают до кипения. К горячему раствору прибавляют 5 мл буферного раствора с pH=5,5—6,0, 0,3 мл раствора индикатора ксиленолового оранже-

вого и титруют 0,025 М раствором Na-ЭДТА до перехода фиолетовой окраски раствора в оранжевую.

Расчет. Содержание кобальта (в %) вычисляют по формуле

$$[\text{Co}] = \frac{V \cdot 0,0014735 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 25} = 0,5894 \frac{V}{m}$$

где 0,0014735 — масса кобальта, соответствующая 1 мл 0,025 М раствора Na-ЭДТА, г.

Определение алюминия

Реактивы

Na-ЭДТА, 0,025 М раствор.
Нитрат цинка, 0,025 М раствор.
Буферный раствор, pH=9—10.
Индикаторная смесь.

Выполнение анализа. 25 мл полученного раствора помещают в коническую колбу, нейтрализуют аммиаком (по универсальной индикаторной бумаге), прибавляют 25 мл 0,025 М раствора Na-ЭДТА, 10 мл буферной смеси с pH=9—10, около 0,1 г индикаторной смеси и титруют раствором 0,025 М нитрата цинка до перехода голубой окраски раствора в ярко-сиреневую.

Расчет. Содержание алюминия (в %) вычисляют по формуле

$$[\text{Al}] = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0006745 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 25} = 2,696 \frac{V_1 - V_2}{m}$$

где 0,0006745 — масса алюминия, соответствующая 1 мл 0,025 М раствора Na-ЭДТА, г.

Спектрофотометрическое определение алюминия [71]

Метод основан на минерализации полимера при 950—1000 °С, сплавлении остатка с карбонатом натрия и последующем взаимодействии ионов алюминия с хромазуролом S при pH=5,7. Интенсивность поглощения образующегося соединения измеряют при 545 нм. Предел обнаружения $2 \cdot 10^{-5}$ %, продолжительность анализа 6 ч.

Аппаратура и реактивы

Колбы мерные, вместимостью 25, 50, 100 и 500 мл.
Спектрофотометр СФ-16.
Алюмоаммонийные квасцы.
Карбонат натрия безводный, 1 %-ный раствор.
Аскорбиновая кислота, 1 %-ный раствор, свежеприготовленный.
Хлористоводородная кислота, 0,5 н. раствор.
Уксусная кислота, 1 н. раствор.
Хромазурол S, 0,12 %-ный раствор.
Ацетатный буферный раствор: 54,7 мл 1 н. раствора уксусной кислоты и 50 мл 1 н. раствора NaOH помещают в мерную колбу вместимостью 500 мл и доливают водой до метки. Полученный раствор имеет pH=5,7.

Стандартный раствор алюминия: взвешивают около 0,4 г алюмоаммонийных квасцов с погрешностью не более 0,0002 г, растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 100 мл. Рассчитывают содержание алюминия в 1 мл раствора и соответствующим разбавлением водой готовят раствор с содержанием алюминия 0,01 мг/мл.

Построение градуировочного графика. В мерные колбы вместимостью 25 мл отмеривают пипеткой 0—0,1—0,2—0,3—0,4—0,6—0,8—1,0 мл стандартного раствора (с содержанием 0,01 мг/мл алюминия), что соответствует содержанию алюминия 0—0,001—0,002—0,003—0,004—0,006—0,008—0,01 мг алюминия. Прибавляют по 10 мл 1 %-ного раствора карбоната натрия, затем нейтрализуют 3,5 мл 0,5 н. раствора HCl (до pH=4,5—5), добавляют по 0,5 мл 1 %-ного раствора аскорбиновой кислоты, по 0,5 мл раствора хромазуrola S, по 9 мл буферного раствора и доводят до метки дистиллированной водой. Растворы перемешивают после прибавления каждого реактива и через 10 мин измеряют оптическую плотность растворов в кюветах с толщиной слоя 1 см при длине волны 545 нм относительно контрольного раствора. Строят градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации алюминия (в мг).

Выполнение анализа. Взвешивают 0,5—1 г полимера с погрешностью не более 0,0002 г в платиновый тигель и помещают его в холодную муфельную печь, постепенно повышая температуру печи до 950—1000 °С. Выдерживают образец при этой температуре до полной минерализации 2,5—3 ч. Зола после охлаждения смешивают в тигле с 0,5 г карбоната натрия, помещают в холодную муфельную печь и опять нагревают до 950—1000 °С. Сплавляют при этой температуре 10 мин. После охлаждения плав выщелачивают несколькими порциями по 5—7 мл горячей воды (≈ 90 °С), сливая их в коническую колбу вместимостью 100 мл. Жидкость нагревают до кипения, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, ополаскивая коническую колбу 5—10 мл воды, доводят водой до метки, перемешивают и фильтруют. В две мерные колбы вместимостью 25 мл помещают одинаковые аликвотные части (до 10 мл) отфильтрованного раствора. Одну из аликвотных частей нейтрализуют 0,5 н. раствором HCl до pH=4,5—5,0 по универсальной индикаторной бумаге; во вторую — добавляют такое же количество HCl. Так же готовят контрольный раствор. Далее поступают, как при построении градуировочного графика.

Расчет. Содержание алюминия в полимере находят по градуировочному графику (в мг) и рассчитывают (в %) по формуле

$$[\text{Al}] = \frac{c \cdot 50 \cdot 100}{mV \cdot 1000} = 5 \frac{c}{mV}$$

где c — содержание алюминия, найденное по градуировочному графику, мг; 50 — общий объем пробы, мл; V — объем пробы, взятый для анализа, мл; m — навеска образца, г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В ПОЛИМЕРАХ ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Функциональный анализ полимеров проводят главным образом с целью количественного определения функциональных групп, находящихся в составе макромолекулы и на ее концах.

Определение функциональных групп, находящихся в полимерной цепи, химическими методами основано на их непосредственном количественном взаимодействии с подходящими реагентами без предварительного разрушения цепи. Как правило, реакционная способность функциональных групп при переходе от мономера к полимеру изменяется мало, однако следует иметь в виду, что химические реакции функциональных групп полимеров из-за большой молекулярной массы и сложной структуры макромолекул имеют особенности, которые необходимо учитывать при выборе реагентов.

Определение гидроксильных (гидроксидных) групп [51]

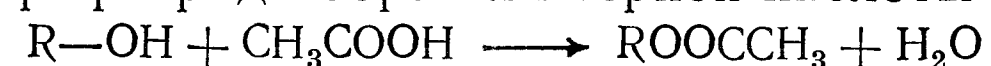
В полимерах гидроксильные группы могут быть спиртовыми или фенольными. Спиртовые гидроксильные группы содержатся в насыщенных и ненасыщенных полиэфирах.

Фенольные гидроксильные группы содержатся в фенопластах, поликарбонатах, полисульфонах и др. Ряд полимеров содержит в своих молекулах одновременно как спиртовые, так и фенольные гидроксильные группы. К ним относятся фенолоформальдегидные смолы, некоторые карборансодержащие полимеры и эпоксидные смолы.

Для количественного определения гидроксильных групп применяют различные методы. К общим для спиртовых и фенольных гидроксильных групп относятся широко применяемые методы ацилирования, т. е. образования сложных эфиров определяемого гидроксидла полимера с ацильным RCO остатком используемой кислоты, для чего применяют ангидриды и хлорангидриды соответствующих кислот. При этом чаще всего проводят ацелирование, т. е. образование сложного эфира гидроксидла полимера с ацетилем CH₃CO — ацильным остатком уксусной кислоты.

Методом ацелирования определяют первичные и вторичные спиртовые и фенольные гидроксильные группы. Третичные спиртовые и гидроксильные группы в 2,4,6-замещенных фенолах реагируют слабо. Определению мешает присутствие первичных и вторичных аминов и низших альдегидов вследствие взаимодействия их с уксусным ангидридом. Ацелирование спиртовых гидроксильных групп в некоторых случаях проводят в присутствии катализаторов — хлорной или *n*-толуолсульфокислоты.

При этерификации OH-групп ледяной уксусной кислотой в присутствии трифторида бора или серной кислоты



выделившуюся воду определяют реактивом Фишера.

Количество спиртовых и фенольных гидроксильных групп можно определять по выделению активного водорода при взаимодействии исследуемого вещества с алюмогидридом лития:



или по выделению метана при реакции исследуемого полимера с метилмагниййодидом (реактив Гриньяра) по методу Церевитинова:

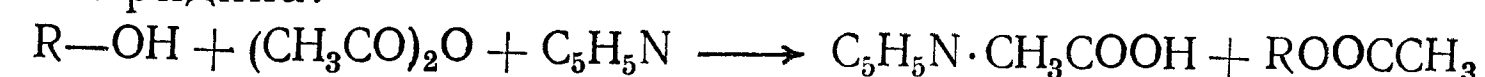


В качестве растворителей в первом случае используют диметиловый, диэтиловый, *n*-пропиловый и *n*-бутиловый эфиры, тетрагидрофуран, диоксан, а также *N*-этилморфолин. Но многие исследуемые вещества не растворяются или плохо растворяются в этих растворителях, вследствие чего получаются заниженные результаты. Во втором случае в качестве растворителя используют пиридин, амиловый или диэтиловый эфир и бензол.

Оба метода можно использовать также для определения других групп, содержащих активные атомы водорода: сульфгидрильных, карбоксильных, имидных, имино- и аминогрупп, воды. Поэтому указанные методы для определения гидроксильных групп применяют в тех случаях, когда полимер не содержит других групп с активными атомами водорода.

Определение гидроксильных групп ацелированием

Метод ацелирования [72] основан на взаимодействии гидроксильных групп полимера с уксусным ангидридом в присутствии пиридина:



При добавлении воды соль пиридина с уксусной кислотой быстро гидролизуетсЯ с выделением свободной уксусной кислоты, которую титруют раствором гидроксида натрия вместе с уксусной кислотой, образовавшейся из избытка уксусного ангидрида.

Аппаратура и реактивы

Колбы круглодонные вместимостью 25 мл с пришлифованными обратными холодильниками.

Пипетка вместимостью 5 мл.

Цилиндр вместимостью 50 мл.

Ацелирующая смесь: в колбе вместимостью 50—100 мл смешивают 33 мл пиридина (хч или чда) и 4,5 мл уксусного ангидрида (хч или чда).

Гидроксид калия, 0,5 н. раствор.

Фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор.

Выполнение анализа. Образец 0,1—0,2 г, взвешенный с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в круглодонную колбу вместимостью 250 мл и приливают пипеткой 5 мл ацелирующей смеси. Присоединяют к колбе обратный холодильник и нагревают на песчаной бане 3 ч при слабом кипении. Затем прекращают нагревание и, дав колбе охладиться, добавляют через холодильник цилиндром 50 мл дистиллированной воды. Че-

рез 40—60 мин титруют содержимое колбы 0,5 н. водным раствором КОН до розовой окраски по фенолфталеину. Параллельно в тех же условиях выполняют контрольный опыт.

Расчет. Содержание гидроксильных групп (в %) вычисляют по формуле

$$[\text{ОН}^-] = \frac{0,0085(V_1 - V_2)100}{m} = 0,85 \frac{V_1 - V_2}{m}$$

где V_1 и V_2 — объемы точно 0,5 н. раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование контрольного и рабочего растворов соответственно, мл; m — навеска образца, г; 0,0085 — количество ОН-групп, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора КОН, г.

Примечание. Для темно-окрашенных растворов применяют потенциометрическое титрование.

Определение гидроксильных групп методом газовой хроматографии [73]

Метод основан на взаимодействии гидроксилсодержащего полимера с реагентом Гриньяра с последующим газохроматографическим разделением продуктов реакции и растворителей и количественным измерением пика метана на хроматограмме.

Аппаратура и реактивы

Хроматограф ХЛ-4 с приставкой, включающей реактор, форколону и систему переключающих кранов.

Работа хроматографа. В хроматографической колонке длиной 1 м с внутренним диаметром 6 мм, заполненной молекулярными ситами типа 5А с размером зерен 0,25—0,5 мм, происходит отделение метана от следов азота при 50 °С. Форколону представляет собой U-образную стеклянную трубку длиной 50 см с внутренним диаметром 4 мм, заполненную высушенным при 350 °С гранулированным (0,25—0,5 мм) активным оксидом алюминия с добавкой 10% N-метилпирролидона. Удельные объемы удерживания диэтилового эфира и бензола на этом сорбенте при 20 °С составляют 37 см³/г и 345 см³/г соответственно, метан в колонке практически не сорбируется. Форколону служит для отделения метана, образовавшегося в результате реакции гидроксилсодержащего полимера с метилмагниййодидом, от паров растворителей — бензола и диэтилового эфира. Время удерживания диэтилового эфира в форколоне при комнатной температуре и скорости газа-носителя, равной 50 см³/мин, составляет 4 мин, поэтому продолжительность продувки реактора и форколони по схеме с прямой продувкой не должна превышать 3,5 мин. Продолжительность продувки реактора и форколони определяется удельным объемом удерживания диэтилового эфира на оксиде алюминия, модифицированном метилпирролидоном, а также шириной хроматографической полосы метана.

Реактив Гриньяра: метилмагниййодид, синтезированный взаимодействием металлического магния с метилиодидом в среде диэтилового эфира. Полученный реактив Гриньяра разбавляют в два раза по объему сухим бензолом, содержание влаги в котором не превышает 0,005% (масс.). Концентрация метилмагниййодида в разбавленном реактиве составляет примерно 1 М.

Выполнение анализа. Готовят раствор анализируемого образца в подходящем сухом растворителе. Концентрация полимера в анализируемом растворе должна быть в интервале от 35 до 20% (масс.) для полимеров с содержанием гидроксильных групп от 0,4 до 1,5% соответственно, чтобы обеспечить необходимую точность определения.

В реактор хроматографа, через пробку из самозатягивающейся резины сухим шприцем вводят 1,0—1,5 мл раствора реактива Гриньяра. Продувают реактор газом-носителем (водород или гелий) 3—4 мин, при этом из системы удаляется метан, образовавшийся в результате реакции Гриньяра со следами влаги, адсорбированными на стенках реактора. Затем регенерируют форколону обратной продувкой в атмосферу азотом со скоростью 100 мл/мин для удаления из нее растворителей (бензола и диэтилового эфира). После этого сухим шприцем отбирают приготовленный раствор исследуемого полимера 0,6—1,0 мл в зависимости от предполагаемого содержания гидроксильных групп в полимере и вводят в реактор через пробку. Растворы полимера и реактива Гриньяра перемешиваются проходящим со скоростью 50 мл/мин потоком газа-носителя. Выделяющийся при реакции метан вместе с газом-носителем и парами растворителей поступает в форколону и затем в хроматографическую колонку. Продувка реактора осуществляется 1 мин, после чего реактор и форколону отключаются для предотвращения попадания эфира и бензола в колонку с молекулярными ситами.

Хроматограмма записывается регистратором со шкалой 1 мВ.

Для учета влияния остаточной влаги в растворителе проводится контрольный опыт.

Расчет. Содержание гидроксильных групп (в %) в образце полимера, исходя из навески и соответствующего ей пика метана на хроматограмме, определяется с помощью градуировочного графика по уравнению

$$[\text{ОН}^-] = \frac{(S_{\text{CH}_4} - S'_{\text{CH}_4}) V_1 \cdot 100}{cKV}$$

где S_{CH_4} — площадь пика метана в рабочем опыте, см²; S'_{CH_4} — площадь пика метана в контрольном опыте, см²; V_1 — объем пробы раствора стандартного вещества при градуировке, мл; c — концентрация полимера в растворе, % (масс.); K — градуировочный фактор, численно равный тангенсу угла наклона градуировочной прямой; V — объем пробы раствора полимера в рабочем опыте, мл.

Определение гидроксильных групп методом Фишера [72]

Метод основан на ацетилировании гидроксильных групп ледяной уксусной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты при нагревании с последующим титрованием реактивом Фишера выделившейся при реакции воды.

Аппаратура и реактивы

Термошкаф с терморегулятором на 60 ± 10 °С.

Конические колбы вместимостью 100 мл с притертыми пробками.

Ледяная уксусная кислота.

Бензол, хч или чда.

Пиридин, чда.

Кислота серная, хч, $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$.

Реактив Фишера.

Приготовление ацетилирующей смеси. В круглодонную колбу вместимостью 1000 мл со шлифом помещают 600 мл ледяной уксусной кислоты, 100 мл бензола и 5 мл концентрированной серной кислоты. Колбу соединяют с фракционной колонкой, ловушкой для воды и обратным холодильником. Содержимое колбы кипятят 3—4 ч на песчаной бане, затем избыток бензола отгоняют до 115°C . В колбе остается ацетилирующая смесь, содержащая около 1% серной кислоты и 0,02% воды в ледяной уксусной кислоте. Реактив хранят в плотно закрытой склянке.

Выполнение анализа. В коническую колбу вместимостью 100 мл с притертой пробкой взвешивают 0,5—1,0 г полимера с погрешностью не более 0,0002 г, приливают пипеткой 5 мл ацетилирующей смеси, плотно закрывают пробкой, растворяют при перемешивании навеску и помещают колбу в термощаф, нагретый до 60°C , на 1 ч.

Затем вынимают колбу из термощафа, дают охладиться до комнатной температуры и вносят пипеткой 1 мл пиридина. Перемешивают содержимое и титруют реактивом Фишера до темно-красной окраски. Параллельно выполняют контрольный опыт.

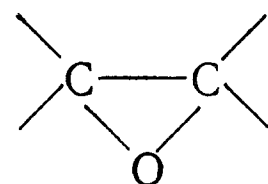
Расчет. Содержание гидроксильных групп (в %) в полимере рассчитывают по формуле

$$[\text{ОН}^-] = \frac{(V_1 - V_2) T \cdot 0,994 \cdot 100}{m} - [\text{H}_2\text{O}] 0,944$$

где V_1 и V_2 — объемы реактива Фишера, пошедшего на титрование рабочего и контрольного растворов соответственно, мл; T — титр реактива Фишера, г $\text{H}_2\text{O}/\text{мл}$; 0,944 — коэффициент для пересчета воды на гидроксильные группы; $[\text{H}_2\text{O}] 0,944$ — содержание воды в навеске образца полимера (в %), пересчитанное на ОН-группы умножением на 0,944; m — навеска образца, г.

Определение эпоксидных групп [51]

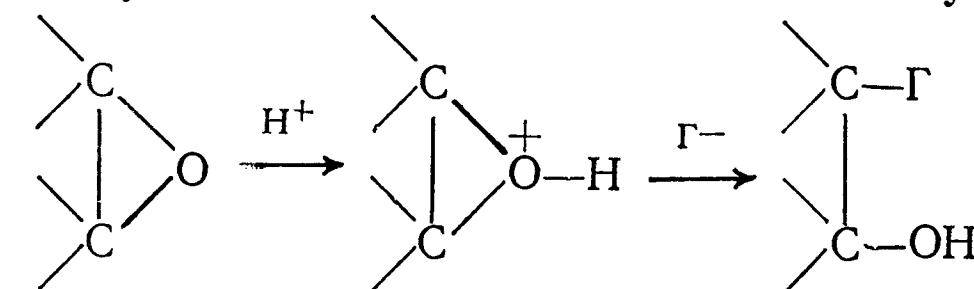
Циклические простые эфиры, или эпексиды, характеризуются функциональной группой



которая называется оксидной или эпексидной. Простейшим представителем среди мономеров является этиленоксид (1,2-эпоксидан). Наличие эпексидной функциональной группы характеризуются эпексидные смолы и эпексидированные соединения.

Большинство методов количественного определения эпексидной группы основано на легкости присоединения этиленоксида к различным нуклеофильным реагентам, например хлористого или бромистого водорода, и образования этиленхлор- или этиленбромгидринов. Последние определяют алкаиметрическим или ацидиметрическим титрованием. Реакция протекает с обра-

зованием промежуточного оксанил-иона по следующей схеме:



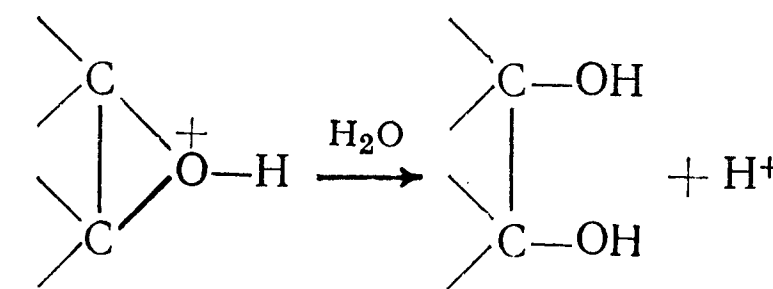
Образующийся галогенгидрин взаимодействием со второй молекулой галогеноводорода (с образованием дигалогенэтиленов) настолько медленно, что в условиях реакции при определении эпексидной группы этим можно пренебречь.

Реакция образования галогенгидринов основана на способности эпексидных групп количественно присоединять галогеноводороды при комнатной температуре. В качестве реагентов используют HCl в среде абсолютного диэтилового эфира, диоксана или ацетона, HBr в среде ледяной уксусной кислоты или бензола (в уксусной кислоте HBr обнаруживает более сильные кислотные свойства, чем HCl , и, следовательно, быстрее реагирует с эпексидными группами). Разработаны методы, основанные на применении хлорбензола, метилехлорида в качестве растворителей, хлористоводородного пиридина в пиридине или хлороформе.

Соли аминов количественно реагируют с эпексидными группами только при нагревании. В этом случае могут быть получены завышенные результаты, так как после перехода всех эпексидных групп в хлоргидринные в присутствии аминов могут реагировать и гидроксильные группы исследуемого соединения. Этот недостаток устраняют, сокращая до минимума количество применяемого амина.

В некоторых случаях эпексидные группы изомеризуются в карбонильные, подвергаются гидролизу или алкоголизу, что приводит к заниженным результатам.

При работе с растворимыми в воде эпексидами можно пользоваться водными растворами галогеноводородов. Но в этом случае параллельно протекает конкурирующая реакция оксоний-иона с водой, приводящая к образованию 1,2-гликолей:

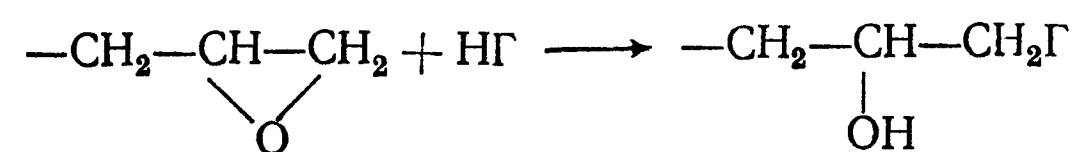


Эту реакцию можно практически полностью приостановить, увеличивая концентрацию галоген-ионов добавлением достаточного количества легко растворимого хлорида или бромиды металла.

Существуют методы определения эпексидных групп, основанные на их взаимодействии с сульфитами и тиосульфатами (избыточное количество тиосульфата титруется стандартным раствором иода). Анализ соединений, содержащих третичные

эпоксидные группы, основан на изомеризации и превращении эпоксидных групп в карбонильные под действием бромида цинка. Образовавшаяся карбонильная группа определяется в виде 2,4-динитрофенилгидразона по массе [74].

Эпоксидные группы полимеров определяют по реакции с галогеноводородом:



Широкое распространение получили методы, основанные на реакции с бромистоводородной кислотой в среде уксусной кислоты и на реакции с хлористоводородной кислотой в среде ацетона.

Определение эпоксидных групп с бромистоводородной кислотой [72]

Аппаратура и реактивы

Микробюретка вместимостью 10 мл с автоматическим нулем.

Колба коническая вместимостью 50 мл.

Колбы мерные вместимостью 50 и 1000 мл.

Карбонат натрия кристаллический.

Уксусная кислота ледяная.

Кристаллический фиолетовый (индикатор), $\text{pH}=0,0\text{—}2,0$, 1%-ный раствор в ледяной уксусной кислоте.

Бромистоводородная кислота, 0,1 н. раствор в ледяной уксусной кислоте: в мерную колбу вместимостью 1000 мл вносят 100 мл ледяной уксусной кислоты, приливают 18 мл бромистоводородной кислоты, перемешивают и доливают до метки уксусной кислотой.

Титр полученного раствора устанавливают следующим образом: навеску карбоната натрия 0,1—0,2 г, предварительно высушенного до 120°C , взвешивают с погрешностью до 0,0002 г, вносят в коническую колбу вместимостью 50 мл, добавляют в нее 10—15 мл ледяной уксусной кислоты и перемешивают до растворения. Полученный раствор титруют 0,1 н. раствором бромистоводородной кислоты в присутствии индикатора кристаллического фиолетового до появления устойчивой синей окраски.

Титр 0,1 н. раствора бромистоводородной кислоты проверяют не реже одного раза в две недели.

Выполнение анализа. а) Для соединений с содержанием эпоксидных групп до 30%. В коническую колбу вместимостью 50 мл вносят навеску образца 0,1 г, взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, добавляют 10 мл ледяной уксусной кислоты, 5 капель 0,1%-ного раствора индикатора кристаллического фиолетового. Содержимое колбы титруют раствором бромистоводородной кислоты из микробюретки до перехода окраски раствора из фиолетовой в устойчивую синюю.

б) Для соединений с содержанием эпоксидных групп от 30 до 45%. В мерную колбу вместимостью 50 мл вносят навеску образца 0,1 г, взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, растворяют в ледяной уксусной кислоте и доводят раствор уксусной кислотой до метки. Отбирают от 1 до 10 мл полученного

раствора в зависимости от предполагаемого количества эпоксидных групп, переносят раствор в колбу вместимостью 50 мл, добавляют 5 капель 0,1%-ного кристаллического фиолетового и титруют, как указано выше.

Расчет. Содержание эпоксидных групп x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{V \cdot 0,0043 \cdot 100}{m} = 0,43 \frac{V}{m}$$

где V — объем точно 0,1 н. раствора бромистоводородной кислоты, израсходованной на титрование полимера, мл; 0,043 — количество эпоксидных групп, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора бромистоводородной кислоты, г; m — навеска образца, г.

Определение эпоксидных групп с хлористоводородной кислотой [72]

Метод основан на обратном титровании избытка хлористоводородной кислоты в ацетоновом растворе.

Аппаратура и реактивы

Потенциометр любого типа.

Колбы вместимостью 100 мл.

Пипетки вместимостью 10 мл.

Хлористоводородная кислота, $\rho=1,19$ г/см³.

Ацетон, хч или чда.

Метиловый красный, 0,1%-ный спиртовой раствор.

Гидроксид натрия, 0,1 н. раствор.

Ацетоновый раствор хлористоводородной кислоты: готовят смешением 1 мл кислоты с 40 мл ацетона.

Выполнение анализа. Навеску испытуемого полимера 0,2—0,5 г, взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в колбу вместимостью 100 мл, прибавляют 10 мл ацетонового раствора кислоты. Колбу закрывают пробкой. Смесь выдерживают 30 мин при комнатной температуре, после чего оттитровывают раствором гидроксида натрия на потенциометре или в присутствии метилового красного.

Параллельно выполняют контрольный опыт.

Расчет. Содержание эпоксидных групп x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0043 \cdot 100}{m} = 0,43 \frac{V_1 - V_2}{m}$$

где V_1 и V_2 — объемы точно 0,1 н. раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование контрольного и рабочего растворов соответственно, мл; 0,0043 — количество эпоксидных групп, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора гидроксида натрия, г; m — навеска образца, г.

Определение эпоксидных групп в присутствии органических оснований [75]

Метод заключается в том, что навеску вещества подвергают гидробромированию в ледяной уксусной кислоте. Избыток бромистоводородной кислоты оттитровывают водным раствором AgNO_3 в присутствии абсорбционного индикатора.

Метод распространяется на ароматические и алифатические эпоксиамины, азотсодержащие эпоксидные смолы, смеси эпокси-соединений с органическими основаниями.

Аппаратура и реактивы

Колбы конические плоскодонные с пришлифованными пробками вместимостью 100 мл.

Бромистоводородная кислота, 0,2 н. раствор в ледяной уксусной кислоте: готовят растворением 47 %-ной НВг в ледяной уксусной кислоте.

Нитрат серебра, 0,1 н. водный раствор.

Эозин, натриевая или калиевая соль, 0,1 %-ный раствор.

Выполнение анализа. В колбу с притертой пробкой вносят навеску исследуемого образца, содержащую примерно 0,001 экв эпоксидных групп. Добавляют пипеткой 10 мл 0,2 н. раствора НВг в ледяной уксусной кислоте и титруют 0,1 н. водным раствором AgNO_3 в присутствии нескольких капель индикатора до окрашивания осадка AgBr в интенсивный красный цвет.

Параллельно выполняют контрольный опыт. Для расчета используют приведенную выше формулу.

Определение эпоксидных групп методом турбидиметрического титрования [76]

Метод основан на гидрохлорировании эпоксидных групп раствором хлористоводородной кислоты в диметилформамиде и последующем фотометрическом определении избытка хлор-иона.

Метод позволяет определять эпоксигруппы в продуктах, содержащих амины или легко гидролизующиеся группы. Применение разбавленных растворов позволяет получить осадок хлорида серебра в виде устойчивой мути. Кривая титрования записывается автоматически на титрометре «Титр».

Аппаратура и реактивы

Мерные колбы вместимостью 100 мл.

Титрометр «Титр» или подобный.

Диметилформамид, 60 %-ный водный раствор.

Хлористоводородная кислота, 0,2 н. раствор в диметилформамиде.

Нитрат серебра 0,005 н. раствор.

Выполнение анализа. Навеску, содержащую примерно 0,043 г эпоксида, растворяют в 5 мл 0,2 н. раствора HCl в диметилформамиде. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 15 мин. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки 60 %-ным водным раствором диметилформамида. В стаканчик отбирают 5 мл и титруют 0,005 н. раствором AgNO_3 при непрерывном перемешивании. Параллельно проводят контрольный опыт. Если в анализируемом продукте содержатся ионы хлора, его определяют таким же образом, не вводя хлористоводородную кислоту в диметилформамиде.

Расчет. Содержание эпоксидных групп x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \left[\frac{(V_1 - V_2)0,005 \cdot 100 \cdot 100}{5m \cdot 1000} + A \right] 43 = \left[\frac{(V_1 - V_2)0,01}{m} + A \right] 43$$

где V_1 и V_2 — объемы точно 0,005 н. раствора AgNO_3 , пошедшего на титрование контрольного и рабочего растворов соответственно, мл; 100 — объем мерной колбы (разбавление), мл; 5 — объем раствора, взятый для титрования, мл; m — навеска образца, г; A — содержание иона хлора в образце, %.

Определение изоцианатных групп

Изоцианатные группы количественно определяют потенциометрическим, гравиметрическим, колориметрическим и другими методами [72].

Первые два метода основаны главным образом на взаимодействии изоцианатных групп с аминами с образованием замещенных карбамидов:



Эта реакция может быть проконтролирована потенциметрически с определением объема амина, вступившего во взаимодействие с полимером. С другой стороны, с анилином образуется плохо растворимый в воде карбамид, который может быть определен гравиметрически. Особенно часто применяют реакцию изоцианатных групп с аммиаком в ацетоновом растворе, т. е. аммиак по сравнению с другими аминами значительно быстрее реагирует с изоцианатной группой. Избыток аммиака титруют раствором хлористоводородной кислоты.

Аппаратура и реактивы

Конические колбы вместимостью 250 мл с пришлифованными пробками.

Пипетки вместимостью 25 мл.

Аммиак, 0,2 н. раствор в ацетоне: 8 мл водного раствора аммиака плотностью 0,880 г/см³ вливают в мерную колбу вместимостью 1000 мл и разбавляют до метки ацетоном.

Хлористоводородная кислота, 0,1 н. раствор.

Ацетон, хч.

Метиловый красный, 0,1 %-ный раствор.

Выполнение анализа. Навеску полимера 0,2—0,5 г, взятую с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в коническую колбу и приливают 25 мл ацетона. К полученному раствору добавляют пипеткой 25 мл 0,2 н. раствора аммиака в ацетоне. Колбу закрывают пробкой и смесь после тщательного перемешивания оставляют стоять 10 мин при комнатной температуре. По истечении этого времени титруют избыток аммиака 0,1 н. раствором хлористоводородной кислоты в присутствии метилового красного до появления устойчивой ярко-красной окраски.

Параллельно проводят контрольный опыт.

Расчет. Содержание изоцианатных групп x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2)0,0042 \cdot 100}{m} = 0,42 \frac{V_1 - V_2}{m}$$

где V_1 и V_2 — объемы точно 0,1 н. раствора хлористоводородной кислоты, пошедшего на титрование контрольного и рабочего растворов соответственно, мл; 0,0042 — количество изоцианатных групп, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора хлористоводородной кислоты, г; m — навеска образца, г.

Определение карбоксильных групп [77, 78]

Для некоторых классов полимеров характерно наличие групп, проявляющих кислые (или основные) свойства. В этих случаях для количественного определения функциональных групп могут быть применены методы кислотно-основного титрования с индикацией точки нейтрализации любым из принятых при кислотно-основном титровании методов (индикатор, потенциометрия, кондуктометрия, колориметрия и т. д.). При этом особое значение имеет титрование с применением неводных сред (в том числе спиртов, уксусной или муравьиной кислоты, пиридина, диметилформамида).

Для полимеров, содержащих карбоксильные группы —COOH, обычно определяют кислотное число, т. е. количество KOH (в мг), необходимое для нейтрализации 1 г полимера. Кислотные числа используют для определения молекулярной массы по концевым кислотным группам.

В карбоксильной группе можно замещать подвижный, легко ионизирующийся атом водорода положительными ионами, что ведет к образованию солей и эфиров. Поэтому определение карбоксильных групп сводится к нейтрализации карбоксильных групп раствором щелочи.

Аппаратура и реактивы

Потенциометр любой марки.

Колбы конические вместимостью 100—150 мл с притертыми обратными холодильниками.

Гидроксид калия, 0,1 н. раствор в этаноле.

Растворитель.

Выполнение анализа. В коническую колбу помещают навеску полимера, взятую с погрешностью не более 0,0002 г (навеску берут в зависимости от предполагаемого значения кислотного числа). Приливают 20—25 мл растворителя, закрывают пробкой и растворяют навеску полимера на магнитной мешалке или при нагревании с взбалтыванием. После чего титруют 0,1 н. спиртовым раствором гидроксида калия (или натрия) на потенциометре или с раствором фенолфталеина до появления розовой окраски. В аналогичных условиях проводят контрольный опыт.

Расчет. Кислотное число x (в мг KOH/г) вычисляют по формуле

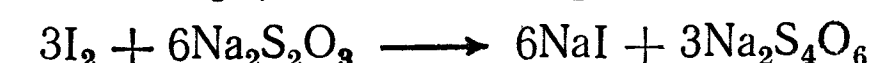
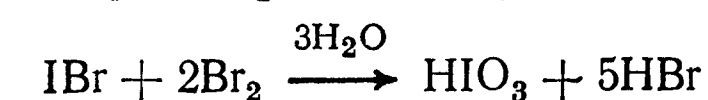
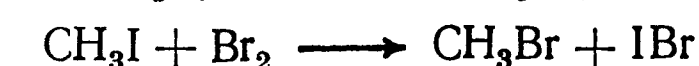
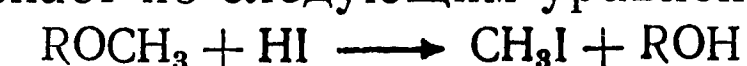
$$x = \frac{(V_1 - V_2)0,00561 \cdot 1000}{m} = 5,61 \frac{V_1 - V_2}{m}$$

где V_1 и V_2 — объемы точно 0,1 н. спиртового раствора KOH, пошедшего на титрование рабочего и контрольного растворов соответственно, мл; 0,00561 — масса KOH, содержащаяся в 1 мл точно 0,1 н. раствора KOH, г; m — навеска образца, г.

Определение метоксильных групп

Метод основан на взаимодействии метоксильных групп исследуемого полимера с иодистоводородной кислотой. Полученный алкилиодид реагирует с раствором брома в уксусной кислоте с образованием алкилбромидов и неустойчивого иодбромидов, который в присутствии ацетатов щелочей окисляется бромом до иодноватой кислоты. Избыток брома разлагают муравьиной кислотой, после чего к раствору прибавляют иодид калия и серную кислоту. Выделившейся иод титруют тиосульфатом натрия в присутствии раствора крахмала [5].

Реакция протекает по следующим уравнениям:



Одна метоксильная группа эквивалентна шести атомам иода, что обуславливает высокую чувствительность и точность метода.

Аппаратура и реактивы

Прибор для определения метоксильных групп (рис. 13).

Газометр, наполненный азотом и соединенный через отводную трубку с очистительной склянкой, наполненной концентрированной серной кислотой.

Глицериновая баня.

Ортофосфорная кислота, хч, 65%-ный раствор.

Серная кислота, хч или чда, и 20%-ный раствор.

Тиосульфат натрия, 0,1 н. раствор.

Бром.

Муравьиная кислота.

Аскарит.

Иодид калия, 10%-ный водный раствор.

Метиловый красный, 0,2%-ный раствор в 60%-ном этаноле.

Крахмал, 0,5%-ный раствор.

Ацетат натрия, тригидрат ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 20%-ный водный раствор и 20%-ный раствор в уксусной кислоте.

Кислота уксусная, 98%-ный раствор.

Выполнение анализа. Навеску полимера 0,05—0,5 г, взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в ре-

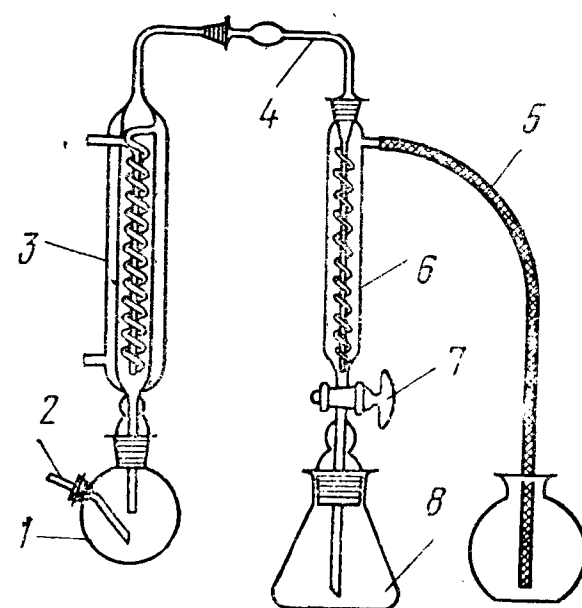


Рис. 13. Прибор для определения метоксильных групп:

1 — реакционная колба; 2 — трубка для подвода азота; 3 — холодильник; 4 — трубка с аскаритом; 5 — отводная трубка и колба для улавливания паров брома; 6 — приемник; 7 — кран для слива; 8 — колба для титрования.

акционную колбу прибора 1. Вносят в колбу примерно 1 г иодида калия и приливают цилиндром 2—3 мл ортофосфорной кислоты. Присоединяют колбу к холодильнику 3, смочив шлиф ортофосфорной кислотой. Верхний конец холодильника соединяют с трубкой, наполненной аскаритом 4 и соединенной с приемником 6, в котором отводная трубка доходит почти до дна колбы для титрования 8, в которую налито цилиндром 20 мл 20%-ного водного раствора тригидрата ацетата натрия. В приемник наливают поглотительный раствор (к 6 мл 20%-ного раствора тригидрата ацетата натрия в уксусной кислоте приливают пипеткой 0,3—0,5 мл брома). Отводная трубка от верхней части приемника опущена в колбу, в которую налито около 100 мл 20%-ного водного раствора тригидрата ацетата натрия для улавливания паров брома.

В реакционную колбу через трубку 2 подают ток азота, проходящий через склянку Дрекселя с концентрированной серной кислотой. Устанавливают равномерный ток азота — не более 10 мл/мин (2—3 пузырька/с). Постепенно нагревают реакционную колбу на глицериновой бане до 145 °С. При этой температуре проводят реакцию 40—60 мин. Затем выключают нагрев и, не удаляя баню, дают реакционной колбе постепенно охладиться примерно до 50 °С, не прекращая при этом пропускания азота. После этого удаляют баню и охлаждают реакционную колбу до комнатной температуры, также продолжая пропускание азота. Сливают содержимое приемника в приемную колбу, ополаскивают приемник 3—4 раза дистиллированной водой и собирают все в коническую колбу. Для удаления избытка свободного брома в коническую колбу при перемешивании добавляют каплями из капельницы муравьиную кислоту до полного исчезновения брома. Полноту исчезновения брома проверяют добавлением нескольких капель индикатора метилового красного, розовая окраска которого не должна исчезать. Исчезновение окраски указывает на присутствие свободного брома, для удаления которого требуется добавить муравьиную кислоту. Далее к свободному от брома раствору прибавляют цилиндром 6 мл 20%-ного раствора серной кислоты и 10 мл 10%-ного раствора иодида калия, перемешивают и оставляют в темном месте на 10 мин. Выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, прибавляя в конце титрования 1 мл 0,5%-ного раствора крахмала. В аналогичных условиях проводят контрольный опыт.

Расчет. Содержание метоксильных групп (в %) вычисляют по формуле

$$[\text{CH}_3\text{O}] = \frac{(V_1 - V_2)0,0005166 \cdot 100}{m} = 0,05166 \frac{V_1 - V_2}{m}$$

где V_1 и V_2 — объемы точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование рабочего и контрольного растворов соответственно, мл; 0,0005166 — количество метоксильных групп, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, г; m — навеска образца, г.

Определение сложноэфирных групп [51]

Сложноэфирные группы в полимерах $\text{R}-\text{CO}-\text{OR}'$ образованы одно- и многоатомными спиртами (гликоль, глицерин) с органическими, преимущественно алифатическими и ароматическими, кислотами и их производными.

Наиболее распространенным и надежным способом определения сложноэфирных групп является их гидролитическое разложение (омыление) на спирт и кислоту, происходящее под влиянием как ионов водорода, так и ионов гидроксила. Исследуемое вещество подвергают щелочному гидролизу, в результате чего образуется спирт (гликоль) и соль соответствующей кислоты.

Омыляющий агент КОН обычно растворяют в спирте, природа которого оказывает решающее влияние на процесс омыления [48].

Скорость гидролиза эфирных групп может служить косвенным показателем происхождения эфирной группы. Так, если в результате гидролиза эфирной группы в полимере образуется поликислота (карбоксильная группа связана непосредственно с углеродом макроцепи), то омыление таких групп очень затрудняется. Если же при гидролизе образуются ОН-группы, связанные непосредственно с углеродом макроцепи, то омыление происходит легко.

Содержание сложноэфирных групп может быть рассчитано по числу омыления. Число омыления — это масса КОН (в мг), прореагировавшего со свободными кислотами и сложными эфирами, содержащимися в 1 г исследуемого вещества. Число омыления равно сумме кислотного и эфирного чисел [последнее представляет собой массу КОН (в мг), необходимую для омыления 1 г сложного эфира]. Для сложных эфиров, не содержащих свободных карбоксильных групп, число омыления совпадает с эфирным числом.

Аппаратура и реактивы

Потенциометр любого типа.

Колбы с пришлифованными обратными холодильниками вместимостью 250 мл.

Пипетки вместимостью 25—50 мл.

Гидроксид калия, 0,5 н. спиртовой раствор.

Хлористоводородная кислота, 0,5 н. раствор.

Растворители — этанол, спиртобензольный раствор.

Выполнение анализа. Измельченную навеску полимера (0,5—2,0 г) взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в колбу, приливают 25—50 мл 0,5 н. спиртового раствора гидроксида калия и соединяют колбу с обратным холодильником, закрытым трубкой с натронной известью. Реакционную смесь кипятят 1—3 ч. Избыток КОН оттитровывают 0,5 н. НСl в присутствии фенолфталеина (для темноокрашенных растворов — на потенциометре). В таких же условиях проводят контрольный опыт.

Расчет. Число омыления x (в мг КОН/г) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2)0,028 \cdot 1000}{m} = 28 \frac{V_1 - V_2}{m}$$

где V_1 и V_2 — объемы точно 0,5 н. раствора хлористоводородной кислоты, пошедшего на титрование контрольного и рабочего растворов, мл; 0,028 — масса КОН, содержащаяся в 1 мл точно 0,5 н. раствора КОН, г; m — навеска образца, г.

Из числа омыления может быть рассчитан эквивалент омыления (э. о) — число граммов вещества, взаимодействующее с 1 л 1 н. раствора КОН:

$$\text{э. о} = 56108/\text{ч. о}$$

Определение концевых функциональных групп

Концевые функциональные группы определяют в конденсационных полимерах главным образом для расчета молекулярных масс полимеров.

Определение концевых функциональных групп, так же как и функциональных групп, находящихся в полимерной цепи, основано на их непосредственном количественном взаимодействии с подходящими реагентами без предварительного разрушения цепи.

Гидроксильные группы обычно определяют косвенными методами, чаще всего с использованием реакции ацетилирования хлористым ацетилем или уксусным ангидридом.

Карбоксильные концевые группы, как и боковые, анализируют прямым титрованием щелочью с применением для определения точки эквивалентности методов потенциометрии и колориметрии.

Карбоксильные группы можно также определять путем превращения их в анилидные или по интенсивности поглощения в инфракрасной области твердых образцов полимеров.

Изоцианатные группы определяют колориметрическими методами с использованием их цветной реакции с ионами NO_2^- и реакции образования окрашенного продукта с бесцветным производным, полученным из вторичного амина и малахитового зеленого.

Фотометрическое определение гидроксильных групп с дихлортриазиновым красителем [79]

Метод основан на взаимодействии гидроксильных групп полимера с активным дихлортриазиновым красителем в щелочной среде и последующем измерении интенсивности поглощения избыточного количества красителя при 596 нм. Метод рекомендуется для определения содержания ОН-групп в интервале $25—60 \cdot 10^{-6}$ экв/г и дает надежные результаты при использовании около 30% красителя.

Аппаратура и реактивы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56М или другого типа.

рН-метр 340 или другого типа.

Фильтры со стеклянной пористой пластинкой.

Колба вместимостью 150 мл с обратным холодильником.

Краситель активный ярко-голубой, содержащий 42% основного вещества, общую концентрацию которого определяют стандартным ванадометрическим методом по ГОСТ 16922—71.

В день анализа готовят 70—100 мл водного раствора красителя с содержанием его 8 мг/мл с учетом содержания основного вещества и влажности, определенной обычной сушкой при 100 °С.

Растворитель, смешивающийся с водой, ч.

Хлорид натрия, насыщенный водный раствор.

Карбонат натрия, насыщенный водный раствор.

Построение градуировочного графика. В мерных колбах вместимостью 0,5 л готовят 5—6 стандартных растворов с содержанием красителя от 4 до 32 мг путем разбавления исходного раствора красителя. Доводят растворы водой до метки, измеряют оптическую плотность растворов относительно дистиллированной воды при 596 нм в кюветах с толщиной слоя 50 мм.

Выполнение анализа. Взвешивают 0,2—0,3 г полимера с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в колбу вместимостью 150 мл, приливают 10 мл растворителя и нагревают на электроплитке до кипения и полного растворения пробы. Во избежание разложения пробу растворяют не более 12—15 мин. К выпавшему после охлаждения осадку приливают 0,2—0,3 мл насыщенного раствора хлорида натрия, 5 мл красителя, около 75 мл воды и перемешивают в течение 10 мин. В стакан с пробой опускают хлорсеребряный (каломельный) и стеклянный электроды и, добавляя по каплям насыщенный раствор карбоната натрия, с помощью рН-метра доводят рН раствора до 10. Затем электроды вынимают, тщательно ополаскивают в стакан, после чего раствор вместе с осадком количественно переносят в колбу вместимостью 0,5 л и при перемешивании доводят объем дистиллированной водой до метки. Полученный раствор пропускают через фильтр, отбрасывая 100—150 мл фильтрата. Следующую порцию фильтрата разбавляют в 2 раза и фотометрируют в тех же условиях, что и при построении градуировочного графика.

Расчет. Содержание концевых гидроксильных групп (в экв/г) рассчитывают по формуле

$$[\text{ОН}^-] = \frac{m_1 - m_2}{681m}$$

где m_1 — масса первоначально взятого красителя, г; m_2 — масса оставшегося в растворе красителя (с учетом разбавления), найденная по графику, г; 681 — мольная масса красителя; m — навеска образца, г.

Определение спиртовых гидроксильных групп [80]

Метод основан на реакции образования окрашенного комплекса с гексанитратцератом аммония и измерении его светопоглощения при 460 нм.

Чувствительность метода 1 мг гидроксильных групп в колориметрируемом объеме раствора.

Аппаратура и реактивы

Спектрофотометр типа СФ-16 или фотоэлектроколориметр ФЭК-56М.

Стандартный раствор этиленгликоля: взвешивают в мерной колбе вместимостью 25 мл 1—3 мл этиленгликоля, предварительно перегнанного при 190—197 °С, и доливают до метки дистиллированной водой. Рассчитывают содержание гидроксильных групп в 1 мл раствора. Соответствующим разбавлением полученного раствора готовят рабочий стандартный раствор, содержащий ОН-групп 2 мг на 1 мл раствора.

Гексанитратцерат аммония, 20%-ный раствор в 1 н. азотной кислоте, отфильтрованный.

Азотная кислота, фиксанал.

Аминоуксусная кислота, хч.

Хлорид натрия, чда.

Хлористоводородная кислота, 0,1 н. фиксанал.

Буферный раствор, рН=1,1: в мерной колбе вместимостью 100 мл взвешивают 0,7507 г аминоксусной кислоты, 0,585 г хлорида натрия, доливают до метки дистиллированной водой, 5,7 мл полученного раствора переносят пипеткой в другую мерную колбу вместимостью 100 мл и доливают до метки 0,1 н. раствором хлористоводородной кислоты. Буферный раствор годен в течение года.

Построение градуировочного графика. В мерные колбы вместимостью 25 мл помещают пипеткой 0—1—2—3—4—5 мл стандартного раствора этиленгликоля с содержанием ОН-групп 2 мг/мл, добавляют по 5 мл раствора гексанитратцерата аммония, по 1 мл буферного раствора и доливают до метки дистиллированной водой. После перемешивания выливают раствор в кювету с толщиной слоя 1 см и измеряют оптическую плотность относительно контрольного раствора при 460 нм на спектрофотометре (или в кюветах с толщиной слоя 5 см на фотоэлектроколориметре ФЭК-56М при светофильтре № 5). Строят градуировочный график зависимости оптической плотности от содержания гидроксильных групп (в мг).

Выполнение анализа. Взвешивают 0,2—1,0 г полимера с погрешностью не более 0,0002 г, растворяют в мерной колбе вместимостью 25 мл в 10—15 мл дистиллированной воды, прибавляют 5 мл раствора гексанитратцерата аммония, 1 мл

буферного раствора и доливают до метки дистиллированной водой. Одновременно готовят контрольный опыт. Через 10 мин после перемешивания измеряют оптическую плотность раствора относительно контрольного в тех же условиях, что при построении градуировочного графика.

Расчет. Содержание ОН-групп (в мг) находят по градуировочному графику и рассчитывают (в %) по формуле

$$[\text{ОН}^-] = \frac{c \cdot 100}{m \cdot 1000} = 0,1 \frac{c}{m}$$

где c — содержание ОН-групп, найденное по графику, мг; m — навеска образца, г.

Определение фенольных гидроксильных групп с гексанитратцератом аммония [81]

Метод основан на реакции образования комплекса гидроксильных групп с гексанитратцератом аммония и фотометрическом измерении его светопоглощения при 540 нм.

Чувствительность метода 0,5 мг в колориметрируемом объеме раствора.

Аппаратура и реактивы

Мерные колбы вместимостью 100, 50 и 25 мл.

Пипетки градуированные вместимостью 5 и 10 мл с ценой деления 0,1 мл.

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56М или другой марки.

Гексанитратцерат аммония, 10%-ный раствор в смеси 6 н. азотной кислоты и диоксана (20 : 80), свежеприготовленный, отфильтрованный.

Азотная кислота, $\rho = 1,4$ г/см³ и 6 н. растворы.

Диоксан очищенный: диоксан (хч) настаивают с гидроксидом калия (около 20 г на 500 мл) в течение суток, сливают со щелочи, перегоняют над гексанитратцератом аммония, собирая фракцию при температуре 99—101 °С, или кипятят с КОН в течение 1 ч, а затем отгоняют над 0,1—0,2 г реагента.

Стандартный раствор дифенилолпропана: 0,6714 г дифенилолпропана, переосяжденного из ацетона, растворяют в 100 мл свежеперегнанного диоксана в мерной колбе на 100 мл. Полученный раствор содержит 1 мг ОН-групп в 1 мл.

Построение градуировочного графика. В мерные колбы вместимостью 25 мл (или градуированные цилиндры вместимостью 25 мл с притертой пробкой) наливают пипеткой 0,5—1,0—1,5—2,0—2,5—3,0 мл стандартного раствора дифенилолпропана, добавляют по 1 мл растворителя для реагента, 5 мл 10%-ного раствора гексанитратцерата аммония и доливают до метки диоксаном, перемешивают; через 10 мин выливают в кювету с толщиной слоя 50 мм и измеряют оптическую плотность относительно контрольного раствора при светофильтре № 7 (540 нм) на фотоколориметре ФЭК-56М. Строят градуировочный график зависимости оптической плотности от содержания гидроксильных групп (в мг).

Выполнение анализа. Навеску полимера, содержащую 0,5—3 мг гидроксильных групп, взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в стакан с притертой проб-

кой, заливают 15 мл диоксана и ставят на магнитную мешалку, не включая обогрев. Перемешивают до полного растворения, фильтруют в мерный цилиндр вместимостью 25 мл, смывая фильтр два раза по 2 мл диоксана. К фильтрату прибавляют 1 мл смеси 6 н. азотной кислоты и диоксана (20:80) и 5 мл 10%-ного раствора гексанитратоцераата аммония, перемешивают до полной прозрачности и через 10 мин измеряют оптическую плотность в тех же кюветах, что при построении градуировочного графика.

Расчет. Содержание ОН-групп находят по графику и рассчитывают (в %) по приведенной выше формуле.

Спектрофотометрическое определение фенольных гидроксильных групп с тетрахлоридом титана [82]

Метод основан на взаимодействии фенольных гидроксильных групп с тетрахлоридом титана в метиленхлориде и последующем измерении интенсивности поглощения образовавшегося окрашенного арилоксититанхлорида при 546 нм. Предел обнаружения гидроксильных групп составляет 0,001%, продолжительность анализа 30 мин, относительная погрешность определения не превышает 10%, коэффициент вариации не превышает 6%.

Аппаратура и реактивы

Спектрофотометр типа СФ-26.

Колбы мерные вместимостью 25 и 100 мл.

Пипетки градуированные вместимостью 2 и 5 мл с ценой деления 0,02 мл.

Дифенилолпропан (ДФП), перекристаллизированный из толуола (температура плавления 156 °С).

Тетрахлорид титана, перегнанный над активным углем, предварительно высушенным при 120 °С в течение 1 ч.

Уксусная кислота, ледяная и 5%-ный раствор в метиленхлориде, приготовленный в день анализа.

Метиленхлорид.

Раствор тетрахлорида титана в метиленхлориде, приготовленный в день анализа: 4 г тетрахлорида титана (2,3 мл) и 0,05 г уксусной кислоты (2—3 капли) растворяют в 100 мл метиленхлорида.

Стандартный раствор дифенилолпропана исходный: 0,04—0,05 г ДФП, взвешенного с точностью до 0,0002 г, растворяют в 25 мл метиленхлорида в мерной колбе. Рассчитывают содержание гидроксильных групп в 1 мл раствора.

Стандартный раствор ДФП рабочий с содержанием ОН-групп 0,05 мг/мл готовят соответствующим разбавлением исходного раствора метиленхлоридом в мерной колбе.

Построение градуировочного графика. В ряд мерных колб вместимостью 25 мл отмеривают пипеткой 0,2—0,4—0,6—0,8—1,0—1,5—2,0 мл рабочего стандартного раствора (с содержанием ОН-групп 0,05 мг/мл), что соответствует содержанию гидроксильных групп 0,01—0,02—0,03—0,04—0,05—0,075—0,1 мг. Прибавляют по 8 мл метиленхлорида, по 10 мл раствора тетрахлорида титана, по 4 мл раствора уксусной кис-

лоты, доводят до метки метиленхлоридом и тщательно перемешивают. Не позднее чем через 10 мин после перемешивания измеряют оптическую плотность полученных растворов в кварцевых кюветах с толщиной слоя 1 см при 546 нм относительно дистиллированной воды. Строят градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации ОН-групп (в мг).

Выполнение анализа*. Для анализа полимера с содержанием 0,001—0,1% гидроксильных групп взвешивают 0,1—1,0 г полимера с погрешностью не более 0,0002 г, растворяют в 10 мл метиленхлорида в мерной колбе вместимостью 25 мл. К прозрачному раствору добавляют 10 мл раствора тетрахлорида титана, 4 мл раствора уксусной кислоты и доводят до метки метиленхлоридом. Измеряют интенсивность поглощения окрашенного комплекса при 546 нм в кювете 1 см относительно дистиллированной воды не позднее чем через 10 мин после смешивания реактивов. Для анализа олигомеров с содержанием гидроксильных групп около 1% взвешивают около 0,05 г олигомера, растворяют в 25 мл метиленхлорида в мерной колбе. Затем отбирают аликвотную часть 2—5 мл полученного раствора олигомера и далее поступают так же, как при анализе полимера.

Расчет. Содержание фенольных гидроксильных групп в полимере или олигомере находят по градуировочному графику (в мг) и рассчитывают (в %) по формулам

$$[\text{ОН}^-]_{\text{полимера}} = \frac{c \cdot 100}{m \cdot 1000} = 0,1 \frac{c}{m}$$

$$[\text{ОН}^-]_{\text{олигомера}} = \frac{c \cdot 25 \cdot 100}{m_1 \cdot V \cdot 1000} = 2,5 \frac{c}{m_1}$$

где c — содержание ОН-групп, найденное по графику, мг; m — навеска образца полимера, г; m_1 — навеска образца олигомера, г; 25 — объем колбы (разбавление), мл; V — объем аликвотной части раствора олигомера, мл.

Предложен метод определения фенольных гидроксильных групп методом УФ-спектроскопии [83], основанный на различии в интенсивности поглощения гидроксильных групп и их ацетатных производных при 288 нм.

Спектрофотометрическое определение карбоксильных групп [84]

Определение карбоксильных групп основано на их титровании спиртовым раствором гидроксида калия на спектрофотометре при длине волны 602 нм.

Аппаратура и реактивы

Спектрофотометр с титрующим устройством «Spesol» фирмы ФЭБ Карл Цейсс Йена.

Самописец потенциографа Е-336 с автоматической бюреткой.

* Метод проверен Е. И. Метелкиной.

Магнитная анкерная мешалка.
 Хлороформ, перегнанный.
o-Крезол, перегнанный под вакуумом (полученным с помощью водоструйного насоса).
 Метанол, перегнанный.
 Смесь растворителей: 3 масс. ч. свежеперегнанного хлороформа смешивают с 7 масс. ч. *o*-крезола.
 Бромфеноловый синий: 13,4 мг растворяют в 100 мл перегнанного метанола.
n-Нитробензойная кислота.
 Гидроксид калия: 1,12 г КОН растворяют в 1 л перегнанного метанола.
 Титр 0,02 н. раствора гидроксида калия определяют следующим образом: 8,36 мг *n*-нитробензойной кислоты растворяют в 100 мл смеси растворителей и 20 мл этого раствора титруют 0,02 н. раствором КОН в присутствии бромфенолового синего. Рассчитывают титр на основе трех измерений.

Выполнение анализа. Взвешивают около 0,25 г образца, высушенного в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 , с погрешностью не более 0,0002 г в конической колбе с притертой пробкой и добавляют 25 мл смеси растворителей, подключают мешалку, соединяют с обратным холодильником, пропускают чистый азот и помещают в перемешиваемую масляную баню при 115°C. Образец растворяют в течение 15 мин. После извлечения из бани колбу сразу же закрывают, удаляют прилипшее масло и охлаждают проточной водой до комнатной температуры. Затем из колбы берут 20 мл раствора и вместе с маленькой анкерной мешалкой помещают в кювету спектрофотометра с толщиной слоя 30 мм. Добавляют 0,4 мл раствора индикатора и кювету помещают в титрующее устройство спектрофотометра.

Титруют при длине волны 602 нм. Для титрования заполняют бюретку раствором гидроксида калия, ленту самописца вставляют с таким расчетом, чтобы перо самописца находилось перед нулевой линией миллиметровой бумаги. После переключения крана на бюретке от сборника на титрующую насадку самописец включают, при достижении нулевой линии вновь отключают и капли, образующиеся на конце шланга титрующей насадки, удаляют. Следует выбирать небольшую скорость записи (установка регулятора на самописце потенциографа Е-336 на 1,5—2,0 ед.). Затем конец трубки титрующей насадки вставляют в титрующее устройство «Spesol» так, чтобы трубка была погружена непосредственно в титруемый раствор. Начинают титрование и щелочь добавляют до изменения оптической плотности. Желательно, чтобы на одной ленте самописца записывалось несколько титрований.

Расчет. Расход щелочи V (в мл) находят по кривой титрования. Для этого проводят прямую через возрастающую часть кривой и через конечную величину. Точка пересечения будет соответствовать точке эквивалентности.

Содержание карбоксильных групп (в %) вычисляют по формуле

$$[\text{COOH}] = \frac{(V_1 - V_2)20 \cdot 100}{m} = 2000 \frac{V_1 - V_2}{m}$$

где V_1 и V_2 — объемы точно 0,02 н. раствора КОН, пошедшего на титрование рабочего и контрольного растворов соответственно, мл; m — навеска образца, содержащаяся в 20 мл раствора, г.

Потенциометрическое определение аминогрупп [85]

Один из способов нахождения молекулярной массы полимеров основан на количественном определении концевых функциональных групп. В полимерах такого типа, как полиуретан и ароматические полиамиды, наибольшую трудность представляет определение концевых аминогрупп, обладающих слабыми основными свойствами. Прямое титрование этих групп значительно осложняется в разбавленных растворах.

В работе [86, 87] показано, что при титровании слабых оснований в водной среде изменение потенциала в точке эквивалентности становится более значительным в присутствии таких нейтральных солей, как LiCl, CaCl_2 , и др. Эффект этот объясняется увеличением активности ионов водорода вследствие уменьшения их гидратации. Применение кислых растворителей (CH_3COOH) позволяет проводить прямое кислотно-основное титрование очень слабых оснований [88]. Добавление CH_3COOH к диметилформамиду в присутствии LiCl увеличивает четкость точки эквивалентности, хотя сила титруемого основания уменьшается (потенциал полунейтрализации сдвигается в более положительную область). Диметилформамид, содержащий 4—8% (по объему) CH_3COOH и 2—5% LiCl, можно считать наиболее подходящей средой для титриметрического определения концевых слабых аминогрупп. К тому же LiCl повышает растворимость полимеров в диметилформамиде.

Аппаратура и реактивы

Потенциометр типа ЛПМ-60М со стеклянным и хлорсеребряным электродами.

Уксусная кислота, хч.

Диметилформамид (ДМФ).

Хлорид лития.

Хлорная кислота, 0,1 н. раствор в диоксане (или 0,1 н. раствор хлористоводородной кислоты в изопропиловом спирте).

Выполнение анализа. Навеску полимера (0,5—5 г в зависимости от содержания аминогрупп) растворяют в стакане вместимостью 150 мл в 25—50 мл смеси ДМФ и LiCl. К раствору приливают 1—2 мл CH_3COOH , не содержащей ангидрида. Титруют 0,1 н. раствором хлорной кислоты на потенциометре типа ЛПМ-60М при перемешивании на магнитной мешалке. Титруют до «скачка потенциала». Параллельно проводят контрольный опыт.

Расчет. Содержание аминогрупп (в %) вычисляют по формуле

$$[\text{NH}_2] = \frac{(V_1 - V_2)0,0016 \cdot 100}{m}$$

где V_1 и V_2 — объемы точно 0,1 н. раствора кислоты, пошедшего на титрова-

ние рабочего и контрольного растворов соответственно, мл; 0,0016 — масса аминогрупп, соответствующая 1 мл точно 0,1 н. раствора кислоты, г; m — масса образца, г.

Спектрофотометрическое определение аминогрупп [89]

Определение аминогрупп основано на их реакции с N,N'-диметиламино-*n*-бензальдегидом в диметилформамиде в кислой среде с последующим измерением интенсивности поглощения при 440 нм.

Аппаратура и реактивы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56М.

Колбы мерные вместимостью 25, 50 мл.

Пипетки вместимостью 1—10 мл.

N,N'-Диметиламино-*n*-бензальдегид: 1 г реагента растворяют в 5 мл концентрированной хлористоводородной кислоты в мерной колбе вместимостью 100 мл и добавляют до метки диметилформамид. Хорошо перемешивают.

Диметилформамид, ч.

4,4'-Диаминодифениловый эфир, перекристаллизованный из хлористоводородной кислоты и возогнанный в вакууме.

Выполнение анализа. Взвешивают 0,1—0,2 г полимера, содержащего 0,01—0,1 мг NH₂-групп, с погрешностью не более 0,0002 г и растворяют в 50 мл диметилформамида в мерной колбе. Отбирают 1—10 мл полученного раствора в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляют до 10 мл диметилформамида, 2 мл раствора реагента и доводят до метки диметилформамидом. После перемешивания измеряют интенсивность поглощения полученного окрашенного соединения при 440 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм относительно контрольного раствора. По оптической плотности испытуемого раствора находят содержание аминогрупп по градуировочному графику, построенному по 4,4'-диаминодифениловому эфиру в интервале 0,001—0,01 мг аминогрупп и рассчитывают обычным способом.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛАТИНИЗАЦИИ (ЖИЗНЕСПОСОБНОСТИ) [90, 91]

Одним из важнейших технологических свойств термореактивных олигомеров является жизнеспособность — время, в течение которого олигомер сохраняет способность к переработке в вязкотекучем состоянии после введения в него соединений, вызывающих отверждение. Для жидких олигомеров и их растворов жизнеспособность характеризуется временем гелеобразования (желатинизации).

Желатинизация (жизнеспособность) — переход жидких (легкоподвижных и вязкотекучих) микрогетерогенных или гомогенных систем в твердообразное состояние геля. Желатинизация обусловлена возникновением в объеме жидкой системы пространственной фазовой, или молекулярной, сетки (каркаса), которая лишает систему текучести и придает ей некоторые свой-

ства твердого тела (эластичность, пластичность, хрупкость, прочность).

В химии и технологии полимеров желатинизацией (гелеобразованием) принято называть превращение реакционной смеси в процессе полифункциональной поликонденсации из вязкой жидкости в нерастворимый студнеобразный продукт. Момент, когда система внезапно теряет текучесть, называют точкой гелеобразования. При этом происходит сшивка растущих полимерных цепей и возникает трехмерная молекулярная сетка, пронизывающая весь объем смеси.

Желатинизацию полимеров определяют несколькими способами: визуально — как время до того момента, когда полимер утрачивает текучесть; вискозиметрически — как время достижения такой вязкости, при которой еще возможно формирование полимера, или время до начала резкого нарастания вязкости; механическими методами, основанными на том, что движение рабочего тела при вращении, вибрации, возвратно-поступательное движение и др. прекращается в момент образования геля или при достижении определенной степени структурирования; методами, основанными на регистрации повышения температуры полимера при отверждении.

Наиболее простым методом определения желатинизации является визуальный. Время желатинизации (жизнеспособности) испытуемого образца полимера определяют на предварительно нагретой металлической плитке и выражают промежутком времени (в с) от начала нагрева образца до момента обрыва образующихся нитей [92].

Аппаратура

Прибор для определения времени желатинизации — стальная плита размером 160×160×20 мм, горизонтально укрепленная на электронагревательном приборе мощностью 600 Вт. Стальная плита имеет в боковой грани отверстие для термометра, доходящее до ее центра. На центральной части поверхности плиты очерчен квадрат размером 50×50 мм (площадь распределения образца).

Амперметр.

Секундомер.

Тигель фарфоровый низкий формы № 2.

Экран трехсторонний из листовой стали, выступающий над поверхностью плиты не менее чем на 155 мм.

Подготовка к испытанию. Прибор для определения времени желатинизации защищают экраном от охлаждения. Электронагревательный прибор включают в электросеть через автотрансформатор и, регулируя напряжение по термометру, вставленному в боковое отверстие плиты, устанавливают температуру 152 °С.

Выполнение анализа. Около 2 г полимера, взвешенного в фарфоровом тигле с погрешностью не более 0,01 г, наносят на центральную часть плиты, включают секундомер и определяют время желатинизации при 150 ± 2 °С. Стеклопалочкой полимер равномерно распределяют в пределах площади, ограниченной квадратом, и непрерывно перемешивают; когда полимер начнет густеть, не прекращая перемешивания, из него

периодически вытягивают нити на высоту не более 2 см. При дальнейшем нагревании полимер теряет пластичность и нити обрываются. В этот момент секундомер останавливают. Время (в с), прошедшее с момента нанесения испытуемого образца на плиту до момента обрыва нитей, принимают за время желатинизации.

За результат испытания принимают среднее арифметическое трех параллельных определений. Расхождения между параллельными определениями не должны превышать 5 с.

Примечание. Для очистки плиты рекомендуется применять парафин, который наносят тонким слоем на горячую поверхность. Затем снимают его вместе с остатками полимера латунным скребком, после чего плиту протирают чистой тканью.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОТВЕРЖДЕНИЯ [93, 94]

Отверждение — процесс, при котором жидкие (или используемые в виде расплавов и растворов) реакционноспособные олигомеры необратимо превращаются в твердые, нерастворимые и неплавкие трехмерные полимеры.

Отверждение происходит в результате взаимодействия реакционноспособных групп олигомеров между собой или со специально добавляемыми реагентами (отвердителями) под действием тепла, УФ-света, излучений высокой энергии или катализатора.

Отверждение, протекающее по механизму поликонденсации, сопровождается выделением низкомолекулярных продуктов (отверждение фенолоформальдегидных, карбамидных олигомеров) или без выделения таких продуктов (отверждение эпоксидных олигомеров первичными аминами). В отдельных случаях в одном процессе могут сочетаться полимеризационный и конденсационный механизмы отверждения (отверждение эпоксидных смол ангидридами кислот в присутствии катализаторов — третичных аминов).

В процессе отверждения можно выделить две стадии: 1) начальную — до момента возникновения трехмерной сетки и, следовательно, потери отверждающимся материалом текучести и растворимости — так называемой точки гелеобразования; 2) конечную — после точки гелеобразования до предельных стадий отверждения.

Отверждение протекает с постепенным нарастанием вязкости до точки гелеобразования, соответствующей достижению определенной степени конверсии функциональных групп олигомера. После точки гелеобразования скорость отверждения обычно замедляется и процесс заканчивается вследствие исчезновения функциональных групп или резкого возрастания стерических и диффузионных препятствий для их взаимодействия. В конечном продукте всегда остается некоторое количество мономеров и

низкомолекулярных веществ, способных растворяться в подходящих экстрагентах.

Для контроля скорости отверждения широко применяют метод торзионного маятника, в котором фиксируется изменение жесткости нити, пропитанной исследуемым материалом. Используют также визуальный и различные вискозиметрические методы (определяют скорость подъема пузырька воздуха или падения металлического шарика в отверждаемом материале). Иногда скорость отверждения устанавливают с помощью пластометров ротационного типа (например, системы Канавца).

Для контроля скорости отверждения, сопровождающегося заметным экзотермическим эффектом, применяют методы определения выделенного тепла — дифференциальный термический анализ, дифференциальную сканирующую калориметрию.

Количественная оценка скорости отверждения возможна по степени конверсии реакционноспособных групп олигомеров или по частоте сетки образующегося трехмерного полимера. Конверсию реакционноспособных групп оценивают методами колебательной спектроскопии, дилатометрии или дифференциального термического анализа, а также химическими методами, например, проведением соответствующих реакций в равновесно набухшем отвержденном материале или контролем количества выделяющихся низкомолекулярных продуктов.

Один из наиболее распространенных методов контроля процесса отверждения полимеров основан на определении содержания веществ, экстрагируемых растворителями, например ацетоном. При этом находят содержание трехмерного продукта (гель-фракция) и мономеров и низкомолекулярных веществ (золь-фракция).

Ряд работ посвящен методикам экстракционного анализа [95, 96].

Аппаратура и реактивы

Аппарат Сокслета.

Ацетон, хч или чда.

Выполнение анализа. Навеску измельченного полимера 6—10 г помещают в экстрактор аппарата Сокслета, колба которого предварительно взвешена. Затем в колбу вливают ацетон в количестве, приблизительно в полтора раза превышающем объем экстракционной части прибора. Соединив прибор с холодильником, нагревают колбу прибора на водяной бане 6 ч. По истечении указанного срока разбирают прибор, соединяют колбу отводной трубкой с холодильником Либиха, отгоняют ацетон на водяной бане, высушивают остаток в колбе до постоянной массы при 80 °С и взвешивают.

Расчет. Степень отверждения x (в %) вычисляют по формуле

$$x = 100 - \frac{m_1 \cdot 100}{m}$$

где m_1 — масса остатка в колбе, г; m — навеска образца, г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОКСОВОГО ЧИСЛА

Коксовое число — показатель, характеризующий выход (в % по массе) нелетучего остатка (кокса) при нагревании полимера при 800—950 °С в течение нескольких минут.

В сочетании с данными о содержании углерода в остатке коксовое число позволяет оценивать способность полимеров к карбонизации. Этот показатель предложено использовать как своего рода критерий термостойкости полимеров. Впервые использование коксового числа для характеристики полимеров предложено Г. С. Петровым. В зависимости от условий определения (массы образца, среды, температуры, скорости ее подъема и времени выдержки) коксовые числа одних и тех же полимеров могут различаться на 5—20 %, что в некоторой степени связано с различными условиями диффузии летучих продуктов деструкции, обуславливающих протекание вторичных пиролизических реакций.

Термогравиметрическое определение коксового числа

Для определения коксового числа полимеров наиболее удобен термогравиметрический метод.

Выполнение анализа. Навеску полимера 0,05—0,5 г, взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г, нагревают в тигле с заданной скоростью в инертной атмосфере или вакууме до 800—900 °С. После охлаждения в эксикаторе тигель взвешивают.

Расчет. Коксовое число x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{m_1 \cdot 100}{m}$$

где m_1 — масса остатка, г; m — навеска образца, г.

Определение коксового числа методом сжигания образца в муфельной печи

Метод основан на сжигании образца в муфельной печи при температуре 850 °С в течение не более 7 мин.

Аппаратура

Муфельная печь с терморегулятором.

Платиновый или фарфоровый тигель высотой 40 мм; верхний диаметр 35 мм, диаметр дна 22 мм с крышкой.

Выполнение анализа. Навеску исследуемого образца около 1 г, взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в платиновый тигель, предварительно прокаленный, и, открыв крышку, выдерживают в термошкафу 2 ч при температуре

105 °С. Затем тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Закрытый крышкой тигель помещают в муфельную печь, нагретую до 850 °С, и выдерживают 7 мин. При этом через отверстие в дверце муфельной печи наблюдают вспышку и сгорание вещества до исчезновения следов сажи на внешних стенках тигля и крышки и до исчезновения синего пламени. Тигель вынимают из муфельной печи, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Расчет коксового числа см. выше.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ

Влажность полимера — содержание в нем свободной влаги, выраженное в процентах по отношению к его массе. Влага поглощается полимером в результате сорбции. Поэтому влажность полимеров определяется относительной влажностью среды, продолжительностью пребывания полимера во влажной атмосфере и размерами его частиц. На влажность полимеров влияют химический состав и строение макромолекул, упорядоченность структуры полимера и др. Способность полимерного материала поглощать влагу зависит также от типа применявшихся при получении полимера эмульгаторов и катализаторов, полноты их отмывки, режима сушки полимера.

Известно несколько методов определения влажности полимеров. Простейший из них — сушка навески до постоянной массы в сушильном шкафу (105 ± 3 °С) или с помощью инфракрасного нагревателя. Влажность жидких и низкомолекулярных полимеров часто определяют методом азеотропной дистилляции — удалением влаги в виде азеотропной смеси растворителя с водой с последующим измерением ее объема в ловушке Дина — Старка.

Наиболее точные результаты дает определение влаги с помощью реактива Фишера. Этот метод неприменим при наличии в полимере меркаптанов, пероксидов, карбоновых кислот, тиосульфатов и др.

Определение влажности азеотропной дистилляцией [72, 97]

Вода, содержащаяся в полимере, отгоняется вместе с растворителем в градуированный приемник и замеряется.

Аппаратура и реактивы

Прибор Дина — Старка (рис. 14).

Песчаная баня.

Трикрезол, хч.

Бензол или толуол, хч.

Выполнение анализа. В круглодонную колбу вместимостью 300 мл помещают образец испытуемого полимера около

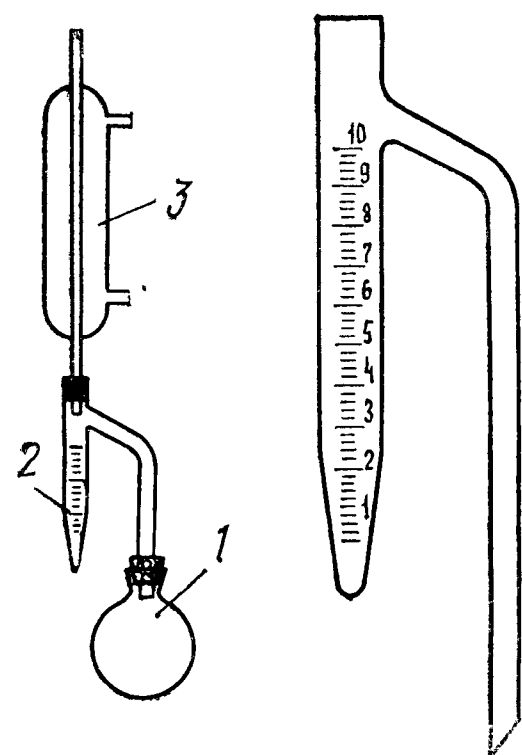


Рис. 14. Прибор Дина — Старка:
1 — перегонная колба; 2 — приемник-насадка; 3 — обратный холодильник.

10 г, взвешенного с погрешностью до 0,01 г, растворяют в 30—50 г обезвоженного трикрезола и приливают 100 мл бензола (или толуола). После этого колбу соединяют с холодильником и приемником и нагревают на песчаной бане. Вода отгоняется вместе с растворителем в градуированный приемник прибора. Отгонку продолжают до прекращения увеличения высоты водного слоя.

После часового отстаивания отсчитывают объем воды (в мл) в приемнике.

Расчет. Содержание воды в полимере (в %) вычисляют по формуле

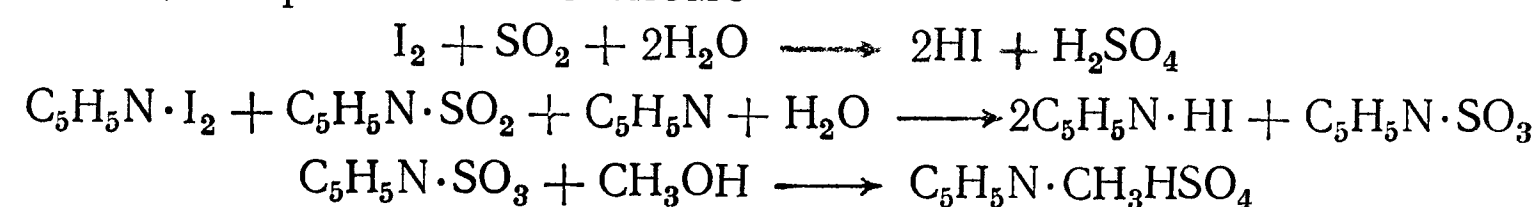
$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{V \cdot 100}{m}$$

где V — объем воды в приемнике, мл; m — навеска образца, г.

Определение влажности методом Фишера [97]

Метод основан на взаимодействии воды, находящейся в испытуемом образце, с реактивом Фишера, представляющем собой раствор иода, диоксида серы и пиридина в метаноле.

Реакция протекает по схеме



Таким образом, метанол не только является растворителем, но и вступает в химическую реакцию. Пиридин необходим, чтобы связать образующуюся при реакции кислоту и сдвинуть равновесие вправо. Титрование проводят электрометрически в закрытом сосуде, снабженном магнитной мешалкой и платиновыми электродами, на которые подается напряжение от сухого элемента через потенциометр. Силу тока в цепи измеряют микроамперметром. Титрование реактивом Фишера проводят до тех пор, пока стрелка микроамперметра не остановится на каком-то определенном делении шкалы и не продержится в течение 30 с.

Аппаратура и реактивы

Прибор для определения воды реактивом Фишера.

Магнитная мешалка.

Микробюретка вместимостью 10 мл с притертой к ней скляночкой для реактива Фишера.

Пипетка вместимостью 10 мл.

Капельница с дистиллированной водой.

Реактив Фишера.

Метанол, хч или чда.

Выполнение анализа. В сухую колбу от прибора вносят пипеткой 10 мл метанола и, соединив колбу с прибором через электроды, титруют реактивом Фишера при постоянном перемешивании на магнитной мешалке до точки эквивалентности. Затем в колбу с оттитрованным метанолом помещают 0,3—0,5 г полимера, взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, и титруют реактивом Фишера при постоянном перемешивании, как указано выше.

Расчет. Содержание воды в полимере (в %) вычисляют по формуле

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{VT \cdot 100}{m}$$

где V — объем реактива Фишера, пошедший на титрование воды в образце, мл; T — титр реактива Фишера, г $\text{H}_2\text{O}/\text{мл}$; m — навеска образца, г.

Установление титра реактива Фишера. В сухую колбу от прибора вносят пипеткой 10 мл метанола и, соединив колбу с прибором через электроды, титруют реактивом Фишера при постоянном перемешивании. Затем в колбу с оттитрованным метанолом вносят из капельницы 0,03—0,04 г (одну каплю) дистиллированной воды, взвешенной с погрешностью до 0,0002 г, и титруют реактивом Фишера при постоянном перемешивании. Для повторных титрований можно использовать оттитрованный раствор.

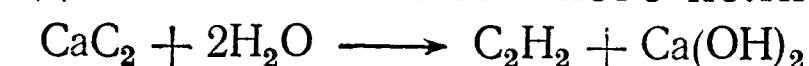
Расчет. Титр T (в г $\text{H}_2\text{O}/\text{мл}$) реактива Фишера вычисляют по формуле

$$T = m/V$$

где V — объем реактива Фишера, пошедший на титрование массы воды, мл; m — масса воды, взятая для титрования, г.

Определение влажности карбидным методом [43]

Метод основан на взаимодействии влаги полимера с карбидом кальция и выделении эквивалентного количества ацетилена:



Выделяющийся ацетилен собирают в измерительный сосуд и по объему газа, приведенному к нормальным условиям (тем-

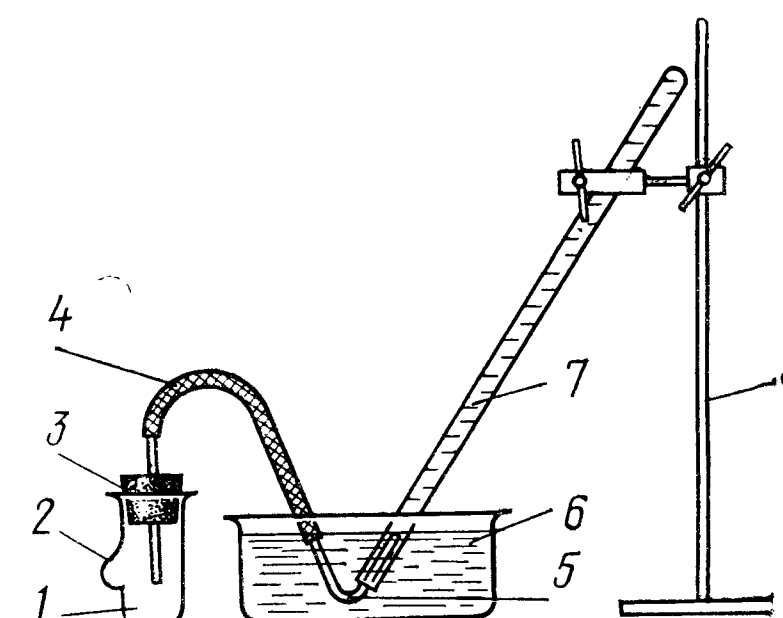


Рис. 15. Установка для определения влаги карбидным методом:

1 — стакан-реактор; 2 — штуцер; 3 — резиновая пробка с отверстием; 4 — резиновая трубка; 5 — U-образная стеклянная трубка; 6 — кристаллизатор с водой; 7 — измерительный цилиндр, заполненный водой; 8 — штатив.

пература 20 °С, атмосферное давление), определяют содержание воды в веществе.

Аппаратура и реактивы

Установка для определения влаги карбидным методом (рис. 15).

Кристаллизатор стеклянный.

Карбид кальция.

Дистиллированная вода, насыщенная ацетиленом.

Подготовка к испытанию. Приготовление воды, насыщенной ацетиленом. В стеклянный стакан-реактор наливают дистиллированную воду и вносят карбид кальция (на 500—1000 мл воды берут 3—6 г карбида кальция). Когда выделение ацетилена прекратится, выливают воду без осадка в кристаллизатор и наполняют ею измерительный цилиндр. Опускают цилиндр открытым концом в кристаллизатор, следят за тем, чтобы в цилиндр не попали пузырьки воздуха, и закрепляют цилиндр в таком положении.

Выполнение анализа. Навеску анализируемого вещества от 0,05 до 2 г (в зависимости от содержания влаги от 50 до 0,2%), взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г, помещают на дно стакана-реактора. Насыпают в штуцер тонко измельченный карбид кальция (около 5 г), тщательно следя за тем, чтобы карбид кальция не попал в навеску. Закрывают стакан резиновой пробкой, к которой присоединена резиновая трубка со стеклянным изогнутым U-образно концом. Осторожно под водой вводят стеклянный конец трубки в цилиндр, прикрыв отверстие пальцем и не допуская при этом попадания в цилиндр пузырьков воздуха. Затем встряхиванием высыплют карбид кальция из бокового штуцера в стакан с навеской и энергично перемешивают. Выделяющийся при этом ацетилен из стакана через резиновую трубку поступает в измерительный цилиндр, вытесняя из него воду. Когда увеличение объема ацетилена в измерительном цилиндре прекратится, опыт заканчивают и отмечают объем выделенного газа.

Расчет. Содержание воды в полимере (в %) при 20 °С и атмосферном давлении вычисляют по формуле

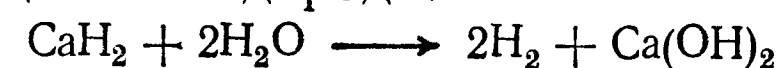
$$[H_2O] = \frac{V \cdot 100}{667,8m} = 0,1497 \frac{V}{m}$$

где V — объем ацетилена, мл; m — навеска образца, г; 667,8 — объем ацетилена, выделенного из 1 г воды при 20 °С и нормальном давлении.

Для определения содержания воды необходимо привести объем ацетилена к нормальным условиям на основании истинных температуры и давления в помещении.

Определение влажности гидридным методом

Метод основан на реакции взаимодействия воды, находящейся в исследуемом полимере, с гидридом кальция и измерении объема выделяющегося водорода:



Аппаратура

Установка для определения влаги гидридным методом, состоящая из газовой бюретки вместимостью 50—100 мл с двухходовым краном и уравнильной трубки. К уравнильной трубке прикреплен термометр. Газовая бюретка и уравнильная трубка заключены в стеклянную муфту, наполненную водой. В нижней части бюретки и уравнильной трубки соединены между собой и с общей напорной грушей при помощи тройника. В качестве запирающей жидкости используют раствор NaCl, насыщенный водородом. Кран от газовой бюретки имеет два отростка — один отросток, заканчивающийся воронкой, и другой отросток, соединяющий кран через хлоркальцевую трубку с колбой-реактором.

Выполнение анализа. В колбу-реактор вместимостью 25 мл вносят навеску полимера от 0,5 до 5 г в зависимости от предполагаемого содержания влаги, взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г. В отросток реактора через воронку с изогнутым концом всыпают около 1 г тонко измельченного и высушенного в эксикаторе над $CaCl_2$ гидрида кальция. Реактор быстро присоединяют к прибору и помещают в баню с водой комнатной температуры.

Поворотом крана соединяют реактор с газовой бюреткой и уравнивают давление в приборе, приводя к одному уровню жидкости в газовой бюретке и в уравнильной трубке. Поворачивают кран так, чтобы бюретка соединилась с атмосферой. Поднятием напорной груши вытесняют газ из бюретки. Закрывают кран и, опустив напорную грушу примерно до середины бюретки, поворотом крана соединяют бюретку с реактором.

Реактор вынимают из бани и, наклонив его, постепенно пересыпают гидрид кальция из отростка в навеску. Когда выделение водорода прекратится после тщательного перемешивания содержимого реактора, его погружают на 5 мин в баню с водой, нагретой до 35—45 °С (при анализе спиртоводных продуктов) или до 80—90 °С (при анализе продуктов с высокой температурой кипения). По мере выделения водорода напорную грушу следует опускать ниже уровня жидкости в газовой бюретке, чтобы в приборе поддерживалось небольшое разрежение. Затем реактор помещают в баню с водой, имеющей температуру воды в муфте, и выдерживают реактор при этой температуре 15—20 мин.

Когда в газовой бюретке установится постоянный уровень, измеряют объем выделившегося водорода и отмечают температуру.

Расчет. Содержание воды в полимере (в %) вычисляют по формуле

$$[H_2O] = \frac{V \cdot 273,2(p - p_1)0,000804 \cdot 100}{760(273,2 + t)m}$$

где V — объем выделенного при анализе водорода при температуре и давлении во время анализа, мл; p — атмосферное давление во время анализа; p_1 — давление паров над водой или раствором NaCl при температуре анализа; t —

температура опыта, °С; m — навеска образца, г; 0,000804* — коэффициент для пересчета объема водорода (в мл), приведенного к 0 °С и атмосферному давлению, на массу воды, г.

Определение влажности методом высушивания [97]

Метод заключается в высушивании образца полимера до постоянной массы и определении уменьшения массы образца. Метод пригоден для полимеров, не выделяющих при нагревании летучих продуктов.

Аппаратура

Термошкаф, поддерживающий температуру 105—110 °С.

Бюкс низкий, широкий.

Эксикатор, заполненный прокаленным хлоридом кальция.

Выполнение анализа. Навеску полимера 1—2 г, взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в предварительно высушенный до постоянной массы и взвешенный бюкс. Приоткрыв крышку, бюкс ставят в термошкаф, нагретый до температуры 105 ± 2 °С, и сушат до постоянной массы.

В зависимости от свойств анализируемого продукта температура термошкафа может быть другой и время выдержки указывается особо. Затем бюкс закрывают крышкой и помещают в эксикатор на 30 мин и взвешивают.

Расчет. Содержание воды в полимере (в %) вычисляют по формуле

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100$$

где m_1 и m_2 — массы бюкса с образцом до и после высушивания соответственно, г; m — навеска образца, г.

Определение влажности методом инфракрасного облучения полимера [43]

Метод заключается в нагревании полимера инфракрасной лампой с последующим определением потери в массе образца.

Для каждого образца опытным путем устанавливают наиболее благоприятные условия высушивания: навеску, продолжительность облучения, расстояние поверхности лампы от образца.

Инфракрасную лампу 500 Вт укрепляют на штативе так, чтобы расстояние от стола до купола лампы было 5 см. На стол кладут кусок асбеста, на котором при включении лампы образуется освещенный круг. В центр круга помещают анализируемое вещество, находящееся или в алюминиевой чашке Петри диаметром 70—90 мм с высотой бортика 8 мм, или в алюминиевом бюксе.

* Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., Госхимиздат, 1962, с. 96.

Выполнение анализа. Навеску исследуемого полимера 1—5 г, взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в бюкс или в чашку Петри, ставят в центр освещенного лампой круга и выдерживают в течение установленного предварительно экспериментальным путем времени, обычно от 3 до 10 мин. Затем чашку или бюкс с веществом помещают в эксикатор с хлористым кальцием для охлаждения до комнатной температуры (в течение 20—30 мин), после чего взвешивают.

Расчет. Содержание воды в полимере (в %) вычисляют по формуле

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{(m_1 - m_2)100}{m}$$

где m_1 и m_2 — массы чашки с образцом до и после высушивания, г; m — навеска образца, г.

Определение влажности полиамидов манометрическим методом [98, 99]

Метод основан на измерении давления паров воды, выделяющихся из образца при нагревании под вакуумом. Давление паров воды прямо пропорционально содержанию влаги в образце.

Аппаратура и реактивы

Установка для определения влаги манометрическим методом (рис. 16).

Вакуумный насос с ртутным манометром.

Печь для нагрева.

Силиконовая масляная баня.

Вакуумная смазка.

Хлороформ (или диэтиловый эфир).

Молибдат натрия, дигидрат.

Подготовка к испытанию. Перед началом работы аппаратура проверяется на утечку. Для этого устанавливают в прибор сухую пустую пробирку (сосуд) для образца, которая не должна нагреваться во время контроля. Повернуть кран 3, соединяя пробирку с прибором. Поворотом крана 2 соединить колбы 4 и 5.

Поворотом крана 1 соединяют прибор с вакуум-насосом, открывают ртутный манометр и разрезают всю систему до давления не менее 4 мм рт. ст. по ртутному манометру. Затем поворотом крана 1 отсоединяют прибор от вакуум-насоса, закрывают кран 2 и оставляют на 1 ч для проверки герметичности прибора. По истечении этого времени разница в давлении, наблюдаемая в масляном манометре, должна быть не более чем 2 мм масляного столба. Если эти условия не выполняются, необходимо найти причину утечки, устранить ее и повторить испытания.

Проверка аппаратуры на утечку должна быть выполнена очень тщательно, чтобы обеспечить герметичность во время проведения анализа.

Все краны прибора смазывают вакуумной смазкой так, чтобы отверстия не забивались ею. Шлиф пробирки перед присоединением ее к прибору также смазывают вакуумной смазкой. Не реже одного раза в два месяца необходимо заменять смазку на всех кранах, удаляя старую ватным тампоном, смоченным в хлороформе или диэтиловом эфире.

Выполнение анализа. Навеску полиамида от 0,2 до 3 г (в зависимости от содержания влажности от 1 до 0,05 %) взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в пробирку и присоединяют к прибору (кран 3 при этом закрыт). От-

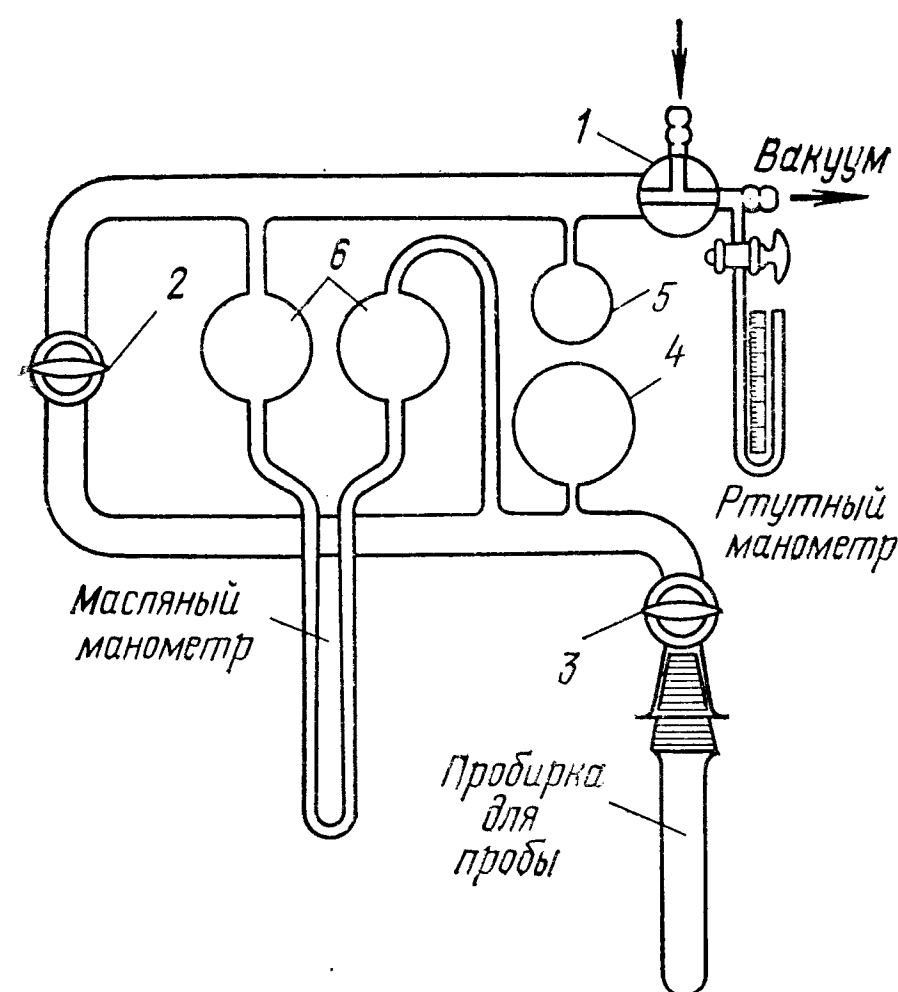


Рис. 16. Установка для манометрического определения влаги в полиамидах:

1, 2, 3 — трехходовой, одноходовой, двухходовой вакуумные краны соответственно; 4 — колба вместимостью 2000 мл; 5 — колба вместимостью 500 мл; 6 — ловушки для улавливания масла.

крывают кран 2. Поворотом крана 1 соединяют прибор с вакуум-насосом, открывают кран ртутного манометра и включают насос. Вакуумируют прибор до установления вакуума не менее 4 мм рт. ст. (по ртутному манометру). После этого открывают кран 3.

Уровни жидкости в масляном манометре при этом меняются. Когда уровни жидкости вновь станут одинаковыми, медленно, не допуская резкого скачка ртути в манометре насоса, поворачивают кран 1, отсоединяя прибор от вакуума и соединяя насос с воздухом. Затем выключают вакуумный насос, перекрывают кран ртутного манометра и кран 2.

Под пробирку подводят печь с масляной баней, нагретой до заданной температуры. Баню закрепляют так, чтобы вся навеска полимера в пробирке находилась ниже уровня масла в бане. Поддерживая нужную температуру, следят за разностью уровней жидкости в масляном манометре. Когда разность уровней жидкости в масляном манометре, измеряемая с точностью до 1 мм, не будет изменяться в течение 10 мин (станет постоянной), испытание заканчивают. Сначала убирают печь. Затем открывают кран 2 и медленно поворачивают кран 1, соединяя прибор с атмосферой. После этого отсоединяют пробирку от прибора и закрывают кран 3.

Расчет. Содержание воды в полиамиде (в %) вычисляют по формуле

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{Kp \cdot 100}{m}$$

где K — коэффициент пропорциональности, г $\text{H}_2\text{O}/\text{мм}$ масляного столба; p — разность уровней жидкости в масляном манометре прибора, мм; m — навеска образца, г.

Определение коэффициента пропорциональности прибора. Помещают в пробирку от прибора 0,03—0,04 г дигидрата молибдата натрия, взвешенного с погрешностью до 0,0002 г, и проводят процедуру, аналогичную определению влаги в полиамиде.

Коэффициент пропорциональности K (в г $\text{H}_2\text{O}/1$ мм) рассчитывают по формуле

$$K = \frac{m_1 W}{p_1}$$

где m_1 — масса дигидрата молибдата натрия, г; W — масса воды, содержащаяся в 1 г дигидрата молибдата натрия, г; p — разность уровней жидкости в масляном манометре прибора, мм.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛЬНОСТИ

Зольность полимера — показатель, характеризующий содержание в полимере минеральных веществ. Зольность определяют по массе остатка от термического разложения полимера на воздухе (после прокалывания остатка в муфельной печи при 800—1000 °С). Выражают зольность в виде отношения (в %) массы остатка к массе исходного полимера [100].

Выполнение анализа. Навеску образца ($50 \pm 0,01$ г) вносят порциями по 15—20 г в предварительно прокаленную до 800 °С и взвешенную с погрешностью не более 0,2 мг платиновую чашку и нагревают на электроплитке. Когда образец расплавится, чашку помещают в пламя горелки. После выгорания образца в чашку помещают новую порцию полимера и операцию повторяют. После сжигания всей навески остаток прокалывают при 800 ± 50 °С в течение 15—20 мин, охлаждают чашку в эксикаторе и взвешивают.

Расчет. Содержание зольности x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{m_1 \cdot 100}{m}$$

где m_1 — масса остатка после прокалывания, г; m — навеска образца, г.

ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТЕЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ [23]

Важнейшей характеристикой полимеров является их устойчивость при повышенных температурах.

Для изучения устойчивости, т. е. измерения скоростей деструкции полимеров, существуют два основных метода: измерение потери массы образца полимера (гравиметрический метод) и измерение количества образовавшихся паров. Второй метод может быть как динамическим, так и статическим.

Гравиметрический метод

Простейший метод измерения потери массы образца состоит в том, что образец массой 1—10 г периодически нагревают в токе инертного газа или в вакууме и периодически взвешивают после охлаждения до комнатной температуры.

Для взвешивания наиболее удобно применять пружинные весы, позволяющие проводить непрерывное взвешивание полимера, подвергаемого пиролизу в вакууме.

Для работы в вакууме появились самопишущие микровесы, которые можно применять вместо пружинных весов. Прибор с такими весами по существу является автоматическим. Подобные усовершенствования, повышающие воспроизводимость метода, делают применение пиролиза для анализа полимеров весьма полезным.

Метод определения летучих веществ

Второй метод определения скорости деструкции полимеров основан на измерении количества выделяющегося газообразного мономера или других газообразных продуктов. Эти продукты можно, например, непрерывно собирать в замкнутый сосуд и измерять повышение давления в нем. Другой вариант состоит в том, что на линии, по которой откачивают продукты пиролиза, ставят диафрагму с относительно малым отверстием. Если откачивающая система поддерживает постоянство вакуума за диафрагмой, то давление перед диафрагмой пропорционально скорости пиролиза.

Установка состоит из обогреваемой вакуумной камеры, стеклянного стаканчика, который можно опустить в печь, не нарушая вакуума, термпарного манометра с самописцем и отверстия, обеспечивающего создание измеряемого давления при малой скорости пиролиза. Принцип работы такого прибора заключается в том, что установившееся давление в объеме слева от отверстия определяется скоростью образования летучего вещества. Если при пиролизе образуется преимущественно только мономер, то скорость испарения по существу эквивалентна массовой потере. Прибор калибруют при испарении мономера с постоянной скоростью из калиброванного капилляра, присоединяемого к крану. Таким образом получают калибровочный график, связывающий показания самописца со скоростью прохождения мономера через систему (в $\text{м}^3/\text{мин}$).

Метод измерения состоит в следующем. Образец полимера массой 12—120 мг помещают в стаканчик и растворяют в растворителе. После испарения растворителя при комнатной температуре образующуюся пленку нагревают в приборе приблизительно 20 мин при температуре выше температуры кипения растворителя. При этом из образца удаляются остатки растворителя, а молекулярная масса полимера не изменяется. Затем печь нагревают до температуры пиролиза, включают самописец, стаканчик опускают в печь и исследуют процесс пиролиза полимера.

Определение растворимости

Растворимость полимеров, как и другие их физические свойства, определяется молекулярной массой, геометрической формой и химическим строением макромолекул. Сравнительно легко растворяются в растворителях полимеры с линейной или разветвленной формой макромолекул. Наличие в макромолекулах такого полимера различных функциональных групп может либо облегчить, либо затруднить подбор растворителя. Кристаллические полимеры обычно растворяются только при температуре, близкой к их температуре плавления. Например, полиэтилен растворяется во многих растворителях только при нагревании (120°C). Если между полимером и растворителем происходит специфическое взаимодействие (например, возникают водородные связи), то раствор может быть получен и при более низкой температуре. Так, полиамид на основе адипиновой кислоты и гексаметилендиамина растворяется в холодной муравьиной кислоте [20].

Полимеры, имеющие пространственное строение макромолекул, обычно плохо растворяются или совсем нерастворимы.

Выполнение анализа. Хорошо измельченный образец полимера помещают в пробирку с притертой пробкой, приливают 10-кратное количество растворителя и оставляют при комнатной температуре при периодическом взбалтывании на 2 ч, после чего отмечают изменение, происшедшее в пробирке.

В случае частичного растворения или набухания полимера следует проверить растворимость его при повышенной температуре. Для этого пробирку с испытуемой смесью, соединенную с обратным холодильником, нагревают на водяной бане 30 мин, после чего вновь отмечают происшедшие изменения [78].

Определение вязкости

Для определения вязкости полимеров применяют различные методы: капиллярной вискозиметрии, ротационный, падающего шарика и другие. Наиболее широко применяемым является метод капиллярной вискозиметрии, основанный на измерении времени истечения из вискозиметра растворителя и растворов полимера различной концентрации [37].

Аппаратура и реактивы

Вискозиметр Пинкевича или Оствальда с внутренним диаметром капилляра 0,4—0,5 мм, временем истечения растворителя не менее 100 с.

Пикнометры вместимостью 10 мл.

Водяной термостат.

Секундомер.

Растворитель, хч.

Выполнение анализа. В пикнометры взвешивают навески полимера (высушенного до постоянной массы) 0,02—0,04—0,06—0,08 г с погрешностью не более 0,0002 г. Вливают в пикнометры 5—6 мл растворителя и оставляют стоять до полного растворения полимера при периодическом перемешивании. Затем пикнометры заполняют с помощью пипетки растворителем на 1—2 мл ниже метки и погружают в водяной термостат при $20 \pm 0,05^\circ\text{C}$ на 10—15 мин, после чего уровень жидкости доводят растворителем до метки и тщательно перемешивают. В сухой вискозиметр наливают 10 мл растворителя (взятого для растворения полимера), выдерживают в термостате и определяют вязкость η_0 (в с). Проводят пять измерений и берут среднее значение. Таким же образом определяют вязкость η для всех растворов полимеров.

Для каждого раствора вычисляют относительную, удельную и приведенную вязкость, а затем строят график зависимости приведенной вязкости раствора от концентрации полимера. На графике находят значение характеристической вязкости. Характеристическая вязкость $[\eta]$ выражается отношением удельной вязкости $\eta_{уд}$ к концентрации раствора исследуемого полимера в случае его бесконечно большого разбавления:

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{уд}}{c} \right)_{c \rightarrow 0}$$

Величина $\eta_{уд}/c$ называется приведенной вязкостью.

Удельная вязкость $\eta_{уд}$ — относительное приращение вязкости растворителя при добавлении к нему исследуемого полимера — выражается уравнением

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{отн} - 1$$

где η — вязкость раствора исследуемого полимера; η_0 — вязкость растворителя.

Характеристическую вязкость определяют по кривой $(\eta_{уд}/c)_{c=0} = [\ln \eta_{отн}/c]_{c=0}$, продолжая ее до пересечения с осью ординат при нулевой концентрации. По оси абсцисс откладывают значения концентрации c ряда растворов с содержанием полимера 0,2—0,4—0,6—0,8% (масс.), по оси ординат — значения приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$. Значение $\eta_{уд}/c$ в нулевой точке соответствует характеристической вязкости исследуемого полимера.

Определение молекулярной массы и молекулярно-массового распределения [101, 102]

Любой полимер представляет собой не индивидуальное вещество, а смесь полимергомологов с некоторой средней молекулярной массой (среднечисловой, среднемассовой или др.) в зависимости от способа усреднения и определенным молекулярно-массовым распределением.

Многие свойства полимеров зависят от молекулярной массы и степени полидисперсности. В процессе поликонденсации регулирование молекулярной массы образующихся продуктов можно осуществлять следующими способами: 1) прекращением реакции при низких степенях превращения; этот принцип получения различных олигомеров широко используется при производстве фенолоформальдегидных, карбамидных, эпоксидных и др. олигомеров; 2) использованием избытка одного из компонентов; по этому способу получают олигоэфирдиолы, применяемые в производстве полиуретанов, а также непредельные олигоэфиры; 3) введением в реакционную смесь монофункционального соединения, блокирующего функциональные группы одного типа (синтез олигоэфиракрилата).

Подобно высокомолекулярным соединениям, олигомеры характеризуются различным молекулярно-массовым распределением (ММР) в зависимости от способа получения и условий проведения процесса. Во многих случаях ММР для олигомеров более узкое, чем для соответствующих высокомолекулярных полимеров.

Для определения молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров используют различные методы: осмометрический, вискозиметрический, эбулиоскопический, методы светорассеяния и седиментации в ультрацентрифуге, хроматографическое фракционирование, гель-проникающую хроматографию, термодиффузию, турбидиметрическое титрование.

Осмометрический метод основан на измерении осмотического давления [37]. Для измерения осмотического давления полимеров могут применяться статические и динамические методы и осмометры различных конструкций. Статический метод измерения осмотического давления сравнительно прост, но вследствие длительности установления равновесия может произойти деструкция растворенного полимера, приводящая к повышению содержания низкомолекулярных частиц в растворе. Кроме того, при длительном соприкосновении раствора полимера с полупроницаемой мембраной последняя может адсорбировать растворенное вещество и таким образом понизить концентрацию полимера в растворе. Поэтому в последние годы делались попытки сконструировать такие статические осмометры, измерение в которых занимает незначительное время. Наибольшее распространение получил осмометр Хельфица.

При измерении динамическим методом осмотическое давление компенсируется точно измеряемым давлением, приложенным извне. Основное преимущество этого метода — быстрота измерений.

Существующие мембраны и аппаратура позволяют определять молекулярную массу в диапазоне от 10 000 до 2 000 000 с точностью $\pm 10\%$.

Наиболее широко распространенным методом определения молекулярной массы полимера является вискозиметрический.

Метод основан на определении характеристической вязкости полимера с последующим вычислением средней молекулярной массы M по уравнению Марка—Хувинка*:

$$[\eta] = KM^a$$

где K и a — постоянные для данной системы полимер — растворитель при данной температуре**; M — молекулярная масса структурного (мономерного) звена.

Большое влияние на свойства полимеров оказывает степень неоднородности полимеров по молекулярным массам (полидисперсность полимера). Полидисперсность полимеров определяют путем разделения на отдельные фракции с последующим определением их молекулярных масс [27, 38—40, 103]. По этим данным строят кривые молекулярно-массового распределения (ММР) полимера.

Фракционирование олигомеров осуществляют, используя методы скоростной седиментации в ультрацентрифуге и турбидиметрического титрования, а также хроматографические методы (электрофорез, тонкослойная и гель-проникающая хроматография и др.).

Электрофорез на бумаге используют для разделения олигомеров с кислотными и основными группами. Тонкослойную хроматографию и хроматографию на бумаге применяют для разделения олигомеров различного класса (олигоэфиров, олигоамидов, олигофениленов, фенолоформальдегидных олигомеров и др.). Благодаря своей универсальности получила широкое распространение гель-проникающая хроматография, позволяющая не только разделить олигомеры, но и одновременно оценить молекулярно-массовое распределение смесей.

Определение плотности [20, 78]

Плотность полимеров зависит от строения макромолекул, средней длины цепи, степени кристалличности и других факторов. Зависимость плотности ρ от средней длины цепи z_n выражается следующим уравнением:

$$\frac{1}{\rho} = g + \frac{h}{z_n}$$

где g и h — постоянные.

Плотность полимеров выражают в г/см³. Метод заключается в определении массы полимера, находящегося в пикнометре

* Эмпирическое уравнение Марка — Хувинка применимо для образцов полимера с постоянным значением молекулярно-массового распределения или для фракционированных полимеров.

** Значения постоянных K и a для полимеров приведены в работе Цянь-Жень-Юаня. Определение молекулярных весов полимеров. Пер. с китайск./Под ред. С. Р. Рафикова. М., Издательство, 1962, 236 с.

известного объема, при температуре 20 °С. Плотность твердых полимеров сравнивают с плотностью воды при той же температуре.

Определение плотности жидких полимеров

Выполнение анализа. Пикнометр взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г и заполняют полимером с помощью воронки, кончик которой опущен в пикнометр до уровня метки. При этом необходимо следить за тем, чтобы в налитом в пикнометр полимере не образовывались пузырьки. Пикнометр заполняют до метки, воронку удаляют из пикнометра таким образом, чтобы ее конец не коснулся горла пикнометра. Затем помещают пикнометр в водяную баню, имеющую температуру $20 \pm 0,1$ °С. После выдержки пикнометра 30 мин проверяют отсутствие пузырьков, в случае необходимости пузырьки удаляют со стенок пикнометра, проводя по ним тонкой металлической проволокой. Уровень полимера должен оставаться на метке. В случае необходимости добавляют несколько капель полимера или удаляют его избыток с помощью фильтровальной бумаги. Заполненный пикнометр тщательно вытирают снаружи мягкой тряпкой и взвешивают с погрешностью до 0,0002 г.

Расчет. Плотность ρ жидких полимеров вычисляют по формуле

$$\rho = \frac{m_1 - m_0}{V} + \rho_v$$

где m_1 — масса заполненного полимером пикнометра, г; m_0 — масса пикнометра, г; ρ_v — плотность воздуха, равная примерно 0,0012 г/мл (с поправкой на давление воздуха); V — объем пикнометра, мл.

Определение плотности твердых полимеров

Выполнение анализа. Взвесив сухой пикнометр с погрешностью не более 0,0002 г, наполняют его до метки водой, закрывают стеклянной пробкой с капилляром и погружают в водяную баню, имеющую температуру $20 \pm 0,1$ °С, на 30 мин. После этого точно устанавливают уровень воды в пикнометре по метке либо осторожно доливая воду, либо удаляя ее избыток из капилляра с помощью фильтровальной бумаги. Закрыв пробкой и тщательно вытерев пикнометр снаружи мягкой тряпкой, производят вторичное взвешивание. После взвешивания выливают воду из пикнометра, хорошо его высушивают в сушильном шкафу, охлаждают в эксикаторе и помещают в него несколько кусочков испытуемого полимера. Закрыв пикнометр пробкой, производят третье взвешивание, после чего, вынув пробку, вливают в пикнометр некоторое количество дистиллированной воды. Закрыв пикнометр стеклянной пробкой и энергично взболтав его содержимое для удаления пузырьков воздуха со стенок пикнометра, доводят уровень жидкости в пикнометре во-

дой до метки, закрывают той же пробкой и погружают на 30 мин в водяную баню при температуре $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

После выравнивания температур доводят уровень жидкости в пикнометре до метки, закрывают пробкой с капилляром, тщательно обтирают снаружи и производят четвертое взвешивание.

Расчет. Плотность ρ твердых полимеров вычисляют по формуле

$$\rho = \frac{m_2 - m_0}{(m_1 - m_0) - (m_3 - m_2)}$$

где m_2 — масса пикнометра с полимером, г; m_0 — масса пикнометра, г; m_1 — масса пикнометра с водой, г; m_3 — масса пикнометра с водой и испытуемым полимером, г.

В тех случаях, когда испытуемый полимер растворяется в воде, последнюю заменяют жидкостью, которая полимер не растворяет; такой жидкостью в большинстве случаев является бензин.

Для полимеров, плотность которых ниже плотности воды, применяют смесь этанола и тетрахлорида углерода. В цилиндр наливают около 100 мл этанола, всыпают кусочки полимера и приливают по каплям тетрахлорид углерода до тех пор, пока полимер не всплывет. Смесь перемешивают, следя за тем, чтобы кусочки полимера распределились равномерно по всему объему и находились во взвешенном состоянии, после чего денсиметром измеряют плотность смеси. Плотность смеси растворителей является плотностью полимера.

Определение цветности [104]

Цветность жидких полимеров, как правило, определяют по платинокобальтовой цветовой шкале (шкала Хазена) визуально. Цвет их при этом должен быть желто-коричневым. Оценка цветности проводится в единицах Хазена и заключается в сравнении окраски испытуемой пробы с окраской растворов сравнения платинокобальтовой шкалы.

За единицу Хазена принимают цветность раствора, содержащего 1 мг/л платины в виде гексахлорплатината калия или гексахлорплатиновой кислоты и 0,5 мг/л кобальта в виде гексагидрата хлорида кобальта.

Аппаратура и реактивы

Компаратор для предохранения растворов от влияния бокового освещения при визуальных измерениях.

Пробирки колориметрические с плоским дном из бесцветного прозрачного стекла с наружным диаметром приблизительно 2 см и высотой 35 см с бесцветными метками на расстоянии не менее 10 и 15 см от основания.

Колбы мерные вместимостью 100, 250 и 1000 мл.

Гексахлорплатинат калия.

Хлорид кобальта, гексагидрат.

Кислота хлористоводородная, $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$.

Кислота азотная, $\rho = 1,39 \text{ г/см}^3$.

Примечание. Вместо гексахлорплатината калия можно применять платинохлористоводородную кислоту, приготовленную следующим образом: 0,500 г платины растворяют в смеси азотной и хлористоводородной кислот (1 : 3) в стеклянной или фарфоровой чашке при нагревании на водяной бане. После растворения платины раствор выпаривают досуха, добавляют 4 мл хлористоводородной кислоты и снова выпаривают.

Приготовление основного раствора. В мерную колбу вместимостью 1000 мл помещают 1,000 г гексагидрата хлорида кобальта и 1,245 г гексахлорплатината калия или 1,050 г платинохлористоводородной кислоты (соответственно 0,500 г платины). Добавляют 100 мл хлористоводородной кислоты, доводят до метки водой и перемешивают. Если полученный раствор не прозрачен, его нагревают до осветления, охлаждают и доводят до метки.

Цветность полученного основного раствора соответствует 500 единицам Хазена. Его хранят в темном месте, в склянках темного стекла с пришлифованными пробками, при комнатной температуре. Срок хранения не более одного года. Качество раствора проверяют один раз в месяц измерением интенсивности поглощения на спектрофотометре в кюветах с толщиной слоя 10 мм. Раствор соответствует требованиям качества, если его оптическая плотность находится в пределах, указанных ниже:

Длина волны, нм	430	455	480	510
Оптическая плотность	0,110—0,120	0,130—0,145	0,105—0,120	0,055—0,065

Приготовление растворов шкалы Хазена. Для приготовления растворов шкалы Хазена от 0 до 50 единиц Хазена в мерные колбы вместимостью по 250 мл вводят бюреткой объемы основного раствора: 0—2,5—5,0—7,5—10,0—12,5—15,0—17,5—20,0—25 мл, что соответствует 0—5—10—15—20—25—30—35—40—50 единицам Хазена, доводят водой до метки и перемешивают.

Для приготовления растворов шкалы Хазена от 60 до 500 единиц в мерные колбы вместимостью 100 мл вводят бюреткой объемы основного раствора: 12,0—14,0—16,0—18,0—20,0—25,0—30,0—35,0—40,0—50,0—60,0—70,0—80,0—90,0—100,0 мл, доводят до метки водой и перемешивают.

Растворы шкалы Хазена хранят в темном месте, в склянках из темного стекла с пришлифованными пробками. Срок хранения — не более 3 месяцев. При появлении осадка растворы не пригодны к применению.

Выполнение анализа. Испытуемую пробу наливают в колориметрическую пробирку до метки и сравнивают с цветом растворов шкалы Хазена, налитых в такие же пробирки до той же метки, в компараторе (без бокового освещения), рассматривая их сверху вниз на белом фоне при дневном свете или при освещении лампой дневного света. Цветность испытуемой пробы выражают в единицах Хазена, соответствующих цвету раствора шкалы. Если цвет пробы находится между цветами двух последовательных растворов шкалы Хазена, за результат принимают цвет раствора большей интенсивности.

Определение температуры каплепадения

Температура каплепадения — условный показатель, косвенно характеризующий молекулярную массу полимера.

Температурой каплепадения называют температуру, при которой капля полимера отделяется от равномерно нагретой массы испытуемого вещества под действием собственной силы тяжести.

Аппаратура

Прибор Уббелодэ (рис. 17), состоящий из термометра 1, к которому при помощи металлической трубки 2 прикрепляют стеклянную чашечку 3 диаметром 20 мм, на дне которой находится отверстие 4 с внутренним диаметром 3 мм. Трубочка имеет отверстие и три штифта, до которых вдвигается чашечка. Термометр при помощи пробки укрепляется в стеклянной пробирке диаметром 4 см, которая вставляется в стакан, содержащий вазелиновое масло, глицерин, парафин или какое-либо другое высококипящее вещество.

Выполнение анализа. Стеклянную чашечку ставят на стеклянную пластинку и наполняют ее слегка расплавленным испытуемым полимером. Пока масса еще мягкая, чашечку присоединяют к металлической трубке со вставленным в нее термометром так, чтобы ртутный шарик термометра слегка погрузился в расплавленную массу.

Термометр с чашечкой вставляют в пробирку; расстояние от нижнего края чашечки до дна пробирки должно быть 25 мм. Пробирку помещают в стеклянный стакан, в который в зависимости от ожидаемой температуры каплепадения наливают вазелиновое масло, глицерин или парафин. Стакан с жидкостью нагревают так, чтобы показания термометра, начиная с температуры на 20°C ниже ожидаемой температуры каплепадения, возрастали со скоростью 1°C/мин.

Определение температуры плавления [51, 105—107]

Температура плавления зависит от строения решетки твердого вещества и представляет собой температуру, при которой кристаллическая решетка нагреваемого твердого вещества разрушается вследствие усиливающегося теплового движения атомов или групп атомов. Температура плавления тем выше, чем сильнее межмолекулярные силы и чем плотнее упаковка решетки. Образование водородных связей вызывает повышение температуры плавления. В пределах каждого гомологического ряда температура плавления возрастает с увеличением молекулярной массы до определенного предела.

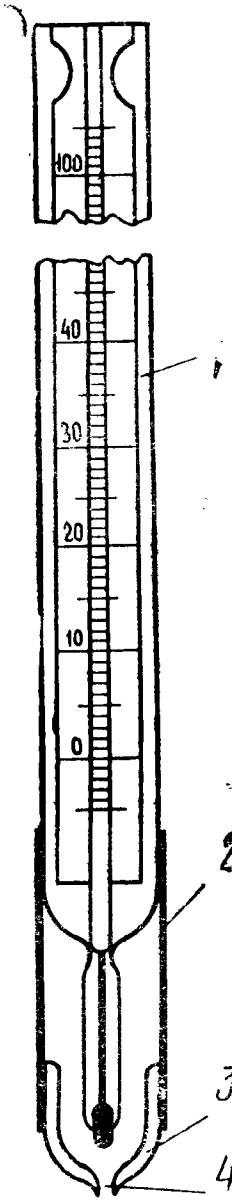
При нагревании плавятся кристаллические (точнее, полукристаллические) полимеры. Для аморфных полимеров характерно постепенное размягчение.

У полимеров различают две температуры плавления: равновесную $T_{\text{пл}}^{\circ}$ и экспериментальную $T_{\text{пл}}$, которую обычно называют просто температурой плавления. Равновесная температура плавления соответствует точке фазового равновесия между монокристаллами полимера и расплавом при нормальном давлении.

Существенное влияние на $T_{\text{пл}}$ оказывает жесткость макромолекул. Низкие $T_{\text{пл}}$ обычно характерны для полимеров с гибкими макромолекулами, которые в расплавах сильно свернуты. Плавление таких полимеров связано со значительным увеличением конформационной энтропии. Полимеры с жесткими макро-

Рис. 17. Прибор Уббелодэ:

1 — термометр; 2 — трубка металлическая; 3 — стеклянная чашечка; 4 — отверстие.



молекулами имеют сравнительно высокие $T_{\text{пл}}$. Макромолекулы этих полимеров в расплавах находятся в развернутых конформациях, что приводит к меньшему возрастанию конформационной энтропии.

Кристаллизация полимеров, в отличие от кристаллизации низкомолекулярных веществ, проходит обычно не полностью, и при этом образуются метастабильные кристаллы. При нагревании они плавятся в некотором интервале температур ($\Delta T_{\text{пл}}$ иногда достигает десятков градусов). На практике верхнюю границу этого интервала принимают за экспериментальную температуру плавления полимеров. Равновесная температура плавления $T_{\text{пл}}^{\circ}$ обычно ниже экспериментальной $T_{\text{пл}}$ примерно на 5—20°C. Наблюдаемые значения $T_{\text{пл}}$ и $\Delta T_{\text{пл}}$ зависят от химической природы макромолекул, молекулярно-массового распределения, условий кристаллизации. В интервале плавления происходят процессы так называемого «частичного» плавления, связанные с постепенным расплавлением наиболее дефектных граней кристаллитов и поэтапным плавлением кристаллитов разных размеров и различной степени дефектности.

Существует несколько методов определения $T_{\text{пл}}$ полимеров. Один из методов основан на зависимости температуры плавления кристаллитов от их размеров, другой — на зависимости $T_{\text{пл}}$ от температуры кристаллизации, третий — на зависимости температуры плавления от молекулярной массы (степени полимеризации).

Наиболее распространенным методом определения температуры плавления является определение в капилляре.

Определение температуры плавления в капилляре

Аппаратура и реактивы

Пробирка длиной 150 мм и диаметром 13—15 мм, снабженная пробкой с отверстием в середине для термометра и с засечкой сбоку для циркуляции воздуха.

Термометр с ценой деления 1°C.

Капилляр тонкого стекла высотой 15—20 мм с внутренним диаметром 1,5 мм с запаянным концом.

Колба круглодонная вместимостью 300 мл с пробкой с отверстием в середине для пробирки и с засечкой сбоку для циркуляции воздуха.

Выполнение анализа. Измельченной в тонкий порошок смолой заполняют капилляр на 3—5 мм. Капилляр прикрепляют к термометру при помощи резинового кольца таким образом, чтобы столбик смолы и шарик термометра находились

на одном уровне. Термометр с капилляром вставляют на пробке в пробирку, служащую воздушной баней. Пробирку помещают в колбу с прозрачным глицерином или H_2SO_4 и нагревают на электроплитке с таким расчетом, чтобы температура термометра поднималась на $2^\circ C$ в мин.

Отмечают температуру, соответствующую началу плавления смолы (образование капли) и температуру, при которой испытуемая смола станет совершенно прозрачной. Среднее из двух указанных температур принимают за температуру плавления смолы.

Некоторые смолы вследствие своей некристаллической структуры не имеют четких температур плавления. При нагревании они претерпевают постепенное размягчение, во время которого можно отметить температуру, соответствующую началу размягчения, и температуру, при которой все вещество превращается в полупрозрачную массу.

Определение температуры размягчения

Метод основан на протекании определенного количества ртути через слой размягчившейся смолы.

Аппаратура и реактивы

Прибор для определения температуры размягчения (рис. 18), состоящий из термометра 1 с делениями на $1^\circ C$, укрепленного в центре крышки стеклянного стакана 2, который погружен в другой стакан и укреплен в нем с помощью металлического кольца. Пространство между внутренним и внешним стаканами на $2/3$ заполнено глицерином. В крышке имеются четыре отверстия для стеклянных трубок 3, нижняя часть которых заполняется испытуемой смолой 4.

Тигель диаметром 5 см, высотой 3—5 см.

Штатив с кольцом и асбестовой сеткой.

Электроплитка.

Глицерин.

Ртуть.

Подготовка к определению. Около 20 г смолы расплавляют в тигле, избегая сильного повышения температуры, с таким расчетом, чтобы расплавившаяся смола образовала слой 6—6,5 мм. В расплавленную смолу медленно опускают стеклянные, слегка подогретые трубки 3 (диаметром 6 мм, высотой 100 мм). При этом смола заполняет нижнюю часть трубок высотой 5 мм. Трубки придерживаются в вертикальном положении до момента охлаждения смолы — хрупкого состояния, после чего трубки легко освобождаются от смолы, прилипшей к ним с внешней поверхности.

В каждую трубку на слой смолы наливают $5 \pm 0,03$ г ртути. Приготовленные таким образом трубки укрепляются на крышке прибора так, чтобы нижний конец трубки находился на одном уровне с шариком термометра.

Выполнение анализа. Собранный прибор устанавливают на асбестовую сетку и начинают нагревать на электро-

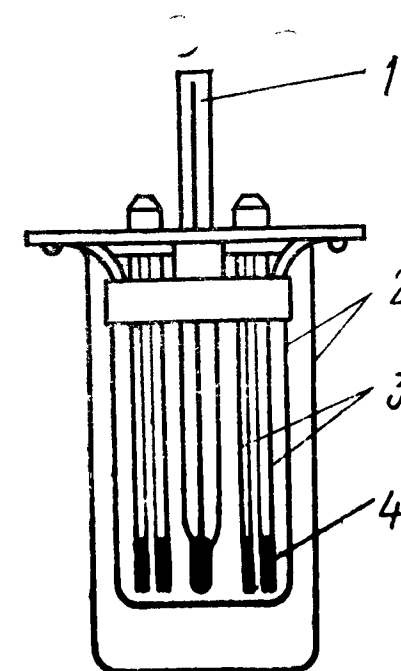


Рис. 18. Прибор для определения температуры размягчения:

1 — термометр; 2 — стаканы; 3 — стеклянные трубки; 4 — смола.

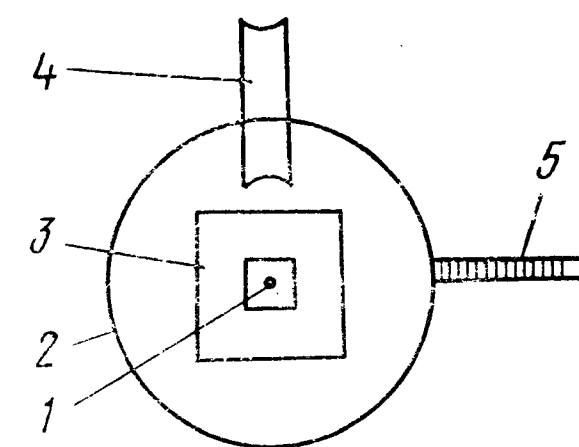


Рис. 19. Схема малогабаритного столика типа БОЭТИУС для определения температуры плавления:

1 — анализируемое вещество; 2 — объектный столик; 3 — покровное стекло; 4 — объектив; 5 — термометр.

плитке. Когда температура достигнет $45^\circ C$, нагревание ведут таким образом, чтобы температура поднималась на $2^\circ C$ в мин.

За температуру размягчения принимают температуру, при которой ртуть вытекает из трубки. Окончательным результатом считается среднее из показаний температуры четырех трубок.

Определение температуры плавления с помощью нагревательного столика типа БОЭТИУС

Малогабаритный нагревательный столик типа БОЭТИУС (рис. 19) позволяет определять температуру плавления веществ, непосредственно помещенных на столик (устраняет необходимость заполнения капилляров), в широком интервале температур плавления: от 20 до $260^\circ C$ и от 70 до $360^\circ C$, благодаря наличию двух термометров с указанным интервалом температур (цена деления $1^\circ C$). При этом увеличение температуры вблизи точки плавления регулируется автоматически.

Столик охлаждается при подключении к водопроводу, что удобно при серийных анализах.

Специальное устройство обеспечивает освещение и 100-кратное увеличение объекта наблюдения.

Выполнение анализа. Анализируемое вещество (около 0,1 мг) 1 помещают на объектный столик 2 и накрывают покровным стеклом 3. Направляют объектив 4 на анализируемое вещество, помещают в ячейку термометр 5 с нужным интервалом температур, включают обогрев со скоростью $4^\circ C/\text{мин}$ и наблюдают процесс плавления, включив освещение.

За температуру плавления принимают температуру, при которой анализируемое вещество превращается в расплывшуюся каплю.

АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ ЛИНЕЙНОЙ СТРУКТУРЫ

Линейные полимеры — полимеры, в макромолекулах которых атомы или атомные группы располагаются в виде открытой цепи или вытянутой в линию последовательности циклов.

Линейные макромолекулы образуются при поликонденсации только бифункциональных молекул и не способны образовывать сетчатые полимеры. Такой процесс называется линейной поликонденсацией.

В данной главе рассмотрен анализ полифениленоксидов, полисульфонов, полигликольтерефталатов, полиарилатов, поликарбонатов, полиамидов и полиимидов.

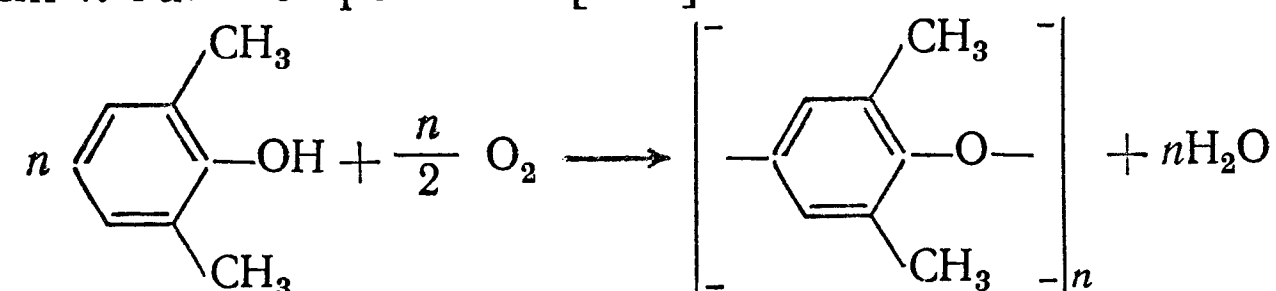
АНАЛИЗ ПРОСТЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Простые полиэфиры являются гетероцепными полимерами, содержащими в основной цепи регулярно повторяющиеся простые эфирные группировки —C—O—C—. Их подразделяют на алифатические и ароматические. Практическое применение нашли полифениленоксиды (например, поли-2,6-диметил-*n*-фениленоксид) и полиариленсульфоны (полисульфоны).

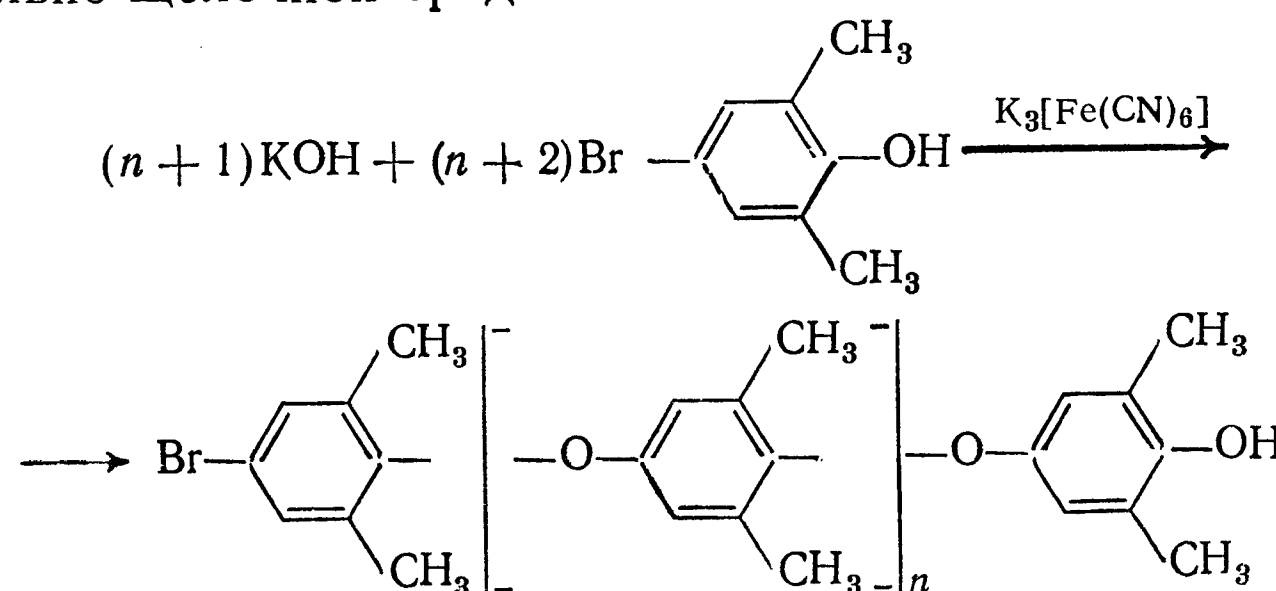
АНАЛИЗ ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИДОВ

Получение и свойства

Полифениленоксиды (ПФО) (ароматические полиэфиры линейного строения) получают методом окислительной дегидрополиконденсации 2,6-дизамещенных фенолов [108] или 2,6-дизамещенных *n*-галогенфенолов [109]:



При дегидрополиконденсации 2,6-дизамещенных *n*-галогенфенола в качестве окислителя используют феррицианид калия в бензольно-щелочной среде:



В промышленности полифениленоксиды обычно получают окислительной поликонденсацией 2,6-диметилфенола (2,6-ксиленола) в присутствии комплексов основных солей меди(II) с аминами в среде органических растворителей. Окисление 2,6-диметилфенола протекает в основном по двум направлениям [110, 111]: с образованием высокомолекулярного полифениленового эфира и низкомолекулярного соединения хиноидной структуры — 3,5,3',5'-тетраметилдифенохинона (дифенохинона).

Полифениленоксиды представляют собой светло-бежевый непрозрачный материал с молекулярной массой от 25000 до 35000, плотностью 1,06 г/см³, с температурой плавления кристаллического полимера 260°C; растворимы в ароматических и хлорированных углеводородах, диоксане, тетрагидрофуране, диметилформамиде, диметилсульфоксиде. Полифениленоксиды обладают высокой химической устойчивостью, которая сохраняется и при повышенных температурах. Они устойчивы к действию кипящей воды, перегретого пара, разбавленных и концентрированных минеральных кислот, щелочей и пероксидов. Устойчивость полифениленоксидов к алифатическим углеводородам меньше, чем к кислотам и щелочам.

Количественные определения

В полифениленоксидах определяют содержание гидроксильных групп, дифенохинона, зольности, металлов, молекулярную массу и плотность.

Определение гидроксильных групп [83]

Метод основан на использовании различия в УФ-спектрах фенольных групп полимера в нейтральных и основных растворах (после обработки раствором тетраэтиламмония) при 318 нм в метиленхлориде. Предел обнаружения концевых гидроксильных групп (0,017%) позволяет рассчитать по их содержанию молекулярную массу полифениленоксида до 100 000. Молярный коэффициент поглощения, рассчитанный по гидроксильным группам дифенилолпропана при 318 нм, равен 4700 л·моль⁻¹·см⁻¹. Гидроксид тетраэтиламмония не имеет поглощения в этой области и не мешает определению.

Аппаратура и реактивы

УФ-спектрофотометр.
2,6-Диметилфенол.
Метиленхлорид.
Гидроксид тетраэтиламмония, 10%-ный водный раствор, разбавленный до 0,1 М раствора метанолом, свежеприготовленный.
Метанол.
Уксусная кислота.

Выполнение анализа. Две навески полифениленоксида по 100 мг, взвешенные с погрешностью не более 0,0002 г, растворяют в 25 мл метилхлорида в двух мерных колбах.

После перемешивания по 3 мл растворов выливают в кюветы с толщиной слоя 1 см. В одну кювету добавляют 10—40 мкл 0,1 М раствора гидроксида тетраэтиламмония и измеряют оптическую плотность основного раствора относительно нейтрального при 318 нм. Затем в основной раствор добавляют 20 мл уксусной кислоты и вновь измеряют оптическую плотность. Содержание ОН-групп находят по градуировочному графику, построенному по ОН-группам 2,6-диметилфенола, обработанного гидроксидом тетраэтиламмония и уксусной кислотой. Расчет — см. гл. 1, разд. «Спектрофотометрические методы анализа».

Спектрофотометрическое определение дифенохинона [112]

При спектрофотометрическом определении используют интенсивную полосу поглощения с максимумом при 420 нм. Молярный коэффициент поглощения дифенохинона (ДФХ) в хлороформе равен 81480 ± 1570 л·моль⁻¹·см⁻¹. Закон Бугера удовлетворительно соблюдается в интервале концентраций ДФХ 10^{-4} — 10^{-6} моль/л. Оптическая плотность постоянна в течение 1 ч после приготовления растворов полифениленоксида. Относительная погрешность определения $\pm 3\%$ при надежности 0,95. Содержание полифениленоксида с молекулярной массой 3000—128000 в количествах 0,1—1,0 г в 100 мл анализируемого раствора не влияет на поглощение ДФХ при определяемых концентрациях 10^{-4} — 10^{-6} моль/л.

Аппаратура и реактивы

Спектрофотометр типа СФ-16.

Хлороформ, хч.

Дифенохинон.

Выполнение анализа. В мерную колбу вместимостью 25 мл взвешивают 0,05 г полифениленоксида с погрешностью не более 0,0002 г и растворяют в хлороформе, доводя объем раствора до метки. Интенсивность поглощения измеряют при 420 нм относительно хлороформа. Толщину кюветы подбирают так, чтобы значение оптической плотности находилось в пределах 0,2—0,8.

Расчет. Содержание ДФХ (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{MDV}{10\epsilon l m}$$

где M — молекулярная масса ДФХ; D — оптическая плотность раствора; V — объем раствора, мл; ϵ — молярный коэффициент поглощения раствора ДФХ в хлороформе; l — толщина поглощающего слоя кюветы; см; m — навеска образца, г.

Дифенохинон может быть определен колориметрически [113].

Исследовано влияние дифенохинона (ДФХ) на физико-механические и диэлектрические свойства полифениленоксида [114]. При увеличении содержания ДФХ до 2% прочность при растяжении возрастает с 550 до 700 кгс/см², диэлектрическая проницаемость не изменяется. При 260 °С независимо от содержания ДФХ на термомеханических кривых наблюдается характерный изгиб. Авторы предполагают, что, по-видимому, происходит структурирование ПФО. В прогретых образцах полимера не удалось обнаружить ДФХ ни с помощью ИК-спектроскопии, ни спектрофотометрическим методом в хлороформных экстрактах.

Определение зольности

Золу определяют по массе остатка после термического разложения полифениленоксида при 800—900 °С.

Выполнение анализа. Взвешивают образец полифениленоксида (около 50 г) с погрешностью не более 0,01 г, вносят порциями по 15—20 г в предварительно прокаленную до 800 °С и взвешенную с погрешностью до 0,0002 г платиновую чашку (или фарфоровый тигель) и нагревают на электроплитке. Когда проба расплавится, чашку помещают в пламя горелки. После выгорания пробы в чашку помещают новую порцию полимера и операцию повторяют. После сжигания всей навески образца остаток прокаливают при 800 ± 50 °С в муфельной печи 15—20 мин, охлаждают чашку в эксикаторе и взвешивают.

Расчет — см. гл. 1, разд. «Определение зольности».

Полярографическое определение меди и железа

В полимерах, полученных с использованием в качестве катализатора комплекса хлорида меди с пиридином, определяют содержание меди и железа после минерализации полимера [115] методом классической полярографии [10].

Аппаратура и реактивы

Полярограф.

Хлористоводородная кислота (1 : 10).

Индифферентный электролит: смесь 0,2 М раствора глицерина и 1 М раствора гидроксида калия.

Выполнение анализа. Разрушение полифениленоксида проводят, как описано выше, при определении зольности. Затем остаток растворяют в хлористоводородной кислоте (1 : 10), раствор нейтрализуют до pH=8—9 и добавляют к индифферентному электролиту. Полярограммы снимают в области потенциалов от 0 до —1,5 В ($E_{Cu_{1/2}} = -0,33$ В; $E_{Fe_{1/2}} = -1,0$ В).

Расчет. Содержание меди и железа (в %) рассчитывают по градуировочным графикам.

Молекулярную массу полифениленоксида [37] вычисляют по характеристической вязкости $[\eta]$, которую определяют вискозиметрически в растворе бензола при 25 °С, по формуле Марка — Хувинка (см. гл. 1, разд. «Определение физических свойств полимеров. Определение молекулярной массы и молекулярно-массового распределения»).

Характеристическую вязкость полифениленоксидов определяют, как описано в гл. 1, разд. «Определение физических свойств полимеров. Определение вязкости». В качестве растворителя применяют бензол.

Изменение молекулярно-массового распределения полифениленоксида в процессе синтеза наблюдали [116] по содержанию в полимере концевых гидроксильных групп, определяемых методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах разбавленных растворов полифениленоксида [0,43% (масс.)] в тетрахлориде углерода наблюдается узкая полоса поглощения ОН-группы при 3615 см⁻¹. Концентрацию концевых ОН-групп полимера рассчитывали при условии, что коэффициенты поглощения, соответствующие полосам поглощения концевых ОН-групп полифениленоксида и 2,6-диметилфенола, приблизительно равны. Молекулярную массу полифениленоксида находили, исходя из условий, что полимер содержит одну концевую гидроксильную группу.

При исследовании поликонденсации *n*-бромфенолята калия и регулирования длины цепи олигофениленоксида определяли [109] молекулярную массу получаемых продуктов по гидроксильным группам, если молекулярная масса не превышала 600, и по содержанию брома при молекулярной массе до 1690. Гидроксильные группы определяли ацетилированием продукта с последующим омылением сложноэфирных групп, а содержание брома — по методу Шенигера. Влияние условий синтеза на устойчивость полифениленоксида к термоокислительной деструкции [117] оценивали по потере в массе полимера на воздухе при 350 °С на весах Мак-Бена, по содержанию нерастворимой фракции в полифениленоксиде, прогревом при 170 °С, а также по изменению прочностных характеристик пленок в процессе длительного нагревания при 150 °С.

Изучена [118] зависимость свойств полифениленоксида от молекулярной массы. Показано [90], что с ростом молекулярной массы происходит сшивка полимера.

Исследована зависимость скорости термоокислительного старения полифениленоксида от молекулярной массы полимера и от примесей соединений металлов переменной валентности с применением дифференциально-термического и термогравиметрического методов анализа [119]. Молекулярную массу полимера определяли вискозиметрически, содержание меди и железа в золе — методом эмиссионного количественного анализа.

Дифференциально-термический анализ проводился на дериватографе системы Паулик — Эрдей в температурном интервале 20—600 °С, термогравиметрический анализ — при скорости нагрева 3 °С/мин на весах Мак-Бена в изотермическом режиме. О термоокислительной деструкции полимера судили по количеству образующихся пероксидных групп, оптической плотности полосы поглощения 1700 см⁻¹, содержанию нерастворимой фракции и характеристической вязкости растворимой фракции в бензоле при 25 °С. Содержание активного кислорода в пероксидных соединениях определяли иодометрическим методом в уксусной кислоте.

Определение плотности

Плотность полифениленоксида определяют обычным способом, как описано в гл. 1, разд. «Определение физических свойств полимеров. Определение плотности».

АНАЛИЗ ПОЛИСУЛЬФОНОВ

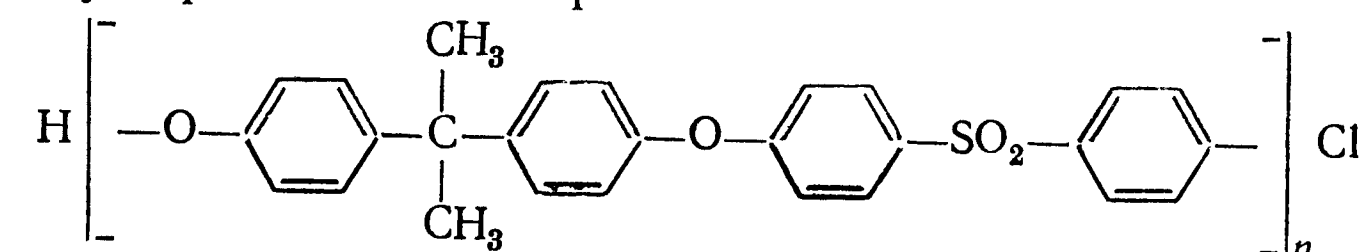
Получение и свойства [1]

Полисульфоны — полимеры, содержащие в основной цепи SO₂-группы. Различают алифатические (полиалкиленсульфоны) и ароматические (полиариленсульфоны) полисульфоны. Алифатические полисульфоны термически и химически малоустойчивы. Практическое применение находят ароматические полисульфоны, которые обладают высокой термостойкостью.

Полиариленсульфоны получают поликонденсацией солей щелочного металла двухатомного фенола с ароматическим дигалогенсульфоном.

Промышленность выпускает полисульфоны, полученные на основе 4,4'-диоксидифенилпропана и 4,4'-дихлордифенилсульфона.

Полисульфоны имеют строение



Степень полимеризации промышленных полисульфонов колеблется от 60 до 120, что соответствует молекулярным массам от 30 000 до 60 000.

Полисульфоны на основе *n,n'*-диоксидифенилпропана (бисфенол А), содержащие в цепи изопропилиденные группы, имеют высокую гидролитическую устойчивость. Наличие в полимерных цепях простых эфирных связей делает их более гибкими и придает таким полисульфонам большую прочность.

Полисульфоны, как правило, представляют собой гранулы белого цвета, плотностью $1,24 \text{ г/см}^3$, стойкие к минеральным кислотам, щелочам и растворам солей.

Ароматические полисульфоны растворяются в различных растворителях: хлороформе, метиленхлориде, хлорбензоле, диметилформамиде, диоксане, тетрагидрофуране, циклогексаноне, ацетофеноне, а также в смеси растворителей толуол — циклогексанон (1:1), толуол — ацетон (7:3), ксилол — циклогексанон (1:1). Полисульфоны не растворяются в этаноле, кетонах, этилацетате.

Количественные определения

В полисульфонах определяют содержание гидроксильных групп, свободного дифенилолпропана, иона хлора, зольности, железа, характеристическую вязкость.

Определение гидроксильных групп

Фотометрическое определение гидроксильных групп с гексанитратоцератом аммония [120]

Метод основан на реакции взаимодействия гидроксильных групп полисульфона с гексанитратоцератом аммония в растворе диоксана и последующем измерении светопоглощения продукта реакции при 540 нм .

Аппаратура и реактивы, а также построение градуировочного графика — см. гл. 1, разд. «Определение функциональных групп в полимерах. Определение фенольных гидроксильных групп».

Выполнение анализа. Взвешивают точно две одинаковые навески полисульфона (содержащие $0,5\text{—}2 \text{ мг}$ гидроксильных групп), помещают в стаканы с притертыми пробками и стеклянными магнитами, заливают 15 мл диоксана и ставят на магнитные мешалки, не включая обогрев. Перемешивают до полного растворения, фильтруют в мерные колбы или мерные цилиндры с притертыми пробками, смывая магнит и фильтр два раза диоксаном (по 2 мл). В один цилиндр (а) приливают 5 мл 10% -ного раствора реактива, 1 мл растворителя и до метки доливают диоксаном. Перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора D_a в кювете с толщиной слоя 50 мм при светофильтре № 7 относительно контрольного раствора. (В контрольный раствор добавляют все реагенты, кроме полисульфона.) Другой цилиндр с навеской полисульфона (б) доливают до 25 мл диоксаном, перемешивают и измеряют оптическую плотность D_b относительно диоксана в тех же кюветах. Затем из оптической плотности D_a раствора а вычитают оптическую плотность D_b раствора б и по разности находят со-

держание гидроксильных групп (в мг) по градуировочному графику.

Расчет — см. гл. 1, разд. «Определение функциональных групп в полимерах».

Спектрофотометрическое определение гидроксильных групп с тетрахлоридом титана [121]

Метод основан на реакции полимера с тетрахлоридом титана в метиленхлориде с последующим спектрофотометрическим измерением интенсивности поглощения комплекса при 520 нм .

Выполнение анализа* — см. гл. 1, разд. «Определение функциональных групп в полимерах».

Определение гидроксильных групп методом УФ-спектроскопии [83]

Метод основан на использовании различия в УФ-спектрах фенольных групп полисульфона в нейтральных и основных растворах при 302 нм в тетрагидрофуране. Предел обнаружения гидроксильных групп позволяет рассчитывать молекулярные массы до $200\,000$. Молярный коэффициент поглощения, рассчитанный по ОН-группам дифенилолпропана при 302 нм , равен $6060 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Аппаратура и реактивы

УФ-спектрофотометр.

Дифенилолпропан.

Гидроксид тетраэтиламмония, 10% -ный водный раствор, разбавленный до $0,1 \text{ М}$ раствора метанолом, свежеприготовленный.

Метанол.

Уксусная кислота.

Выполнение анализа. Две навески полисульфона по 50 мг , взвешенного с погрешностью не более $0,0002 \text{ г}$, растворяют в 25 мл тетрагидрофурана в двух мерных колбах. После перемешивания выливают по 3 мл растворов в кюветы с толщиной слоя 1 см . Затем в одну кювету добавляют $10\text{—}40 \text{ мкл}$ $0,1 \text{ М}$ раствора гидроксида тетраэтиламмония и измеряют оптическую плотность этого основного раствора относительно нейтрального при 302 нм .

Содержание ОН-групп находят по градуировочному графику, построенному по ОН-группам дифенилолпропана, обработанного гидроксидом тетраэтиламмония и уксусной кислотой. Расчет — см. гл. 1, разд. «Спектрофотометрические методы анализа».

* Метод проверен Л. Н. Гавриловой.

Определение гидроксильных групп методом ИК-спектроскопии [18, 122]

Метод основан на измерении оптической плотности аналитической полосы поглощения в области $3550\text{--}3590\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания связи ОН). Для определения содержания концевых гидроксильных групп в полисульфоне предварительно строят градуировочный график зависимости оптической плотности аналитической полосы поглощения от концентрации гидроксильных групп в растворе. В качестве растворителя используется метиленхлорид. При записи ИК-спектров необходимо проведение компенсации поглощения растворителем. Содержание концевых гидроксильных групп в анализируемом образце рассчитывается, исходя из полученного значения оптической плотности аналитической полосы поглощения и концентрации раствора.

Предел обнаружения гидроксильных групп в полисульфоне по данному методу составляет $0,01\%$ (масс.).

Аппаратура и реактивы

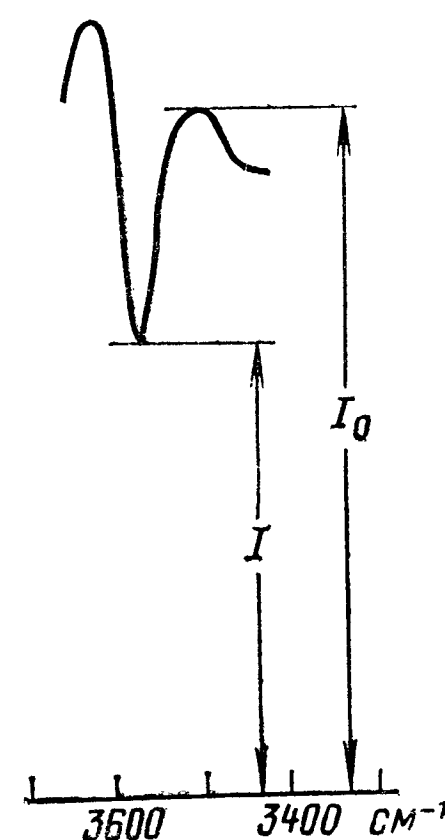
Инфракрасный спектрофотометр типа Specord IR-75 (или прецизионный ИК-спектрофотометр другого типа).

Кюветы с окошками из CaF_2 , толщина оптического слоя 1 см.

Метиленхлорид, ч, перегнанный над P_2O_5 .

Дифенилолпропан — эталон.

Построение градуировочного графика. Взвешивают $0,1\text{ г}$ предварительно высушенного дифенилолпропана с погрешностью не более $0,0002\text{ г}$ и растворяют его в мерной колбе вместимостью 100 мл в метиленхлориде. Количество метиленхлорида доводят до метки (раствор 1). В 1 мл раствора 1 будет содержаться $1,49 \cdot 10^{-4}\text{ г}$ ОН-групп. Каждую из 6 мерных колб вместимостью 25 мл наполовину заполняют метиленхлоридом и поочередно добавляют $1\text{--}1,5\text{--}2\text{--}3\text{--}4\text{--}5\text{ мл}$ раствора 1. Колбы доводят до метки метиленхлоридом.



Кюветы с толщиной оптического слоя 1 см заполняют метиленхлоридом, вставляют в прибор и проверяют линию компенсации ($T=100\%$, T — пропускание) и линию $T=0$ в области $3400\text{--}3700\text{ см}^{-1}$. Затем в рабочий канал прибора вместо кюветы с метиленхлоридом помещают кювету, заполненную одним из приготовленных растворов дифенилолпропана, и записывают спектры для всех приготовленных растворов. Условия записи спектров на спектрофотометре Specord IR-75 следующие: масштаб — $15\text{ мм}/100\text{ см}^{-1}$; время

Рис. 20. Полоса поглощения гидроксильных групп. Раствор полисульфона А в метиленхлориде. $c=2,5 \cdot 10^{-2}\text{ г/мл}$, $[\text{ОН}]=0,07\%$.

регистрации — 11 мин ; щелевая программа — 2; постоянная времени — 10 ; замедление — $0,3$; автоматическое регулирование усиления — 1.

Оптическую плотность D рассчитывают непосредственно из спектра, записанного в оптических плотностях (самописец К-201). В качестве базисной линии берут горизонтальную прямую, проходящую через точку с волновым числом 3500 см^{-1} (рис. 20).

По результатам измерений строят градуировочный график в координатах оптическая плотность D — концентрация гидроксильных групп в растворе $c_{\text{ОН}}$ (в г/мл). Концентрацию гидроксильных групп в приготовленных растворах дифенилолпропана вычисляют по формуле

$$c_{\text{ОН}} = 0,596 \cdot 10^{-5} V \quad (1)$$

где V — объем раствора 1, добавленного в соответствующую колбу вместимостью 25 мл .

Градуировочный график, по данным измерений, может быть представлен формулой

$$c_{\text{ОН}} = (8,18D + 0,14) 10^{-5} \quad (2)$$

Выполнение анализа. Взвешивают $0,5\text{ г}$ образца анализируемого полисульфона (предварительно высушенного) с погрешностью не более $0,0002\text{ г}$. Навеску растворяют в метиленхлориде в колбе вместимостью 25 мл . После растворения навески содержимое колбы доводят до метки метиленхлоридом. После тщательного перемешивания раствором заполняют кювету с толщиной оптического слоя 1 см. Кювету вставляют в рабочий канал прибора. В канал сравнения помещают кювету, заполненную метиленхлоридом. Затем записывают (трехкратно) спектр в области $3400\text{--}3700\text{ см}^{-1}$. На основе полученных спектров вычисляют оптические плотности аналитической полосы поглощения*, подсчитывают среднее значение и по градуировочному графику или по формуле (2) определяют концентрацию гидроксильных групп в растворе $c_{\text{ОН}}$.

Расчет. Содержание концевых гидроксильных групп в анализируемом образце полисульфона x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{c_{\text{ОН}} \cdot 100}{c} \quad (3)$$

где $c_{\text{ОН}}$ — концентрация гидроксильных групп в растворе, г/мл ; c — концентрация анализируемого полисульфона в растворе, г/мл .

За результат принимают среднее арифметическое из двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать 10% (отн.).

* При слишком малой или очень большой интенсивности аналитической полосы поглощения навеску образца увеличивают или соответственно уменьшают и заново готовят анализируемый раствор.

Фотометрическое определение свободного дифенилолпропана (ДФП)*

Метод основан на экстракции дифенилолпропана раствором гидроксида калия и последующей реакции с 4-аминоантипирином. Предел обнаружения ДФП $1 \cdot 10^{-3}\%$. Не мешает определению оксихлордифенилсульфон.

Аппаратура и реактивы

Фотоэлектроколориметр типа ФЭК-56М.

Мерные колбы вместимостью 50, 100 мл.

Воронки делительные вместимостью 50 мл.

Пипетки вместимостью 1, 2, 10 мл.

Хлороформ, хч.

Гидроксид калия, 2%-ный раствор.

Кислота хлористоводородная, ч, 1 н. раствор.

Аммиак, водный раствор, разбавленный 1 : 1.

4-аминоантипирин, 2%-ный раствор, свежеприготовленный.

Калий гексацианоферрат(III), 8%-ный раствор, свежеприготовленный.

Дифенилолпропан, перекристаллизованный из толуола.

Исходный стандартный раствор дифенилолпропана, содержащий 1 мг ДФП в 1 мл, готовят точным растворением 0,05 г ДФП в 50 мл хлороформа в мерной колбе.

Рабочий стандартный раствор дифенилолпропана, содержащий 0,01 мг ДФП в 1 мл, готовят разбавлением в 100 раз исходного стандартного раствора хлороформом в мерной колбе.

Построение градуировочного графика. В делительные воронки последовательно помещают 0—2—4—6—8—10 мл рабочего стандартного раствора с содержанием 0,01 мг/мл ДФП, доводят до 10 мл хлороформом. Затем приливают 10 мл 2%-ного раствора гидроксида калия и экстрагируют точно 5 мин круговыми вращениями делительной воронки. После расщепления сливают органический слой в другую делительную воронку и заливают снова 10 мл 2%-ного раствора КОН. Затем экстракцию вновь повторяют в течение точно 5 мин. Отделяют органический слой.

Водные слои после первой и второй экстракций объединяют, сливая в мерную колбу вместимостью 100 мл. Обе воронки ополаскивают дистиллированной водой, присоединяя промывные жидкости к экстрактам. Доводят объем щелочного раствора примерно до 50 мл и прибавляют 6 мл 1 н. раствора HCl для нейтрализации. (Нейтрализацию КОН необходимо проводить точно. Поэтому рекомендуется каждый свежеприготовленный раствор 2%-ного гидроксида калия предварительно оттитровать 1 н. раствором HCl и прибавить ее необходимое количество к раствору КОН.) После нейтрализации прибавляют по 2 мл раствора 4-аминоантипирина, по 2 мл аммиака и по 2 мл раствора гексацианоферрата (III) калия, перемешивая растворы после прибавления каждого реактива. Доводят объемы растворов до метки дистиллированной водой и перемешивают, затем помеща-

ют их в кюветы с толщиной слоя 50 мм и измеряют оптическую плотность каждого раствора относительно контрольного при светофилтре № 5 (490 нм).

Строят градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации ДФП (в мг).

Выполнение анализа. Взвешивают 0,1—0,5 г полисульфона с погрешностью не более 0,0002 г, растворяют в 8 мл хлороформа в конической колбе и количественно переносят в делительную воронку, смывая колбу 2 мл хлороформа. Затем в делительную воронку приливают 10 мл 2%-ного раствора гидроксида калия и экстрагируют точно 5 мин круговыми вращениями делительной воронки. После расщепления сливают органический слой в другую делительную воронку и заливают 10 мл 2%-ного КОН. Далее поступают так же, как при построении градуировочного графика. Одновременно готовят контрольный раствор, относительно которого измеряют оптическую плотность экстрактов пробы.

Содержание дифенилолпропана находят по градуировочному графику (в мг) и рассчитывают (в %) (см. гл. 1, разд. «Спектрофотометрические методы анализа»).

Определение иона хлора [123, 124]

Метод основан на потенциометрическом титровании иона хлора нитратом серебра.

Аппаратура и реактивы

Потенциометр рН-340 и рН-121 с хлорсеребряным (приложенным к прибору) и серебряным электродами.

Хлорсеребряный электрод, заполненный насыщенным спиртовым раствором хлорида калия.

Серебряный электрод готовится следующим образом: со стеклянного электрода, прилагаемого к потенциометрам, снимается верхний стеклянный футляр. Остается тонкая серебряная проволока. На эту проволоку надевается стеклянная трубочка, которая внизу запаивается так, чтобы из нее выходил кусочек серебряной проволоки длиной 3—5 мм. Электрод выдерживают двое суток в дистиллированной воде.

Магнитная мешалка.

Колба КНКШ-250-29/32.

Цилиндр вместимостью 100 мл.

Холодильник типа ХПТ-300.

Бюретка 7-2-10.

Стакан химический ВН-250, ГОСТ 10394—72.

Нитрат серебра, чда, 0,01 н. раствор в изопропиловом спирте (1,7 г нитрата серебра растворяют в 1000 мл изопропилового спирта) и 0,01 н. раствор в воде.

Изопропиловый спирт, абсолютный.

Ацетон.

Метиленхлорид.

Хлорид калия.

Азотная кислота.

Выполнение анализа. Взвешивают около 2,5 г полисульфона с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в стакан

* Методика проверена Л. Н. Гавриловой.

для титрования. Затем готовят смесь из растворителей: 100 мл метилхлорида и 20 мл ацетона (5 : 1) и при интенсивном перемешивании добавляют эту смесь в стакан с навеской.

После полного растворения навески в стакан добавляют одну каплю азотной кислоты, опускают электроды, соединенные с потенциометром, и, как только показания рН-метра становятся стабильными, начинают титровать 0,01 н. раствором нитрата серебра (см. гл. 1, разд. «Потенциометрическое титрование»).

Расчет содержания иона хлора см. там же. Фактор пересчета для хлора 0,000355.

Для определения иона хлора в полисульфоновой вытяжке взвешивают около 15 г полисульфонового порошка с погрешностью не более 0,0002 г в коническую колбу и заливают его 150 мл свежеперегнанной горячей дистиллированной воды (соотношение навески и воды 1 : 10). Колбу закрывают воздушным холодильником, помещают на водяную кипящую баню на 2 ч, встряхивая каждые 5—10 мин. По истечении указанного времени содержимое колбы охлаждают до $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и фильтруют через бумажный фильтр, предварительно смоченный дистиллированной водой. Затем 50 мл отфильтрованной водной вытяжки переносят в стакан, прибавляют цилиндром 100 мл ацетона, перемешивают на магнитной мешалке и титруют 0,01 н. водным раствором нитрата серебра (см. выше).

Расчет. Содержание иона хлора $[\text{Cl}^-]$ (в %) в водной вытяжке рассчитывают по формуле

$$[\text{Cl}^-] = \frac{V_1 \cdot 0,000355 \cdot 100 V_2}{m \cdot 50} = 0,00071 \frac{V_2}{m}$$

где V_1 — объем точно 0,01 н. раствора нитрата серебра, пошедшего на титрование 50 мл водной вытяжки, мл; 0,000355 — количество хлора, соответствующее 1 мл 0,01 н. раствора нитрата серебра, г; V_2 — объем дистиллированной воды, взятой на получение водной вытяжки, мл; m — навеска образца полисульфона, взятая для получения водной вытяжки, г.

Минимальное количество хлора $[\text{Cl}^-]$, которое можно определить этим методом, равно 0,0002 %.

Определение зольности

Содержание золы в полисульфонах определяют так же, как описано в гл. 1, разд. «Определение зольности».

Фотометрическое определение железа [125]

Метод основан на минерализации полисульфона при 900°C с последующим фотометрическим определением иона железа по реакции с роданидом аммония.

Аппаратура и реактивы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56М.

Колбы мерные вместимостью 50 и 100 мл.

Тигли платиновые или чашки.

Азотная кислота, хч, раствор 1 : 1.

Хлористоводородная кислота, хч, $\rho = 1,17\text{—}1,19$ г/см³ и 10 %-ный раствор.

Роданид аммония, хч, 10 %-ный раствор.

Исходный стандартный раствор железа: растворяют 0,0664 г железоаммонийных квасцов в 100 мл 10 %-ного раствора хлористоводородной кислоты в мерной колбе. Полученный раствор содержит 0,1 мг/мл железа. Рабочий стандартный раствор железа с содержанием 0,01 мг/мл готовят десятикратным разбавлением исходного стандартного раствора водой.

Выполнение анализа. Взвешивают 20—50 г полимера с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в платиновую чашку и сжигают сначала при 500°C в муфельной печи (до почернения массы и прекращения выделения дыма), затем повышают температуру до 900°C и выдерживают при этой температуре 1 ч до полной минерализации. После охлаждения остаток растворяют в 4 мл концентрированной хлористоводородной кислоты при осторожном нагревании. После охлаждения раствор разбавляют водой и фильтруют через плотный фильтр в мерную колбу вместимостью 100 мл. Промывают фильтр водой и доводят объем колбы до метки. Отбирают пипеткой аликвотную часть раствора 20—25 мл и помещают в колбу вместимостью 50 мл, добавляют 0,5 мл азотной кислоты, 10 мл раствора роданида аммония и доводят объем раствора до метки водой. После перемешивания выливают в кюветы с толщиной слоя 30 мм и измеряют оптическую плотность растворов при 490 нм относительно контрольного раствора, содержащего 0,5 мл азотной кислоты 1 : 1, 1 мл концентрированной хлористоводородной кислоты, 10 мл раствора роданида аммония и до 50 мл воды.

Расчет. Содержание железа находят по градуировочному графику, построенному по стандартному раствору в пределах 0,01—0,05 мг железа с интервалом в 0,01 мг в 50 мл. Рассчитывают (в %) по формуле, приведенной в гл. 1, в разд. «Спектрофотометрические методы анализа».

Определение характеристической вязкости (предельного числа вязкости)

Сущность метода заключается в измерении времени истечения разбавленных растворов полисульфона в хлороформе через капилляр вискозиметра при 25°C .

Аппаратура и реактивы

Вискозиметр капиллярный стеклянный типа ВПЖ-2 с диаметром капилляра $0,34 \pm 0,02$.

Секундомер с ценой деления 0,1—0,2 с.

Колбы стеклянные мерные с пришлифованными пробками.

Пипетки вместимостью 10 мл.

Термостат из прозрачного материала с термостатирующей жидкостью, снабженный приспособлением для установки вискозиметра и мешалкой; ультратермостат проточного типа ТС-16, ТС-24, УТ-15 или аналогичного типа.

Термометр с ценой деления 0,1 $^\circ\text{C}$.

Сушильный шкаф с терморегулятором.

Эксикатор.

Хлороформ, чда.

Выполнение анализа. Пробу полисульфона в виде порошка высушивают в сушильном шкафу при 110—120 °С и остаточном давлении $7 \cdot 10^3$ Па в течение 5—6 ч, затем охлаждают в эксикаторе.

Для приготовления раствора в хлороформе 0,25 г полисульфона, взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в мерную колбу вместимостью 25 мл и добавляют 10—15 мл хлороформа. Растворение ведут, вращая колбу круговыми движениями так, чтобы частицы полимера не оставались на стенках выше уровня жидкости. Полученный раствор термостатируют до $25 \pm 0,1$ °С и доводят до метки термостатированным при той же температуре хлороформом. Закрывают колбу пробкой, тщательно перемешивают раствор, в случае необходимости фильтруют, отбрасывая первые 5 мл фильтрата.

В чистый сухой вискозиметр наливают 10 мл растворителя или раствора полимера, помещают вертикально в термостат с термостатирующей жидкостью (вертикальное положение вискозиметра проверяют по отвесу). Уровень термостатирующей жидкости должен быть на 3—4 см ниже верхнего конца колена вискозиметра.

После 15-минутного термостатирования вискозиметра с растворителем или раствором полимера определяют время истечения растворителя или раствора полимера.

За результат измерения времени истечения раствора или растворителя принимают среднее арифметическое не менее трех определений, расхождение между которыми не должно превышать 0,4 с.

Расчет. Предельное число вязкости $[\eta]$ (в мл/г) полисульфона вычисляют по формуле

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln(\eta/\eta_0)}{c}$$

Предельное число вязкости определяют графической экстраполяцией числа вязкости (логарифмического числа вязкости) на нулевую концентрацию. Число вязкости и логарифмическое число вязкости вычисляют для четырех растворов различных концентраций.

Динамическую вязкость разбавленных растворов полимера η и растворителя η_0 вычисляют по формулам

$$\eta = K\rho t \quad \eta_0 = K\rho_0 t$$

где K — постоянная вискозиметра; ρ и ρ_0 — плотности раствора полимера и растворителя при температуре испытания соответственно, определяемые по справочнику или пикнометрическим методом; t — время истечения раствора полимера или растворителя.

Число вязкости x_1 (в мл/г) вычисляют по формуле

$$x = \frac{\eta}{\eta_0} - 1$$

Логарифмическое число вязкости x_2 (в мг/л) вычисляют по формуле

$$x_2 = \frac{\ln(\eta/\eta_0)}{c}$$

где c — концентрация раствора полимера, г/мл.

Строят графики зависимости x_1 и x_2 от концентрации растворов. Через экспериментальные точки проводят прямую, экстраполируя ее на нулевую концентрацию, и находят по отсекаемой ординате предельное число вязкости.

ИК-спектры полисульфонов представлены в работах [17—21].

АНАЛИЗ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Сложные полиэфиры — гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи регулярно повторяющиеся сложноэфирные группы —COO. Общая формула линейного сложного полиэфира



где R и R' — двухвалентные радикалы или $[-RCOO-]_n$, здесь R — двухвалентный радикал гетерофункционального соединения (оксикислоты) [126, 127].

В зависимости от характера R и R' сложные полиэфиры подразделяют на алифатические и ароматические. Сложные полиэфиры, макромолекулы которых состоят из элементарных звеньев одинаковой химической структуры, относят к однородным, или гомополиэфирам. Смешанные полиэфиры содержат в полимерной цепи два или более типа структурных звеньев, которые могут различаться строением R или R' (сополиэфиры) или содержать наряду со сложноэфирными такие группы, как амидные, имидные и др.

Из сложных полиэфиров наибольший интерес представляют полигликольтерефталаты, полиарилаты, поликарбонаты.

Сложные полиэфиры — высоковязкие жидкости или твердые вещества (аморфные или кристаллические), их плотность лежит в пределах 0,9—1,5 г/см³. Молекулярная масса и полидисперсность полимеров в зависимости от реакционной способности мономеров, метода и условий синтеза могут изменяться в широких пределах.

Температура размягчения большинства линейных алифатических полиэфиров лежит в области от 50 до 100 °С. Температура размягчения ароматических полиэфиров, как правило, выше, чем алифатических.

Сложные полиэфиры вступают во все реакции, характерные для низкомолекулярных аналогов, имеющих те же функциональные группы. Концевые —COOH и OH-группы полиэфира могут этерифицироваться, участвовать в обменных реакциях ацидолиза и алкоголиза (фенолиза), вступать в реакцию с изоцианатами и др. Сложноэфирные связи полимеров подвергают-

ся ацидолизу, алкоголизу, фенолизу, эфиролизу и гидролизу, приводящим к обмену или деструкции макромолекул, вступают в реакцию с эпоксидными циклами.

АНАЛИЗ ПОЛИГЛИКОЛЬТЕРЕФТАЛАТОВ

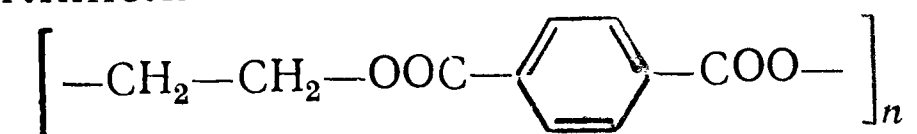
Получение и свойства [128]

При взаимодействии насыщенных двухосновных кислот с гликолями образуются полиэфиры общей формулы



В зависимости от соотношения компонентов получают полимеры с карбоксильными или гидроксильными концевыми группами. Иногда полиэфиры содержат обе эти группы.

Наибольшее применение из этого класса полимеров нашел полиэтилентерефталат — сложный полиэфир терефталевой кислоты и этиленгликоля



Полиэтилентерефталат получают поликонденсацией терефталевой кислоты или ее диметилового эфира с этиленгликолем.

Полиэтилентерефталат — твердый полимер белого цвета. Молекулярная масса 20 000—40 000. При комнатной температуре полимер практически не растворяется в воде и органических растворителях; при нагревании (40—150 °С) растворяется в фенолах, крезолах, дифенилоксиде, нитробензоле, тетрачлорэтано, смесях фенола с тетрачлорэтаном (1:1) и смесях фенола с дихлорэтаном (40:60).

Полиэтилентерефталат может деструктироваться в соответствующих условиях водой, щелочами, кислотами, спиртами, эфирами, аминами и др. с разрывом сложноэфирной связи.

Однако по сравнению с другими полиэфирами полиэтилентерефталат сравнительно устойчив к действию разбавленных и умеренно концентрированных кислот (например, 70%-ной серной и 5%-ной хлористоводородной кислот, насыщенных растворов щавелевой и фосфорной кислот, 80%-ной муравьиной и 30%-ной уксусной кислот), холодных растворов щелочей. Концентрированная серная кислота растворяет и постепенно разрушает полиэтилентерефталат до терефталевой кислоты и соответствующих производных гликоля.

При повышенных температурах полимер достаточно быстро гидролизуеться растворами щелочей, образуя при этом соли терефталевой кислоты и этиленгликоль. При температурах выше 280 °С полимер гидролизуеться моментально даже водой.

Плотность полиэтилентерефталата в зависимости от состояния (кристаллическое, аморфное) колеблется в пределах 1,332—1,455 г/см³, температура размягчения в интервале 245—248 °С, температура плавления в интервале 255—265 °С.

Количественные определения

Полиэфиры характеризуются содержанием концевых функциональных групп, молекулярной массой, коэффициентом омыления.

Определение концевых гидроксильных групп [121]

Метод основан на реакции гидроксильных групп полигликольтерефталатов с активным дихлортриазиновым красителем в щелочной среде с последующим измерением интенсивности поглощения избыточного количества красителя при 596 нм.

Аппаратура и реактивы — см. гл. 1, разд. «Определение концевых функциональных групп».

Выполнение анализа. Взвешивают 0,2—0,3 г измельченного полимера с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в колбу вместимостью 150 мл с обратным холодильником, приливают 10 мл диметилсульфоксида и далее поступают, как описано в гл. 1, в разд. «Определение концевых функциональных групп».

Определение карбоксильных групп

Титриметрическое определение карбоксильных групп [129]

Наиболее распространенным методом определения карбоксильных групп полиэфиров является реакция полимера, растворенного в анилине, с гидроксидами щелочных металлов.

Аппаратура и реактивы

Баня песчаная.

Колбы конические вместимостью 250 мл, притертые к холодильникам.

Анилин свежеперегнанный.

Гидроксид калия или натрия, 0,05 н. раствор в этаноле.

Хлороформ перегнанный.

Фенолфталеин, 0,1 %-ный спиртовой раствор.

Выполнение анализа. Навеску полимера 0,5—1,0 г, взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в коническую колбу и приливают пипеткой 30—50 мл свежеперегнанного анилина. Соединяют колбу с обратным холодильником и помещают на песчаную баню. Нагревают до полного растворения образца, затем снимают с бани и охлаждают до 50—40 °С. Приливают цилиндром 30—50 мл хлороформа. Дают раствору охладиться до комнатной температуры и титруют 0,05 н. спиртовым раствором щелочи в присутствии 2—3 капель фенолфталеина до розовой окраски. Параллельно в тех же условиях проводят контрольный опыт.

Расчет. Содержание карбоксильных групп x (в %) в полимере рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V - V_0)0,00225 \cdot 100}{m} = 0,225 \frac{V - V_0}{m}$$

где V и V_0 — объемы точно 0,05 н. раствора щелочи, пошедшего на титрование рабочего и контрольного растворов соответственно, мл; 0,00225 — количество карбоксильных групп, соответствующее 1 мл точно 0,05 н. раствора щелочи, г; m — навеска образца, г.

Спектрофотометрическое определение карбоксильных групп [84]

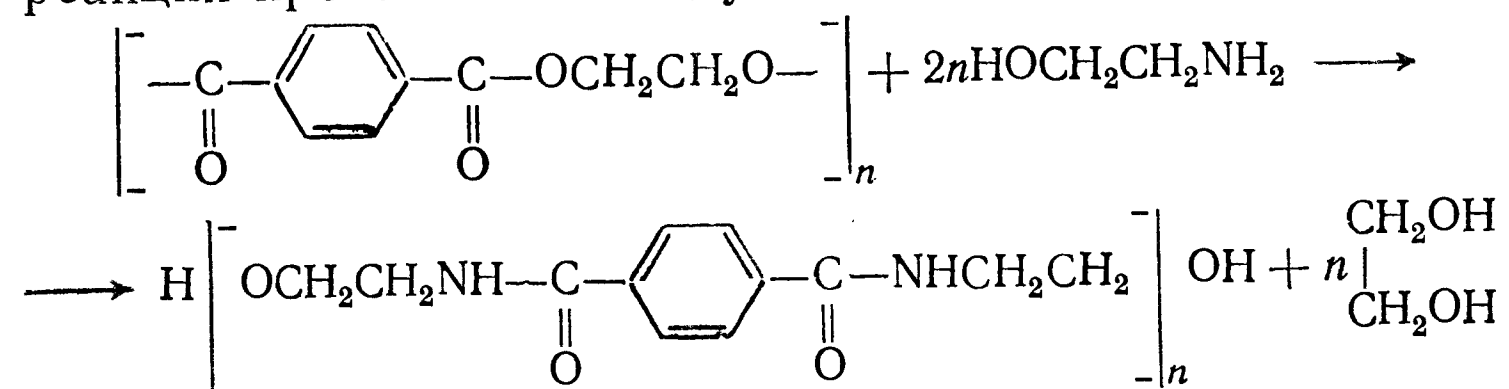
Метод основан на взаимодействии карбоксильных групп полигликольтерефталатов со спиртовым раствором гидроксида калия и определении последнего при титровании на спектрофотометре при длине волны 602 нм.

Выполнение анализа — см. гл. 1, разд. «Спектрофотометрическое определение карбоксильных групп».

Определение коэффициента омыления

При действии едких щелочей полигликольтерефталаты гидролизуются очень медленно, поэтому для разрыва сложноэфирной связи этих полиэфиров используют аминолиз [84].

При взаимодействии полиэтилентерефталата с этаноламином реакция протекает по следующей схеме:



Выполнение анализа. Около 0,5 г тонко измельченного образца взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в круглодонную колбу и добавляют приблизительно 1,5 г взвешенного по разности с погрешностью не более 0,0002 г перегнанного этаноламина. Колбу соединяют с обратным холодильником и кипятят 2 ч, после чего оставляют для охлаждения. Параллельно проводят контрольный опыт.

Если образец является полиэтилентерефталатом, то содержимое колбы затвердевает. Его нагревают с небольшим количеством воды и количественно переносят в стакан вместимостью 200 мл. Избыток этаноламина титруют 1 н. раствором хлористоводородной кислоты до pH=6.

Коэффициент омыления полиэтилентерефталата вычисляют обычным способом (см. гл. 1, разд. «Определение сложноэфирных групп»).

Определение молекулярной массы

Реакции с концевыми функциональными группами (—ОН или —COOH) нередко используют для определения среднечисловой молекулярной массы полиэтилентерефталата.

Для приблизительной оценки молекулярной массы полиэтилентерефталата можно использовать значения удельной вязкости 0,5%-ного раствора полимера в трикрезоле при 20 °С:

$$M \approx (\eta_{\text{уд}} - 0,05)10^5$$

Вязкость расплава полиэтилентерефталата в зависимости от молекулярной массы и температуры колеблется в пределах 100—1000 Па·с и может быть приближенно рассчитана для интервала температур 270—300 °С по молекулярной массе или по характеристической вязкости раствора полимера в *о*-хлорфеноле при 290 °С:

$$M = 10,55 + \ln \eta - \frac{7000}{T} \quad (1)$$

$$\ln \eta = 1,56 + 2,94[\eta] \quad (2)$$

где T — температура опыта, К.

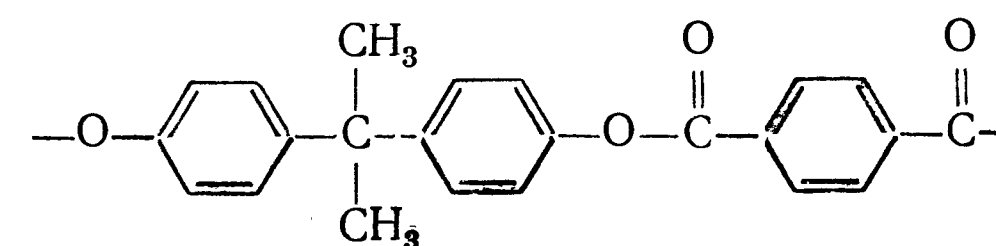
Для определения молекулярной массы полимеров используют также метод ядерной магнитной спектроскопии (сополимеры этиленгликоля и дикарбоновых кислот) [130, 131], метод тонкослойной хроматографии [132] и метод инфракрасной спектроскопии [17—21].

АНАЛИЗ ПОЛИАРИЛАТОВ

Получение и свойства

Полиарилатами называются сложные полиэфиры различных дикарбоновых кислот и двухатомных фенолов [133] общей формулы звена (—OCRCOOArO—)_{*n*}, где R — остаток дикарбоновой кислоты, а Ar — остаток двухатомного фенола. В качестве дикарбоновых кислот применяют адипиновую, себациновую, фумаровую, янтарную, из двухатомных фенолов — резорцин, гидрохинон, диоксидифенилы, диоксинафталины, 4,4'-азодифенол, фенолсульфоталеин, ксиленолфалеин, имид фенолфалеина и др.

Наибольшее применение нашли полиарилаты, полученные на основе ароматических дикарбоновых кислот — изофталевой, терефталевой и бисфенолов — фенолфалеина и 4,4'-диоксидифенилпропана (дифенилолпропана). Ниже приведена формула звена полиарилата на основе терефталевой кислоты и дифенилолпропана:



Полиарилаты получают [134] взаимодействием диацетатов двухатомных фенолов с дикарбоновыми кислотами, из эфира дикарбоновой кислоты и двухатомного фенола, реакцией хлорангидрида дикарбоновой кислоты с двухатомным фенолом или фенолятом двухатомного фенола.

Полиарилаты представляют собой твердые от белого до коричневого цвета порошки или гранулы. Молекулярная масса полиарилатов от 50 000 до 100 000, температура плавления 250—340 °С, плотность 1,168—1,267 г/см³. Они обладают высокой термической и химической устойчивостью, которая обусловлена жесткоцепной структурой их макромолекулы; устойчивы к воздействию минеральных и органических кислот различной концентрации (за исключением концентрированной H₂SO₄). Концентрированные щелочи и аммиак разрушают полиарилаты. В спиртах и алифатических углеводородах полиарилаты не растворяются. Некоторые полиарилаты растворяются в метиленхлориде, диметилформамиде, хлорбензоле, хлороформе.

Получение и свойства полиарилатов представлены в работах [84, 135—137].

Количественные определения

Качество полиарилатов характеризуется содержанием иона хлора, зольности, летучих, влажности и удельной вязкостью.

Определение иона хлора

Метод основан на реакции иона хлора с нитратом серебра.

Аппаратура и реактивы

Потенциометр с серебряным и хлорсеребряным электродами типа РН-3401 или другого типа.

Магнитная мешалка.

Микробюретка вместимостью 5 или 10 мл с ценой деления 0,02 мл.

Нитрат серебра, 0,05 н. раствор.

Ацетон, чда.

Выполнение анализа. В стакане взвешивают 2—4 г полимера с погрешностью не более 0,0002 и приливают 50 мл ацетона. Размешивают содержимое на магнитной мешалке и добавляют 5 мл дистиллированной воды. Опускают в стакан электроды, соединенные с потенциометром, и титруют раствором нитрата серебра при перемешивании до «скачка» потенциала.

Расчет. Содержание иона хлора [Cl⁻] (в %) рассчитывают по формуле

$$[\text{Cl}^-] = \frac{V \cdot 0,00178 \cdot 100}{m} = 0,178 \frac{V}{m}$$

где V — объем точно 0,05 н. раствора нитрата серебра, пошедшего на титрование навески, мл; 0,00178 — количество хлора, соответствующее 1 мл точно 0,05 н. раствора нитрата серебра, г; m — навеска образца, г.

Определение зольности

Выполнение анализа. Взвешивают 3—5 г полиарилата с погрешностью не более 0,0002 в прокаленный и доведенный до постоянной массы тигель, ставят на электроплитку и выдерживают 2—3 ч до обугливания образца. Затем тигель переносят в муфельную печь и выдерживают 1,5—2 ч при температуре 800 °С. После этого тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Расчет — см. гл. 1, разд. «Определение зольности».

Определение летучих веществ

Выполнение анализа. Взвешивают 1—2 г полимера с погрешностью не более 0,0002 г в бюксе, предварительно доведенном до постоянной массы, и помещают в сушильный шкаф, где выдерживают при температуре 100 ± 2 °С в течение 3 ч, охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе и снова взвешивают.

Расчет. Содержание летучих веществ в полиарилате x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(m - m_1) 100}{m}$$

где m и m_1 — масса полиарилата до и после сушки соответственно, г.

Определение влажности

Содержание влаги в полиарилатах определяют методом Фишера — см. гл. 1, разд. «Определение влажности методом Фишера». В качестве растворителя применяют тетрахлорэтан.

Определение удельной вязкости

Аппаратура и реактивы

Вискозиметр Оствальда — Пинкевича, диаметр капилляра 1 мм.

Колбы вместимостью 30 мл с притертой пробкой.

Пипетка вместимостью 40 мл с ценой деления 0,1 мл.

Тетрахлорэтан, хч или чда.

Фенол.

Приготовление раствора. Готовят 0,5%-ный раствор полимера в смеси тетрахлорэтана с фенолом (40 : 60). Для этого навеску полимера 0,1 г, взятую с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в колбу, приливают пипеткой 20 мл растворителя и закрывают пробкой. Содержимое колбы нагревают при температуре 40—50 °С в термостате до полного растворения полимера, фильтруют, после чего раствор охлаждают до 20 °С.

Выполнение анализа. Перед проведением испытания раствор тщательно взбалтывают, фильтруют и наливают в широкую трубку вискозиметра так, чтобы уровень его был между метками на нижнем резервуаре. Вискозиметр с раствором выдерживают в термостате 15 мин при температуре $20 \pm 0,1$ °С, по-

сле чего с помощью резиновой груши вытесняют раствор в верхний резервуар вискозиметра на 8—10 мм выше верхней метки. При этом надо следить за тем, чтобы в резервуар не попадали пузырьки воздуха.

Затем по секундомеру отмечают время свободного истечения раствора от верхней метки до нижней. Определение повторяют несколько раз. За время истечения раствора принимают среднее арифметическое трех определений, разница между которыми должна быть не более 0,5 с.

После промывки вискозиметра в той же последовательности и в тех же условиях определяют время истечения растворителя.

Расчет. Удельную вязкость 0,5%-ного раствора полиарилата в растворителе $\eta_{уд}$ вычисляют по формуле

$$\eta_{уд} = \frac{t_1 - t_2}{t_2}$$

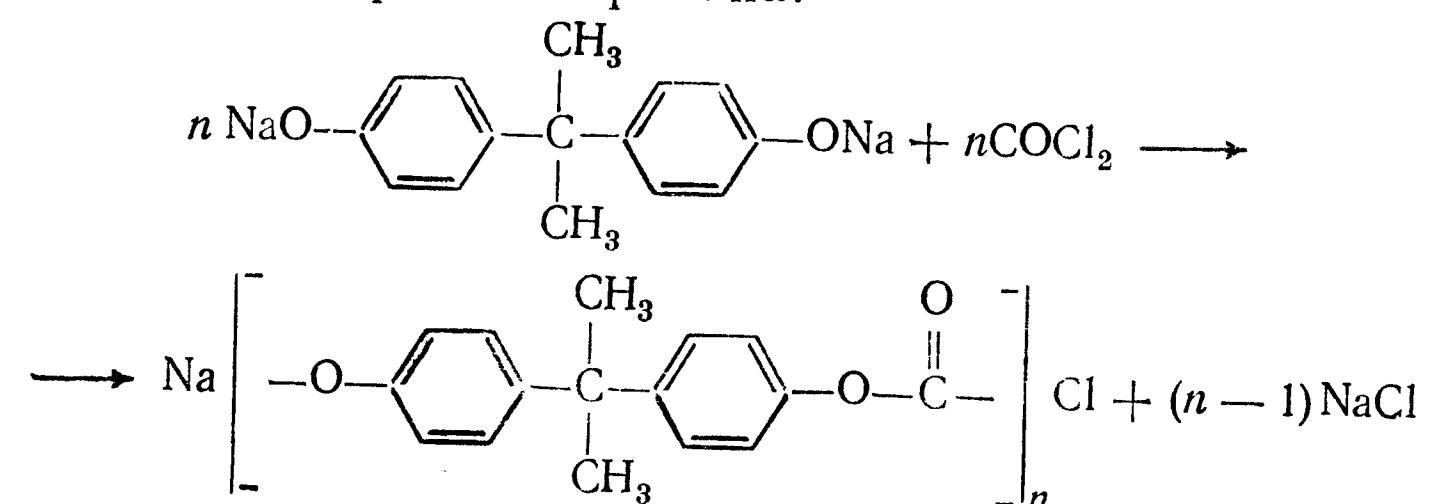
где t_1 — время истечения 0,5%-ного раствора полимера, с; t_2 — время истечения растворителя, с.

АНАЛИЗ ПОЛИКАРБОНАТОВ

Получение и свойства [138—140]

Поликарбонаты — сложные полиэфиры угольной кислоты и диоксисоединений. Общая формула поликарбонатов $H[-O-R-OCO-OR']_n$. В зависимости от природы R поликарбонаты могут быть алифатическими, жирноароматическими и ароматическими, в зависимости от структуры макромолекулы — линейными, разветвленными и трехмерными. Наибольший интерес представляют линейные ароматические поликарбонаты благодаря определенному комплексу физико-механических показателей.

В промышленности наиболее широко применяются поликарбонаты на основе 4,4'-диоксидифенилпропана (дифенилолпропана). Этот тип поликарбонатов получают фосгенированием натриевой соли дифенилолпропана:



Поликарбонаты представляют собой твердые вещества белого цвета. Они не обладают четкой температурой плавления, она находится в пределах 220—270 °С. Все поликарбонаты после плавления и охлаждения превращаются в прозрачные стек-

лообразные вещества, плотность полимеров 1,2 г/см³, молекулярная масса 32 000—35 000. Поликарбонаты устойчивы к действию разбавленных кислот, растворов минеральных солей, окислителей, бензинов. Растворы щелочей, аммиак и амины разрушают полимер. Ацетон, бензол, диэтиловый эфир вызывают набухание. Полимер хорошо растворяется в хлорированных углеводородах жирного и ароматического ряда, а также в диоксане и тетрагидрофуране.

Количественные определения

В поликарбонатах определяют содержание функциональных групп, иона хлора, бром, зольность, удельную вязкость.

Определение гидроксильных групп

Фотометрическое определение гидроксильных групп с гексанитратоцератом аммония [81]

Метод основан на реакции гидроксильных групп с гексанитратоцератом аммония в среде диоксана с последующим измерением интенсивности поглощения образовавшегося комплекса при 540 нм.

Выполнение анализа — см. гл. 1, разд. «Спектрофотометрические методы анализа».

Спектрофотометрическое определение гидроксильных групп с тетрахлоридом титана [82]

Метод основан на реакции фенольных гидроксильных групп с тетрахлоридом титана в среде метиленхлорида. Образующийся комплекс красного цвета фотометрируют при 546 нм. Выполнение анализа — см. гл. 1, аналогичный раздел.

Определение гидроксильных групп методом ИК-спектроскопии [141]

Метод основан на измерении оптической плотности аналитической полосы поглощения 3590 см⁻¹ (валентные колебания связи О—Н). При записи ИК-спектров необходимо проведение компенсации по раствору эталонного поликарбоната в метиленхлориде. Значение разности содержания гидроксильных групп в анализируемом образце и эталонном поликарбонате $\Delta[\text{ОН}]$, % (масс.) определяется по градуировочному графику (или соответствующей формуле). Содержание концевых гидроксильных групп в анализируемом образце поликарбоната рассчитывают, исходя из полученного значения $\Delta[\text{ОН}]$.

Предел обнаружения гидроксильных групп в поликарбонате 0,01%, относительная погрешность 10%.

Аппаратура и реактивы

Инфракрасный спектрофотометр типа Н-800 фирмы «Хильгер» (или прецизионный ИК-спектрофотометр другого типа).

Кюветы с окошками из CaF_2 , толщина оптического слоя 0,8 см.

Мерные колбы вместимостью 25 мл и 100 мл.

Пипетки вместимостью 1, 2, 3, 4, 5 и 10 мл.

Бюксы.

Метиленхлорид, ч, перегнанный над P_2O_5 .

Оксид фосфора(V).

Поликарбонат (макролон 2800, 3000 или поликарбонат с большой молекулярной массой) — эталон для компенсации.

Дифенилолпропан (бисфенол А) — эталон для калибровки.

Построение градуировочного графика. Взвешивают 0,1 г предварительно высушенного дифенилолпропана с погрешностью не более 0,0002 г и растворяют в мерной колбе вместимостью 100 мл в метиленхлориде, доливая метиленхлорид до метки (раствор 1): 1 мл раствора содержит $1,49 \cdot 10^{-4}$ г ОН-групп. В каждую из 8 мерных колб вместимостью 25 мл взвешивают по 1,25 г поликарбоната с погрешностью не более 0,0002 г — эталона для компенсации (предварительно высушенного) и приливают по 8 мл высушенного метиленхлорида. После полного растворения поликарбоната в 7 колб поочередно добавляют 1, 2, 4, 6, 8, 12 и 16 мл раствора 1 и затем все колбы доводят до метки высушенным метиленхлоридом.

Кюветы с толщиной оптического слоя 0,8 см заполняют раствором поликарбоната (колба 8), вставляют в прибор и проверяют линию компенсации ($T=100\%$, T — пропускание) и линию $T=0\%$ в области $3400\text{—}3700\text{ см}^{-1}$. Затем в рабочий канал прибора вместо кюветы с раствором поликарбоната вставляют кювету, заполненную одним из приготовленных растворов с добавкой дифенилолпропана, и записывают спектр в области $3400\text{—}3700\text{ см}^{-1}$. Аналогичные спектры записывают для всех приготовленных растворов. Условия записи спектров на спектрофотометре «Хильгер» Н-800 следующие: усиление — 3; демпфирование — ширина щели при 4000 см^{-1} — 0,020 мм; скорость сканирования — 90; скорость движения ленты — $1/2$.

Оптическую плотность D в максимуме полосы поглощения гидроксильных групп 3590 см^{-1} вычисляют по формуле

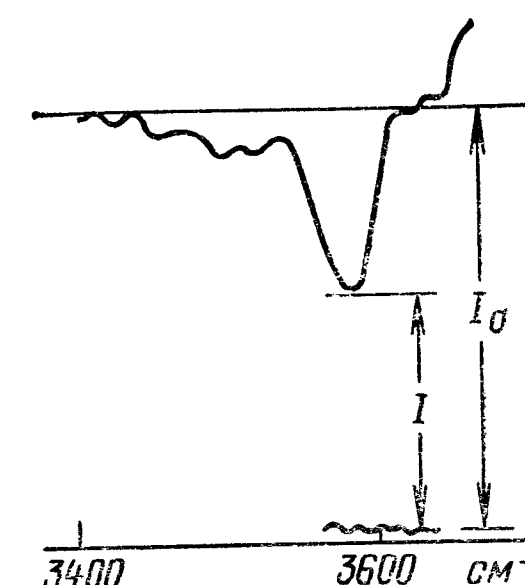
$$D = 1 \cdot \frac{I_0}{I} \quad (1)$$

где I_0 , I — интенсивности падающего и прошедшего излучения соответственно (см. рис. 20).

В качестве базисной линии берут горизонтальную прямую, проходящую через точку с волновым числом 3400 см^{-1} (рис. 21).

По результатам измерений строят градуировочный график в координатах D/l (l — толщина оптического слоя кюветы в см) и $\Delta[\text{ОН}]$. Разность $\Delta[\text{ОН}]$ (в %) между содержанием гидрок-

Рис. 21. Полоса поглощения гидроксильных групп 3590 см^{-1} . Компенсация по раствору эталонного поликарбоната ($[\text{ОН}]_{\text{эт}}=0,04\%$) в метиленхлориде.



сильных групп в приготовленных пробах и эталонном поликарбонате вычисляют по формуле

$$\Delta[\text{ОН}] = \frac{0,001V(14,9 - [\text{ОН}]_{\text{эт}})}{(1,25 + 0,001)V} \quad (2)$$

где V — объем раствора 1, добавленный в соответствующую колбу вместимостью 25 мл с раствором эталонного поликарбоната), мл; $[\text{ОН}]_{\text{эт}}$ — содержание гидроксильных групп в поликарбонате, взятом в качестве эталона для компенсации ($[\text{ОН}]_{\text{эт}} \leq 0,05\%$).

Градуировочный график по данным измерений может быть представлен формулой

$$\Delta[\text{ОН}] = 0,165(D/l) + 0,008 \quad (3)$$

Выполнение анализа образцов с содержанием концевых гидроксильных групп от 0,01 до 0,20%. Взвешивают 1,25 г образца поликарбоната (предварительно высушенного) с погрешностью не более 0,0002 г и растворяют в метиленхлориде в колбе вместимостью 25 мл. Затем содержимое колбы доводят до метки метиленхлоридом. Аналогично готовят раствор эталонного поликарбоната. После тщательного перемешивания растворами заполняют кюветы с толщиной оптического слоя 0,8 см. Кювету с раствором эталонного поликарбоната вставляют в канал сравнения, а кювету, заполненную раствором анализируемого образца поликарбоната, — в рабочий канал прибора*. Затем записывают (трехкратно) спектр в области $3400\text{—}3700\text{ см}^{-1}$. На основе полученных спектров по формуле (1) вычисляют оптические плотности полосы поглощения 3590 см^{-1} , подсчитывают среднее значение и по градуировочному графику [или по формуле (3)] определяют $\Delta[\text{ОН}]$ (в %). Содержание концевых гидроксильных групп x (в %) в анализируемом поликарбонате рассчитывают по формуле**:

$$x = [\text{ОН}]_{\text{эт}} + \Delta[\text{ОН}]$$

* При $[\text{ОН}]_{\text{обр}} < [\text{ОН}]_{\text{эт}}$ кюветы необходимо поменять местами.

** При $[\text{ОН}]_{\text{обр}} > [\text{ОН}]_{\text{эт}}$ расчет проводят по формуле $[\text{ОН}]_{\text{обр}} = [\text{ОН}]_{\text{эт}} - \Delta[\text{ОН}]$.

Выполнение анализа образцов с содержанием концевых гидроксильных групп выше 0,20%. Взвешивают 0,1 г образца анализируемого и 1,15 г эталонного поликарбоната (предварительно высушенных) с погрешностью не более 0,0002 г. Навески растворяют в метиленхлориде в одной колбе вместимостью 25 мл, содержимое колбы доводят до метки метиленхлоридом. Затем берут навеску 1,25 г эталонного поликарбоната с погрешностью не более 0,0002 г, предварительно высушенного, и готовят такой же раствор.

Растворами заполняют кюветы с толщиной оптического слоя 0,8 см и снимают, как указано выше, спектры в области 3400—3700 см⁻¹. При слишком малой или очень большой интенсивности аналитической полосы поглощения навеску образца анализируемого поликарбоната увеличивают или соответственно уменьшают и заново готовят раствор. Суммарное количество анализируемого поликарбоната и эталонного образца должно быть 1,25 г (на колбу вместимостью 25 мл). Записывают (трехкратно) спектр в области 3400—3700 см⁻¹. Из спектров определяют оптические плотности полосы поглощения 3590 см⁻¹, подсчитывают среднее значение и по градуировочному графику [или по формуле (2)] определяют Δ[ОН] (в %).

Расчет. Содержание концевых гидроксильных групп x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{1,25\Delta[\text{ОН}]}{m} + [\text{ОН}]_{\text{эт}}$$

где m — навеска анализируемого поликарбоната, г.

Определение гидроксильных групп методом УФ-спектроскопии

Предложен метод определения фенольных гидроксильных групп методом УФ-спектроскопии [83]. Метод основан на различии в интенсивности поглощения фенольных гидроксильных групп и их ацетатных производных при 288 нм (УФ-спектры бисфенола А показывают более интенсивное поглощение в более длинноволновой области — на 15 нм, чем его диацетаты).

Поликарбонат с высокой молекулярной массой имеет спектр, идентичный спектру диацетата бисфенола А. УФ-спектры поликарбоната с низкой молекулярной массой в тетрагидрофуране характеризуются дополнительной полосой поглощения в области 288 нм.

В качестве модельного соединения для построения градуировочного графика применяют бисфенол А. Молярный коэффициент поглощения, рассчитанный по функциональным группам бисфенола А при 288 нм, равен 3700. Образец поликарбоната растворяют в тетрагидрофуране или в смеси с хлороформом или хлористым метиленом. Спектры снимают на УФ-спектрофотометрах высокого разрешения.

Все методы определения гидроксильных групп используют для последующего расчета среднечисловой молекулярной массы поликарбоната.

Определение хлорформиатных групп

Потенциометрическое определение хлорформиатных групп с гидроксидом натрия [142]

Метод основан на разрушении хлорформиатных групп гидроксидом натрия при нагревании в диоксане с последующим потенциометрическим титрованием образовавшегося иона хлора раствором нитрата серебра в уксуснокислой среде.

Аппаратура и реактивы

Потенциометр с каломельным и хлорсеребряным электродами.
Конические широкогорлые колбы вместимостью 250 мл с насадкой, пришлифованной к холодильнику.
Водяная баня.
Диоксан.
Уксусная кислота.
Нитрат серебра, 0,1 н. раствор.
Азотная кислота, концентрированная.
Гидроксид натрия (калия), 2%-ный раствор.

Выполнение анализа. Взвешивают 1—2 г поликарбоната с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в широкогорлую колбу, приливают цилиндром 70 мл диоксана (к навеске олигомера приливают 20 мл диоксана) и полностью растворяют при перемешивании или при нагревании на водяной бане, соединив предварительно колбу через насадку с холодильником. Затем добавляют цилиндром 2 мл 2%-ного водного раствора NaOH и выдерживают на кипящей водяной бане 30—40 мин. После охлаждения в колбу добавляют 40 мл уксусной кислоты и из капельницы 2—3 капли концентрированной азотной кислоты. В колбу (без насадки) опускают электроды, соединенные с потенциометром (если электроды не закрыты раствором, то можно добавить еще уксусной кислоты), и титруют при постоянном перемешивании 0,1 н. раствором AgNO₃ до скачка потенциала в точке эквивалентности. Раствор приливают по 0,1 мл, записывая после каждого добавления величину потенциала. По окончании титрования строят график в координатах объем титранта — потенциал. Эквивалентный объем титранта определяют, опуская перпендикуляр на ось абсцисс из середины отрезка, соответствующего скачку потенциала.

Расчет. Содержание хлорформиатных групп —COCl x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{V \cdot 0,00635 \cdot 100}{m} - c \cdot 1,79$$

где V — объем точно 0,1 н. раствора нитрата серебра, пошедшего на титрова-

ние навески, мл; 0,00635 — количество хлорформатных групп, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра, г; m — навеска образца, г; c — содержание свободного иона хлора в полимере, %; 1,79 — количество хлорформатных групп, эквивалентное свободному иону хлора (см. ниже, разд. «Определение иона хлора»).

Потенциометрическое определение хлорформатных групп в олигомерах с диметилформамидом [124]

Метод основан на растворении олигомера в диоксане и взаимодействии хлорформатных групп с диметилформамидом с последующим потенциометрическим титрованием выделенного иона хлора раствором нитрата серебра.

Определяемые концентрации лежат в интервале от 1 до 15%. При содержании —СОСI-групп от 1 до 0,05% рекомендуется увеличить навеску до 2 г и использовать 0,02 н. раствор нитрата серебра.

Аппаратура и реактивы

Потенциометр рН-121 с серебряным и хлорсеребряным электродами или другой потенциометр с соответствующей парой электродов.

Стакан вместимостью 80—100 мл.

Цилиндры вместимостью 25 и 50 мл.

Диоксан, чда.

Диметилформамид.

Уксусная кислота, хч.

Нитрат серебра, 0,1 н. раствор.

Азотная кислота, концентрированная.

Выполнение анализа. Навеску олигомера 0,1—0,2 г, взвешенную с погрешностью не более чем 0,0002 г, помещают в стакан и приливают цилиндром 10 мл диоксана. Перемешиванием на магнитной мешалке полностью растворяют навеску. (В случае необходимости допускается нагревание до 50—60 °С.) В колбу добавляют цилиндром 10 мл диметилформамида и перемешивают на магнитной мешалке 10—15 мин, вносят цилиндром 40—50 мл уксусной кислоты и из капельницы 1 каплю концентрированной азотной кислоты и титруют, как описано выше.

Определение иона хлора

Метод основан на потенциометрическом титровании нитратом серебра образца поликарбоната, растворенного в смеси метиленхлорида с диметилформамидом.

Аппаратура и реактивы

Потенциометр рН-340 с серебряным и хлорсеребряным электродами.

Стакан вместимостью 200 мл.

Микробюретка с ценой деления 0,02 мл.

Нитрат серебра, 0,01 н. раствор в изопропиловом спирте: 1,7 г нитрата серебра растворяют в 1000 мл изопропилового спирта; коэффициент нормальности устанавливают по роданиду аммония.

Метиленхлорид.

Диметилформамид.

Азотная кислота, концентрированная.

Выполнение анализа. Взвешивают 6—8 г поликарбоната с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в стакан и приливают цилиндром 60—80 мл метиленхлорида. Перемешиванием на магнитной мешалке полностью растворяют навеску. Добавляют 60—80 мл диметилформамида и 1 каплю из капельницы концентрированной азотной кислоты, перемешивают до образования однородного раствора и титруют 0,01 н. раствором нитрата серебра, как описано в гл. 2, разд. «Анализ полиарилатов. Определение иона хлора».

Параллельно выполняют контрольный опыт.

Расчет. Содержание иона хлора $[Cl^-]$ (в %) вычисляют по формуле

$$[Cl^-] = \frac{(V - V_0)0,000355 \cdot 100}{m} = 0,0355 \frac{V - V_0}{m}$$

где V и V_0 — объемы 0,01 н. раствора нитрата серебра, пошедшего на титрование рабочего и контрольного растворов соответственно; 0,000355 — количество хлора, соответствующее 1 мл 0,01 н. раствора нитрата серебра, г; m — навеска образца, г.

Потенциометрическое определение брома

Метод основан на отщеплении брома 0,5 н. раствором КОН в глицерине при нагревании и последующем потенциометрическом титровании иона брома раствором нитрата серебра.

Аппаратура и реактивы

Потенциометр с каломельным и хлорсеребряным электродами.

Цилиндр вместимостью 50 мл.

Плоскодонные широкогорлые колбы вместимостью 250—300 мл с насадками, притертыми к холодильникам.

Гидроксид калия, 0,5 н. раствор в глицерине.

Серная кислота, 4 н. раствор.

Азотная кислота, концентрированная.

Ацетон, хч или чда.

Выполнение анализа. Взвешивают 0,8—1 г поликарбоната с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в широкогорлую колбу, приливают цилиндром 50 мл 0,5 н. раствора КОН в глицерине и бросают 5—6 кусочков фарфора. Соединяют колбу через насадку с обратным холодильником и помещают на нагретую песчаную баню, выдерживают 5—6 ч, считая с момента закипания. Затем отключают плитку и после охлаждения содержимого колбы смывают холодильник и шлифы 50 мл ацетона, собирая его в колбу, приливают в колбу цилиндром 25 мл 4 н. серной кислоты и тщательно перемешивают раствор. Добавляют в колбу еще 50—75 мл ацетона и, тщательно перемешав раствор, опускают в колбу электроды, соединенные с потенциометром. Титруют 0,1 н. раствором нитрата серебра, как описано в гл. 1, в разд. «Потенциометрическое титрование».

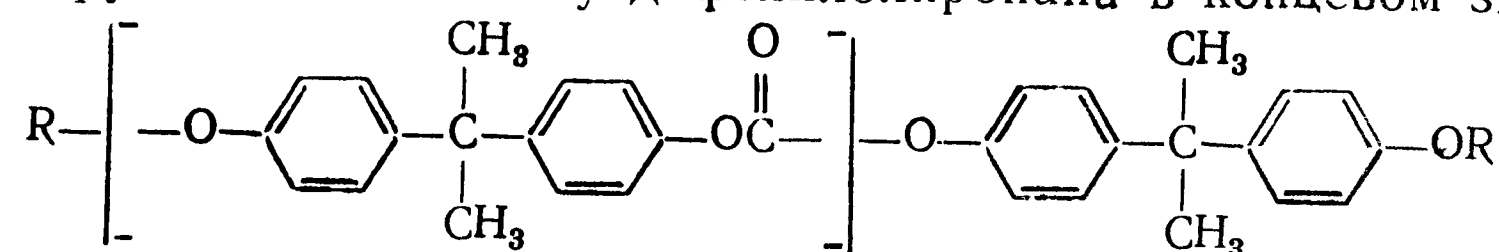
Расчет. Содержание брома [Br] (в %) рассчитывают по формуле

$$[\text{Br}] = \frac{V \cdot 0,008 \cdot 100}{m} = 0,8 \frac{V}{m}$$

где V — объем точно 0,1 н. раствора нитрата серебра, пошедшего на титрование, мл; 0,008 — количество брома, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра, г; m — навеска образца, г.

Определение концевых гидроксильных, хлорформиатных, фенильных и *n*-трет-бутилфенильных групп в поликарбонатах методом ЯМР [143]

Метод основан на измерении относительной интенсивности сигналов в спектрах ЯМР атомов водорода или углерода-13, принадлежащих концевым фенильным и *n*-трет-бутилфенильным группам или остатку дифенилолпропана в концевом звене:



где $\text{R} = \text{H}; \text{C}(\text{O})\text{Cl}; \text{C}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5; \text{C}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$

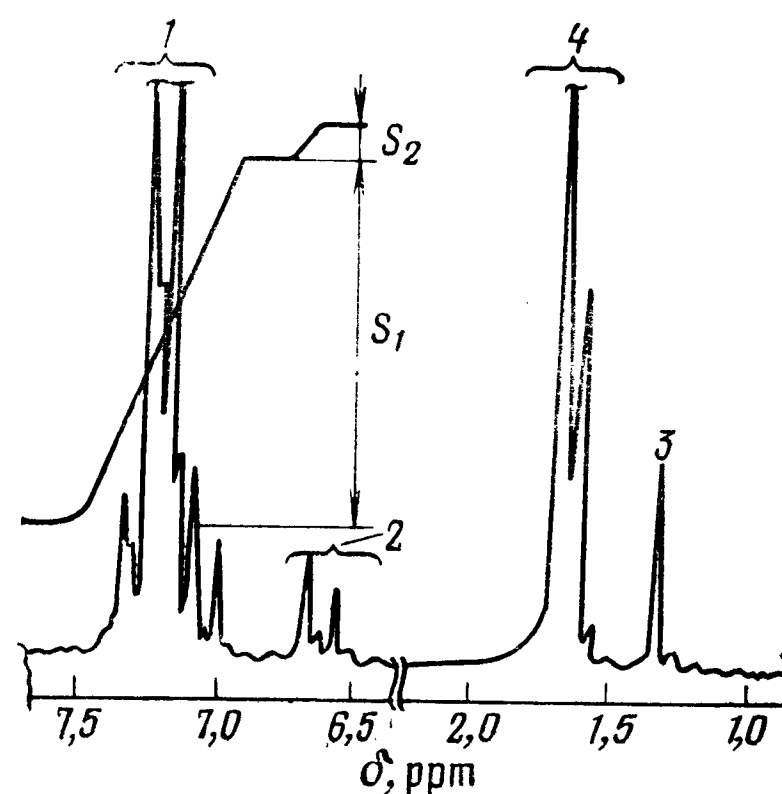
Аппаратура и реактивы

Спектрометр ЯМР высокого разрешения на ядрах ^1H и ^{13}C на частоте 90 МГц и 22,63 МГц в импульсном режиме с последующим Фурье-преобразованием.

Метиленхлорид.

Дейтерированный хлороформ, очищенный от примеси этанола.

Выполнение анализа. Для съемки спектров ЯМР ^1H готовят 0,5 см³ 5%-ного раствора поликарбоната в дейтерохлороформе; для съемки спектров ЯМР ^{13}C — 1,5 см³ 15–20%-ного раствора в метиленхлориде. Для измерения химических сдвигов δ добавляют внутренний стандарт — гексаметилдисилоксан (1–2%).



Протонные спектры регистрируют после 100–1000 накоплений (в зависимости от содержания определяемых концевых групп). Время съемки спектра — от 6 мин до 1 ч. Углеродные спектры получают в результате 35 тыс. накоплений. Время съемки спектра 15 ч.

Рис. 22. Спектр ЯМР ^1H олигокарбоната с гидроксильными концевыми группами, частично блокированными *n*-трет-бутилфенолом:

1–4 — номера сигналов образца; S_1 и S_2 — интегральные интенсивности, соответствующие сигналам 1 и 2.

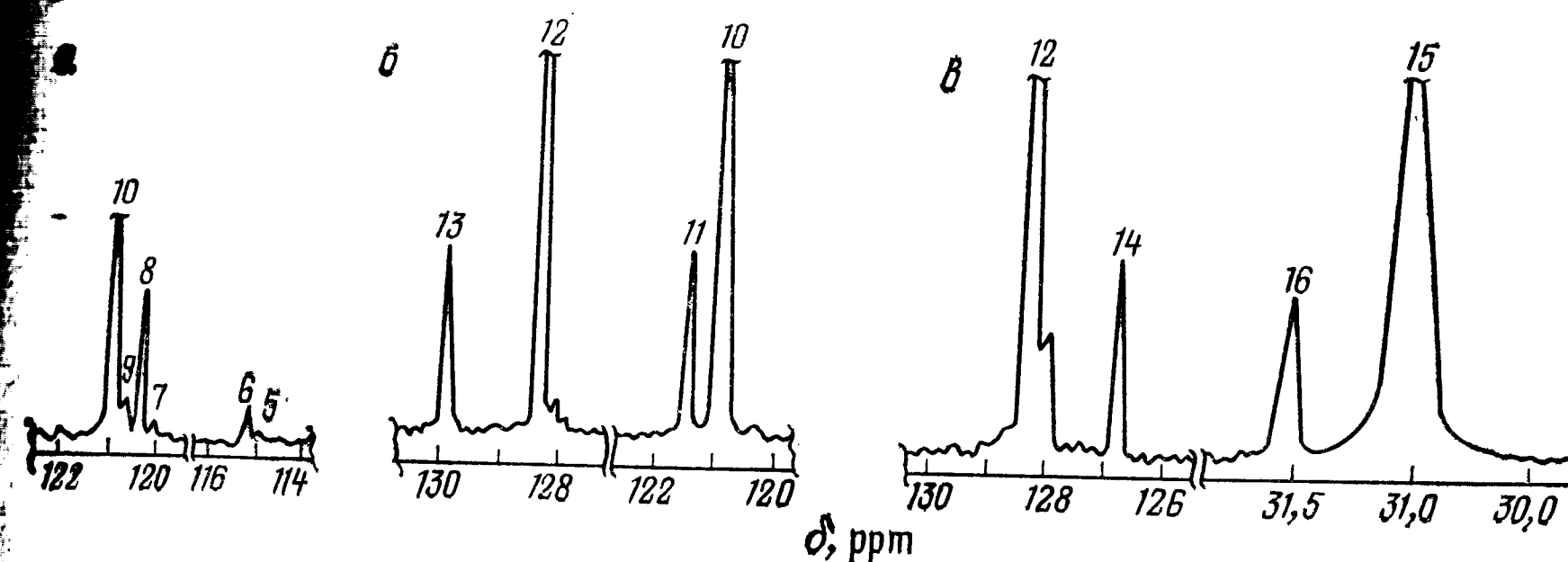


Рис. 23. Спектры ЯМР ^{13}C олигокарбонатов:

а — с гидроксильными и хлорформиатными концевыми группами; б — преимущественно с фенильными концевыми группами; в — преимущественно с *n*-трет-бутилфенильными концевыми группами.

По спектрам ^1H находят значения интегральных интенсивностей S сигналов 1–4 (рис. 22 и табл. 1). По спектрам ^{13}C определяют значения S сигналов 5–16 (рис. 23 и табл. 1). Интегральные интенсивности определяют по величине ступени интегральной кривой, измеряемой в мм (см. рис. 22).

Обработка результатов. По значениям S , найденным из спектров ^{13}C , рассчитывают число гидроксильных $n_{\text{г}}$, хлорформиатных $n_{\text{хф}}$, фенильных $n_{\text{ф}}$ и *n*-трет-бутилфенильных $n_{\text{тбф}}$ групп на элементарное звено, а также их содержание [в % (масс.)]:

$$n_{\text{г}} = \frac{2 \sum S_{5,6}}{\sum S_{5,6,7,8,9,10}} \quad [\text{г}] = \frac{17n_{\text{г}}}{254} 100 \quad (1)$$

$$n_{\text{хф}} = \frac{2 \sum S_{7,8}}{\sum S_{5,6,7,8,9,10}} \quad [\text{хф}] = \frac{63,5n_{\text{хф}}}{254} 100 \quad (2)$$

$$n_{\text{ф}} = \frac{2S_{13}}{S_{12}} = \frac{2S_{11}}{\sum S_{5,6,7,8,9,10}} \quad [\text{ф}] = \frac{93n_{\text{ф}}}{254} 100 \quad (3)$$

$$n_{\text{тбф}} = \frac{2S_{14}}{S_{12}} = \frac{2S_{16}}{3S_{15}} \quad [\text{тбф}] = \frac{149n_{\text{тбф}}}{254} 100 \quad (4)$$

где 17; 63,5; 93; 149; 254 — молекулярные массы гидроксильных, хлорформиатных, фенильных, *n*-трет-бутилфенильных групп, элементарного звена соответственно.

Из спектров ^1H определяют число гидроксильных $n_{\text{г}}$ и *n*-трет-бутилфенильных $n_{\text{тбф}}$ групп:

$$n_{\text{г}} = \frac{4S_2}{\sum S_{1,2}} = \frac{3S_2}{S_4} \quad [\text{г}] = \frac{17n_{\text{г}}}{254} 100 \quad (5)$$

$$n_{\text{тбф}} = \frac{2S_3}{3S_4} \quad [\text{тбф}] = \frac{149n_{\text{тбф}}}{254} 100 \quad (6)$$

Т а б л и ц а 1. Химические сдвиги δ сигналов ^1H и ^{13}C

Номер сигнала		δ , ppm	Номер сигнала		δ , ppm
^1H	1	7,0—7,5	^{13}C	9	120,62
	2	6,6—6,7		10	120,75—120,81
	3	1,3		11	121,32
	4	1,5—1,7		12	128,14—128,54
^{13}C	5	114,98		13	129,92
	6	115,11		14	126,79
	7	120,02		15	30,96
	8	120,29—120,24		16	31,48

Точность определений $\approx 5\%$ (отн.). При содержании концевых групп, близком к пределу чувствительности ($n_{\text{г}}$, $n_{\text{хф}}$, $n_{\text{ф}} \approx 0,1$ и $n_{\text{тбф}} \approx 0,001$), погрешность метода существенно ниже.

Определение следовых количеств метиленхлорида методом газожидкостной хроматографии [144]

При определении микроколичеств метиленхлорида в поликарбонатах при прямом анализе раствора полимера методом газожидкостной хроматографии и анализе паров метиленхлорида над раствором полимера показано, что последний метод более чувствителен и предпочтителен.

Пробу 2 г исследуемого поликарбоната растворяют в 9,9 мл диоксана в склянке с резиновой пробкой, нагревают 60 мин при температуре 60°C , охлаждают до 20°C , прибавляют 0,1 мл раствора тетрагидрофурана (внутренний стандарт), выдерживают 60 мин при температуре 60°C и хроматографируют пробу газовой фазы при 70°C на колонке (3 м $\times$ 3 мм), заполненной 10%-ным раствором 2-этилгексилсебацата на хромосорбе W (60—80 меш), при температуре испарителя 125°C , скорости азота 30 мл/мин и применении детектора с ионизацией в пламени (температура 125°C , скорость водорода 30 мл/мин, воздуха — 350 мл/мин).

Определение свободного фенола экстракционно-фотометрическим методом [145]

Метод основан на экстракции фенола из поликарбоната водным раствором гидроксида калия, последующей его отгонке из подкисленного экстракта с водяным паром и цветной реакции фенола в дистилляте с 4-аминоантипирином. Предел обнаружения фенола в поликарбонате составляет $2 \cdot 10^{-3}\%$.

Относительная погрешность составляет от 20 до 10%. Дифенилолпропан не мешает определению.

Аппаратура и реактивы

Колбы мерные вместимостью 25, 50, 100, 250 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 10—15 мл с шлифованной пробкой.

Пипетки вместимостью 1, 2, 10 мл с ценой деления 0,02 и 0,1 мл.

Делительные воронки вместимостью 100 мл.

Установка для отгонки фенола с паром (рис. 24).

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56М или аналогичный.

Серная кислота, 20%-ный раствор (по объему).

Аммиак, водный раствор, разбавленный 1 : 1.

Гексацианоферрат(III) калия, 8%-ный раствор, свежеприготовленный.

Гидроксид калия, 1%-ный раствор, отфильтрованный.

4-Аминоантипирин, 2%-ный раствор, свежеприготовленный.

Метиленхлорид.

Фенол, возогнанный или перегнанный.

Исходный стандартный раствор фенола: в мерную колбу вместимостью 25 мл взвешивают 0,1—0,2 г возогнанного фенола с погрешностью не более 0,0002 г, растворяют в 1%-ном растворе гидроксида калия, доводя до метки. Рассчитывают содержание фенола в 1 мл раствора. Соответствующим разбавлением водой в мерной колбе готовят стандартный раствор с содержанием 1 мг/мл фенола. Разбавлением последнего в 100 раз водой в мерной колбе готовят рабочий стандартный раствор, содержащий 0,01 мг фенола в 1 мл.

Построение градуировочного графика. В мерные колбы вместимостью 100 мл пипеткой помещают 0—1—2—4—6—8—10 мл рабочего стандартного раствора с содержанием 0,01 мл/мл фенола, добавляют примерно до 50 мл водой, по 2 мл раствора 4-аминоантипирина, по 2 мл раствора аммиака, по 2 мл раствора гексацианоферрата(III) калия, перемешивая растворы после прибавления каждого реактива. Доводят объем растворов до метки водой и перемешивают. Затем растворы последовательно наливают в кюветы с толщиной слоя 50 мм и измеряют оптическую плотность каждого раствора относительно контрольного раствора при светофильтре № 5 (490 нм). Кюветы перед измерением каждый раз ополаскивают очередным раствором. Строят градуировочный график зависимости оптической плотности от содержания фенола (в мг).

Выполнение анализа. Растворяют точно 1,0 г поликарбоната в 10 мл метиленхлорида и количественно переносят в делительную воронку, смывая цилиндр метиленхлоридом два раза по 2 мл и присоединяя промывную жидкость к пробе поликарбоната. Затем в делительную воронку приливают 50 мл 1%-ного раствора гидроксида калия и экстрагируют точно 5 мин круговыми вращениями делительной воронки. После расслаивания (не более 1 мин) сливают органический слой в другую

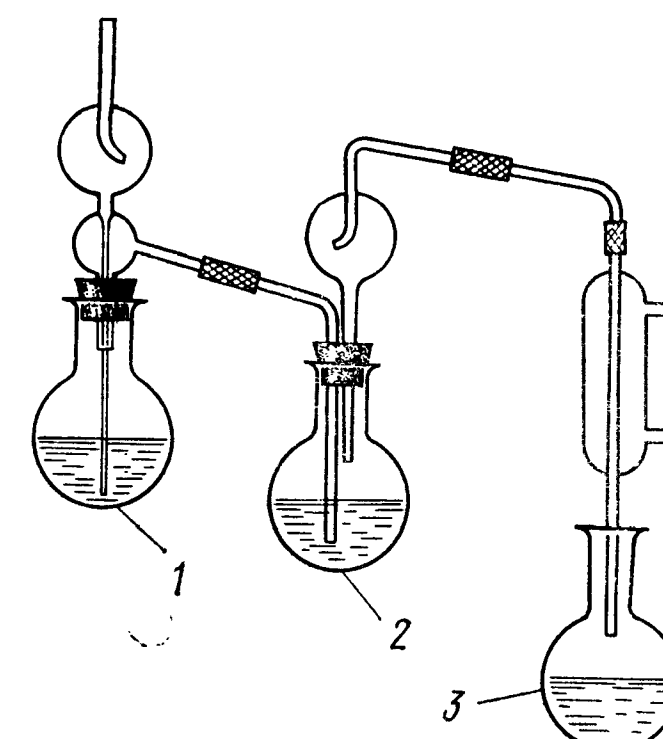


Рис. 24. Установка для отгонки фенола с водяным паром:

1 — парообразователь; 2 — круглодонная колба для отгонки фенола; 3 — мерная колба.

делительную воронку и заливают 50 мл раствора КОН. Экстракцию повторяют точно в течение 3 мин, быстро отделяют органический слой.

Следует строго соблюдать время экстракции и контакта пробы с раствором щелочи. Водные слои из первой и второй делительных воронок объединяют, сливая в коническую колбу. Обе воронки ополаскивают дистиллированной водой, присоединяя промывные жидкости к экстрактам. В случае попадания в щелочной экстракт пленок от поликарбоната их отделяют стеклянной палочкой или оставляют на стенках колбы. Затем всю жидкость количественно переносят в круглодонную колбу 2 для отгонки фенола, не допуская попадания пленок поликарбоната, прибавляют 10 мл 20%-ного раствора серной кислоты и присоединяют колбу к установке для отгонки фенола. Отгоняют фенол с водяным паром 1 собирая дистиллят в мерную колбу 3 вместимостью 250 мл, 2—5 мл не доливая до метки. После охлаждения дистиллята его объем доводят водой до метки и перемешивают. Затем отмеривают цилиндром 50—90 мл полученного дистиллята, количественно переносят в мерные колбы вместимостью 100 мл и далее поступают так же, как при построении градуировочного графика. Одновременно готовят контрольный раствор, относительно которого измеряют оптическую плотность.

Расчет. Содержание фенола находят по градуировочному графику (в мг) и рассчитывают (в %) по формуле

$$x = \frac{cV \cdot 100}{mV_1 \cdot 1000}$$

где c — содержание фенола, найденное по графику, мг; V — объем колбы для дистиллята, 250 мл (разбавление); m — навеска образца, г; V_1 — объем дистиллята, взятый для анализа, мл.

Фотометрическое определение серы [125]

Метод основан на минерализации полимера в колбе с кислородом и последующем нефелометрическом определении образовавшихся сульфат-ионов по их реакции с хлоридом бария. Предел обнаружения 0,1% сульфат-ионов в полимере (0,03% серы).

Аппаратура и реактивы — см. гл. 1, разд. «Фотометрическое определение серы».

Выполнение анализа. Взвешивают на микровесах 5—8 мг полимера, помещают в кусочек беззольного фильтра, добавляют немного ваты, закрывают и кладут в платиновую сетку, прикрепленную к пробке колбы Шенигера объемом 0,8 л. В этой колбе с 10 мл воды и заполненной кислородом сжигают образец и оставляют на 30—40 мин для полного поглощения паров триоксида серы. Затем количественно переносят в коническую колбу вместимостью 50 мл, смывая колбу Шенигера

15 мл воды. Далее поступают так же, как при построении градуировочного графика — см. гл. 1, разд. «Фотометрическое определение серы». Расчет см. там же.

Фотометрическое определение фосфора [53, 63]

Метод основан на минерализации полимера в концентрированной серной кислоте в присутствии пероксида водорода и фотометрировании полученного фосформолибденового комплекса, восстановленного аскорбиновой кислотой в присутствии катализатора, при 670 нм. Предел обнаружения — 1 мкг фосфора в 25 мл фотометрируемого раствора [или $5 \cdot 10^{-4}\%$ (масс.) в полимере]. Аппаратура и реактивы — см. гл. 1, разд. «Фотометрическое определение фосфора».

Выполнение анализа. Взвешивают 0,1—0,5 г полимера с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в колбу Кьельдаля, заливают 5 мл концентрированной серной кислоты, затем кипятят на электроплитке до полного обесцвечивания, добавляя несколько раз по каплям пероксид водорода. Выпаривают жидкость до объема примерно 2—3 капель, охлаждают. Затем, смывая водой, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят водой до метки. После перемешивания берут две одинаковые аликвотные части полученного раствора в количестве 2—10 мл (в зависимости от содержания фосфора) в мерные колбы вместимостью 25 мл. Одну из аликвот нейтрализуют 0,1 н. раствором КОН до pH=7 по индикаторной бумаге, в другую добавляют установленный такой же объем раствора КОН, добавляют 4 мл смеси реактивов и доводят водой до метки. Одновременно готовят контрольный раствор — 4 мл смеси реактивов в 25 мл воды в мерной колбе. После перемешивания через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора при тех же условиях, что и при построении градуировочного графика, — см. гл. 1, разд. «Фотометрическое определение фосфора». Расчет см. там же.

Фотометрическое определение железа [125]

Метод основан на минерализации полимера при 800 °С и последующей реакции оксидов железа с роданидом аммония в кислой среде. Образующийся комплекс фотометрируют при 490 нм. Предел обнаружения $5 \cdot 10^{-5}\%$ (масс.) в полимере.

Выполнение анализа — см. гл. 2, разд. «Фотометрическое определение железа».

Определение содержания летучих веществ [146]

Аппаратура и реактивы

Эксикатор.

Термошкаф с регулятором температуры.

Хлорид кальция, прокаленный.

Выполнение анализа. В предварительно высушенный до постоянной массы бюкс помещают около 10 г поликарбоната, взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, открывают крышку бюкса и помещают его с этой крышкой в термошкаф на 2 ч при температуре 110—115 °С. Термометр в шкафу установлен так, что ртутный шарик касается асбестового картона, на котором стоит бюкс. После высушивания закрывают бюкс, охлаждают в эксикаторе с прокаленным хлоридом кальция и взвешивают.

Расчет. Содержание летучих веществ в поликарбонате x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(m - m_1)100}{m_2}$$

где m — масса бюкса с образцом до высушивания, г; m_1 — масса бюкса к образцам после высушивания, г; m_2 — навеска образца, г.

Определение зольности в гранулированном поликарбонате [147]

Методика основана на обугливании образца поликарбоната в муфельной печи при температуре 600—650 °С с последующим сожжением до постоянной массы при температуре 890±50 °С. Минимально определяемое содержание золы составляет 0,006—0,008 % (масс.).

Аппаратура

Муфельная печь с терморегулятором.

Платиновая чашка № 115-4 вместимостью 100 мл или № 115-5 вместимостью 160 мл или фарфоровый тигель низкий № 5.

Стеклянный стакан вместимостью 100 мл.

Эксикатор с хлоридом кальция.

Выполнение анализа. В стеклянный стакан вместимостью 100 мл берут навеску гранулированного поликарбоната 50 г, взвешенную с погрешностью не более 0,01 г. Четвертую часть навески 12—13 г помещают в платиновую чашку (или фарфоровый тигель), взвешенную с погрешностью до 0,0002 г. Ставят чашку в нагретую до 600 °С муфельную печь у дверцы, оставляя ее открытой. В этих условиях происходит плавление образца, потемнение его и обильное выделение белого дыма. Затем выделение дыма прекращается и уплотненная черная масса в чашке начинает краснеть (через 30—50 мин). После образования красного пека продвигают чашку в глубь муфельной печи на 5—10 см и закрывают дверцу на 10—15 мин. При этом возможна вспышка образца и горение его синеватым спокойным пламенем. Через 10—15 мин чашку с остатком образца вынимают из муфельной печи и вносят в нее следующую порцию (12—13 г) образца из стакана. Всю процедуру повторяют описанным образом. После того как последняя часть навески, доведенная до красного пека, будет выдержана при закрытой

дверце в муфельной печи 10—15 мин, рычаг терморегулятора переводят на отметку 800 °С и сжигают остаток образца до постоянной массы (3—4 ч). Перед взвешиванием чашку с золой помещают в эксикатор и охлаждают 30 мин. После взвешивания чашку вновь ставят в муфельную печь на 30 мин, после чего снова охлаждают и взвешивают. Если расхождение в массе золы между двумя взвешиваниями не превышает 0,0008 г, минерализация считается законченной.

Расчет. Содержание золы x (в %) в гранулированном поликарбонате рассчитывают, как описано в гл. 1, разд. «Определение зольности».

Определение зольности раствора поликарбоната [148]

Метод основан на обугливании в муфельной печи при температуре 500—600 °С пленки, полученной из навески поликарбонатного раствора, с последующим сожжением до постоянной массы при температуре 850±50 °С.

Наименьшее определяемое количество 0,006—0,008 % золы.

Аппаратура

Муфельная лабораторная печь с терморегулятором.

Платиновая чашка № 115-4 вместимостью 100 мл или № 115-5 вместимостью 160 мл или фарфоровая чашка выпарительная № 3.

Мензурка вместимостью 1000 мл.

Стеклянная пластина с размером сторон 30—35 см на 50—60 см.

Эксикатор с хлоридом кальция.

Выполнение анализа. В мензурку вместимостью 1000 мл вливают 500 мл поликарбонатного раствора и взвешивают с погрешностью не более 0,5 г.

На чистую сухую поверхность стеклянной пластины выливают осторожно раствор, следя за тем, чтобы он не стекал за края пластины. Для превращения всей массы раствора в пленку следует выливать его в два приема или на две пластины. Когда пленка начнет сама отставать от стеклянной поверхности (примерно через 1 ч после полива), ее снимают и режут ножницами на кусочки размером примерно 2×2 см².

Затем в прокаленную и взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г платиновую чашку помещают кусочки пленки (примерно четвертую или третью часть всей массы) и ставят в нагретую до 500—600 °С муфельную печь у дверцы, оставляя ее открытой. В этих условиях пленка плавится, уплотняется, темнеет, дымит. Потом выделение дыма прекращается и плотная черная масса начинает краснеть. В это время чашку продвигают в глубь печи и закрывают дверцу на 10—15 мин. Допускается вспышка образца и горение его синеватым спокойным пламенем. Через 10—15 мин чашку вынимают, вносят в нее новую порцию кусочков пленки и все повторяют снова. Так в три-четыре приема обугливают весь образец. Затем рычаг терморегу-

лятора переводят на 850 °С, закрывают дверцу и сжигают остаток до постоянной массы.

Перед взвешиванием чашку с золой охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры. После взвешивания чашку еще выдерживают в муфельной печи 30 мин и взвешивают вторично. Если расхождение в массе золы между двумя взвешиваниями не превышает 0,0008 г, сжигание считается законченным.

Расчет содержания золы в растворе поликарбоната см. выше.

Определение триэтиламина

Титриметрическое определение триэтиламина в растворе поликарбоната [149]

Метод основан на экстрагировании триэтиламина из раствора метиленхлорида водой и титровании водного экстракта раствором хлористоводородной кислоты.

Аппаратура и реактивы

Делительная воронка с притертой пробкой вместимостью 250 мл.
Мерные цилиндры вместимостью 10 и 100 мл.
Колба коническая вместимостью 250 мл.
Микробюретка вместимостью 10 мл с ценой деления 0,02 мл с притертой склянкой.
Хлористоводородная кислота, 0,1 н. раствор.
Метиловый оранжевый, 0,1 %-ный раствор.

Выполнение анализа. Отмеряют цилиндром 10 мл раствора поликарбоната в метиленхлориде и помещают в делительную воронку, добавляют 10 мл дистиллированной воды и, плотно закрыв пробкой, энергично встряхивают 5—10 мин. Затем дают смеси отстояться до образования двух слоев. Верхний слой сливают в коническую колбу, добавляют 2—3 капли индикатора метилового оранжевого и титруют 0,1 н. раствором HCl до перехода окраски из желтой в розовую. Параллельно выполняют контрольный опыт (титруют водный экстракт из 10 мл метиленхлорида, полученный встряхиванием в делительной воронке 10 мл метиленхлорида со 100 мл дистиллированной воды).

Расчет. Содержание триэтиламина x (в г на 100 мл раствора) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V - V_0)0,0101 \cdot 100}{10} = 0,101(V - V_0)$$

где V , V_0 — объемы точно 0,1 н. раствора HCl, пошедшего на титрование рабочего и контрольного растворов соответственно, мл; 0,0101 — количество триэтиламина, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора хлористоводородной кислоты, г.

Определение триэтиламина в растворе поликарбоната методом ИК-спектроскопии [150]

Метод основан на измерении оптической плотности аналитической полосы поглощения 2800 см⁻¹ (валентные колебания С—Н) триэтиламина и последующем расчете его содержания по градуировочному графику или по соответствующей формуле.

Предел обнаружения триэтиламина (3—5) · 10⁻³%, относительная погрешность 30%.

Аппаратура и реактивы

Инфракрасный спектрофотометр «Перкин — Эльмер», модель 325 (или прецизионный спектрофотометр другого типа).
Кюветы из LiF (или CaF₂) с толщиной оптического слоя 2 и 5 мм.
Колбы мерные вместимостью 25 и 50 мл.
Пипетки вместимостью 1, 2, 3 и 5 мл.
Бюксы.
Метиленхлорид, ч.
Поликарбонат — макролон 3000 (эталон).

Выполнение анализа. Определение примесей триэтиламина в метиленхлориде. Кюветы одинаковой толщины заполняют метиленхлоридом, вставляют в прибор и записывают линию компенсации ($T=100\%$, T — пропускание) и линию $T=0$ в области 2900—2700 см⁻¹ (рис. 25). Затем в рабочий канал прибора вместо кюветы с метиленхлоридом вставляют кювету, заполненную анализируемым раствором. Записывают спектр в области 2900—2700 см⁻¹. Условия записи спектра на спектрофотометре следующие, масштаб — 1; усиление — 300; щелевая программа — 5; постоянная времени — 1,9; скорость сканирования — 1. При малой интенсивности полосы поглощения 2800 см⁻¹ (малая концентрация триэтиламина) используют кюветы с толщиной оптического слоя 5 мм.

Расчет. Оптическую плотность D в максимуме полосы поглощения триэтиламина 2800 см⁻¹ вычисляют по формуле

$$D = \lg \frac{I_0}{I}$$

где I_0 , I — интенсивности падающего и прошедшего излучения соответственно.

В качестве базисной линии берут линию компенсации $T=100\%$.

Концентрацию триэтиламина в метиленхлориде c (в %) определяют по формулам

$$c = 0,338(D - 0,008) \quad c = 0,155(D - 0,002)$$

Первая формула справедлива для концентраций триэтиламина в интервале 0,030—0,300%; используются кюветы толщиной 5 мм. Вторая формула справедлива для концентраций триэтил-

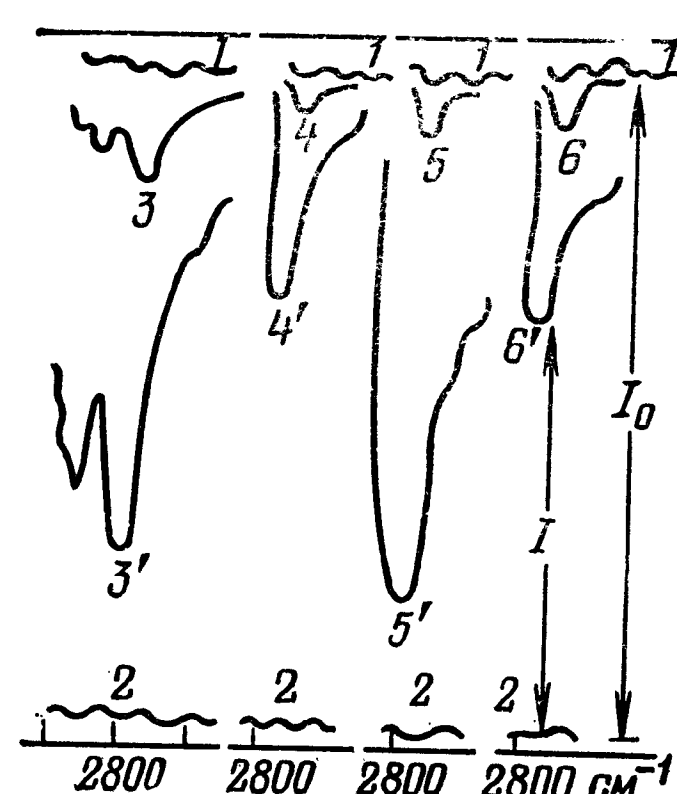


Рис. 25. Полосы поглощения триэтиламина в метиленхлориде и растворе поликарбоната (образцы 3—3', 4—4', 5—5', 6—6' соответственно).

1 — линии компенсации ($T=100\%$); 2 — линии $T=0$.

амина в интервале 0,003—0,030%; используются кюветы толщиной 5 мм.

Определение примесей триэтиламина в растворе поликарбоната. Раствор поликарбоната предварительно отфильтровывают через активный уголь. Затем определяют концентрацию поликарбоната по сухому остатку.

Содержание поликарбоната в растворе x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(m_3 - m_1) 100}{m_2 - m_1}$$

где m_3 — масса бюкса после испарения метиленхлорида, г; m_1 — масса пустого бюкса, г; m_2 — масса бюкса с раствором, г.

Если содержание поликарбоната оказалось $\leq 10\%$, то для компенсации необходимо приготовить раствор макролона 3000 в метиленхлориде такой же концентрации. При содержании поликарбоната $> 10\%$ доводят его концентрацию до 10% путем разбавления метиленхлоридом и для компенсации готовят 10%-ный раствор макролона 3000 в метиленхлориде (взвешивают 6,5785 г макролона 3000 с погрешностью не более 0,005, растворяют в метиленхлориде в мерной колбе вместимостью 50 мл и доводят объем до метки метиленхлоридом).

Расчет массы метиленхлорида m_{MX} (в г), необходимого для разбавления раствора (доведение его концентрации до 10%), проводят по формуле

$$m_{MX} = (c - 10) \frac{m - m_0}{10}$$

где c — концентрация поликарбоната в растворе, % (масс.); m — масса колбы с раствором, г; m_0 — масса пустой колбы, г.

Кюветы заполняют раствором макролона 3000, вставляют в прибор и записывают линию компенсации $T=100\%$ и линию $T=0$ в области 2850—2700 см^{-1} . Затем в рабочий канал прибора вместо кюветы с раствором макролона 3000 вставляют кювету, заполненную анализируемым раствором, и записывают спектр в области 2850—2700 см^{-1} (см. рис. 25). Условия записи спектра те же, что и в первом случае. Однако при работе с кюветами толщиной 5 мм скорость сканирования должна быть $1/2$.

Расчет. Вычисляют оптическую плотность D в максимуме полосы поглощения триэтиламина 2800 см^{-1} . В качестве базисной линии берут линию компенсации $T=100\%$. Концентрацию

триэтиламина c (в %) находят по формулам

$$c = 0,379(D - 0,004) \quad c = 0,146(D - 0,018)$$

Первая формула справедлива для концентраций триэтиламина в интервале 0,030—0,300%; используются кюветы толщиной 2 мм. Вторая формула справедлива для концентраций триэтиламина в интервале 0,005—0,030%; используются кюветы толщиной 5 мм.

За результат принимают среднее арифметическое из двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать 10% (отн.); для концентраций 0,01% допускается расхождение до 30% (отн.).

Примечание. Перед работой на конкретном приборе, имеющемся в лаборатории, следует проверить выполнимость указанных формул (проверить градуировку) и при необходимости внести поправки (или построить новые градуировочные графики) по изменениям на стандартных растворах с известным содержанием триэтиламина.

Определение связанных фенольных соединений [151]

При синтезе поликарбонатов в качестве регуляторов молекулярной массы применяют фенол и *n*-трет-бутилфенол, обрывающие цепи по хлорформиатным группам.

Метод определения регулятора основан на гидролитическом разрушении поликарбоната спиртовым раствором гидроксида калия, отгонке образовавшихся свободных фенолов с водяным паром и последующем определении их бромированием (при содержании фенолов более 0,5%) или спектрофотометрическим методом (при содержании фенолов менее 0,5%).

Аппаратура и реактивы

Колбы конические вместимостью 250 мл с пришлифованными холодильниками.

Установка для отгонки с водяным паром (см. рис. 24).

Колба мерная вместимостью 500 мл.

Водяная баня.

Цилиндры мерные вместимостью 10 и 25 мл.

Гидроксид калия, 0,5 н. раствор в этаноле.

Диоксан, чда.

Кислота, серная, 4 н. раствор.

Выполнение анализа. Навеску поликарбоната 0,5—1,0 г, взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл и, добавив цилиндром 10 мл диоксана, полностью растворяют навеску. Затем добавляют в колбу цилиндром 25 мл 0,5 н. спиртового раствора КОН и, соединив колбу с обратным холодильником, помещают на кипящую водяную баню на 2 ч. После охлаждения содержимое колбы количественно переносят в круглодонную колбу для отгонки 2, смывая холодильник и коническую колбу 50—60 мл воды. Добавляют в круглодонную колбу цилиндром 10 мл 4 н. раствора серной кислоты и, соединив колбу с парообразовате-

лем 1 и приемником, отгоняют фенолы с водяным паром, собирая конденсат в мерную колбу 3 вместимостью 500 мл.

Отгоняют почти 500 мл конденсата, добавляют дистиллированной воды до метки и тщательно перемешивают. Параллельно выполняют контрольный опыт.

Определение фенола бромированием

Аппаратура и реактивы

Пипетки вместимостью 25 и 50 мл.

Цилиндры мерные с носиком вместимостью 10 мл.

Раствор бромид-бромата, 0,1 н. (готовят растворением 10 г бромида и 2,8 г бромата калия в 1000 мл воды).

Хлористоводородная кислота, концентрированная.

Иодид калия, 10%-ный раствор.

Тиосульфат натрия, 0,1 н. раствор.

Крахмал растворимый, 1%-ный раствор.

Выполнение анализа. В коническую колбу вместимостью 250 мл помещают пипеткой 50 мл конденсата, прибавляют пипеткой 25 мл бромид-броматного раствора и цилиндром 5 мл концентрированной хлористоводородной кислоты, перемешивают, закрыв пробкой, и оставляют в темном месте на 15 мин. Затем приливают цилиндром 10 мл 10%-ного раствора иодида калия, снова перемешивают и, закрыв пробкой, оставляют в темном месте на 10 мин. Далее титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии раствора крахмала до обесцвечивания. Параллельно выполняют контрольный опыт.

Расчет. Содержание фенола x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,001567 \cdot 500 \cdot 100}{m \cdot 50} = \frac{1,567(V_1 - V_2)}{m}$$

где V_1, V_2 — объемы точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование контрольного и рабочего растворов соответственно, мл; 0,001567 — количество фенола, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, г; m — навеска образца, взятая для получения конденсата, г.

Спектрофотометрическое определение *n*-трет-бутилфенола и фенола

Метод основан на экстракции фенолов из конденсатов метилхлоридом и измерении интенсивности поглощения при 271 и 284 нм.

Аппаратура и реактивы

Спектрофотометр типа СФ-16.

Делительные воронки вместимостью 50 мл.

Метилхлорид.

Выполнение анализа. Отбирают пипеткой аликвотные части конденсата в объеме от 1 до 10 мл в делительную ворон-

ку (пробу меньше 10 мл доводят водой до 10 мл), приливают 1 мл 20%-ного раствора серной кислоты, 10 мл метилхлорида и экстрагируют 3 мин. После разделения фаз слой метилхлорида фильтруют в кювету с толщиной слоя 10 мм (отбрасывая первую порцию фильтрата). Измеряют оптическую плотность фильтрата относительно метилхлорида при 271 и 284 нм.

Расчет. Содержание *n*-трет-бутилфенола $c_{бф}$ и фенола $c_{ф}$ (в %) рассчитывают соответственно по формулам

$$c_{бф} = \frac{(\epsilon_{ф}^{271} D^{284} - \epsilon_{ф}^{284} D^{271}) 150 \cdot 10 \cdot 500 \cdot 100}{(\epsilon_{ф}^{271} \epsilon_{бф}^{284} - \epsilon_{ф}^{284} \epsilon_{бф}^{271}) 1 \cdot 1000 V m} = \frac{86,6 D^{284} - 10,5 D^{271}}{V m}$$

$$c_{ф} = \frac{(\epsilon_{бф}^{284} D^{271} - \epsilon_{бф}^{271} D^{284}) 98 \cdot 10 \cdot 500 \cdot 100}{(\epsilon_{ф}^{271} \epsilon_{бф}^{284} - \epsilon_{ф}^{284} \epsilon_{бф}^{271}) 1 \cdot 1000 V m} = \frac{42,4 D^{271} - 57,8 D^{284}}{V m}$$

где $\epsilon_{ф}^{271} = 1400$ — средний молярный коэффициент поглощения фенола при 271 нм, л·моль⁻¹·см⁻¹; D^{284} — оптическая плотность экстракта конденсата метилхлоридом при 284 нм; $\epsilon_{ф}^{284} = 180$ — средний молярный коэффициент поглощения фенола при 284 нм, л·моль⁻¹·см⁻¹; D^{271} — оптическая плотность экстракта конденсата метилхлоридом при 271 нм; $\epsilon_{бф}^{284} = 1100$ — средний молярный коэффициент поглощения *n*-трет-бутилфенола при 284 нм, л·моль⁻¹·см⁻¹; $\epsilon_{бф}^{271} = 1500$ — средний молярный коэффициент поглощения *n*-трет-бутилфенола при 271 нм, л·моль⁻¹·см⁻¹; 1 (единица) — толщина слоя кюветы, равная 1 см; 150 и 98 — молекулярные массы *n*-трет-бутилфенола и фенола соответственно; V — аликвотная часть конденсата, взятая для экстракции, мл; m — навеска образца, г.

Определение молекулярных масс и молекулярно-массового распределения вискозиметрическим методом [152]

Молекулярную массу поликарбонатов определяют по числу вязкости. Число вязкости x (в мг/г) раствора поликарбоната в хлороформе, имеющего концентрацию $c = 0,005$ г/мл, при $25 \pm \pm 0,1^\circ \text{C}$ определяют из отношения разности времени истечения равных объемов раствора t и растворителя t_0 через капилляр одного и того же вискозиметра к произведению времени истечения растворителя на концентрацию раствора:

$$x = \frac{t - t_0}{t_0 \cdot 0,005} \quad (1)$$

Аппаратура и реактивы

Шкаф сушильный с терморегулятором на 100—150 °C.

Термостат водяной, обеспечивающий поддержание температуры $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$, снабженный приспособлением для установки вискозиметра.

Вискозиметр капиллярный стеклянный ВПЖ-2 (ВПЖ-4 или ВПЖ-1) с постоянной 0,003.

Секундомер.

Бюксы.

Колбы конические вместимостью 50 мл.

Пипетки вместимостью 25 мл.

Воронка фильтрующая.

Эксикатор.

Колбы мерные вместимостью 25 мл.

Груша резиновая.

Хлороформ, хч.

Подготовка к испытанию. Пробу поликарбоната (пошкообразную) высушивают в сушильном шкафу при 100—

105°C в течение 30 мин и охлаждают в эксикаторе. Гранулы предварительно измельчают.

Затем готовят раствор *a*, содержащий 0,005 г поликарбоната в 1 мл растворителя. Для этого навеску 0,125 г поликарбоната, взятую с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в колбу с притертой пробкой вместимостью 50 мл и добавляют в нее 37,00 г хлороформа, взвешенного с погрешностью не более 0,01 г. Колбу закрывают пробкой и периодически взбалтывают так, чтобы частицы полимера не оставались на стенках выше уровня жидкости, до полного растворения. Если раствор содержит загрязнения, то его фильтруют через чистую сухую воронку, отбрасывая первые 3—5 мл фильтрата.

Примечание. Допускается приготовление раствора по объему. При этом навеску поликарбоната помещают в предварительно прокаленную мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляют 15—18 мл хлороформа и закрывают притертой пробкой. Растворение ведут, как описано выше. По окончании растворения прозрачный раствор в термостате (при $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$) доводят до метки термостатированным при той же температуре хлороформом.

Выполнение анализа. Определение времени истечения растворителя. Перед использованием, а также при расхождении между повторными измерениями более 0,4 с вискозиметр промывают хромовой смесью, водой, дистиллированной водой, ополаскивают этанолом или ацетоном и сушат в струе обеспыленного воздуха.

Вискозиметр заполняют в соответствии с приложенной к нему инструкцией или отмеряют пипеткой и вносят через широкую трубку вискозиметра заранее установленное количество растворителя, необходимое для заполнения измерительного колена до середины верхнего расширения над измерительным шариком. Вискозиметр устанавливают в термостате в вертикальном положении так, чтобы верхнее расширение было на 20 мм ниже уровня воды в термостате, и термостатируют при $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ в течение 15 мин.

Жидкость в вискозиметре при помощи резиновой груши нагнетают или вытягивают до середины верхнего расширения, следя за тем, чтобы в капилляре и измерительном шарике не было пузырьков воздуха. Отсоединяют грушу и определяют заведенным до отказа секундомером с точностью до 0,2 с время истечения жидкости от верхней и нижней метки измерительного шарика. Время истечения хлороформа должно быть не менее 100 с.

Определение повторяют несколько раз, принимая за время истечения хлороформа среднее арифметическое из трех измерений, расхождение между которыми не должно превышать 0,4 с. По окончании измерений вискозиметр опорожняют и сушат в струе обеспыленного воздуха.

Определение времени истечения раствора. Раствор *a* тщательно перемешивают и заполняют им вискозиметр. Установку вискозиметра, термостатирование и определе-

ние времени истечения раствора проводят, как описано выше. При расхождении между повторными измерениями более 0,4 с раствор следует вылить из вискозиметра и профильтровать, а вискозиметр промыть хлороформом, затем этанолом или ацетоном и высушить в струе обеспыленного воздуха.

Время истечения раствора определяют в двух параллельных пробах. За результат каждого определения принимают среднее арифметическое трех последовательных измерений, расхождения между которыми не должны превышать 0,4 с. По окончании измерений вискозиметр сразу же промывают.

Расчет. Число вязкости x (в мг/г) раствора поликарбоната вычисляют по уравнению (1) и полученное значение округляют до ближайшего целого числа.

За результат определения x принимают среднее арифметическое двух параллельных опытов, расхождение между которыми не должно превышать 2 мг/г. Предельное число вязкости x_1 (в мг/г) вычисляют по уравнению

$$x_1 = \frac{x}{1 + 0,0015x} \quad (2)$$

Вискозиметрическую молекулярную массу M_η поликарбоната вычисляют по уравнению

$$\lg M_\eta = \frac{\lg x_1 \cdot 1,9208}{0,82}$$

где 1,9208 и 0,82 — постоянные K и a соответственно для данной системы полимер — растворитель (см. гл. 1, разд. «Определение молекулярной массы и молекулярно-массового распределения»).

Определение молекулярно-массового распределения методом турбидиметрического титрования [153]

Молекулярно-массовое распределение (ММР) поликарбоната может быть оценено методом турбидиметрического титрования при помощи фотоэлектрического турбидиметра (ФЭТ).

Сущность метода — см. гл. 1, разд. «Турбидиметрическое титрование».

Аппаратура и реактивы

Фотоэлектрический турбидиметр ФЭТ.

Колбы с притертой пробкой вместимостью 25 мл.

Метиленхлорид, ч. Перегоняют и собирают фракцию, кипящую при 40°C .

Метанол, хч. Перегоняют и собирают фракцию с температурой кипения 64°C .

Выполнение анализа. Для приготовления исходного раствора навеску поликарбоната 0,005—0,01 г, взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в колбу с притертой пробкой и из калибровочной бюретки добавляют необходимый для получения концентрации 0,05 г/л объем метилхлорида.

В сухую кювету турбидиметра из бюретки отмеривают 34,3 мл метилхлорида, кювету закрывают крышкой и ставят

в термокамеру ФЭТ. Устанавливают в фотометрической головке светофильтр 4. Устанавливают скорость мешалки на 64 об/мин и дозатор на отметку 1,0. Включают мешалку и дозатор и дозируют в кювету 14 мл метанола. Приготовленную таким образом смесь растворитель — осадитель термостатируют при 25°C в течение 15 мин и измеряют ее оптическую плотность D_0 .

Добавляют в кювету 0,7 мл исходного раствора поликарбоната при помощи калибровочной пипетки вместимостью 1—2 мл и измеряют оптическую плотность полученного титруемого раствора D . Устанавливают регулятор скорости дозатора на отметку 0,2 и титруют, как описано в инструкции ФЭТ. По окончании титрования кювету моют метиленхлоридом и сушат на воздухе.

Определение удельной вязкости

Аппаратура и реактивы

Вискозиметр капиллярный стеклянный типа ВПЖ-2 (внутренний диаметр капилляра $0,34 \pm 0,02$ мм).

Метиленхлорид или хлороформ, хч или чда.

Приготовление раствора. Взвешивают 0,25 г образца с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в колбу с притертой пробкой вместимостью 100 мл и взвешивают в нее 65,84 г метиленхлорида или 74,00 г хлороформа с погрешностью до 0,01 г. Колбу закрывают пробкой и периодически перемешивают содержимое колбы круговыми движениями так, чтобы частицы полимера не оставались на стенках выше уровня жидкости, до полного растворения. Если раствор содержит загрязнение, то его фильтруют через чистую сухую воронку, отбрасывая первые 5 мл фильтрата.

Раствор можно приготовить следующим образом: указанную выше навеску помещают в предварительно прокаленную мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 30—35 мл метиленхлорида или хлороформа, колбу закрывают притертой пробкой и растворяют полимер, как описано выше. Полученный раствор термостатируют при $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ и доводят до метки термостатированным при той же температуре метиленхлоридом или хлороформом, после этого, в случае необходимости, фильтруют.

Выполнение анализа — см. гл. 1, разд. «Определение вязкости».

Инфракрасные спектры поликарбонатов представлены в работах [17—21].

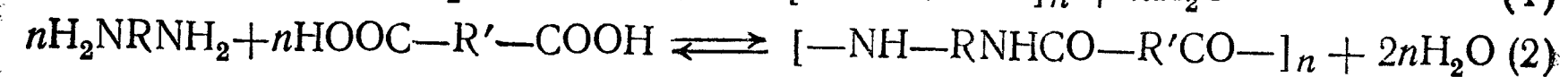
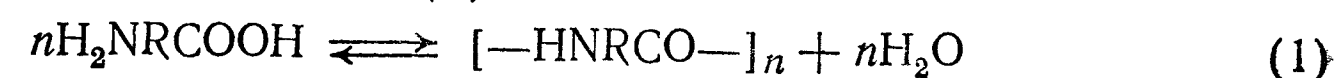
АНАЛИЗ ПОЛИАМИДОВ

Получение и свойства [154, 155, 156]

Полиамиды — гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи макромолекулы амидные группы $-\text{CONH}-$. Полиамиды могут быть алифатическими или ароматическими в зависи-

мости от того, с алифатическими или ароматическими радикалами связаны группы $-\text{CONH}-$.

Поликонденсацией получают полиамиды из ω -аминокарбоновых кислот или их эфиров (1), а также из дикарбоновых кислот (или их эфиров) и диаминов (2) по схеме



где R — алифатический или ароматический радикал.

В зависимости от химического строения полиамиды могут быть линейными, разветвленными или сшитыми. Большую группу полиамидов составляют гомополиамиды, получаемые полимеризацией лактамов. Смешанные полиамиды представляют собой сополимеры, получаемые сополиконденсацией из двух или более диаминов с одной дикарбоновой кислотой или из одного диамина с двумя или более дикарбоновыми кислотами, а также из аминокислоты или лактама со смесью диамина и дикарбоновой кислоты.

Водород амидной группы полиамидов способен замещаться на алкильные и другие радикалы. Это свойство используется для получения метилолполиамидов при действии на полиамид формальдегида.

В промышленности в качестве сырья для получения полиамидов широко используют ϵ -капролактam, гексаметилендиамин, адипиновую, себациновую и аминокундекановую кислоты, а из ароматических компонентов — терефталевую и изофталевую кислоты, n - и m -фенилендиамин.

Свойства алифатических полиамидов изменяются в широких пределах в зависимости от химической структуры. Одни полиамиды — твердые, рогообразные, в большинстве случаев кристаллические продукты белого цвета, другие — аморфные, прозрачные, стеклообразные вещества. Многие N-замещенные алифатические полиамиды представляют собой каучукоподобные полимеры.

Алифатические полиамиды растворяются лишь в высокополярных растворителях, растворимость их уменьшается, как правило, с уменьшением числа метиленовых групп в звеньях макромолекул. Они растворяются при комнатной температуре в концентрированных кислотах (серной, азотной, муравьиной, монохлоруксусной, трихлоруксусной), в фенолах (фенол, крезол, ксиленол, тимол), концентрированном растворе хлорида кальция и в спиртах. Гомополиамиды не растворяются в воде, бензоле и других углеводородах, низших спиртах. N-замещенные полиамиды характеризуются лучшей растворимостью и растворяются даже в менее полярных растворителях (например, в полиэтилендеканамиде, в этаноле растворяются при комнатной температуре, а в диоксане — при нагревании). Смешанные полиамиды растворяются лучше, чем соответствующие гомополимеры.

Обычно молекулярные массы алифатических полиамидов составляют 10000—30000, плотность $\approx 1,09$ — $1,14$ г/см³. Химические свойства полиамидов определяются в основном наличием амидных групп в макромолекулах. Полярный характер амидной связи обуславливает большую чувствительность полиамидов к различным полярным агентам (к кислотам, щелочам, аминам, воде и др.), под воздействием которых могут протекать деструктивные реакции: гидролиз, ацидолиз, аминализ и др. При комнатной температуре полиамиды устойчивы к действию гидролизующих агентов.

Ароматические полиамиды обладают резко выраженной температурой плавления; $T_{пл}$ ароматических полиамидов значительно выше, чем алифатических.

С целью создания полимеров со специальными свойствами получают эпоксиметиллополиамиды.

Количественные определения

Полиамиды характеризуют элементарным составом, содержанием низкомолекулярных соединений, концевых групп, связанных кислот и аминов, влажностью, температурой плавления и вязкостью. В метиллополиамидах определяют содержание формальдегида, в эпоксиметиллополиамидах — эпоксидных групп и иона хлора.

Определение элементного состава

Элементарный состав полиамидов определяют по методам, описанным в гл. 1, в разд. «Определение элементного состава».

Определение аминогрупп

Спектрофотометрическое определение аминогрупп с N,N'-диметиламино-*n*-бензальдегидом в ароматических полиамидах [89]

Метод основан на взаимодействии аминогрупп полиамида с N,N'-диметиламино-*n*-бензальдегидом и последующем фотометрировании продукта реакции при 440 нм в диметилформамиде.

Выполнение анализа — см. гл. 1, разд. «Спектрофотометрическое определение аминогрупп».

Автоматическое потенциометрическое определение аминогрупп с салициловым альдегидом [77]

Метод основан на взаимодействии аминогрупп с салициловым альдегидом и последующем титровании его избытка щелочью в неводной среде:

Аппаратура и реактивы

pH-метр марки ЛПУ-01 с самописцем (марки КВТ или ЭПП-09).

Фильтр Шотта № 1.

Гидроксид калия, 0,1 и 0,2 н. водные растворы.

Диметилформамид.

Салициловый альдегид, 0,2 н. раствор в диметилформамиде.

Изопропиловый спирт.

Выполнение анализа. Навеску полиамида около 3 г, взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г, растворяют в стакане в 50 мл диметилформамида, добавляя полиамид небольшими порциями при непрерывном сильном перемешивании раствора, затем вливают 10 мл 0,2 н. раствора салицилового альдегида в диметилформамиде, перемешивают, закрывают стакан часовым стеклом и выдерживают в термошкафу 2 ч при 80 °С. Затем стакан охлаждают до комнатной температуры и проводят медленное (в течение 30—40 мин) высаживание полиамида изопропиловым спиртом, приливая последний (120—140 мл) небольшими порциями из бюретки при непрерывном перемешивании.

Высаженный полиамид отфильтровывают на фильтре Шотта № 1, измеряют цилиндром объем фильтрата и переносят в химический стакан. Перед титрованием основную массу салицилового альдегида предварительно нейтрализуют 0,2 н. водным раствором КОН и продолжают автоматическое потенциометрическое титрование салицилового альдегида 0,1 н. раствором КОН с использованием пары из платинокислого и каломельного электродов. Раствор перемешивают магнитной мешалкой. Параллельно проводят контрольный опыт.

Расчет. Содержание концевых аминогрупп (в моль/г) вычисляют по формуле

$$[NH_2] = \frac{\Delta l TV_2}{mV_1}$$

где Δl — разность в длине бумажной ленты самописца при титровании контрольного и рабочего растворов, мм; T — титр бумажной ленты самописца, моль NH_2 /мм, V_2 — общий объем раствора в контрольном опыте, мл; m — навеска образца полиамида, г; V_1 — объем раствора, взятый на титрование, мл.

Титр бумажной ленты устанавливают по раствору салицилового альдегида в диметилформамиде.

Примечание. Концевые карбоксильные группы в полиамиде не будут мешать определению аминогрупп этим методом, так как перед титрованием полиамид удаляется. Содержание хлористоводородной кислоты может быть учтено соответствующей поправкой, так как она титруется отдельным скачком.

Перед определением концевых аминогрупп предварительно автоматически проводят нейтрализацию полиамида.

Потенциометрическое определение аминогрупп с хлорной кислотой

В работе [85] показано, что аминогруппы ароматических полиамидов, обладающие слабыми основными свойствами, могут быть определены титрованием хлорной кислотой в среде диметилформамида.

В среде диметилформаида (ДМФ) изомеры фенилендиами- на (ФДА) и 4,4'-диаминодифенилметана (4,4'-ДАДФМ) могут быть оттитрованы раствором HClO_4 . В случае ФДА нейтрали- зуется одна аминогруппа, а в случае 4,4'-ДАДФМ — обе.

Метод основан на растворении навески полиамида в диме- тилформамиде при добавлении хлорида лития и на титровании полученного раствора хлорной кислотой.

Выполнение анализа и расчет содержания аминогрупп — см. гл. 1, разд. «Определение функциональных групп в полимерах. Определение аминогрупп потенциометрическим методом».

Клайн [157] предложил для определения аминогрупп раст- ворять полиамид в *m*-крезоле и титровать раствор 0,5 н. раство- ром хлорной кислоты в метаноле на потенциометре.

В ряде случаев в качестве стабилизатора молекулярной мас- сы могут быть добавлены уксусная или другие кислоты, кото- рые реагируют с концевой аминогруппой. Для определения кон- цевых групп, например ацетильных, проводят гидролиз полиами- да фосфорной кислотой, отделяют регенерированную уксусную кислоты азеотропной перегонкой в смеси с ксилолом и затем титруют стандартным раствором щелочи [157].

Определение карбоксильных групп [158]

Метод основан на потенциометрическом титровании полиами- да неводным раствором щелочи в среде диметилформаида с использованием пары платиноокисного и каломельного электро- дов при постоянной скорости подачи титранта в анализируемый раствор и автоматической записи кривых титрования.

В связи с непрерывной подачей рабочего раствора и однове- менным непрерывным движением ленты самописца потенцио- метрические кривые зависимости потенциала от количества прибавленного реагента заменяются кривыми зависимости по- тенциала от длины бумажной ленты самописца.

В методе применяется сравнение со стандартом. предвари- тельно титруют стандартный раствор, определяя, какому коли- честву стандартного раствора соответствует 1 мм бумажной ленты самописца. Эту величину используют при расчете кон- центрации исследуемого раствора.

Сравнение со стандартом исключает необходимость строгого подбора электродных пар, растворителей, титрантов, обеспечи- вающих эквивалентное взаимодействие реагента с определяе- мым веществом. Это особенно важно при работе с неводными растворами.

Аппаратура и реактивы

pH-Метр марки ЛПУ-01 с самописцем марки КВТ или ЭПП-09.

Гидроксид калия, 0,1 н. раствор в смеси изопропиловый спирт — этиленгли- коль (19:1).

Диметилформамид.

Выполнение анализа. Берут две навески полиамида 5—1,0 г и 2—4 г соответственно, взвешенных с погрешно- стью не более 0,0002 г. Навески растворяют в 50 мл диметил- формаида, добавляя полиамид небольшими порциями при не- прерывном сильном перемешивании раствора.

После растворения навесок проводят автоматическое потен- циометрическое титрование 0,1 н. раствором КОН в смеси изо- пропиловый спирт — этиленгликоль (19:1). Включают ход бу- мажной ленты самописца. С падением в раствор первой капли титранта отмечают начало записи, которую прекращают при по- лучении полной кривой титрования. Измеряют длину бумажной ленты самописца от момента начала подачи титранта до точки конца титрования, определяемой графически по кривой титрова- ния.

Расчет. Содержание концевых карбоксильных групп $[\text{COOH}]$ (в моль/г) рассчитывают по формуле

$$[\text{COOH}] = \frac{\Delta l T}{\Delta m}$$

где Δl — разность длин бумажной ленты самописца при титровании двух на- весок полиамида, мм; T — титр бумажной ленты самописца, моль $\text{COOH}/\text{мм}$; Δm — разность двух навесок полиамида, г.

Перед каждым титрованием платиновый электрод прокали- вают в пламени спиртовой горелки.

Для установки титра бумажной ленты готовят стандартный раствор бензойной кислоты в изопропиловом спирте с концент- рацией $C=10$ мг/мл; 2—3 мл стандартного раствора титруют в диметилформамиде, как описано выше. Поправку на кислот- ность диметилформаида определяют титрованием 50 мл диме- тилформаида.

Титр бумажной ленты самописца рассчитывают по формуле

$$T = \frac{m}{l_{\text{ст}} \cdot 122,12 \cdot 1000}$$

где m — масса бензойной кислоты, взятой на титрование, мг; $l_{\text{ст}}$ — длина бу- мажной ленты самописца при титровании стандартного раствора (с учетом контрольного опыта), мм; 122,12 — эквивалент бензойной кислоты.

Примечание. Данный метод рассчитан на кислотность в полиамиде только за счет концевых карбоксильных групп. Наличие в полиамиде примесей свободной изофталевой кислоты внесет ошибку в результат определения, так как в этих условиях изофталевая кислота титруется вместе с карбоксильными группами полиамида.

Наличие в полиамиде хлористоводородной кислоты может быть учтено соответствующей поправкой, так как хлористоводородная кислота, как более сильная, титруется раньше карбоксильных групп полиамида. В этом случае на кривой автоматического титрования наблюдается два скачка, первый из кото- рых соответствует оттитровыванию хлористоводородной кислоты, а второй — кислотности полиамида.

При получении полиамида в качестве кислотного акцептора применяют карбонат натрия. Возможный избыток карбоната натрия может нейтрализовать часть карбоксильных групп. Од- нако карбоксильные группы в форме их натриевых солей мож- но определять аналогичным образом, используя в качестве тит-

ранта 0,05 н. раствор хлористоводородной кислоты в изопропиловом спирте. Для установки титра бумажной ленты можно использовать ацетат натрия.

Концевые карбоксильные группы полиамидов определяют, обрабатывая полимер спиртовым раствором щелочи и титруя ее избыток хлористоводородной кислотой. В полиамидах, которые растворяются в спиртах, карбоксильные группы определяют потенциометрическим титрованием 0,1 н. раствором щелочи. Другие методы определения концевых карбоксильных групп описаны Клайном [157].

Определение молекулярно-массового распределения [159]

Для определения молекулярно-массового распределения проводят титрование полиамида на турбидиметре. В качестве растворителя применяют *м*-крезол, в качестве осадителя — *н*-гептан. Концентрация титруемого раствора 0,002 г/дл.

Аппаратура и реактивы

Воронки фильтрующие стеклянные типа ВФ ПОР 100.

Колбы конические типа КНКШ вместимостью 25 мл.

Мешалка магнитная типа ММ-3М.

Секундомер с ценой деления 0,2 с.

Термометр химический.

Пипетки вместимостью 1—2 мл, 25 мл.

Термометр контактный типа ТПК в комплекте с электромешалкой реле.

Груша резиновая.

м-Крезол, свежеперегнанный с температурой плавления 11—12 °С. Допускается применение ранее перегнанного *м*-крезола при условии хранения его в банке из темного стекла с притертой пробкой не более одного месяца.

н-Гептан.

Этанол.

Ацетон.

Серная кислота.

Бихромат калия.

Выполнение анализа. Готовят раствор, содержащий 0,0004 г полиамида в 1 мл *м*-крезола. Для этого навеску около 0,0004 полиамида, взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 25 мл, вливают калиброванной пипеткой рассчитанный по формуле $v = m/0,0004$ (в мл) объем *м*-крезола (m — навеска полиамида, г).

Растворение ведут на глицериновой бане при перемешивании магнитной мешалкой при 70 ± 5 °С в течение 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры раствор фильтруют через сухую стеклянную воронку типа ВФ ПОР 100, отбрасывая первые 2 мл фильтрата.

В сухую кювету турбидиметра отмеривают калиброванной пипеткой 19 мл *м*-крезола, кювету закрывают крышкой и ставят в термокамеру ФЭТ. Устанавливают скорости мешалки 64 об/мин и дозатора на отметку 1,0. Дозатор предварительно калибруют для уточнения скорости подачи осадителя. Включа-

ют мешалку и дозатор и дозируют в кювету 22 мл *н*-гептана. Смесь растворителя и осадителя термостатируют при 25 ± 1 °С в течение 15 мин. Устанавливают на фотометрической головке турбидиметра светофильтр 4 и измеряют оптическую плотность смеси D_0 .

Добавляют в кювету 1 мл исходного раствора полиамида при помощи калибровочной пипетки вместимостью 1—2 мл и измеряют оптическую плотность полученного титруемого раствора D . Устанавливают регулятор скорости подачи осадителя на отметку 0,5 и титруют, как описано в инструкции ФЭТ.

По окончании опыта кювету моют этанолом, ополаскивают ацетоном и сушат струей обеспыленного воздуха. Периодически кювету промывают смесью равных объемов концентрированной серной кислоты и насыщенного водного раствора бихромата калия.

Для определения содержания связанных кислот и аминов смешанные полиамиды подвергают гидролизу хлористоводородной кислотой. В продуктах гидролиза содержание кислот и аминов определяют титрованием [157].

Определение молекулярной массы

Молекулярная масса полиамидов является важным параметром, оказывающим влияние как на вязкость в расплавленном состоянии, так и на упругость в состоянии твердого тела. Наиболее удобный и точный метод определения среднечисловой молекулярной массы основан на анализе концевых групп [157].

Так как в каждой линейной молекуле полиамида имеются две концевые группы, среднечисловая молекулярная масса вычисляется по формуле

$$\overline{M}_n = \frac{2 \cdot 10^6}{A}$$

Здесь A — суммарное количество концевых групп (в экв/ 10^6 г), определяемое по формуле

$$A = \frac{x \cdot 10^4}{16} + \frac{y \cdot 10^4}{45} = 10^4 \left(\frac{x}{16} + \frac{y}{45} \right)$$

где x и y — содержание концевых амино- и карбоксильных групп соответственно, %; 16 и 45 — молекулярные массы амино- и карбоксильных групп, соответственно.

Определение числа вязкости

Сущность метода заключается в измерении при 25 °С времени истечения равных объемов растворителя и раствора, содержащего 0,005 г полиамида в 1 мл растворителя. В качестве растворителя применяют *м*-крезол, 90%-ную муравьиную кислоту или 93%-ную серную кислоту.

Аппаратура и реактивы

Вискозиметр капиллярный стеклянный типа ВПЖ-2.

Сетка проволоочная тканая № 2,5.

м-Крезол, свежеперегнанный с температурой плавления 11—12 °С. Допускается применение ранее перегнанного *м*-крезола при условии хранения его в банке из темного стекла с притертой пробкой не более одного месяца.

Кислота муравьиная, чда, 90%-ный раствор. Приготовленный раствор хранят в банке из темного стекла с притертой пробкой и каждые 15 суток проверяют его концентрацию.

Серная кислота, чда, 93%-ный раствор.

Бихромат калия, насыщенный водный раствор.

Ацетон.

Этанол технический (гидролизный) или этанол синтетический.

Остальные реактивы — см. гл. 2, разд. «Определение характеристик вязкости».

Подготовка к анализу. Пробу полиамида измельчают, просеивают через сетку, высушивают в сушильном шкафу при 100—105 °С в течение 30 мин и охлаждают в эксикаторе. Готовят раствор, содержащий 0,005 г полиамида в 1 мл *м*-крезола; навеску 0,125 г полимера, взятую с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в колбу с притертой пробкой вместимостью 50 мл, добавляют в нее 25,75 г *м*-крезола, взятого с погрешностью не более 0,01 г. Колбу закрывают пробкой, помещают в термощкаф, установленный в вытяжном шкафу, и нагревают при 95—100 °С, периодически взбалтывая содержимое колбы круговыми движениями и следя за тем, чтобы частицы полимера не оставались на стенках колбы выше уровня жидкости. По окончании растворения колбу с раствором охлаждают и проверяют ее массу с погрешностью не более 0,01 г. При необходимости добавляют *м*-крезол до первоначальной массы. Если раствор содержит загрязнения, то его фильтруют через чистую сухую воронку, отбрасывая первые 3—5 мл фильтрата.

Готовят раствор, содержащий 0,005 г полиамида в 1 мл муравьиной или серной кислоты; навеску 0,125 г полимера, взятую с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в предварительно прокалиброванную мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляют 15—18 мл кислоты и колбу закрывают притертой пробкой. Растворение в муравьиной (серной) кислоте проводят при комнатной температуре, периодически взбалтывая содержимое колбы круговыми движениями. По окончании растворения прозрачный раствор при температуре $25 \pm 0,1$ °С доводят растворителем до метки.

Выполнение анализа. Для определения времени истечения растворителя *м*-крезол нагревают до 95—100 °С в термощкафу, установленном в вытяжном шкафу, и охлаждают.

Определение времени истечения равных объемов раствора t и растворителя t_0 и расчет — см. гл. 2, разд. «Определение характеристик вязкости».

Число вязкости раствора с концентрацией 0,005 г/мл связано с удельной вязкостью $\eta_{уд}$ того же раствора соотношением

$$\eta_{уд} = x \cdot 0,005$$

Определение температуры плавления

Температуру плавления полиамидов можно определять различными методами (см. гл. 1, разд. «Определение температуры плавления»). Чаще всего применяют метод, основанный на определении температуры плавления в капилляре.

Определение низкомолекулярных соединений [160]

Содержание мономеров и низкомолекулярных соединений в полиамиде определяют путем экстрагирования их соответствующими растворителями. Определение содержания экстрагируемых веществ в полиамидах зависит от их дисперсности. Полиамиды измельчают на вибрационном измельчителе типа 75-Т-ДрМ с предварительным охлаждением полиамида марок 6 и 66 в жидком азоте. Для измельчения полиамидов марок 12 и 610, которые становятся хрупкими только при температуре —70 °С, необходимо предварительно довести до температуры жидкого азота и измельчающий пестик вибрационного измельчителя в сосуде Дьюара вместимостью 250—300 см³.

Ниже приведены три метода определения низкомолекулярных соединений в полиамидах.

Метод 1 — извлечение экстрагируемых веществ путем экстракции кипящей водой или этанолом с последующей отгонкой растворителя и определением массы сухого остатка экстракта.

Метод 2 — извлечение низкомолекулярных соединений кипящей водой с последующим превращением их в сульфат аммония и определением их содержания по методу определения общего содержания азота.

Метод 3 — извлечение низкомолекулярных соединений кипящей водой с последующим измерением показателей преломления водного экстракта относительно воды и определения содержания низкомолекулярных соединений по предварительно построенному градуировочному графику.

Определение низкомолекулярных соединений методом 1

Аппаратура и реактивы

Вибрационный измельчитель типа 75-Т-ДрМ.

Сушильный шкаф с терморегулятором.

Приспособление для обогрева колб.

Сито с проволоочной сеткой № 1 и № 0,5.

Ткани конструкционные из стеклянных крученых комплексных нитей.

Капроновая ткань.

Аппарат Сокслета.

Эксикатор.

Холодильник прямой.

Цилиндры вместимостью 50, 100, 250 мл.

Боксы типа СН.

Этанол технический.

Метанол.

Подготовка к анализу. Экстракционный пакет из стеклоткани или капроновой ткани размером 4×9 см подвергают термообработке при 300—400 °С в течение 5—10 мин. Перед первым применением пакет обрабатывают 3 ч кипящим экстрагентом и сушат 2 ч при 80±2 °С.

Полиамид измельчают на вибрационном измельчителе по инструкции, прилагаемой к прибору. Измельчающий пестик вибрационного измельчителя предварительно охлаждают до температуры жидкого азота в сосуде Дьюара вместимостью 250 мл. Пестик помещают в металлический стакан вибрационного измельчителя, засыпают около 50 г полиамида, заливают навеску 250—300 мл жидкого азота порциями в течение 1—3 мин и проводят измельчение. Полиамид просеивают и отбирают фракцию, проходящую через сито № 1 и задерживающуюся на сите № 0,5.

Выполнение анализа. Около 5 г измельченного полиамида, взвешенного в экстракционном пакете с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в насадку аппарата Сокслета. В круглодонную колбу наливают 150 мл соответствующего экстрагента и соединяют колбу с насадкой аппарата Сокслета.

Экстрагирование проводят 3 ч, регулируя скорость дистилляции примерно до 8 мл/мин, т. е. каждую секунду из обратного холодильника стекает 1—2 капли экстрагента. Колбу отсоединяют так, чтобы весь экстрагент оставался в колбе, затем его отгоняют. Колбу с остатком сушат в сушильном шкафу при 80±2 °С до постоянной массы, затем взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г.

Расчет. Содержание экстрагируемых веществ в полиамиде x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{m_1 \cdot 100}{m}$$

Если в полиамиде содержание воды более 3%, то содержание экстрагируемых веществ x вычисляют по формуле

$$x = \frac{m_1 \cdot 100}{m - m\omega/100}$$

где m_1 — масса остатка после высушивания экстракта, г; m — навеска образца, г; ω — содержание воды, %.

Определение низкомолекулярных соединений методом 2

Аппаратура и реактивы

Колба Кьельдаля вместимостью 250 мл.
Колба плоскодонная вместимостью 50 мл.
Колба круглодонная вместимостью 250 мл.
Колба коническая вместимостью 500 мл.
Холодильник шариковый.
Цилиндры вместимостью 50, 100, 250 мл.
Пипетки вместимостью 5, 10 мл.
Серная кислота, концентрированная и 0,1 н. раствор.

Гидроксид натрия, 0,1 н. и 40%-ный раствор, содержащий 5% тиосульфата натрия.

Этанол ректифицированный технический.

Сульфат калия.

Сульфат меди(II), 5%-ный раствор.

Оксид ртути.

Селен.

Цинк гранулированный.

Тиосульфат натрия.

Смешанный индикатор: растворяют 0,125 г метилового красного и 0,082 г метиленового синего в 100 мл этанола.

Катализатор: 130 г сульфата калия, 16 г сульфата меди, 5 г селена и 35 г оксида ртути размалывают в электрокофемолке или тщательно растирают в фарфоровой ступке.

Выполнение анализа. Навеску образца 1 г, взвешенную с погрешностью не более 0,01 г, помещают в колбу вместимостью 250 мл, заливают 100 мл дистиллированной воды. Колбу соединяют с шариковым холодильником, ставят на электрическую плитку и проводят экстракцию 2 ч. Началом экстракции считают момент закипания воды.

Горячий экстракт фильтруют в колбу Кьельдаля, используя любой фильтр. Колбу и остаток на фильтре промывают двумя порциями дистиллированной воды по 25 мл, присоединяя промывные воды к экстракту в колбе Кьельдаля, прибавляют 5 мл концентрированной серной кислоты, 2 г катализатора. Содержимое колбы упаривают на электроплитке до получения раствора зеленого цвета, после чего нагревание продолжают еще 30 мин.

Далее раствор охлаждают, переносят количественно в плоскодонную колбу, добавляют гранулу цинка и соединяют колбу с прямым холодильником. Приемником служит коническая колба вместимостью 500 мл, в которую помещают 100 мл дистиллированной воды, 10 мл 0,1 н. раствора серной кислоты и 7 капель смешанного индикатора.

Отводную трубку перегонного аппарата помещают в жидкость, находящуюся в приемнике. Через загрузочную делительную воронку холодильника в колбу добавляют 30 мл 40%-ного раствора гидроксида натрия. Делительную воронку промывают небольшим количеством дистиллированной воды, быстро заливают дистиллированной водой и закрывают пробкой.

Отгоняют аммиак на электроплитке до тех пор, пока общий объем в приемнике не составит 250 мл. По окончании перегонки холодильник и отводную трубку через боковой отвод холодильника промывают небольшим количеством дистиллированной воды. Избыток серной кислоты оттитровывают 0,1 н. раствором гидроксида натрия в присутствии смешанного индикатора до изменения окраски индикатора в зеленый цвет.

Параллельно проводят контрольный опыт, помещая в колбу Кьельдаля 150 мл дистиллированной воды, 5 мл концентрированной серной кислоты и 2 г катализатора по описанной мето-

Расчет. Содержание низкомолекулярных соединений x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{0,0113(V_1 - V_2) \cdot 100}{m}$$

где 0,0113 — количество низкомолекулярных соединений, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора гидроксида натрия, г; V_1 и V_2 — объемы 0,1 н. раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование контрольного и рабочего растворов, мл; m — навеска образца, г.

Определение низкомолекулярных соединений методом 3

Аппаратура

Колба круглодонная вместимостью 2000 мл.

Холодильник шариковый.

Колбы мерные вместимостью 100 мл и 1000 мл.

Пипетка вместимостью 100 мл.

Интерферометр типа ЛИР-1 и ЛИР-2.

Кюветы интерферометра длиной 40 или 80 мм.

Построение градуировочного графика. Для построения градуировочного графика 20 г измельченных гранул полиамида помещают в круглодонную колбу вместимостью 2000 мл, заливают 1000 мл дистиллированной воды и кипятят с обратным холодильником 2 ч.

Горячий раствор фильтруют через любой бумажный фильтр и охлаждают. 100 мл полученного экстракта помещают в колбу Кьельдаля и проводят определение содержания низкомолекулярных соединений, как описано выше.

Содержание низкомолекулярных соединений x (в мг/мл) вычисляют по формуле

$$x = \frac{0,0113(V_1 - V_2) 1000}{100} = 0,113(V_1 - V_2)$$

Обозначения см. выше.

Выполнение анализа. Навеску образца 1 г, взвешенную с погрешностью не более 0,01 г, помещают в колбу вместимостью 250 мл, заливают 100 мл дистиллированной воды. Колбу соединяют с шариковым холодильником, ставят на электрическую плитку и проводят экстракцию 2 ч.

Полученный горячий экстракт фильтруют через любой фильтр, охлаждают до комнатной температуры, заполняют им кювету интерферометра и проводят измерение в условиях, описанных при построении градуировочного графика.

Содержание низкомолекулярных соединений определяют по градуировочному графику.

Расчет. Содержание низкомолекулярных соединений x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{c \cdot 100}{1000m} = \frac{c}{10m}$$

где c — количество низкомолекулярных соединений, найденное по градуировочному графику, мг; m — навеска образца, г.

Определение влажности

В полиамидах содержание влаги определяют по методу Фишера [98, 157], манометрическим методом и методом высушивания (если полиамид не содержит соединений, способных удаляться вместе с влагой).

Определение влажности методом Фишера

Метод Фишера основан на растворении полиамида в смеси m -крезола и толуола и электролитическом титровании полученного раствора реактивом Фишера.

Аппаратура и реактивы — см. гл. 1, разд. «Определение влажности методом Фишера».

Выполнение анализа. Навеску полиамида около 2—4 г, взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в коническую колбу с платиновыми электродами и приливают быстро в колбу пипетками 50 мл m -крезола и 20 мл толуола, соединяют колбу с обратным холодильником, защищенным сверху от влаги хлоркальциевой трубкой. Нагревают колбу на песчаной бане до полного растворения образца (от 30 мин до 2 ч). Затем отключают баню, охлаждают до комнатной температуры содержимое колбы и ополаскивают холодильник 10 мл метанола, наливая его сверху из пипетки. Отсоединяют колбу от холодильника и быстро закрывают ее притертой пробкой. Далее соединяют колбу с прибором и титруют реактивом Фишера при перемешивании. Параллельно проводят контрольный опыт.

Расчет содержания влаги — см. гл. 1, разд. «Определение влажности методом Фишера».

Примечание. При содержании влаги менее 0,05% можно брать навеску полиамида 8—10 г, m -крезола до 90 мл и толуола до 60 мл. Количество метанола остается тем же.

Определение влажности манометрическим методом

Манометрический метод определения содержания влаги в полиамиде основан на измерении давления паров воды, выделяющихся из образца при нагревании в вакууме. Давление паров воды прямо пропорционально содержанию влаги в образце.

Аппаратура и реактивы — см. гл. 1, разд. «Определение влажности манометрическим методом».

Выполнение анализа. Навеску полиамида от 0,2 до 0,5 г (в зависимости от предполагаемого содержания влажности до 0,05%), взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в пробирку и присоединяют к прибору. Далее поступают, как описано в гл. 1, в разд. «Определение влажности манометрическим методом».

Определение влажности методом высушивания

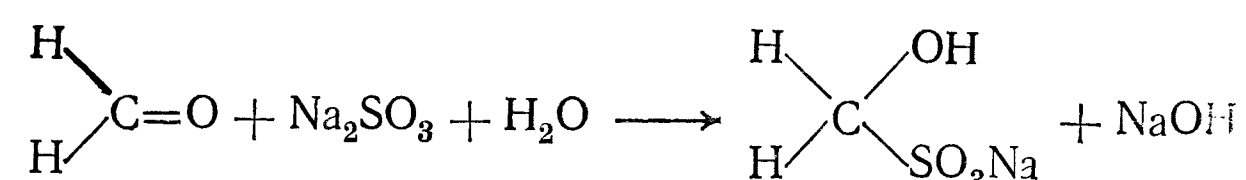
Определение содержания влаги в полиамидах высушиванием может быть осуществлено в термощкафу нагреванием навески образца полиамида при 125 °С в течение 4 ч.

Выполнение анализа см. гл. 1, разд. «Определение влажности методом высушивания».

Определение свободного и общего формальдегида в метилолполиамидах [20]

Определение свободного формальдегида

Содержание свободного формальдегида определяют в этанольном растворе полиамида по реакции формальдегида с сульфитом натрия:



Выделившийся NaOH титруют кислотой.

Аппаратура и реактивы

Колбы вместимостью 250 мл с обратным холодильником.
Водяная баня.
Этанол.
Сульфит натрия, 1 н. раствор.
Хлористоводородная кислота, 0,5 н. раствор.
Фенолфталеин.

Выполнение анализа. Навеску метилолполиамида около 3 г, взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в колбу, вливают 75 мл этанола и 25 мл воды, помещают колбу на водяную баню с температурой 60 °С, соединяют колбу с обратным холодильником и нагревают до полного растворения образца. Затем прибавляют 30 мл 1 н. раствора сульфита натрия и оставляют при 60 °С на 1,5 ч, после чего охлаждают и титруют 0,5 н. раствором хлористоводородной кислоты в присутствии фенолфталеина. Параллельно проводят контрольный опыт.

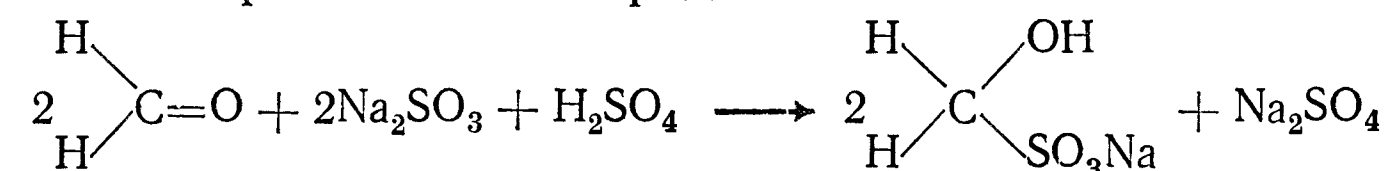
Расчет. Содержание свободного формальдегида $[\text{CH}_2\text{O}]$ (в %) вычисляют по формуле

$$[\text{CH}_2\text{O}] = \frac{(V_2 - V_1)0,015 \cdot 100}{m} = 1,5 \frac{V_2 - V_1}{m}$$

где V_1 и V_2 — объемы точно 0,5 н. раствора HCl, пошедшего на титрование контрольного и рабочего растворов соответственно, мл; 0,015 — количество формальдегида, соответствующее 1 мл 0,5 н. раствора HCl, г; m — навеска образца, г.

Определение общего формальдегида

Общее содержание формальдегида определяют по реакции с сульфитом натрия в кислой среде:



Избыток кислоты титруют раствором гидроксида натрия в присутствии тимолфталеина.

Аппаратура и реактивы

Аппаратура — см. выше.
Серная кислота, $\rho = 1,84$ г/см³, 0,1 н. раствор.
Сульфит натрия, 1 н. раствор.
Гидроксид натрия, 0,1 н. раствор.
Тимолфталеин, 0,1 %-ный раствор.

Выполнение анализа. Навеску образца около 3 г, взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в колбу, приливают 80 мл воды и 20 мл 0,1 н. серной кислоты, колбу соединяют с обратным холодильником, нагревают 2 ч на водяной бане при 60 °С, затем охлаждают, прибавляют раствор сульфита натрия и хорошо перемешивают. Избыток кислоты титруют 0,1 н. раствором гидроксида натрия в присутствии тимолфталеина до появления голубой окраски. Параллельно проводят контрольный опыт.

Расчет. Содержание общего формальдегида $[\text{CH}_2\text{O}]$ (в %) вычисляют по формуле

$$[\text{CH}_2\text{O}] = \frac{(V_1 - V_2)0,003 \cdot 100}{m} = 0,3 \frac{V_1 - V_2}{m}$$

где V_1 и V_2 — объемы точно 0,1 н. раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование контрольного и рабочего растворов соответственно, мл; 0,003 — количество формальдегида, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия; m — навески образца, г.

Определение метилольных групп в метилолполиамидах [161]

Метод заключается в ацетилировании гидроксильных групп смесью пиридина уксусного ангидрида и серной кислоты.

Аппаратура и реактивы

Колбы конические с пришлифованной пробкой вместимостью 100 и 250 мл.
Пиридин, ч.
Уксусный ангидрид, чда.
Серная кислота, хч или чда, $\rho = 1,84$ г/см³.
Гидроксид калия, хч или чда, 0,5 н. водный раствор.
Фенолфталеин, 1 %-ный спиртовой раствор.
Ацетилирующая смесь. В коническую колбу вместимостью 100 мл вносят 4,5 мл уксусного ангидрида и приливают пипеткой 1 мл серной кислоты. Смесью перемешивают круговым вращением так, чтобы она не касалась стенок колбы. Затем в колбу приливают из цилиндра 33 мл пиридина. Содер-

жимое колбы тщательно перемешивают, закрывают колбу пробкой и оставляют для охлаждения на 20—30 мин. Ацетилирующая смесь должна быть прозрачной. Смесь, содержащую муть или осадок, для анализа не применяют.

Выполнение анализа. Навеску нарезанной кусочками (2—4 мм) метилолполиамидной пленки 0,1—0,2 г, взвешенной с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, приливают пипеткой 5 мл свежеприготовленной ацетилирующей смеси. Плотнo закрывают колбу пробкой и ставят на 1,5—2 ч в термошкаф, нагретый до температуры 76—78°C. По прошествии указанного времени колбу вынимают из термошкафа, охлаждают 5—10 мин и приливают в колбу 50 мл дистиллированной воды. Закрывают колбу пробкой и оставляют на 40 мин для полного превращения уксусного ангидрида в уксусную кислоту. Далее в колбу добавляют 4—5 капель индикатора фенолфталеина и титруют содержимое колбы 0,5 н. раствором гидроксида калия до появления розовой окраски. Параллельно проводят контрольный опыт.

Расчет. Содержание метилольных групп x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_2 - V_1) \cdot 0,0155 \cdot 100}{m} = \frac{1,55(V_2 - V_1)}{m}$$

где V_2 и V_1 — объемы точно 0,5 н. раствора КОН, пошедшего на титрование контрольного и рабочего растворов соответственно, мл; 0,0155 — количество метилольных групп, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора КОН, г; m — навеска образца, г.

Определение иона хлора в эпоксиметилолполиамидах [142]

Метод основан на потенциометрическом титровании нитратом серебра образца, растворенного в уксусной кислоте.

Аппаратура и реактивы

Потенциометр с каломельным и хлорсеребряным электродами любого типа.
Стакан вместимостью 70—80 мл.
Цилиндр вместимостью 50 мл.
Уксусная кислота, хч или чда.
Азотная кислота, $\rho = 1,4$ г/см³.
Нитрат серебра, 0,1 н. раствор.

Выполнение анализа. Навеску эпоксиметилолполиамидной пленки 0,5—2 г (в зависимости от содержания свободного хлора: при содержании около 1% — 0,7 г; при содержании около 0,1% — 2 г), взвешенную с погрешностью до 0,0002 г, помещают в стакан и прибавляют цилиндром 50 мл уксусной кислоты. Растворяют навеску при перемешивании на магнитной мешалке. Затем добавляют в стакан 1 каплю концентрированной азотной кислоты, титруют, как описано в гл. 1, в разд. «Потенциометрическое титрование».

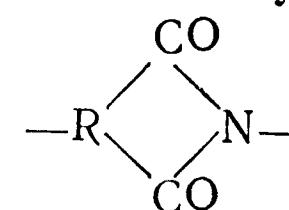
Описаны дифференциальный термический анализ полиамида [162] и идентификация полимеров полярографическим методом [163].

В работах представлены инфракрасные спектры [17—21] и элементный анализ [20] полиамидов.

АНАЛИЗ ПОЛИИМИДОВ

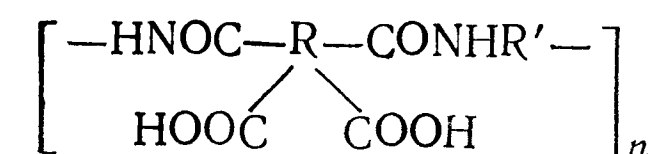
Получение и свойства [134, 164, 165]

Полиимиды — полимеры, содержащие в основной или боковой цепи макромолекулы циклическую имидную группу:

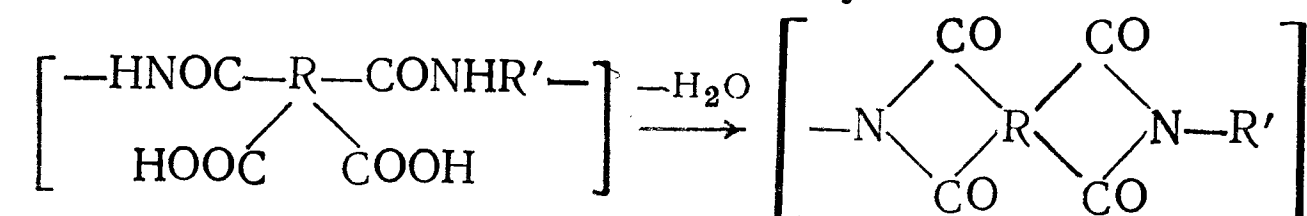


Наиболее перспективны полимеры с имидными группами в основной цепи макромолекул. По строению полиимиды могут быть алифатическими, алициклическими или ароматическими, по структуре — линейными или трехмерными. Наибольшее практическое применение получили ароматические линейные полиимиды.

Полиимиды получают преимущественно двухстадийной поликонденсацией ангидридов тетракарбоновых кислот и первичных аминов. На первой стадии получают раствор полиамидокислоты в среде амидного растворителя, имеющей следующее строение:



На второй стадии происходит превращение полиамидокислоты в полиимид в процессе формования изделий (пленки, волокна, покрытия) или в растворе путем термического и химического воздействия на полиамидокислоту с выделением воды:



Полиамидокислоты растворяются в спиртах, диметилформамиде и других растворителях. Полиимиды практически нерастворимы.

Ароматические полиимиды — твердые негорючие вещества преимущественно аморфной структуры — отличаются от большинства органических полимеров весьма высокой плотностью (1,48 г/см³), молекулярная масса 50 000—150 000, температура размягчения выше 200°C, а температуры плавления выше 300°C. Большинство ароматических полиимидов не растворяется в органических растворителях и инертно к действию масел, их вязкость почти не изменяется при действии разбавленных кис-

лот. В концентрированных кислотах, таких, как дымящая азотная или серная, особенно при нагревании, полиимиды растворяются, однако растворение сопровождается деструкцией. При действии щелочей и перегретого пара полиимиды гидролизуются.

Количественные определения

Полиимиды характеризуют элементным составом, степенью имидизации и циклизации, содержанием свободных мономеров и аминокрупп.

Определение свободных мономеров [166]

Определение свободных мономеров (додекаметилендиамина и пиромеллитового диангидрида) в полиамидокислотах и полиимидах основано на применении тонкослойной хроматографии после экстракции мономеров из полимеров органическими растворителями.

Аппаратура и реактивы

Конические колбы с притертой пробкой вместимостью 50 мл.

Ацетон.

Метанол.

Этанол.

Бутанол.

Уксусная кислота.

Аммиак, 25%-ный раствор.

Бромфеноловый синий, 1%-ный раствор в ацетоне.

Системы растворителей: 1 — смесь бутанола, уксусной кислоты и воды (4 : 1 : 5); 2 — смесь метанола и аммиака (4 : 1).

Выполнение анализа. В две конические колбы помещают две навески полимера по 0,3 г, взятые с погрешностью не более 0,0002 г, в одну заливают 10 мл метанола (для растворения свободного додекаметилендиамина), а в другую — 10 мл этанола (для растворения свободного пиромеллитового диангидрида). Интенсивно перемешивают и выдерживают при комнатной температуре 24 ч. Затем, отфильтровав осадки, экстракты упаривают до 2 мл на воздухе при комнатной температуре. Хроматографирование проводят восходящим способом на пластинках silufol в системах 1 и 2. На две пластинки наносят по $7 \cdot 10^{-3}$ мл экстрактов и 1%-ные растворы свидетелей: на одну пластинку 1%-ный раствор пиромеллитового диангидрида в этаноле, на другую — 1%-ный раствор додекаметилендиамина в метаноле. Пластинки опускают в камеру со смесью растворителей и проводят хроматографирование до тех пор, пока слой растворителя не достигнет линии фронта. После окончания разделения хроматограммы сушат на воздухе 24 ч, затем проявляют, опрыскивая их раствором бромфенолового синего. Визуальным сравнением интенсивности окраски пятен проб и свидетелей находят и рассчитывают содержание мономеров. Предел обнаружения примесей — не менее 0,1%.

Определение аминокрупп [156]

Определение аминокрупп основано на их реакции с N,N'-диметиламино-*n*-бензальдегидом в диметилформамиде в кислой среде с последующим измерением интенсивности поглощения при 440 нм.

Выполнение анализа — см. гл. 1, разд. «Определение функциональных групп в полимерах. Спектрофотометрическое определение аминокрупп».

Определение степени имидизации полиимидной пленки

Степень имидизации определяют по содержанию карбоксильных групп в полиамидокислоте, оставшейся свободной (не подвергшейся циклизации) в полиимидной пленке.

Метод определения карбоксильных групп основан на обработке навески пленки ацетоновым раствором триэтиламина с последующим титрованием избытка триэтиламина раствором хлористоводородной кислоты в присутствии фенолфталеина.

Аппаратура и реактивы

Колба коническая с притертой пробкой вместимостью 80—100 мл.

Пипетка вместимостью 10 мл.

Мерный цилиндр вместимостью 50 мл.

Раствор триэтиламина в ацетоне, 0,1 н.

Хлористоводородная кислота, 0,1 н. водный раствор.

Фенолфталеин, 1%-ный раствор в 60%-ном этаноле.

Выполнение анализа. Навеску нерезанной кусочками 2×2 мм полиимидной пленки 0,3—0,5 г, взвешенную с погрешностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу и приливают пипеткой 10 мл 0,1 н. раствора триэтиламина в ацетоне. Закрыв плотно колбу пробкой, оставляют ее на 24 ч при комнатной температуре. По истечении указанного времени в колбу добавляют цилиндром 50 мл дистиллированной воды и титруют содержимое 0,1 н. раствором HCl в присутствии 5—6 капель фенолфталеина до обесцвечивания раствора. Параллельно в тех же условиях выполняют контрольный опыт.

Расчет. При расчете содержания карбоксильных групп в пленке принимают, что пленка не содержит растворителя (или содержит следы) и что содержанием влаги в ней можно пренебречь. Содержание карбоксильных групп [COOH] (в %) рассчитывают по формуле:

$$[\text{COOH}] = \frac{(V_2 - V_1) 0,0045 \cdot 100}{m} = 0,45 \frac{V_2 - V_1}{m}$$

где V_2 и V_1 — объемы точно 0,1 н. раствора HCl, пошедшего на титрование контрольного и рабочего растворов соответственно, мл; 0,0045 — количество карбоксильных групп, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора HCl, г; m — масса пленки, взятой для анализа, г.

По найденному содержанию СООН-групп рассчитывают содержание оставшейся полиамидокислоты y (в %) в полиимидной пленке по формуле

$$y = \frac{[\text{СООН}] \cdot 100}{z}$$

где $[\text{СООН}]$ — содержание карбоксильных групп в полиимидной пленке, %; z — содержание карбоксильных групп в 100%-ной полиамидокислоте, %.

Чтобы рассчитать содержание СООН-групп в 100%-ной полиамидокислоте z , следует любым известным методом (инструментальным или визуальным) определить содержание СООН-групп в лаке (раствор полиамидокислоты определенной концентрации в диметилформамиде), из которого отлита пленка. Найдя содержание СООН-групп в лаке и зная его концентрацию, рассчитывают содержание СООН-групп в 100%-ной полиамидокислоте.

Содержание карбоксильных групп z (в %) в 100%-ной полиамидокислоте рассчитывают по формуле

$$z = \frac{b \cdot 100}{c}$$

где b — содержание карбоксильных групп в исходном лаке, %; c — содержание полиамидокислоты в исходном лаке, %.

Степень имидизации пленки x (в %) рассчитывают по разности:

$$x = 100 - y$$

где y — содержание полиамидокислоты, %.

Кинетический метод оценки степени циклизации растворимых полиимидов [167]

Свойства полиимидов, образующихся путем внутримолекулярной циклизации линейных гетероцепных полимеров, во многом определяются завершенностью процесса циклизации. Степень циклизации полиимидов определяют по кинетике их кислотно-каталитического гидролиза спектрофотометрическим методом по накоплению аминокрупп.

Содержание образующихся аминокрупп определяют по их реакции с N,N' -диметиламино- n -бензальдегидом в смешанном растворителе ($6,64 \cdot 10^{-2}$ М НСl, 2,5 М H_2O , 10,8 М диоксана) при разных температурах. Установлено, что циклические имидные и o -карбоксамидные связи различаются по своей реакционной способности к гидролизу. В одинаковых условиях имидный цикл гидролизуетсЯ более чем в 200 раз медленнее, чем нециклизованная амидокислотная группировка. Исходя из кинетических

данных степень циклизации x может быть определена по формуле

$$x = 1 - \frac{D_n - D_0}{D_\infty}$$

где D_0 — начальная оптическая плотность, отвечающая концевым аминокруппам полимера; D_n — предельная оптическая плотность, отвечающая аминокруппам после окончания гидролиза нециклизованных группировок; D_∞ — оптическая плотность раствора при полном гидролизе полимера ($D_\infty = \epsilon c$, где c — молярная концентрация раствора полимера в расчете на элементарное звено полимера).

С использованием ЯМР- и ИК-спектроскопии исследована структура полиимида, полученного при термической полимеризации β -карбоксиметилкапролактама [168].

ГЛАВА 3

АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ СЕТЧАТОЙ СТРУКТУРЫ

Общая и характерная особенность данного класса полимеров состоит в том, что исходные олигомеры (полимеры невысокой молекулярной массы), находящиеся первоначально в жидком или твердом, но в плавком и растворимом состоянии, в процессе поликонденсации необратимо переходят в неплавкие и нерастворимые вещества с жесткой пространственной структурой [127, 169]. Олигомеры в данном случае образуются при поликонденсации молекул с тремя или большим числом функциональных групп.

Трехмерные, сетчатые или пространственные полимеры получают отверждением реакционноспособных олигомеров или соединением (сшиванием) макромолекул полимеров. В трехмерных полимерах цепи олигомеров соединены между собой химическими связями с образованием единой пространственной структуры — полимерной сетки.

На основе полимеров сетчатой структуры создана большая группа полимерных материалов с самыми разнообразными свойствами.

К олигомерам, способным образовывать трехмерные структуры, относятся фенолоальдегидные, эпоксидные, анилиноформальдегидные и анилинофенолоформальдегидные, карбамидные, меламинаформальдегидные и ненасыщенные полиэфирные смолы, полиуретаны, карборансодержащие полимеры.

Для получения трехмерных полимеров (в изделиях) с определенными свойствами необходимо синтезировать олигомеры с заданными показателями по содержанию функциональных групп, температурам размягчения, каплепадения или плавления, вязкости, плотности, молекулярной массе и др.

АНАЛИЗ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

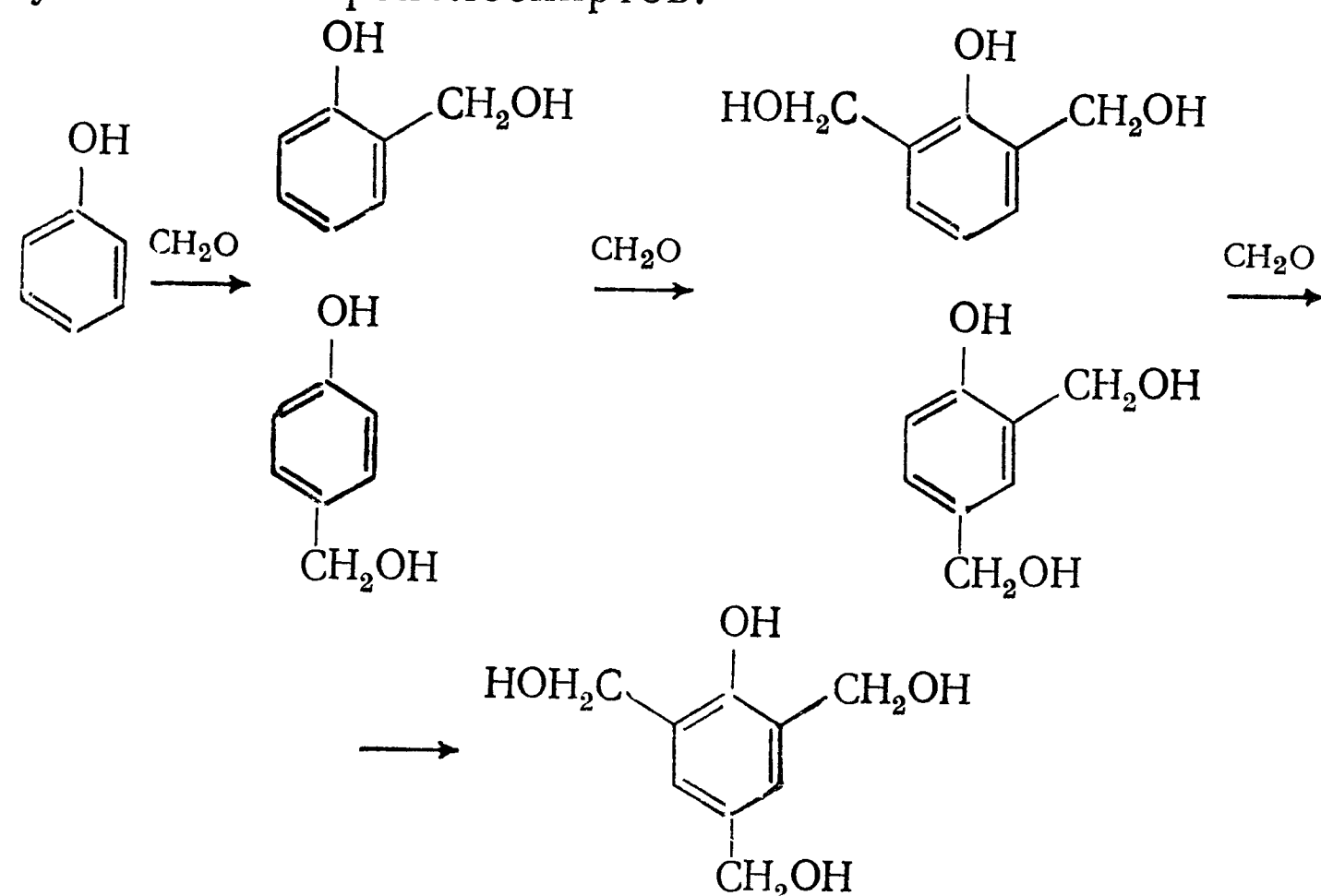
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА [128]

Фенолоальдегидные полимеры (смолы) — олигомерные продукты поликонденсации фенолов (главным образом, фенола, крезолов, ксиленолов, резорцина) с альдегидами. Наибольшее промышленное значение имеют продукты взаимодействия фенолов с формальдегидом в кислой или щелочной среде — фенолоформальдегидные смолы (фенольные смолы).

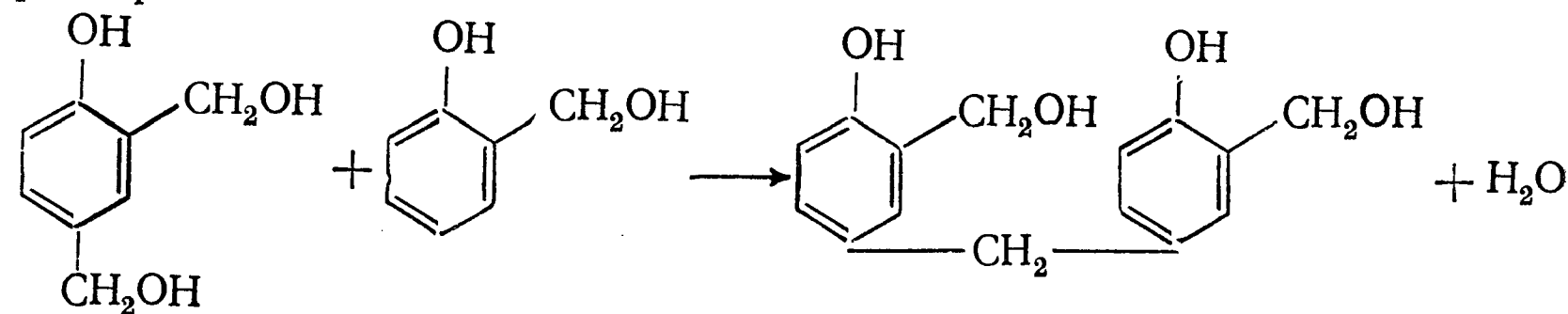
При поликонденсации фенола с формальдегидом происходят последовательные и параллельные реакции. Наиболее типичные и многократно повторяющиеся — присоединение формальдегида к фенолу с образованием фенолоспирта, а также конденсация фенолоспиртов с фенолом, олигомерами или между собой. Как присоединение, так и конденсация протекают при участии активных атомов водорода фенольного ядра, находящихся в *орто*- и *пара*-положениях по отношению к фенольному гидроксилу.

При поликонденсации фенола с формальдегидом могут быть получены резольные или новолачные смолы. Для получения резольных смол поликонденсацию проводят в присутствии основного катализатора при избытке формальдегида; для получения новолачных смол используют кислый катализатор и реакцию проводят при избытке фенола.

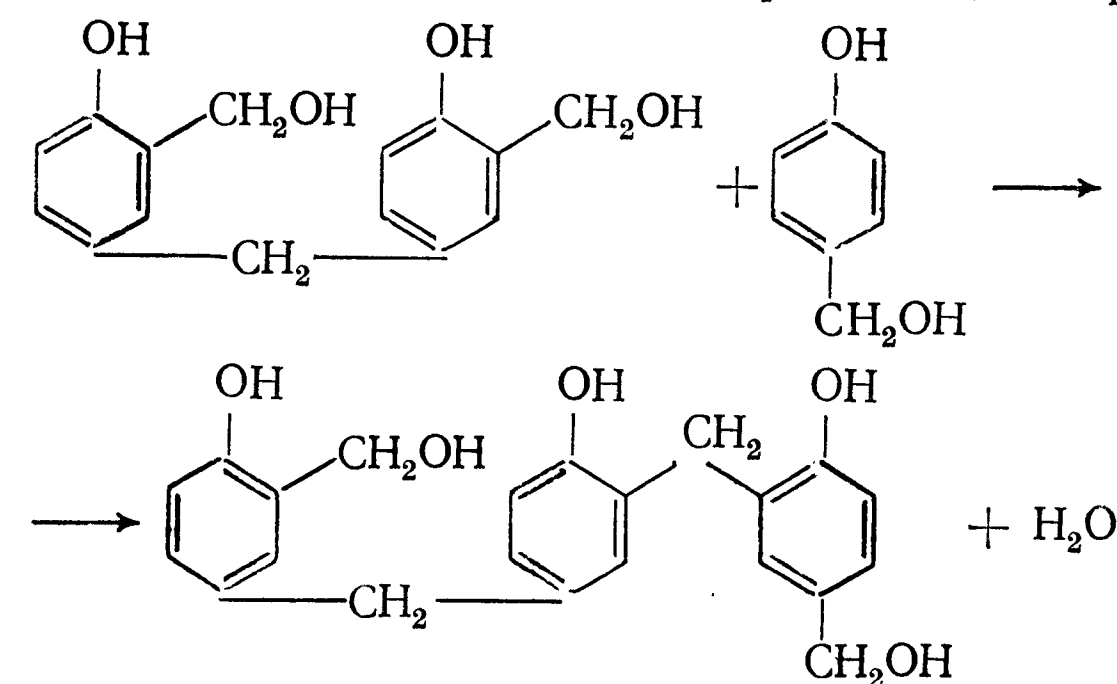
При получении резольных смол в начале поликонденсации образуется смесь фенолоспиртов:



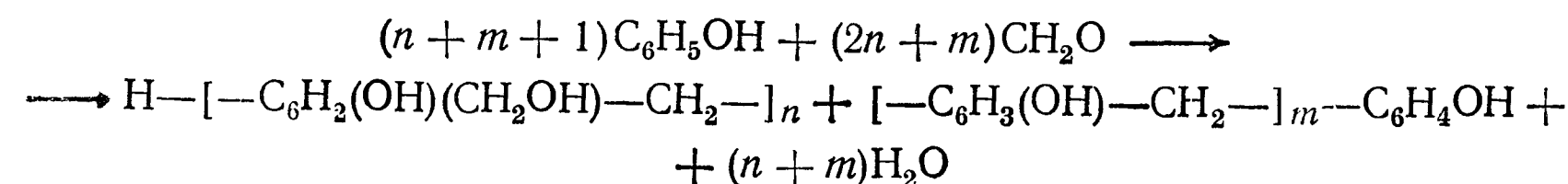
Фенолоспирты взаимодействуют между собой или с фенолом с образованием димеров, содержащих метиленовые мостики, например:



Мономеры и димеры дальше взаимодействуют, образуя олигомеры более высокой степени полимеризации, например:



Общее уравнение поликонденсации может быть представлено следующим образом:



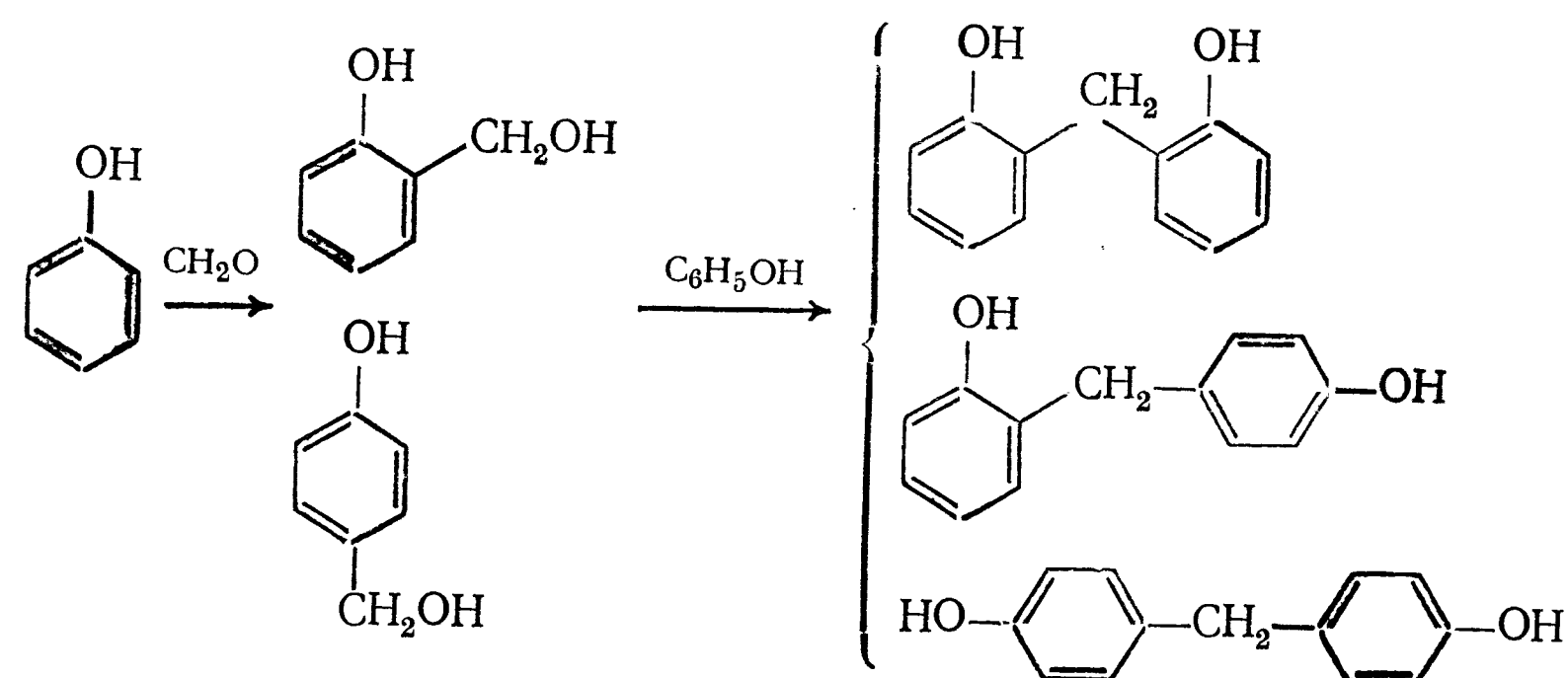
Образующиеся олигомеры представляют собой смесь линейных и разветвленных полимергомологов, для которых характерно наличие реакционноспособных метилольных групп. Среднее число фенольных ядер в молекуле олигомера $(n + m + 1)$ находится в пределах от 4 до 10, число метилольных групп — от 2 до 5. В некоторых случаях олигомеры могут содержать диметиленэфирные мостики $-CH_2-O-CH_2-$ между фенольными ядрами.

При отверждении резольных смол наибольшую роль играют реакции конденсации, приводящие к образованию метиленовых мостиков между фенольными ядрами. Наряду с этим метилольные группы при $80-160^\circ C$ взаимодействуют между собой с образованием диметиленэфирных мостиков, которые при более высоких температурах превращаются в метиленовые.

Резольные смолы обычно отверждают путем нагревания. Различают три стадии отверждения резольных смол: А — начальную (резол); В — промежуточную (резитол) и С — конечную (резит). На стадии А смола при нагревании плавится и находится в вязкотекучем состоянии. Она полностью растворяется в спиртах, кетонах и других органических растворителях. На стадии В смола твердая и хрупкая на холоду, но эластичная, способная растягиваться в нити при $120-130^\circ C$, сильно набухает в органических растворителях. На стадии С образуется твердый резит, который при нагревании лишь слегка размягчается. Резит практически не растворяется в органических растворителях.

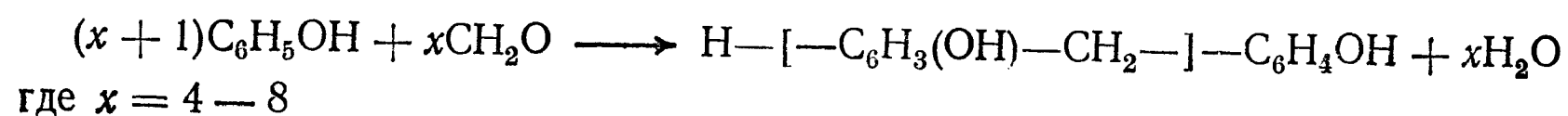
Для получения новолачных смол поликонденсацию избытка фенола с формальдегидом проводят в кислой среде. Первона-

начально образуются фенолоспирты, которые быстро реагируют с фенолом, превращаясь в диоксифенилметаны:



Диоксифенилметаны взаимодействуют с формальдегидом или фенолоспиртами. Дальнейшее последовательное присоединение и конденсация приводят к росту линейной цепи, в которой фенольные ядра связаны метиленовыми мостиками. Скорость конденсации намного выше, чем присоединение, вследствие чего в молекулах олигомеров содержится небольшое число метильных групп.

Общее уравнение поликонденсации фенола с формальдегидом в кислой среде имеет следующий вид:



В молекулах новолаков возможны три изомерных положения метиленовых мостиков, связывающих фенольные ядра: орто — орто, орто — пара, пара — пара. В процессе отверждения новолачные смолы проходят, как и резольные смолы, три стадии. Почти всегда новолаки отверждают гексаметилентетрамин (уротропином).

На начальных стадиях отверждения происходит термический распад гексаметилентетрамина и образование диметиленаминовых и триметиленаминовых мостиков между молекулами олигомера. При дальнейшем повышении температуры разрушаются мостики второго типа, а затем первого. Эти превращения приводят в основном к образованию метиленовых мостиков между молекулами олигомера. Появляются также термостабильные азометиновые связи $-CH=N-CH_2-$.

Неотвержденные фенолоформальдегидные смолы от светло-желтого до темно-коричневого цвета растворимы в фенолах, растворах едких щелочей, в спиртах, кетонах, нерастворимы в хлорированных углеводородах, толуоле, бензоле, средняя молекулярная масса 400—1000, плотность твердых смол 1,22—1,27 г/см³, плотность жидких смол 1,14—1,22 г/см³, температура каплепадения по Уббелюде 70—130 °С.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

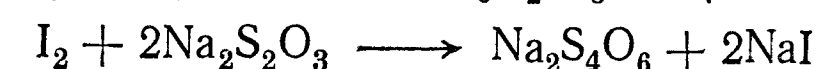
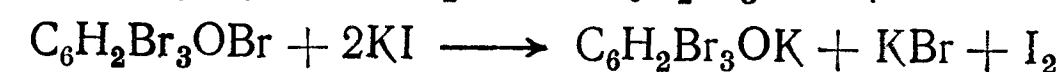
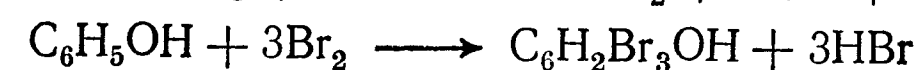
Фенолоформальдегидные смолы характеризуют содержанием непрореагировавших исходных мономеров, структурных групп, влажности, бромными, кислотными и коксовыми числами, температурой каплепадения, желатинизацией, отвержденные смолы — степенью отверждения.

Определение свободного фенола

Определение свободного фенола (крезола) отгонкой паром

Содержание свободного фенола в полимерах определяют бромид-броматным методом после отгонки с водяным паром (метод Коппешаара) [72]. Из образца полимера отгоняют с водяным паром свободный фенол и определяют его в отгоне, обрабатывая бромид-броматным раствором в кислой среде с последующим добавлением иодида калия. Выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия.

Реакция идет по схеме



Таким образом, на 1 моль фенола (крезола) расходуется 6 экв. брома.

Аппаратура и реактивы

Установка для отгонки фенола с водяным паром (см. рис. 24).

Аппаратура и реактивы — см. гл. 2, разд. «Анализ поликарбонатов. Определение связанных фенольных соединений».

Выполнение анализа. Тонко измельченный образец (для новолаков 2 г, для резолов 4 г) взвешивают в бюксе с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в круглодонную колбу 2 для отгонки фенола вместимостью 500 мл, растворяют в 20 мл метанола или этанола и прибавляют 200 мл дистиллированной воды. Отгоняют фенол из эмульсии в мерную колбу 3 вместимостью 1 л, как описано в гл. 2, разд. «Анализ поликарбонатов». По окончании отгонки раствор в мерной колбе разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Для определения фенола 25 мл дистиллята вносят пипеткой в коническую колбу вместимостью 250 мл с притертой пробкой, прибавляют пипеткой 50 мл бромид-броматного раствора и цилиндром 5 мл хлористоводородной кислоты, хорошо перемешивают и выдерживают 15 мин. Затем прибавляют 15 мл 10%-ного раствора иодида калия.

Далее поступают, как описано в гл. 2, в разд. «Анализ поликарбонатов».

Расчет. Содержание фенола (крезола) x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{1000(V_1 - V_2)m_1 \cdot 100}{m \cdot 25}$$

где m_1 — количество фенола (крезола), соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, равное 0,001567 — для фенола и 0,00236 — для крезола, г; другие обозначения — см. гл. 2, разд. «Анализ поликарбонатов. Определение связанных фенольных соединений».

Определение свободного фенола методом высокочастотного титрования [170]

Метод основан на растворении полимера в ацетоне или метаноле, экстракции фенола бензином из полученного раствора и титровании бензинового экстракта фенола водным раствором КОН на высокочастотном приборе.

Аппаратура и реактивы

Прибор ТВ-6Л.
Микробюретка с притертой склянкой.
Магнитная мешалка ММ-2.
Пипетка с делениями на 1—2 мл.
Цилиндр вместимостью 25 мл.
Стакан вместимостью 50 мл.
Гидроксид калия, 0,1 н. раствор.
Бензин «калоша».
Ацетон, хч.
Метанол.

Выполнение анализа. В стакан вместимостью 50 мл взвешивают образец с погрешностью не более 0,0002 г в количестве 0,5 г при предполагаемом содержании фенола до 5% или 0,1 г — до 10%. Приливают пипеткой 1 мл ацетона или метанола и растворяют образец при перемешивании на магнитной мешалке. Затем приливают в раствор смолы 10 мл бензина «калоша» небольшими порциями, чтобы избежать быстрого высаживания образца. Раствор перемешивают 15—20 мин для перехода фенола в бензин, удаления растворителя и для постепенного

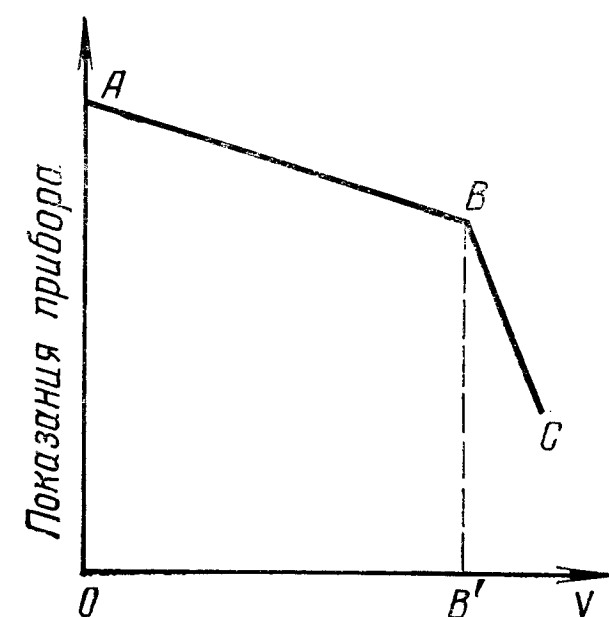


Рис. 26. График высокочастотного титрования при определении фенола в фенолоформальдегидных смолах:

AB — кривая титрования фенола; BC — избыток гидроксида калия; OB' — объем титранта V , пошедшего на титрование фенола.

высаживания образца, после чего сливают бензиновый экстракт в стакан от высокочастотного прибора. Остаток в стакане еще раз обрабатывают точно таким же образом для полного извлечения фенола и вторую порцию бензинового экстракта сливают в тот же стакан. В стакан доливают воды столько, чтобы бензиновый слой (около 20 мл) был выше верхнего края экрана стакана. Титруют фенол 0,1 н. раствором КОН, приливая по 0,2 мл, и записывают показания прибора. Строят график в координатах объем раствора КОН (в мл) — показания прибора (рис. 26).

Расчет. Содержание фенола x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{V \cdot 0,0094 \cdot 100}{m} = 0,94 \frac{V}{m}$$

где V — объем точно 0,1 н. раствора КОН, пошедшего на титрование фенола, мл; 0,0094 — количество фенола, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора щелочи, г; m — навеска образца полимера, г.

Газохроматографическое определение свободного фенола [171]

Аппаратура и реактивы

Газовый хроматограф с детектором ионизации в пламени чувствительностью не менее $2,5 \cdot 10^{-7}$ мг/с.

Приставка к хроматографу, представляющая собой металлическую трубку длиной 50 мм, внутренним диаметром 4 мм.

Газохроматографическая колонка из нержавеющей стали длиной 1,8—3 м, внутренним диаметром 3 мм.

Микрошприц вместимостью до 60 мкл с ценой деления 0,1—0,2 мкл типа МШМ или МШ.

Автотрансформатор типа ЛАТР-1М или другого аналогичного типа.

Термометр термоэлектрический ГСП, ТХА или ТХК.

Штангенциркуль.

Сита с сетками № 02К, 0315К, 04К, 05К.

Лупа с ценой деления 0,1 мм.

Чашка для выпаривания № 3.

Стаканчики для взвешивания (бюксы) типа СВ 19/9.

Хроматон N-AW с частицами размером 0,2—0,4 мм, динохром-П с частицами размером 0,315—0,5000 мм или другой твердый носитель аналогичного типа.

Полиэтиленгликольадипинат.

Полиэтиленгликоль с молекулярной массой 1500.

Азот газообразный.

Водород технический марки А.

Хлороформ.

Этиловый спирт, ректифицированный.

Пропиловый спирт, нормальный, хроматографически чистый.

Дециловый спирт.

Ацетон.

Диоксан.

Диметилформамид.

м-Крезол.

Приготовление насадки для колонки хроматографа. Твердый носитель сушат в сушильном шкафу 2—3 ч при 300 °С, затем просеивают через сита, отбирая фракции с размерами частиц, указанными выше.

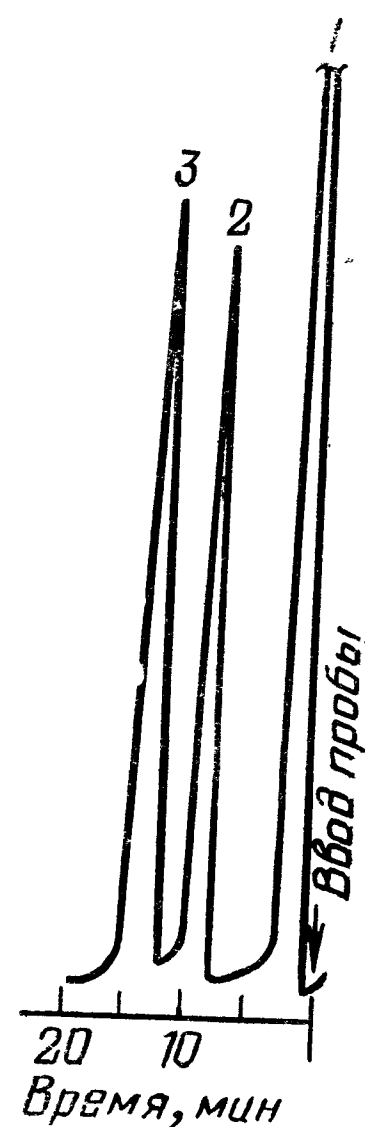


Рис. 27. Хроматограмма фенолокрезолоформальдегидных смол:

1 — растворитель; 2 — дециловый спирт; 3 — фенол.

Полиэтиленгликольадипинат или полиэтиленгликоль 1500, применяемые в качестве неподвижной фазы (15% от массы твердого носителя), растворяют в хлороформе и помещают в чашку для выпаривания. Затем в полученный раствор для пропитки вносят твердый носитель при непрерывном перемешивании. Хлороформ удаляют медленным выпариванием на водяной бане при 70—80 °С при постоянном перемешивании. Приготовленную таким образом насадку сушат в сушильном шкафу при 120—130 °С в течение 2—3 ч.

Подготовка аппаратуры к анализу. Подготовку колонки хроматографа и заполнение ее насадкой, а также вывод хроматографа на рабочий режим проводят по инструкции к прибору. Устройство для ввода проб (испаритель) или приставку к хроматографу, предварительно промытые ацетоном, заполняют стекловатой или стекловолокном. Через каждые 10—20 анализов их меняют, а испаритель прочищают стальной проволокой или просверливают.

Приставку устанавливают на хроматографы, в которых внутренний диаметр испарителя менее 4 мм. Приставку с помощью резьбы соединяют с испарителем перед хроматографической колонкой. Газ-носитель подают в верхнюю часть приставки через боковой штуцер. Температуру обогрева приставки регулируют изменением напряжения ЛАТРа, показания которого градуируются на температуру от 210 до 250 °С.

Приготовление анализируемых проб. К 1—10 г смолы, взвешенной с погрешностью не более 0,0002 г, добавляют внутренний эталон (для фенолокрезолоформальдегидных смол — дециловый спирт, для остальных — м-крезол) в количестве, примерно равном предполагаемому содержанию фенола в смоле, и растворяют в 1—10 мл растворителя.

В качестве растворителей применяют: для новолачных смол — этиловый спирт; для твердых резольных — ацетон; для фенолоформальдегидных — диоксан; для фенолокрезолоанилиноформальдегидных — диметилформамид; для водно-эмульсионных и водорастворимых — этиловый и пропиловый спирты.

Выполнение анализа. Полученную пробу в количестве 1—3 мкл вводят микрошприцем в приставку к хроматографу и снимают хроматограмму при рабочих условиях:

температура термостата 170—180 °С; температура испарителя 210—250 °С; расход газа-носителя (азота) 35—50 мл/мин; время выхода всех компонентов 10—20 мин; скорость движения диаграммной ленты 120—240 мм/г.

Последовательность выхода компонентов показана на рис. 27.

Расчет. Расчет хроматограмм проводят по площадям пиков методом внутреннего эталона (стандарта). Площадь каждого пика S_1 (в мм²) вычисляют по формуле

$$S_1 = h_1 b_1 M_1$$

где h_1 — высота пика, мм; b_1 — ширина пика на половине высоты, мм; M_1 — масштаб пиков компонентов.

Высоту пика измеряют штангенциркулем, а ширину — измерительной лупой.

Содержание фенола x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{S_1 K_1 R \cdot 100}{S_{\text{эт}}}$$

где S_1 и $S_{\text{эт}}$ — площади пиков фенола и внутреннего эталона соответственно, мм²; K_1 — градуировочный коэффициент для фенола, определяемый по искусственным смесям; R — отношение массы внутреннего эталона к массе анализируемой смолы.

Определение свободного фенола в фенолоформальдегидных формованных изделиях [171]

Метод основан на экстракции фенола горячей дистиллированной водой и последующем определении его с иодом.

Аппаратура и реактивы

Устройство для измельчения формованных изделий в порошок.

Сито с сеткой № 025К.

Цилиндр вместимостью 100 мл.

Колбы конические вместимостью 250 мл.

Бюретки вместимостью 25 мл с ценой деления 0,05 мл.

Пипетки вместимостью 2,5; 10; 25 мл.

Воронка фильтрующая типа ВФ-ПОР 100.

Тетраборат натрия (бура).

Тиосульфат натрия, 0,05 н. раствор.

Серная кислота, 2 н. раствор.

Крахмал растворимый, 1%-ный раствор.

Иод, 0,05 н. раствор.

Подготовка к анализу. Образец изделия измельчают в порошок, не допуская перегрева материала. Порошок просеивают через сито и хранят в банке с пришлифованной пробкой.

В коническую колбу вместимостью 250 мл помещают 5 или 10 г анализируемого порошка, взвешенного с погрешностью не более 0,01 г, и заливают десятикратным количеством дистиллированной воды, нагретой до 90—100 °С. Колбу закрывают пробкой и встряхивают для равномерного смачивания всего порошка.

Содержимое колбы охлаждают при комнатной температуре 1 ч, периодически взбалтывая, после этого фильтруют через фильтрующую воронку.

Выполнение анализа. В колбу вместимостью 250 мл вносят пипеткой 5 мл фильтрата, добавляют пипеткой 10 мл раствора иода, 3—4 г буры, около 100 мл дистиллированной воды. Колбу закрывают пробкой, взбалтывают и выдерживают 10 мин при комнатной температуре в темном месте. Затем приливают пипеткой 25 мл серной кислоты и снова взбалтывают. Непрореагировавший иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия при добавлении 2 мл раствора крахмала.

Одновременно проводят контрольный опыт, при этом вместо фильтрата берут 5 мл дистиллированной воды.

Расчет. Содержание свободного фенола x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(V - V_1) V_2 \cdot 0,0007835 \cdot 100}{V_3 m}$$

где V и V_1 — объемы точно 0,05 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование контрольного и рабочего растворов соответственно, мл; V_2 —

объем воды, взятый для экстракции порошка, мл; 0,0007835 — количество фенола, соответствующее 1 мл точно 0,05 н. раствора тиосульфата натрия, г; V_3 — объем аликвотной части раствора, взятый для определения, мл; m — навеска образца, г.

Определение свободного формальдегида [72]

Определение свободного формальдегида с реактивом Несслера

Свободный формальдегид отгоняют из образца полимера с водяным паром и определяют в конденсате, окисляя его в щелочной среде реактивом Несслера. Выделившуюся ртуть после подкисления растворяют в растворе иода и избыток иода титруют раствором тиосульфата натрия.

Реактивы

Тиосульфат натрия, 0,1 н. раствор.

Иод, 0,1 н. раствор.

Гидроксид натрия, 50%-ный раствор.

Хлористоводородная кислота, 10%-ный раствор.

Реактив Несслера. Смешивают 25 г металлической ртути с 28 г кристаллического иода, прибавляют 55 г иодида калия и около 100 мл дистиллированной воды. Смесь энергично взбалтывают до обесцвечивания (допускается слабо-желтая окраска), фильтруют в мерную колбу вместимостью 500 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки и хорошо перемешивают.

Фуксинсернистая кислота. Растворяют 0,2 г фуксина (n -фуксин для приготовления фуксинсернистой кислоты) в 120 мл горячей дистиллированной воды, раствор фильтруют и после охлаждения прибавляют 2 г безводного гидросульфита или 2,4 г сульфита натрия и 2 мл хлористоводородной кислоты ($\rho = 1,19$ г/см³), переносят раствор в мерную колбу вместимостью 200 мл, доливают дистиллированную воду до метки и хорошо перемешивают. Раствор хранят в темной склянке с притертой пробкой. Срок действия раствора около 1 года.

Выполнение анализа. Для определения содержания свободного формальдегида используют конденсат, полученный при определении содержания свободного фенола, проверив полноту отгона на отрицательную реакцию с фуксинсернистой кислотой. Пипеткой переносят 25 мл конденсата в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 250 мл, прибавляют 10 мл реактива Несслера, 25 мл 50%-ного раствора гидроксида натрия, закрывают пробкой и взбалтывают в течение 5 мин. Когда содержимое колбы приобретает темно-серую окраску (выделение ртути), подкисляют смесь 50 мл 10%-ной хлористоводородной кислоты и, не давая ей охладиться, прибавляют 20 мл 0,1 н. раствора иода. Колбу закрывают пробкой, взбалтывают до полного растворения ртути и избыток иода титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, как описано выше.

В аналогичных условиях проводят контрольный опыт.

Расчет. Содержание свободного формальдегида в полимере x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2)0,0015 \cdot 1000 \cdot 100}{25m} = \frac{6(V_1 - V_2)}{m}$$

где V_1 и V_2 — объемы точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшего

на титрование контрольного и рабочего растворов соответственно, мл; 0,0015 — количество формальдегида, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, г; m — навеска образца, г.

Фотометрическое определение свободного формальдегида [172]

Метод основан на извлечении формальдегида из образца водой с добавлением ацетона, фильтрации для отделения полимера и последующем колориметрическом определении комплекса формальдегида с фенилгидразином.

Аппаратура и реактивы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56М (или другой марки).

Колбы мерные вместимостью 50, 500 мл.

Пипетки вместимостью 1,5 мл.

Ацетон, хч.

Гидрохлорид фенилгидразина, 1%-ный водный раствор.

Феррицианид калия, 8%-ный раствор.

Выполнение анализа. Навеску образца 0,5 г, взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г. помещают в колбу вместимостью 500 мл, в которую предварительно введено 2 мл ацетона, добавляют дистиллированную воду до метки, перемешивают и фильтруют через двойной фильтр «синяя лента».

Аликвотную часть фильтрата 1—5 мл (если аликвотная часть меньше 5 мл, ее доводят водой до этого объема) помещают в колбу вместимостью 50 мл и приливают 1 мл свежеприготовленного 1%-ного раствора гидрохлорида фенилгидразина. Через 10 мин добавляют 0,5 мл свежеприготовленного раствора феррицианида калия и 3 мл концентрированной хлористоводородной кислоты. Объем доводят до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность окрашенного в красный цвет раствора в кювете с расстоянием между рабочими гранями 10 мм на фотоколориметре с зеленым светофильтром № 4 ($\lambda = 508$ нм). Контрольным раствором служит фильтрат (1—5 мл), разбавленный водой до 50 мл. Содержание формальдегида находят по градуировочному графику, построенному по оптическим плотностям стандартных растворов формальдегида, измеренным в тех же условиях.

Стандартный раствор формальдегида готовят из раствора формалина, в котором предварительно устанавливают содержание формальдегида титриметрическим методом.

Расчет — см. гл. 1, разд. «Спектрофотометрические методы».

Другие методы определения свободного фенола и формальдегида

Газохроматографическое определение свободного фенола и формальдегида в фенольных смолах основано на обработке последних водным раствором гидроксида натрия с последующим хроматографированием формальдегида непосредственно из вод-

ного раствора, а фенола — после экстрагирования этиловым эфиром [173].

Свободный фенол определяют также методом газожидкостной хроматографии [174].

Выполнение анализа. Навеску 1,5 г растворяют в 5 мл раствора внутреннего стандарта (1,5 г, *m*-крезола в 100 мл ацетона). Затем прибавляют 10 мл гексана для высаживания полимера и отбирают 0,5 мкл раствора над полимером для анализа. Условия проведения анализа:

Колонки 2 м×4 мм; температура термостата колонок — 152 °С; температура испарителя 163 °С; расход газа-носителя аргона — 24 мл/мин; детектор — пламенно-ионизационный (температура 250 °С); неподвижная фаза — неопентилгликольсукцинат (2%-ный); инертный носитель — хромосорб.

Для анализа смеси фенола и формальдегида применяют метод потенциометрического титрования в неводных растворителях [175]. Фенол определяют титрованием этаноловым раствором КОН в среде диметилформамида или диметилсульфоксида на потенциометре ЛПМ-60М. Формальдегид окисляют в муравьиную кислоту, которую затем титруют в среде ацетона или этанола этаноловым раствором КОН.

Предложен метод быстрого определения свободного формальдегида в водных растворах фенолоформальдегидных полимеров, состоящий в нейтрализации исследуемого раствора спиртовым раствором гидроксида натрия и определении формальдегида по реакции с хлоридом гидроксиламина.

Известен метод определения содержания свободного формальдегида в полимерах, основанный на экстракции водой формальдегида из полимера [176]. К экстракту добавляют 7%-ный раствор хлорида гидроксиламина и титруют выделившуюся кислоту щелочью на приборе для высокочастотного титрования.

Свободные мономеры в фенолоформальдегидных смолах определяют также в среде неводных растворителей [177].

Определение гидроксильных групп

Гидроксильные группы фенолоформальдегидных смол определяют чаще всего ацелированием навески образца (0,1—0,3 г) уксусным ангидридом в присутствии пиридина [72].

При определении гидроксильных групп в фенольных полимерах резольного типа ацелированием определяется сумма фенольных гидроксильных и метилольных групп.

Реактивы, выполнение анализа и расчет — см. гл. 1, разд. «Определение функциональных групп в полимерах химическими методами».

Проведены определения гидроксильных групп в фенолоформальдегидных полимерах методом ацелирования. Предложено [178] определять гидроксильные группы в полимерах, ацелируя их уксусным ангидридом в присутствии пиридина с повторным переосаждением полученных эфиров из ацетонового раство-

ра. В этой же работе описан метод количественного определения фенольных гидроксильных групп полимеров этерификацией их нитробензолсульфохлоридом. Этот способ позволяет определять фенольные гидроксильные группы в присутствии спиртовых. Метод пригоден для отдельного определения фенольных и метилольных групп в резольных полимерах.

Определение метилольных групп

Определение метилольных групп методом высокочастотного титрования

Метод основан на определении разности между суммой фенольных и метилольных гидроксильных групп, найденной ацелированием, и фенольных гидроксильных групп, найденных высокочастотным титрованием метанольным раствором хлористоводородной кислоты полимера, обработанного метанольным раствором гидроксида калия [179].

Аппаратура и реактивы

Высокочастотный титратор марки ТВ-6Л (или подобного типа).

Хлористоводородная кислота, 0,1 н. раствор.

Гидроксид калия, 0,1 н. раствор.

См. также «Аппаратура и реактивы», гл. 1, разд. «Определение функциональных групп в полимерах химическими методами».

Выполнение анализа. Определение суммы фенольных и метилольных гидроксильных групп — см. гл. 1, разд. «Определение функциональных групп в полимерах химическими методами».

Определение фенольных гидроксильных групп. Взвешивают 0,03—0,05 г полимера с погрешностью до 0,0002 г, помещают в стакан от прибора вместимостью 120 мл и приливают из микробюретки 5 мл 0,1 н. метанольного раствора КОН. Растворяют образец при перемешивании на магнитной мешалке. Добавляют в стакан при перемешивании дистиллированной воды до верхнего края экрана стакана. В случае выпадения осадка добавляют метанол до исчезновения осадка. Титруют содержимое стакана при перемешивании 0,1 н. метанольным раствором HCl из микробюретки, приливая титрант по 0,2 мл и записывая показания прибора после каждого добавления титранта. Строят график титрования, откладывая по оси абсцисс объем титранта (в мл), а по оси ординат — показания прибора (рис. 28).

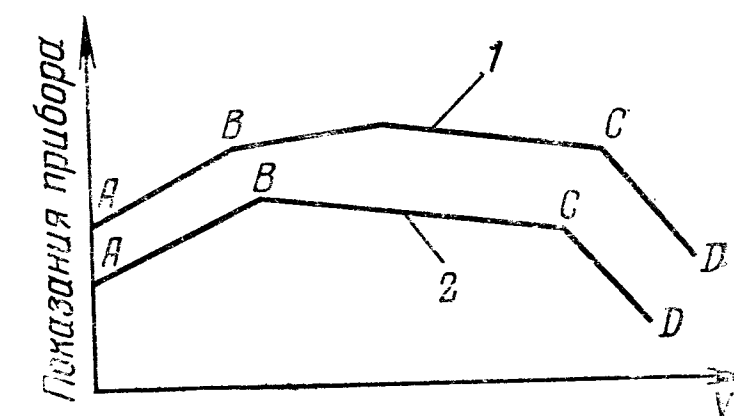


Рис. 28. График высокочастотного титрования фенольных гидроксильных групп в фенолоформальдегидных смолах:

AB — титрование избытка добавленного гидроксида калия; BC — титрование фенолята калия; CD — избыток раствора HCl, мл; 1, 2 — формы кривых титрования.

Расчет. Содержание фенольных гидроксильных групп y (в %) вычисляют по формуле

$$y = \frac{V \cdot 0,0017 \cdot 100}{m} = 0,17 \frac{V}{m}$$

где V — объем точно 0,1 н. метанольного раствора HCl , пошедшего на разрушение фенолята (отрезок BC , рис. 28), мл; 0,0017 — количество фенольных гидроксильных групп, соответствующее 1 мл 0,1 н. метанольного раствора HCl , г; m — навеска образца, г.

Содержание метилольных $-\text{CH}_2\text{OH}$ -групп z (в %) вычисляют по формуле

$$z = 1,82(x - y)$$

где 1,82 — коэффициент пересчета гидроксильной группы на метилольную, равный отношению $\text{CH}_2\text{OH}/\text{OH} = 31/17 = 1,82$; x — суммарное содержание фенольных и метилольных гидроксильных групп, %.

Примечание. Если при добавлении воды в метанольно-щелочной раствор полимера выпадает осадок, то следует добавить немного этанола до получения прозрачного раствора, затем опять добавить воду. В случае необходимости соотношение воды и спирта в стакане (всего 90 мл) может составить 5 : 4.

Определение метилольных групп щелочным иодированием [180]

Для определения метилольных групп в фенолоформальдегидных резольных смолах используют щелочное иодирование фенолоформальдегидного полимера с последующим подкислением раствора избытком HCl и потенциометрическим титрованием смеси хлористоводородной, иодистоводородной и муравьиной кислот. В этом случае количество образовавшейся муравьиной кислоты эквивалентно содержанию метилольных групп в образце.

Реакция иодирования протекает не только с метилолсодержащими компонентами полимера, но и с формальдегидом, присутствующим в полимере. Поэтому количество муравьиной кислоты соответствует сумме метилольных групп и формальдегида. Свободный формальдегид определяют любым известным методом, например с помощью хлорида гидроксилamina.

Аппаратура и реактивы

pH-метр pH-121 или pH-340.

Гидроксид натрия, 30%-ный и 0,1 н. растворы.

Хлористоводородная кислота, $\rho = 1,19$ г/см³.

Муравьиная кислота, 0,5 н. раствор.

Иод, 2,5 н. раствор.

Тиосульфат натрия, 50%-ный раствор.

Бикарбонат натрия, 1 н. раствор.

Ацетон.

Гидроксилamin, 10%-ный раствор.

Выполнение анализа. Определение содержания метилольных групп. Взвешивают около 3 г полимера с погрешностью не более 0,0002 г. переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и растворяют в дистиллированной воде

(если появляется муть, добавляют по каплям 30%-ный раствор NaOH до ее исчезновения. Раствор доводят водой до метки, 1 мл полученного раствора переносят в стакан, куда предварительно налито 15 мл 30%-ного раствора NaOH , 6 мл раствора иода и 1 мл муравьиной кислоты. Стакан накрывают часовым стеклом и оставляют на 5 мин. Затем к содержимому стакана прибавляют по каплям концентрированную хлористоводородную кислоту до полного выделения непрореагировавшего иода. Свободный иод разрушают, приливая по каплям 50%-ный раствор тиосульфата натрия до обесцвечивания. После этого добавляют 50 мл ацетона и 4—5 мл раствора NaHCO_3 . Раствор в стакане титруют потенциометрически 0,1 н. раствором NaOH . Параллельно в тех же условиях проводят титрование 1 мл муравьиной кислоты. Расход титранта на нейтрализацию муравьиной кислоты определяется по объему NaOH между первым и вторым скачками титрования.

Расчет. Содержание метилольных групп y (в %) вычисляют по формулам

$$y = S - x \quad S = \frac{V \cdot 0,003 \cdot 50 \cdot 100}{m} = \frac{15V}{m}$$

где S — суммарное содержание метилольных групп и свободного формальдегида, %; x — содержание свободного формальдегида, % (см. ниже); V — объем точно 0,1 н. раствора NaOH , пошедшего на титрование, мл; 0,003 — количество формальдегида, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора NaOH , г; m — навеска образца, г.

Определение содержания свободного формальдегида. Для определения содержания свободного формальдегида 5 мл раствора из мерной колбы помещают в стакан, куда предварительно наливают 25—30 мл воды. Раствор подкисляют 1—2 каплями HCl и нейтрализуют 0,1 н. NaOH на pH-метре до pH=3,0—3,5. Затем вводят 10 мл 10%-ного раствора хлорида гидроксилamina и через 3—5 мин титруют 0,1 н. раствором NaOH до того же pH. Параллельно проводят контрольный опыт.

Расчет. Содержание свободного формальдегида x (в %) вычисляют по формуле

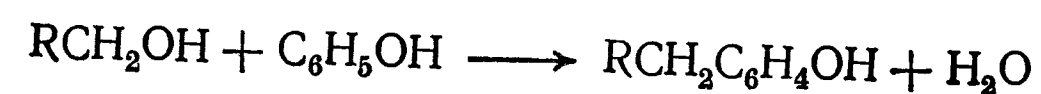
$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,003 \cdot 100 \cdot 50}{5m} = 3 \frac{V_1 - V_2}{m}$$

где V_1 и V_2 — объемы точно 0,1 н. раствора NaOH , пошедшего на титрование рабочего и контрольного растворов соответственно, мл.

Другие методы определения метилольных групп

Для определения метилольных групп в резольных полимерах используют метод [181], заключающийся в конденсации полимера с большим избытком фенола в присутствии хлористоводородной кислоты; при этом образуются производные дифенилметана. Определение избытка непрореагировавшего фенола после отгонки с водяным паром дает возможность рассчитать количество реакционноспособных метилольных групп. Фенольные групп-

пы OH при этом не подвергаются изменению. Реакция проходит по схеме



Эта реакция использована также для определения метилольных групп по количеству образовавшейся при конденсации воды, отделяемой методом азеотропной отгонки.

Метилольные группы в фенолоформальдегидных полимерах можно определить, конденсируя их с крезолом в присутствии фторида бора [72]. По количеству выделившейся при реакции воды, определенной при помощи реактива Фишера, рассчитывают содержание метилольных групп.

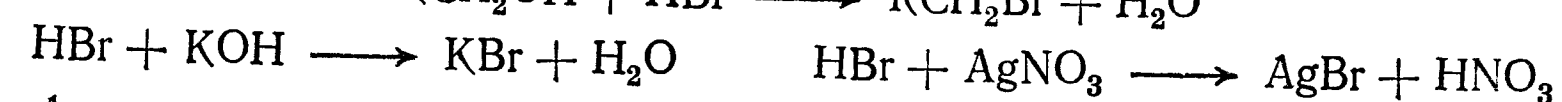
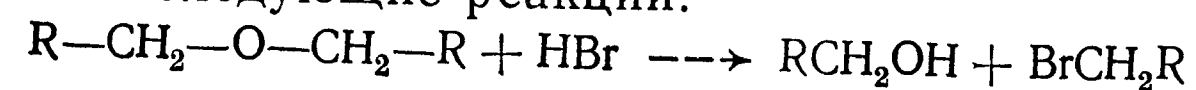
Для выяснения соотношения метилольных групп в орто- и пара-положениях в фенолоформальдегидных полимерах сумму метилольных производных определяют по расходу формальдегида при конденсации с фенолом. Количество *о*-метилолфенола определяли колориметрически по его цветной реакции с раствором железоаммонийных квасцов. Количество *п*-метилолфенола определяли по разности. Возможно определение *о*-метилолфенола по реакции с борной кислотой. Присутствие *п*-метилолфенола, фенола и формальдегида не мешает этому определению.

Содержание метилольных групп в фенолоформальдегидных олигомерах винилацетиленовой структуры определяли с помощью ИК-спектроскопии [182]. Растворы олигомеров в диацетонном спирте (4-окси-4-метилпентанон-2) исследовали в кювете из NaCl толщиной 0,01 см. Спектры снимали на приборе IR-7 с призмой из NaCl. Количество метилольных групп определяли по полосе поглощения 1025 см⁻¹, характерной для валентных колебаний C—O-связей в метилольных группах.

Определение эфирных групп [183]

Метод основан на взаимодействии эфирных групп с уксуснокислым раствором бромистого водорода, избыток которого оттитровывают метанольным раствором KOH или водным раствором AgNO₃.

Протекают следующие реакции:



Аппаратура и реактивы

Потенциометр любого типа или высокочастотный титратор ТВ-6Л (или другого типа).

Бромистоводородная кислота, 0,5 н. раствор в ледяной уксусной кислоте. В коническую колбу вместимостью 1000 мл с притертой пробкой вливают 510 мл ледяной уксусной кислоты, затем осторожно приливают 90 мл 40%-ной водной HBr, перемешивают. После этого при охлаждении добавляют небольшими порциями 400 мл уксусного ангидрида, тщательно перемешивая раствор после добавления каждой порции. Приготовленный раствор плотно закрывают притертой пробкой и хранят в темной склянке.

Гидроксид калия, 0,1 н. раствор в метаноле.

Нитрат серебра, 0,1 н. водный раствор.
Этанол или метанол, хч.
Ацетон, хч.

Выполнение анализа. Взвешивают 0,1—0,2 г образца с погрешностью не более 0,0002 г, вносят в мерную колбу вместимостью 50 мл с притертой пробкой, приливают пипеткой 10 мл уксуснокислого раствора 0,5 н. HBr и, закрыв пробкой, оставляют при комнатной температуре на 2 ч. Добавляют этанол или метанол до метки и взбалтывают. В стакан для титрования помещают 30 мл спирта или ацетона, 6 мл приготовленного раствора и титруют 0,1 н. водным раствором нитрата серебра или 0,1 н. метанольным раствором KOH.

Потенциометрическое титрование нитратом серебра проводят с использованием серебряного и хлорсеребряного электродов, при титровании метанольным раствором KOH применяют стеклянный и хлорсеребряный электроды.

На приборе ТВ-6Л титрование выполняется водным или метанольным раствором KOH.

Расчет. Содержание эфирных групп —CH₂—O—CH₂—*x* (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{V \cdot 0,0022 \cdot 50 \cdot 100}{6m} = 1,83 \frac{V}{m}$$

где *V* — объем точно 0,1 н. раствора KOH или AgNO₃, пошедшего на титрование, мл; 0,0022 — количество эфирных групп, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора KOH или AgNO₃, г; *m* — навеска образца, г.

Определение бромного числа [184]

Бромным числом называют количество брома (в г), присоединяющееся к низкомолекулярным растворимым в воде продуктам, содержащимся в 100 г полимера.

Для определения бромного числа исследуемый образец растворяют в водном растворе щелочи, осаждают раствором кислоты и определяют количество брома, присоединяющееся к низкомолекулярным продуктам, находящимся в фильтрате.

Аппаратура и реактивы

Колбы конические плоскодонные вместимостью 250 мл с пришлифованными пробками.

Гидроксид натрия, 10%-ный раствор.

Хлористоводородная кислота, ρ = 1,19 г/см³, 7%-ный раствор.

Бромид-бромат калия, 0,1 н. раствор. Приготовление раствора — см. гл. 2, разд. «Определение связанных фенольных соединений».

Иодид калия, 10%-ный раствор.

Тиосульфат натрия, 0,1 н. раствор.

Крахмал, 1%-ный раствор.

Лакмусовая бумага синяя.

Выполнение анализа. Взвешивают 0,2—0,3 г полимера с погрешностью не более 0,0002 г, заливают 20 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия и оставляют стоять при 18—20 °C в течение 24 ч, после чего раствор нейтрализуют 7%-ным раст-

вором хлористоводородной кислоты до слабокислой реакции (проба на синюю лакмусовую бумагу). Образующийся осадок отфильтровывают и промывают несколько раз дистиллированной водой. Фильтрат и промывные воды собирают в колбу вместимостью 250 мл. К полученному раствору прибавляют 25 мл бромид-броматного раствора и далее поступают, как описано в гл. 2, разд. «Определение связанных фенольных соединений». В аналогичных условиях титруют контрольную пробу.

Расчет. Бромное число б. ч. (в г Вг/100 г полимера) вычисляют по формуле

$$\text{б. ч.} = \frac{(V_1 - V_2)0,00792 \cdot 100}{m} = 0,792 \frac{V_1 - V_2}{m}$$

где 0,00792 — количество брома, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, г; остальные обозначения — см. гл. 2, разд. «Определение связанных фенольных соединений».

Определение кислотного числа

Определение кислотного числа фенолоформальдегидных полимеров выполняют, как описано в гл. 1, разд. «Определение карбоксильных групп». В качестве растворителя применяют спиртобензольную смесь. Титрование проводят в присутствии хлорида натрия, препятствующего ионизации фенолятов, которые вели бы себя как карбоновые кислоты.

Определение коксового числа

Понятие о коксовом числе — см. гл. 1, разд. «Определение коксового числа».

Аппаратура

Платиновый тигель высотой 40 мм с диаметром дна 22 мм и верха 35 мм, с крышкой, заходящей за края тигля, хорошо пригнанной, с отверстием в середине диаметром 2 мм.

Выполнение анализа. Измельченный образец полимера около 1 г, взвешенный с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в тигель, который закрывают крышкой и устанавливают на проволочный треугольник. Коксование начинают сразу на полном несветящемся пламени горелки высотой приблизительно 18 см.

Пламя должно находиться точно под серединой тигля, и его защищают от колебания воздуха экраном. Дно тигля следует расположить на 6 см выше верхнего края отверстия горелки. Внутренний конус пламени не должен касаться дна тигля и пламя должно охватывать тигель со всех сторон до верха.

Нагревание прекращают, когда над отверстием в крышке тигля больше не видно светящейся точки. Это наступает через 2—3 мин после начала коксования. После окончания коксования тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Расчет. Коксовое число x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{m_1 \cdot 100}{m}$$

где m_1 — масса остатка после сжигания, г; m — навеска образца, г.

Другие методы определения коксового числа — см. гл. 1, разд. «Определение коксового числа».

Определение температуры каплепадения [92]

Температуру каплепадения определяют для новолачных фенолоформальдегидных смол в аппарате Уббелоде.

Выполнение анализа — см. гл. 1, разд. «Определение температуры каплепадения».

Определение желатинизации

О процессе желатинизации и времени его определения — см. гл. 1, разд. «Определение желатинизации».

Для определения желатинизации фенолоформальдегидных смол используют метод нагревания образца на металлической плитке. Описание определения — см. гл. 1, разд. «Определение желатинизации».

Новолачные фенолоформальдегидные смолы предварительно смешивают с отвердителем, в качестве которого, как правило, применяют гексаметиленetetрамин (уротропин).

Определение влажности

Содержимое влаги в фенолоформальдегидных смолах может быть определено азеотропной отгонкой с бензолом, толуолом или ксилолом по методу Дина и Старка [72] или методом Фишера.

Выполнение анализа — см. гл. 1, разд. «Методы определения влажности».

Определение степени отверждения

Степень отверждения фенолоформальдегидных полимеров чаще всего определяют экстракцией остаточных мономеров и низкомолекулярных соединений из полимера ацетоном в аппарате Сокслета. Выполнение анализа — см. гл. 1, разд. «Определение степени отверждения».

Предложено [185] оценивать скорость, а также изучать кинетику процесса отверждения фенолоформальдегидных полимеров гексаметилентетрамином по газовой выделению. Для этого в процессе отверждения измеряли давление, создаваемое выделяющимися газами, и наблюдали убывание гексаметилентетрамина в твердой фазе методом ИК-спектроскопии по полосе погло-

щения 1006 см^{-1} , соответствующей колебаниям бензольного кольца.

Процесс отверждения модифицированного поливинилбутиралем фенолоформальдегидного олигомера изучали методами ИК-спектроскопии, дифференциально-термического (ДТА), термомеханического и гравиметрического анализа [186]. Характер изменения реакционноспособных групп олигомера в процессе его отверждения наблюдали по спектрам, снятым на двухлучевом спектрофотометре Н-800 путем нагревания окошек из NaCl с нанесенным между ними тонким слоем олигомера. Оптические плотности характеристических полос поглощения рассчитывали по формуле

$$D = \lg(I_0/I)$$

Величины I_0 и I определяли гравиметрически по методу базисной линии. Для оценки глубины процесса отверждения проводили экстракцию этанолом в аппарате Сокслета. Тепловые эффекты, сопровождающие отверждение олигомера, изучали с помощью ДТА. Термограммы снимали на дериватографе системы МОМ в интервале температур $20\text{--}600^\circ\text{C}$ при скорости нагревания $6^\circ\text{C}/\text{мин}$ и навеске исходного мономера $0,25 \text{ г}$. Термомеханические кривые снимали на консистометре Гепплера при нагревании от 20 до 240°C , скорости нагревания $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ и нагрузке $100 \text{ Н}/\text{см}^2$.

Методы анализа фенолоформальдегидных смол по определению вязкости, реакционной способности, содержанию диоксифенилметана и твердых веществ, цвета, молекулярной массы и фракционного состава описаны в ряде руководств [72, 78, 157, 187].

Определение свободного фенола в отвержденных полимерах

Метод основан на взаимодействии фенола с 4-аминоантипирином в щелочной среде. Свободный фенол предварительно удаляется из образца отгонкой с водяным паром или в случае деструкции — током воздуха. Чувствительность метода — $0,001 \text{ мг}$ фенола в 10 мл фотометрируемого раствора.

Аппаратура и реактивы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56.

Установка для элементного анализа.

Мерные колбы вместимостью 25 , 100 и 500 мл .

Пробирки колориметрические с притертыми пробками на 10 мл .

Круглодонная перегонная колба с холодильником.

Пипетки вместимостью 1 , 2 , 10 мл с ценой деления $0,01$ и $0,1 \text{ мл}$.

4-Аминоантипирин, 2% -ный раствор.

Аммиак, 25% -ный раствор, разбавленный $1:1$.

Гексацианоферрат(III) калия, 8% -ный раствор.

Серная кислота, $\rho = 1,84 \text{ г}/\text{см}^3$.

Этанол, ректификат или гидролизный.

Гидроксид калия, $0,1 \text{ н.}$ раствор.

Стандартный раствор фенола. В колбу вместимостью 25 мл взвешивают $0,5 \text{ г}$ возогнанного фенола с точностью $0,0002 \text{ г}$ и растворяют в $0,1 \text{ н.}$ растворе

гидроксида калия, доводя до метки. Рассчитывают содержание фенола в 1 мл . Соответствующим разбавлением водой полученного исходного раствора готовят стандартный раствор с содержанием 1 мг фенола в 1 мл . Из последнего разбавлением в 100 раз водой готовят рабочий стандартный раствор, содержащий $0,01 \text{ мг}$ фенола в 1 мл .

Выполнение анализа. Определение свободного фенола в полимере. Навеску смолы, содержащую $0,05\text{--}0,5 \text{ мг}$ свободного фенола (около 10 г), взвешивают с погрешностью не более $0,0002 \text{ г}$, помещают в круглодонную перегонную колбу и растворяют в 25 мл этанола. Затем добавляют около 150 мл дистиллированной воды, 5 мл концентрированной серной кислоты и присоединяют колбу к установке для отгонки фенола с паром (см. рис. 24). Включают обогрев и отгоняют фенол из навески паром. Для полного извлечения фенола из навески необходимо получить не менее 500 мл отгона, в котором затем определяют фенол (см. ниже).

Определение фенола, образующегося при термодеструкции. Навеску смолы $0,1\text{--}0,2 \text{ г}$, взвешенную с погрешностью не более $0,0002 \text{ г}$ в кварцевый стаканчик, помещают в кварцевую трубку, применяемую для элементного анализа. Один конец трубки 2 — входной — соединяют с газометром 1 , заполненным воздухом, другой — выходной конец — с $2\text{--}3$ последовательно соединенными поглотителями Петри 4 , заполненными 5 мл раствора щелочи каждый (рис. 29).

Затем навеску в трубке закрывают микроэлектропечью 3 , предварительно нагретой до 900°C . Одновременно пропускают ток воздуха со скоростью $2\text{--}3$ пузырька/с. Выдерживают в этих условиях около 30 мин , после чего отключают систему и определяют в поглотителях фенол.

Анализируемые растворы из каждого поглотителя и отгона помещают в колориметрические пробирки в количестве $1\text{--}5\text{--}10 \text{ мл}$ в зависимости от содержания фенола; при необходимости растворы разбавляют (доливают пипеткой до 10 мл водой). Одновременно готовят шкалу стандартов: в ряд колориметри-

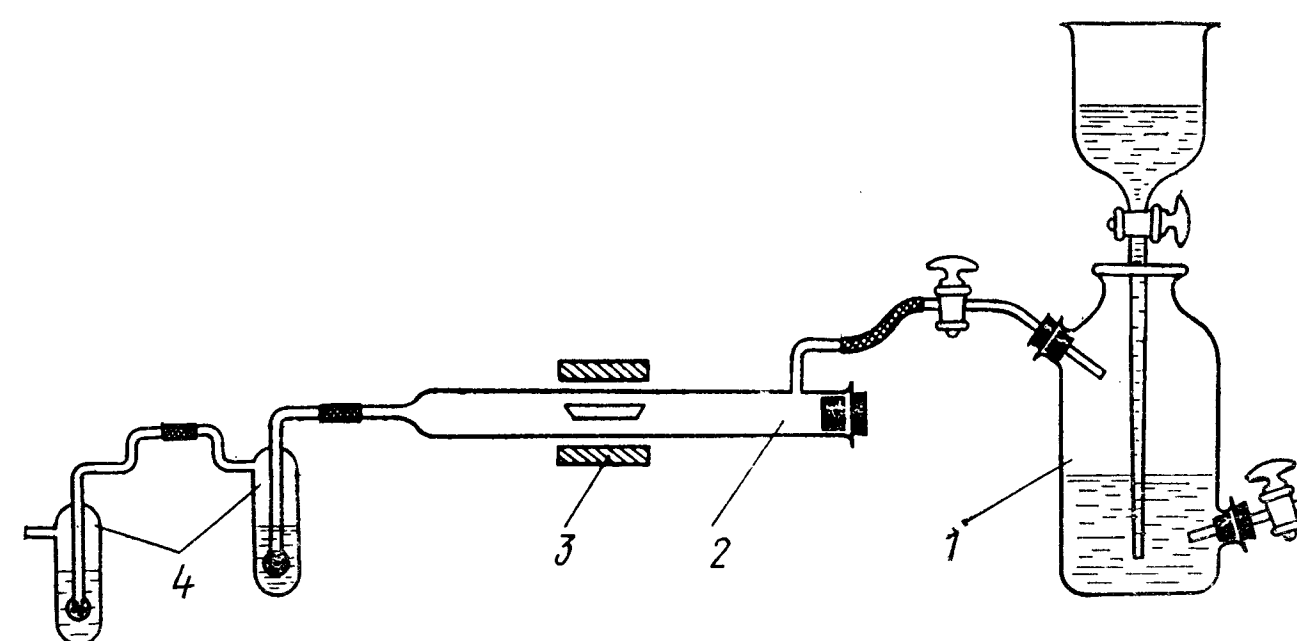


Рис. 29. Установка для определения свободного фенола и формальдегида в отвержденных фенолформальдегидных смолах:

1 — газометр; 2 — кварцевая трубка; 3 — электропечь; 4 — поглотители Петри.

ческих пробирок наливают 0—0,1—0,2—0,4—0,6—0,8—1,0 мл стандартного раствора, содержащего 0,01 мг фенола/мл, доливают до 10 мл водой. Затем в пробирки шкалы и проб прибавляют по 0,5 мл раствора аммиака, 0,2 мл раствора $K_3Fe(CN)_6$, 0,2 мл раствора 4-аминоантипирина, сохраняя последовательность и перемешивая растворы после прибавления каждого реактива. Через 2 мин сравнивают интенсивность окраски проб и шкалы визуально или фотометрируют растворы проб в кювете с толщиной слоя 20 мм при светофильтре № 5 (490 нм).

Расчет — см. гл. 1, разд. «Спектрофотометрические методы».

Для более глубокого исследования фенолоформальдегидных полимеров определяют их фракционный состав. Был предложен [188] быстрый метод фракционирования полимеров, пригодный для контроля производства. На фотометре Пульфриха определяют степень помутнения ацетонового раствора продуктов конденсации при прибавлении к нему 0,5 н. раствора серной кислоты.

Метод фракционирования новолачных полимеров описан в работе [72].

Исследование сложных структур фенолоформальдегидных смол может быть проведено ИК- и ультрафиолетовой спектроскопией, ЯМР и другими физическими методами.

ИК-спектры фенолоформальдегидных полимеров представлены в работах [17—19, 21]. Сравнение ИК-спектров фенолоформальдегидных смол с ИК-спектрами полимеров, полученных на основе других фенолов, приведено в работе [20].

Качественный анализ фенолоформальдегидных смол, а также исследование изделий, полученных на основе этих смол, изложены в работах [17—21].

АНАЛИЗ РЕЗОРЦИНОАЛЬДЕГИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА [128]

Резорциноальдегидные смолы представляют собой олигомерные продукты поликонденсации резорцина с альдегидами. Наиболее распространены новолачные резорциноформальдегидные смолы. Практическое применение нашли резорцинофурфурольные смолы, а также гексарезорциновая смола, синтезируемая из резорцина и гексаметилентетрамина (уротропина), близкая по структуре и свойствам к резорциноформальдегидным смолам. Резорциноформальдегидные смолы по строению подобны фенолоформальдегидным смолам.

Резорциноальдегидные смолы — вязкие жидкости или твердые хрупкие вещества невысокой молекулярной массы от желто-коричневого до темно-коричневого цвета с температурой каплепадения по Уббелюде 70—90 °С, хорошо растворимы в полярных растворителях. Новолачные резорциноформальдегидные и гексарезорциновые смолы хорошо растворимы также и в воде.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Резорциноальдегидные смолы характеризуют содержанием свободного резорцина и влажности, температурой каплепадения, коксовым числом.

В гексарезорциновых смолах определяют содержание азота.

Определение свободного резорцина [72]

Свободный резорцин извлекают из образца бензолом при 40 °С и определяют взвешиванием.

Аппаратура и реактивы

Колба круглодонная вместимостью 500 мл с пришлифованным обратным холодильником.

Колба коническая вместимостью 500 мл.

Колба Вюрца вместимостью 500 мл

Чашка Петри.

Стеклянный фильтр с пористой пластиной № 4.

Бензол, хч.

Сульфат натрия, прокаленный.

Выполнение анализа. Навеску около 2 г измельченной смолы, взвешенной с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в круглодонную колбу, приливают 200 мл бензола, присоединяют колбу к обратному холодильнику и помещают ее на водяную баню при температуре 40 °С. Эту температуру поддерживают 6 ч и оставляют на ночь. Затем сливают бензол в коническую колбу, а смолу повторно обрабатывают 100 мл бензола при 40 °С в течение 6 ч, после чего бензол сливают в ту же коническую колбу. Раствор сушат прокаленным сульфатом натрия, фильтруют в колбу Вюрца и отгоняют бензол на водяной бане почти досуха (раствор все время должен быть прозрачным). Остаток бензольного раствора сливают в чашку Петри и оставляют на ночь при температуре 20 °С. Выделившиеся кристаллы резорцина отфильтровывают через стеклянный фильтр, сушат в эксикаторе до постоянной массы и взвешивают.

Расчет. Содержание свободного резорцина x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{m_1 \cdot 100}{m}$$

где m_1 — масса выделенного резорцина, г; m — навеска образца, г.

Определение температуры каплепадения

Температуры каплепадения резорциновых смол определяют по методу Уббелюде. Описание выполнения анализа — см. гл. 1, разд. «Определение температуры каплепадения».

Определение коксового числа

Коксовое число резорциновых смол определяют методом, описанным в гл. 1, разд. «Определение коксового числа».

Определение влажности

Содержание влаги в резорциновых смолах обычно определяют азеотропной отгонкой с бензолом по Дину и Старку — см. гл. 1, разд. «Определение влажности азеотропной дистилляцией».

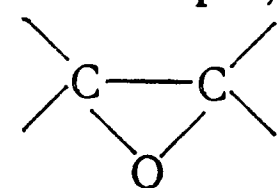
Определение азота

В гексарезорциновых смолах азот определяют любым из методов, описанных в гл. 1, разд. «Определение азота».

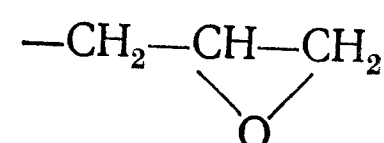
АНАЛИЗ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА [189, 190]

Эпоксидные смолы — олигомеры, содержащие эпоксидные



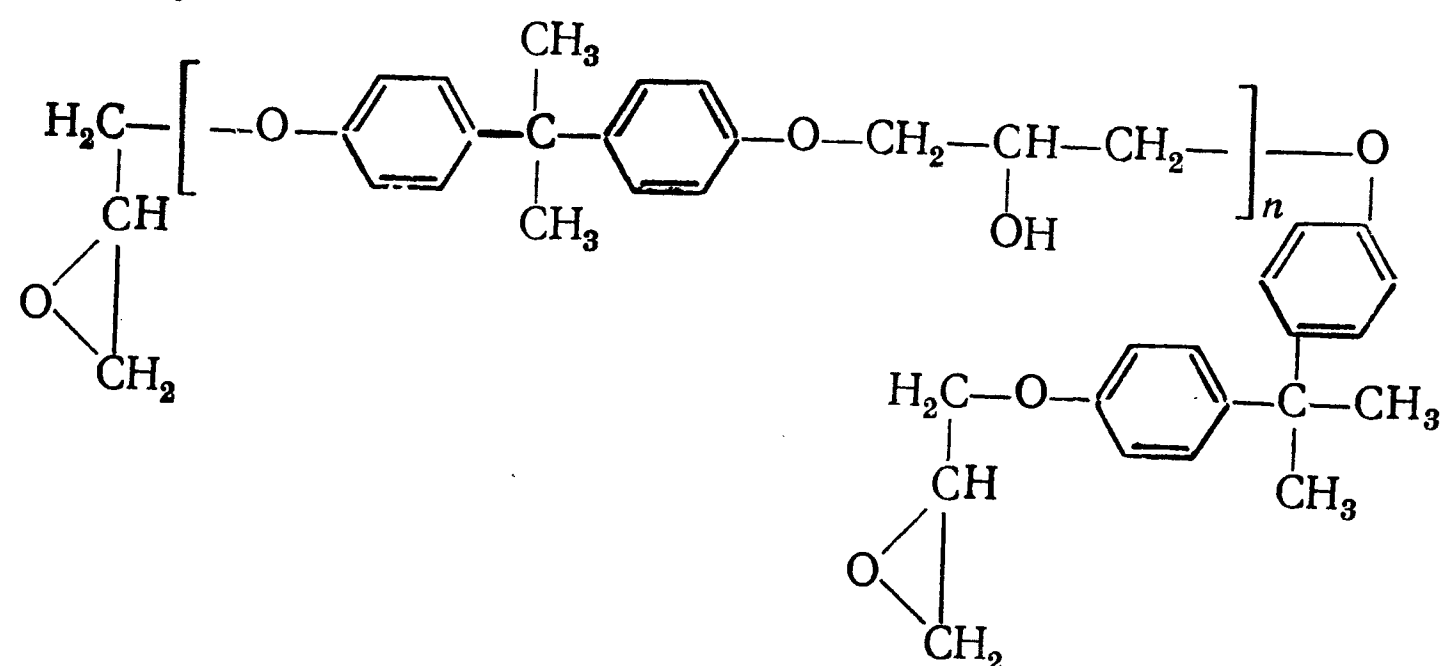
или глицидиловые группы



и способные превращаться в полимеры пространственного (сетчатого) строения. Эпоксидные группы могут находиться в алифатических циклах, или цепях, глицидиловые группы — чаще всего на концах цепей.

Эпоксидные смолы синтезируют из эпихлоргидрина и соединений, содержащих активный атом водорода (например, фенолов, спиртов, кислот, аминов, амидов).

Наиболее распространены эпоксидные смолы, получаемые конденсацией эпихлоргидрина с 4,4'-диоксидифенилпропаном (дифенилолпропаном), структура которых может быть представлена формулой



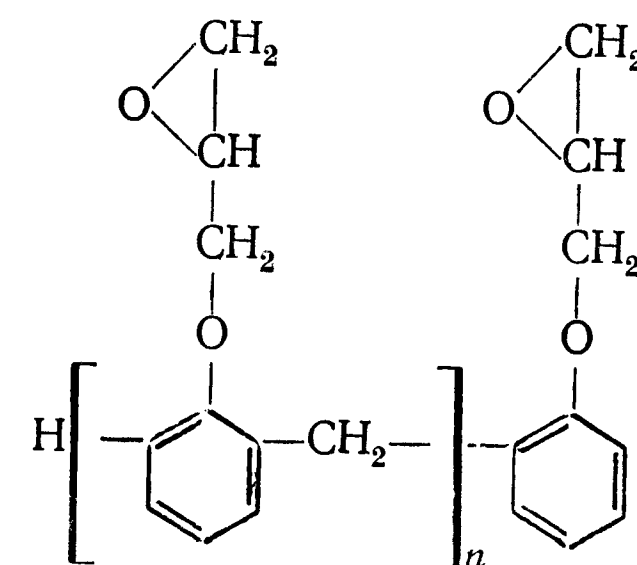
Вторичные гидроксильные и концевые эпоксидные группы являются реакционноспособными функциональными группами. В присутствии катализаторов и вулканизирующих агентов они могут реагировать с образованием полимеров с поперечными связями между макромолекулами.

Эпоксидные неотвержденные полимеры на основе дифенилолпропана представляют собой термопластичные продукты, имеющие цвет от желтого до бронзового и консистенции от вязкой жидкости до твердого хрупкого вещества, плотность 1,20—1,25 г/см³. Они хорошо растворяются в кетонах, сложных эфирах, диоксане, толуоле, ксилоле, хлорбензоле. Низкомолекулярные эпоксидные полимеры растворяются в спирте и ароматических углеводородах, высокомолекулярные в этих растворителях не растворяются.

В зависимости от соотношения эпихлоргидрина и дифенилолпропана получают эпоксидные смолы с молекулярной массой 350—3500.

Из других эпоксидных смол наибольшее распространение имеют глицидиловые производные фенолоформальдегидных новолачных смол, получаемые путем взаимодействия последних с эпихлоргидрином в щелочной среде. В зависимости от условий реакции и соотношения компонентов фенольные гидроксильные группы и метилольные группы могут быть замещены полностью или частично.

Строение полиглицидилфенолоформальдегидных полимеров можно представить в следующем виде:



Благодаря высокой реакционной способности эпоксидных и гидроксильных групп эпоксидные смолы легко отверждаются. В качестве отвердителей используют мономерные, олигомерные и полимерные соединения различных классов. По механизму поликонденсации эпоксидные смолы отверждаются первичными и вторичными ди- и полиаминами, многоосновными кислотами и их ангидридами, фенолоформальдегидными смолами резольного и новолачного типов, многоатомными спиртами и фенолами, по механизму полимеризации — третичными аминами, аминами фенолами и их солями, кислотами Льюиса и их комплексами с основаниями. Реакции поликонденсации и полимеризации протекают одновременно при отверждении эпоксидных смол дициандиамином.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Эпоксидные полимеры характеризуют содержанием эпоксидных и гидроксильных групп, хлора, свободного дифенилолпропана, летучих веществ, зольности, жизнеспособностью, степенью отверждения.

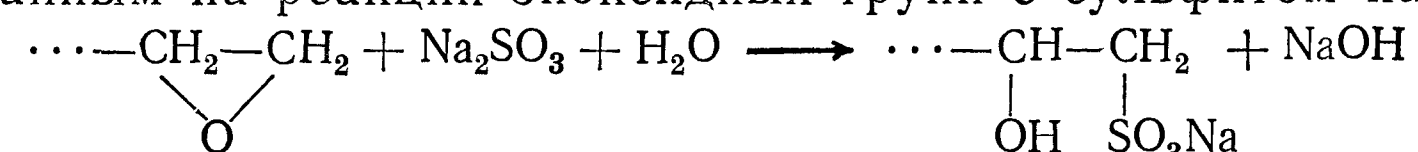
Определение эпоксидных групп [72]

Эпоксидные группы полимеров определяют по реакции с хлористым или бромистым водородом.

Прямое определение α -эпоксидных групп было осуществлено путем титрования хлористым водородом в уксуснокислой среде. Позднее вместо хлористого водорода стали применять бромистый водород, который в этих условиях обнаруживает более сильные кислотные свойства, чем HCl.

Методы определения эпоксидных групп — см. гл. 1, разд. «Определение эпоксидных групп».

Для определения эпоксидных групп в смолах, растворимых в воде, а также для анализа очень разбавленных водных растворов эпоксидов или в тех случаях, когда исследуемое вещество содержит кроме эпоксидов спирты, пользуются методом, основанным на реакции эпоксидных групп с сульфитом натрия:



Выделившуюся щелочь титруют кислотой до pH=9,5—9,6. Титрование ведут потенциометрически или в присутствии смешанного индикатора.

В тех случаях, когда исследуемое вещество содержит свободные кислоты, щелочи, амины или легко гидролизующиеся вещества, в качестве реагента применяют раствор хлористого водорода в пиридине. Избыток реагента определяют не алкалиметрически, а аргентометрически, определяя ион хлора либо титрованием по Фольгарду, либо потенциометрически. Расход одного эквивалента хлора соответствует одному эквиваленту эпоксидного кислорода (в этом случае необходимо предварительно определить содержание свободного хлора в анализируемом образце).

При определении эпоксидных групп в смоле в присутствии фенолов с применением раствора хлористого водорода в пиридине избыток реагента определяют титрованием щелочью с индикатором бромкрезоловым пурпурным.

Эпоксидные полимеры характеризуют не только содержанием эпоксидных групп [74, 78, 189], но и содержанием кислорода эпоксидного кольца. В этом случае в формулу расчета вводят коэффициент 0,016 (количество кислорода, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора бромистоводородной кислоты).

Содержание эпоксидных групп (этиленоксидных, пропиленоксидных или глицидиловых) в исследуемом соединении харак-

теризуют эпоксидным числом, которое выражается количеством эквивалентов эпоксидных групп в 100 г соединения или содержанием эпоксидных групп в %.

Эпоксидное число характеризует активность эпоксидной смолы при отверждении аминами. Его определяют как в исходных продуктах, предназначенных для синтеза эпоксидных смол, так и в неотвержденных и отвержденных эпоксидных смолах.

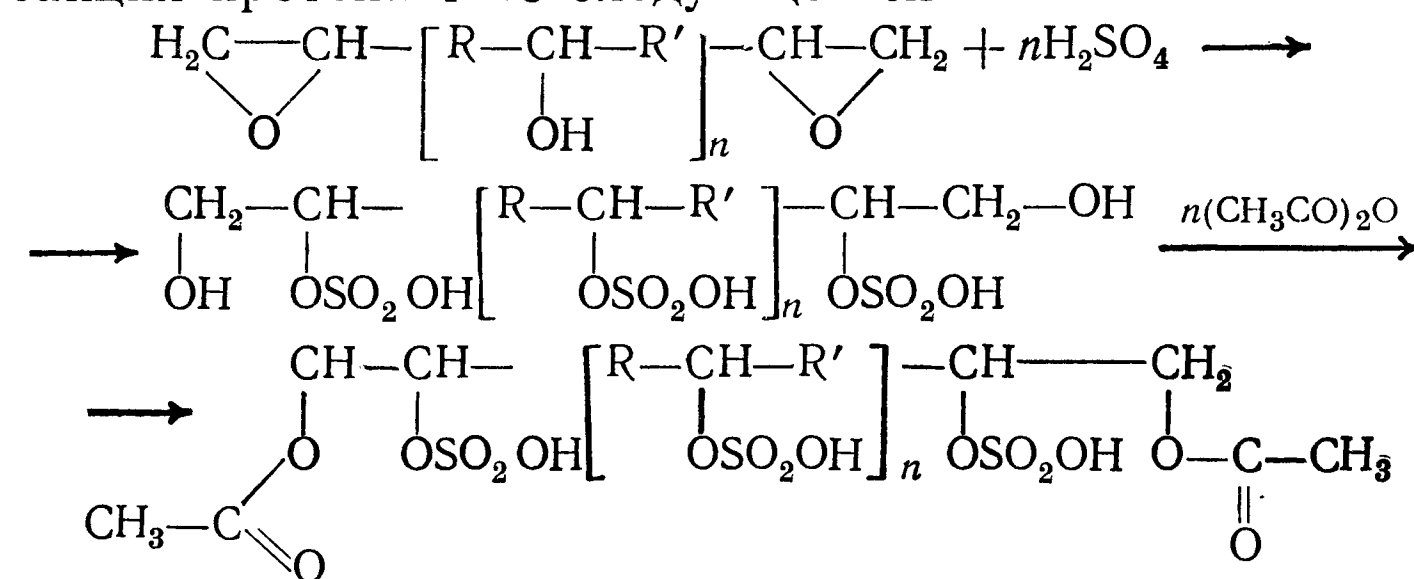
Эпоксидные группы в отвержденных полимерах после экстрагирования ацетоном в аппарате Сокслета в течение 20 ч определяют [191] методом ИК-спектроскопии в области 4300—4700 см⁻¹. Для исследования использованы образцы в виде пластинок толщиной 0,07—2,5 мм. Количество прореагировавших эпоксидных групп определяют по изменению оптической плотности полосы 4520 см⁻¹ методом базисной линии.

Определение гидроксильных групп

Определение гидроксильных групп методом ацетилирования [192]

Метод основан на ацетилировании гидроксильных групп действием ацетилирующей смеси, состоящей из пиридина, уксусного ангидрида и серной кислоты. Ацетилирование вызывает расщепление эпоксидной группы до образования гидроксильной, поэтому содержание гидроксильных групп в анализируемом образце рассчитывают по разности между суммарным содержанием гидроксильных групп, имевшихся в смоле и образовавшихся из эпоксидных групп, и содержанием гидроксильных групп, образовавшихся из эпоксидных групп.

Реакция протекает по следующей схеме:



Аппаратура и реактивы

Бюретка вместимостью 50 мл.

Пипетка вместимостью 1 и 5 мл.

Цилиндры вместимостью 10 и 50 мл.

Колбы конические вместимостью 250 мл с внутренним диаметром горла 18—20 мм с притертыми пробками.

Колба коническая вместимостью 100 мл с притертой пробкой.

Серная кислота, $\rho=1,84$ г/см³.

Гидроксид калия, 0,5 н. раствор.

Индикатор фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор.

Пиридин, хч или чда.

Уксусный ангидрид, хч или чда.

Приготовление ацетилирующей смеси. В коническую колбу вместимостью 100 мл вносят цилиндром 4,5 мл уксусного ангидрида и приливают пипеткой 1 мл серной кислоты, смесь перемешивают. Затем в колбу приливают цилиндром 33 мл пиридина. Содержимое колбы тщательно перемешивают и, закрыв пробкой, оставляют для охлаждения на 20—30 мин. Приготовленная смесь должна быть прозрачной. (Ацетилирующую смесь готовят в вытяжном шкафу.)

Выполнение анализа. Взвешивают 0,1—0,2 г образца с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл и приливают пипеткой 5 мл ацетилирующей смеси. Закрыв плотно колбу пробкой, круговым вращением растворяют навеску. Затем ставят колбу на 1,5 ч в термощкаф при температуре 76—78 °С. Через 1,5 ч колбу вынимают из термощкафа и дают охладиться 5—10 мин. Приливают в колбу цилиндром 50 мл дистиллированной воды и оставляют на 40 мин для полного превращения уксусного ангидрида в уксусную кислоту. Затем содержимое колбы титруют 0,5 н. раствором КОН в присутствии нескольких капель фенолфталеина. Параллельно выполняют контрольный опыт.

Расчет. Содержание гидроксильных групп полимера [ОН] (в %) вычисляют по формулам

$$[OH] = y - x$$
$$y = \frac{(V_1 - V_2)0,0085 \cdot 100}{m} = 0,85 \frac{V_1 - V_2}{m}$$
$$x = 2c \cdot 0,395 = 0,79c$$

где y — суммарное содержание ОН-групп, включающее ОН-группы, находящиеся в полимере, и ОН-группы, образовавшиеся из эпоксидных групп, %; V_1 и V_2 — объемы точно 0,5 н. раствора КОН, пошедшего на титрование контрольного и рабочего растворов, мл; 0,0085 — количество ОН-групп, соответствующее 1 мл 0,5 н. раствора КОН, г; m — навеска образца, г; x — удвоенное количество гидроксильных групп, полученных при расщеплении эпоксидных групп, %; 0,395 — коэффициент для пересчета эпоксидных групп на гидроксильные; c — содержание эпоксидных групп в полимере, %.

Амперометрическое определение фенольных гидроксильных групп [193]

Метод основан на реакции бромирования фенолов.

Аппаратура и реактивы

Амперометрическая установка с вращающимся платиновым электродом и каломельным электродом сравнения.

Секундомер.

Диметилформамид.

Метанол.

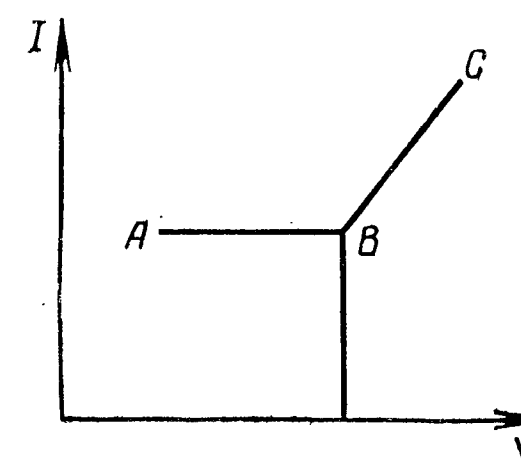
Серная кислота 1 : 1.

Бромид-бромат, 0,1 н. раствор — см. гл. 2, разд. «Определение связанных фенольных соединений».

Выполнение анализа. Образец растворяют в 30 мл диметилформамида, добавляют 8 мл метанола и 2 мл серной кис-

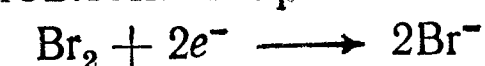
Рис. 30. Кривая титрования фенольных гидроксильных групп в эпоксидных полимерах:

BC — кривая, показывающая увеличение силы тока; B — точка пересечения прямых.



лоты (1 : 1). Раствор титруют 0,1 н. раствором бромид-бромата на амперометрической установке. Титрант добавляют по 0,1 мл. Силу тока измеряют через 45 с после приливания очередной порции титранта.

Избыток брома дает на платиновом электроде четкий диффузионный ток восстановления брома:



Конец титрования характеризуется резким увеличением силы тока (кривая BC) и определяется графически, как точка пересечения B прямых участков кривой титрования (рис. 30).

Расчет. Содержание фенольных гидроксильных групп [ОН] (в %) вычисляют по формуле

$$[OH] = \frac{V \cdot 0,000425 \cdot 100}{m}$$

где V — объем точно 0,1 н. раствора бромид-бромата, пошедшего на титрование, мл; 0,000425 — количество гидроксильных групп, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора бромид-бромата, г; m — навеска образца, г.

Метод позволяет определять около 10^{-3} — 10^{-5} моль гидроксильных групп в 1 г образца.

Другие методы определения гидроксильных групп

Описан [157] метод определения гидроксильных групп в эпоксидных смолах с применением алюмогидрата лития. Навеску смолы растворяют в определенном объеме тетрагидрофурана и обрабатывают избытком алюмогидрида лития при 0 °С; выделяющийся при реакции газообразный водород измеряют газометрическим методом. Проводят соответствующий контрольный опыт, применяя такой же объем тетрагидрофурана. По количеству выделенного водорода рассчитывают содержание гидроксильных групп.

α -Гликолевые гидроксильные группы в эпоксидных смолах можно определить периодатным методом [157]. Фенольные эфиры, эпоксиды и хлоргидрины не мешают этому определению. Исследуемый образец эпоксидной смолы реагирует с четвертичным аммониевым периодатом в неводной среде, при этом образуется иодноватая кислота. Непрореагировавшую иодноватую кислоту восстанавливают иодидом калия, а выделившийся свободный иод титруют раствором тиосульфата натрия. Прореагировавший периодат является мерой содержания α -гликоля.

Определение гидроксильных и эпоксидных групп методом ИК-спектроскопии [194]

Для определения гидроксильных и эпоксидных групп эпоксидного полимера в качестве аналитических полос выбраны полоса поглощения в области $3450\text{—}3250\text{ см}^{-1}$, характеризующая валентные колебания гидроксильной группы, и полоса поглощения в области $920\text{—}910\text{ см}^{-1}$, характеризующая валентные колебания эпоксидного кольца. Интенсивность поглощения выбранных полос прямо пропорциональна содержанию определяемых групп. Аналитическая полоса поглощения гидроксильной группы смещается в зависимости от способа приготовления образца (раствор или таблетка). Поэтому для построения градуировочных кривых были выбраны аналитические полосы поглощения гидроксильной группы в области 3250 см^{-1} (для раствора) и 3440 см^{-1} (для таблетки).

В качестве растворителя применяли очищенный свежеперегнанный пиридин, растворяющий практически все промышленные образцы эпоксидных полимеров и дающий с гидроксильной группой ассоциат, имеющий полосу поглощения в области 3280 см^{-1} .

Чувствительность метода 0,1% определяемых групп.

Аппаратура и реактивы

ИК-спектрофотометр И-20 и неразборные жидкостные кюветы с окнами из NaCl толщиной 0,07 мм (для растворов).

Пиридин, свежеперегнанный.

Бромид калия.

Глицерин с содержанием основного вещества 99,96%.

Диглицидный эфир дифенилолпропана с содержанием основного вещества не менее 23%.

Построение градуировочных графиков. При построении градуировочных графиков для определения гидроксильных групп в жидких образцах использовали результаты анализа пяти растворов различных концентраций глицерина в пиридине от 2,8 до 14 г/л; для определения ОН-групп в твердых образцах использовали результаты анализа восьми образцов эпоксидного полимера с известным содержанием гидроксильных групп от 1,5 до 15 мг на 500 мг KBr. Для определения эпоксидных групп образец диглицидного эфира дифенилолпропана (0,3—2,5 г) растворяли в 10 мл пиридина непосредственно перед измерением. ИК-спектры записывали в области 1100—700 и 3800—2800 см^{-1} . Для измерения интенсивности поглощения применяли метод базисной линии. В случае определения гидроксильных групп базисной линией служило поглощение фона, когда обе кюветы заполнены растворителем. Градуировочные графики строили в координатах оптическая плотность D — содержание определяемой группы (в г на 10 мл растворителя или на 500 мг KBr).

Выполнение анализа. Образцы эпоксидного полимера, содержащие определяемые группы в пределах концентраций

градуировочных графиков, растворяли в 10 мл пиридина и снимали ИК-спектры в тех же условиях, что и при построении градуировочных графиков.

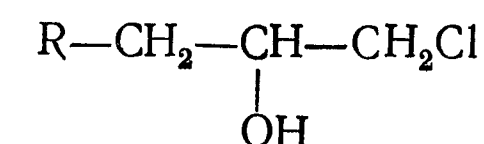
Расчет. Содержание гидроксильных [ОН] и эпоксидных групп [ЭП] (в экв на 100 г полимера) вычисляют по формулам

$$[\text{ОН}] = \frac{B' \cdot 100}{mc_{\text{Г}}} \quad [\text{ЭП}] = \frac{B \cdot 100}{mc_{\text{Э}}}$$

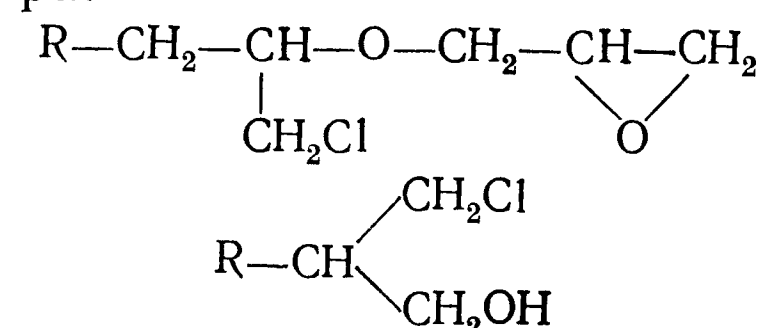
где B и B' — количество гидроксильных и эпоксидных групп в навеске образца в 10 мл пиридина или в 500 мг KBr соответственно, г; m — навеска образца, г; $c_{\text{Г}}$ и $c_{\text{Э}}$ — эквивалентные массы гидроксильной и эпоксидной групп, равные 17 и 43 г соответственно.

Определение хлора [72]

Эпоксидные полимеры содержат хлор в виде иона хлора, органически связанного активного и неактивного хлора. Ион хлора обусловлен образованием хлорида натрия в процессе получения эпоксидных полимеров и остается в незначительном количестве после их промывки водой. Органически связанный хлор остается в полимерах от эпихлоргидрина в виде активного хлора:



и неактивного хлора:



Содержание активного хлора определяют, отщепляя его действием спиртового раствора гидроксида калия. Для определения содержания неактивного хлора необходимы более жесткие условия, которые создаются при обработке полимера раствором гидроксида калия в смеси этиленгликоля с диоксаном.

Определение иона хлора

Метод определения иона хлора основан на потенциометрическом титровании иона хлора раствором нитрата серебра.

Аппаратура и реактивы

Потенциометр РН-340 с серебряным и хлорсеребряным электродами.

Стакан вместимостью 200 мл.

Микробюретка вместимостью 5 или 10 мл с ценой деления 0,02 мл.

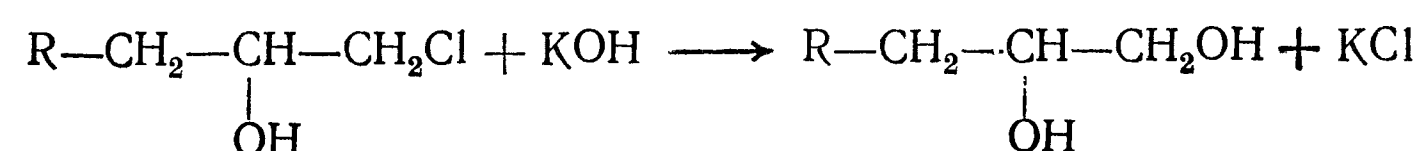
Ацетон.

Нитрат серебра, 0,05 н. раствор.

Выполнение анализа. Навеску испытуемого полимера 5—10 г, взвешенного с погрешностью не более 0,01 г, помещают в стакан вместимостью 200 мл, приливают 50 мл ацетона и 5 мл воды. Далее поступают, как описано в гл. 2, разд. «Определение иона хлора». При расчете используют коэффициент пересчета 0,00178.

Определение активного хлора

Метод основан на отщеплении хлора действием спиртового раствора гидроксида калия с последующим потенциометрическим титрованием иона хлора раствором нитрата серебра:



Метод применим при отсутствии свободного эпихлоргидрина.

Аппаратура и реактивы

Потенциометр РН-340 с серебряным и хлорсеребряным электродами.
Микробюретка вместимостью 5 или 10 мл с ценой деления 0,02 мл.
Магнитная мешалка.
Колбы конические широкогорлые вместимостью 150 мл с притертыми обратными холодильниками.
Гидроксид калия, 0,5 н. раствор в этаноле.
Нитрат серебра, 0,05 н. раствор.
Серная кислота, 1 н. раствор.
Этанол, ректификат или гидролизный.

Выполнение анализа. Навеску полимера 0,1—1,0 г в зависимости от содержания хлора, взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в широкогорлую коническую колбу вместимостью 150 мл и растворяют в 25 мл раствора гидроксида калия. Колбу соединяют с обратным холодильником и нагревают на песчаной бане при кипячении в течение 2 ч. Затем после охлаждения холодильник смывают 50 мл ацетона, который сливают в колбу с раствором. Колбу отсоединяют от холодильника, содержимое колбы нейтрализуют 25 мл 1 н. раствора серной кислоты, опускают электроды и титруют 0,05 н. раствором нитрата серебра до резкого изменения потенциала в точке эквивалентности.

Расчет. Содержание активного хлора $[\text{Cl}_a]$ (в %) вычисляют по формуле

$$[\text{Cl}_a] = \frac{V \cdot 0,00178 \cdot 100}{m} - [\text{Cl}^-] = 0,178 \frac{V}{m} - [\text{Cl}^-]$$

где V — объем точно 0,05 н. раствора нитрата серебра, пошедшего на титрование, мл; m — навеска образца, г; $[\text{Cl}^-]$ — содержание иона хлора, %.

Определение неактивного хлора

Метод основан на отщеплении хлора гидроксидом калия в этиленгликоль-диоксановом растворе и последующем потенциометрическом титровании иона хлора раствором нитрата серебра.

Аппаратура и реактивы

Потенциометр РН-340 с серебряным и хлорсеребряным электродами.
Микробюретка вместимостью 5 или 10 мл с ценой деления 0,02 мл.
Колбы конические широкогорлые вместимостью 150 мл с притертыми обратными холодильниками.
Ацетон, чда.
Этиленгликоль, чда.
Диоксан, ч.
Серная кислота, 1 н. раствор.
Нитрат серебра, 0,05 н. раствор.
Гидроксид калия, 0,5 н. раствор в смеси этиленгликоля с диоксаном: 1,8 г гидроксида калия растворяют в 60 мл этиленгликоля, затем прибавляют 40 мл диоксана.

Выполнение анализа. Навеску испытуемого полимера 0,1—1,0 г, взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в широкогорлую коническую колбу вместимостью 150 мл и добавляют 10 мл раствора гидроксида калия в смеси этиленгликоль — диоксан. Колбу соединяют с обратным холодильником, нагревают на песчаной бане при кипячении 20 мин. Затем после охлаждения холодильник смывают 50 мл ацетона, который сливают в колбу с раствором. Колбу отсоединяют от холодильника, раствор в колбе нейтрализуют 10 мл 1 н. раствора серной кислоты и потенциометрически титруют 0,05 н. раствором нитрата серебра из микробюретки до резкого изменения потенциала в точке эквивалентности.

Расчет. Содержание неактивного хлора $[\text{Cl}_{na}]$ (в %) вычисляют по формуле

$$[\text{Cl}_{na}] = \frac{V \cdot 0,00178 \cdot 100}{m} - [\text{Cl}^-] - [\text{Cl}_a] = 0,178 \frac{V}{m} - [\text{Cl}^-] - [\text{Cl}_a]$$

где V — объем точно 0,05 н. раствора нитрата серебра, пошедшего на титрование, мл; m — навеска образца, г; $[\text{Cl}^-]$ — содержание иона хлора, %; $[\text{Cl}_a]$ — содержание активного хлора, %.

Примечание. Для определения активного и неактивного хлора навески полимера берут в зависимости от предполагаемого содержания хлора. При содержании его до 1% берут навеску 0,3—0,5 г, при содержании хлора около 10% — навеску 0,03—0,05 г, при содержании хлора более 20% — навеску 0,01—0,02 г.

Определение активного хлора в присутствии эпихлоргидрина [195]

Метод основан на отщеплении хлора эпихлоргидрина гидроксидом натрия в водно-ацетоновом растворе с последующим потенциометрическим титрованием ионов хлора раствором нит-

рата серебра. Водно-ацетоновая среда является диполярным апротонным растворителем, который способствует щелочному гидролизу галогенгидринов и, наоборот, затрудняет реакцию расщепления эпоксидных соединений.

Аппаратура и реактивы

Потенциометр РН-340 с серебряным и хлорсеребряным электродами.
Колбы плоскодонные широкогорлые вместимостью 100 мл.
Микробюретка вместимостью 5 или 10 мл с ценой деления 0,02 мл.
Ацетон, чда.
Гидроксид натрия, 0,5 н. водный раствор.
Серная кислота, 1 н. раствор.

Выполнение анализа. Навеску полимера 0,05—0,15 г, взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в плоскодонную колбу вместимостью 100 мл, растворяют в 50 мл ацетона и прибавляют 20 мл 0,5 н. водного раствора гидроксида натрия. Колбу закрывают пробкой, взбалтывают до полного растворения образца и выдерживают при комнатной температуре 1 ч. Затем содержимое колбы нейтрализуют 20 мл 1 н. раствора серной кислоты и определяют активный хлор, как описано в гл. 2, разд. «Определение иона хлора».

Хроматографическое определение дифенилолпропана (ДФП) [196]

Метод основан на переводе ДФП и внутреннего стандарта — диэтанолтолуидина в силиловые производные обработкой пиридиновых растворов образца и внутреннего стандарта триметилхлорсиланом.

Полученные силиловые производные отделяли от побочных продуктов, присутствующих в реакционной смеси, двумя способами:

- 1) отгонкой (досушка) летучих продуктов под вакуумом с последующим растворением остатка в бензоле и фильтрацией для отделения солянокислого пиридина;
- 2) получением силиловых эфиров в делительной воронке с последующим растворением в воде и экстрагированием бензолом.

Аппаратура и реактивы

Газожидкостный хроматограф ЛХМ 8МД, модель 5 с колонкой из нержавеющей стали размером 200×0,3 см.
Детектор пламенно-ионизационный.
Коническая колба вместимостью 25 мл.
Делительная воронка вместимостью 50 мл.
Неподвижная фаза — силикон Е-30 (5% от массы твердого носителя).
Твердый носитель — хезасорб с зернением 0,2—0,3 мм, силанизированный гексаметилдисулфоксаном (ГМДС).

Параметры хроматографирования:

Температура термостата, °С	250
Скорость подачи азота, мл/мин	25
Скорость движения диаграммной ленты, мм/ч	720
Чувствительность, А	$1 \cdot 10^{-8}$
Продолжительность анализа, мин	10
Относительное время удерживания для силилового эфира ДФП, мин	1,5
Поправочный коэффициент	0,74

Диэтанолтолуидин.
Триметилхлорсилан.
Пиридин.
Бензол.

Выполнение анализа. В коническую колбу вместимостью 25 мл взвешивают образец (0,2 г) и диэтанолтолуидин с погрешностью не более 0,0002 г. Для достижения большей точности анализа в анализируемую смесь следует вводить такое количество стандарта, чтобы его концентрация была близкой к концентрации определяемого ДФП. Затем наливают 4,5 мл пиридина и после полного растворения навески 2 мл раствора вносят в делительную воронку; туда же при перемешивании вводят 2 мл триметилхлорсилана. Далее в делительную воронку наливают 25 мл дистиллированной воды и 20 мл бензола. Содержимое воронки встряхивают и после расслоения и отделения нижнего слоя верхний слой помещают в круглодонную колбочку вместимостью 25 мл и упаривают раствор до 1—1,5 мл. Подготовленную таким образом пробу вводят в хроматограф. Получают хроматограмму (рис. 31). Рассчитывают содержание свободного ДФП обычным способом.

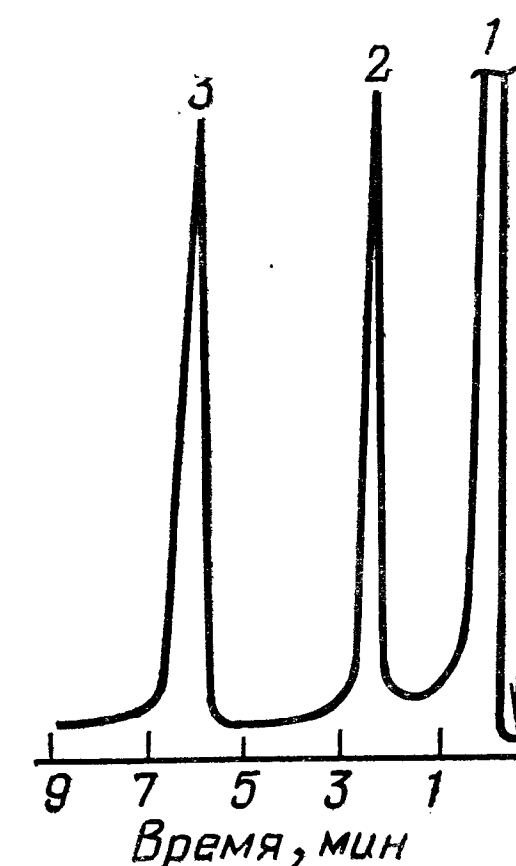
Определение летучих веществ

Метод основан на удалении из образца летучих веществ при нагревании в сушильном шкафу при 150 °С.

Выполнение анализа. Около 1 г испытуемого полимера взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г в бюксе, предварительно доведенном до постоянной массы, и сушат в сушильном шкафу при температуре 150 °С в течение 25 мин. Затем бюкс с остатком охлаждают в эксикаторе и взвешивают с той же точностью.

Рис. 31. Хроматограмма силиловых эфиров дифенилолпропана (ДФП) и диэтанолтолуидина после обработки триметилхлорсиланом смеси эпоксидной смолы и стандарта перед введением в хроматограф:

1 — бензол; 2 — силиловый эфир диэтанолтолуидина; 3 — силиловый эфир ДФП.



Расчет — см. гл. 2, разд. «Определение летучих веществ».

Состав летучих веществ в эпоксидных смолах определяли [197] методом масс-спектропии на приборе МИ-1305, оборудованном обогреваемой системой напуска. Масс-спектры летучих веществ эпоксидной смолы ЭД-5 показали, что основными примесями являются глицидол, эпихлоргидрин, толуол и вода. Количественный состав этой смеси определяли, используя систему уравнений, вытекающую из свойства аддитивности масс-спектров; для градуировки применяли химически чистые вещества. В качестве стандартного вещества использовали азот из воздуха. Найдено, что содержание воды, толуола и эпихлоргидрина в эпоксидной смоле составляет 0,23; 0,023 и 0,048% соответственно.

Определение зольности

Метод основан на растворении образца в ацетоне и последующем фильтровании и прокаливании остатка на фильтре в муфельной печи при 700—800 °С.

Аппаратура и реактивы

Колбы плоскодонные с притертыми пробками вместимостью 150—200 мл.
Тигель фарфоровый № 3.
Ацетон, хч.

Выполнение анализа. Взвешивают около 10 г полимера с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в колбу и заливают 100 мл ацетона. Колбу закрывают пробкой и перемешивают содержимое колбы до полного растворения образца, фильтруют через беззольный фильтр «белая лента», колбу промывают 3 раза ацетоном порциями по 20—30 мл, промывают ацетоном фильтр, который затем помещают в тигель, предварительно прокаленный в муфельной печи, охлажденный в эксикаторе и взвешенный с погрешностью не более 0,0002 г. Тигель с фильтром выдерживают в сушильном шкафу до полного исчезновения запаха ацетона и ставят на электроплитку для обугливания фильтра. Затем тигель прокаливают в муфельной печи не менее 1 ч при 700—800 °С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Расчет — см. гл. 1, разд. «Определение зольности».

Определение жизнеспособности

Для определения жизнеспособности эпоксидных полимеров применяют акустический метод [198]. Сущность метода заключается в определении положения минимума на акустической кривой отверждения, представляющей собой зависимость

амплитуды механических колебаний от времени отверждения полимера.

Возможность применения акустического метода для определения жизнеспособности подтверждена тем, что связующее в момент, соответствующий минимуму на акустической кривой отверждения, теряет текучесть и растворимость; минимуму акустической кривой отверждения соответствует максимальный экзотермический эффект и резкое увеличение удельного объемного сопротивления.

Определение степени отверждения

Эпоксидные смолы способны отверждаться, т. е. переходить в неплавкое состояние при взаимодействии с отвердителями — ангидридами кислот или полиаминами. При этом в реакцию с отвердителями вступают как эпоксидные, так и гидроксильные группы, в результате чего количество их в смоле уменьшается. Степень отверждения определяют по количеству непрореагировавших функциональных групп обычно используемыми для их определения методами.

Для изучения кинетики отверждения эпоксидных олигомеров различными отвердителями широко использован метод ИК-спектропии [199—202] и в значительно меньшей степени — экстракция ацетоном неотвержденных продуктов [203]. Изменение содержания эпоксидного кислорода во вспененных эпоксидных олигомерах на глубоких стадиях отверждения наблюдали по интенсивности полосы поглощения 910 см^{-1} . Интенсивность измерялась относительно полосы поглощения внутреннего стандарта, вводимого в пробу. В качестве внутреннего стандарта использована полоса поглощения пальмитиновой кислоты 1705 см^{-1} .

Исследование процесса отверждения эпоксидного полимера малеиновым ангидридом проведено на инфракрасном двухлучевом спектрометре с призмой из NaCl. Спектры снимали в области 700—4000 см^{-1} . В начале отверждения интенсивность поглощения малеинового ангидрида при 3080 см^{-1} и гидроксильных групп при $3300\text{—}3600\text{ см}^{-1}$ уменьшается, поглощение карбоксильных групп появляется при $2400\text{—}3300\text{ см}^{-1}$. После отверждения полоса поглощения 3080 см^{-1} в спектре отсутствует. Это свидетельствует о том, что малеиновый ангидрид полностью прореагировал. Полосы поглощения карбоксильных групп также не наблюдалось, следовательно, все кислотные группы вступили в реакцию. При этом вновь образовались спиртовые ОН-группы, что подтверждается ростом интенсивности поглощения в области $3400\text{—}3500\text{ см}^{-1}$.

Изучен процесс отверждения акрилатноэпоксидноэпихлоргидриной композиции по изменению содержания реакционноспособных групп [200]. Для данной смеси полоса поглощения, характерная для эпоксидной группы, 910 см^{-1} менее удобна, так как

происходит наложение полос поглощения других компонентов исследуемой смеси. Поэтому для определения содержания эпоксидных групп выбрана полоса поглощения 4520 см^{-1} , отсутствующая у других компонентов этой смеси. В этой же области находится полоса поглощения 4725 см^{-1} , характерная для сополимера акриловой кислоты, метилакрилата и стирола, содержащего концевые метиленовые группы. Содержание реакционноспособных групп в процессе отверждения композиции определяли по изменению оптической плотности соответствующих полос относительно исходного образца с содержанием групп, принятым за 100%. Установлено, что вначале наиболее интенсивно происходит процесс сополимеризации винильных мономеров. Затем начинается более интенсивное исчезновение эпоксидных и карбоксильных групп.

Процесс отверждения эпоксидных полимеров низкомолекулярными полиамидами наблюдали [203] по изменению полосы поглощения эпоксидных групп в области 4520 см^{-1} на приборе ИКС-14.

Свойства отвержденных эпоксидных смол (температура плавления, вязкость, цвет, молекулярная масса, способность к отверждению) описаны Клайном [157].

Дифференциальным термическим анализом Андерсон [204] изучал реакции эпоксидов с различными аминами и ангидридами.

Инфракрасные спектры эпоксидных смол представлены в работах [17—21].

Для исследования состава эпоксидных полимеров применялись методы тонкослойной [205, 206] и бумажной хроматографии [207]. Для идентификации промежуточных продуктов разработаны два метода распределительной хроматографии на бумаге, позволяющие разделить вещества, содержащие фенольные и эпоксидные группы.

Исследование процесса модификации эпоксидных олигомеров диимидами ароматических кислот (пиромеллитовым диимидом и диимидом диангидрида тримеллитовой кислоты) изучали [208] методом ИК-спектроскопии, при этом были получены ИК-спектры, которые показали наличие эпоксидных и гидроксильных групп, а также имидных циклов. Условия отверждения эпоксиимидных олигомеров подбирали по изменению содержания нерастворимого продукта, определяемого экстрагированием в кипящем диметилформамиде. Термостойкость отвержденных эпоксидных олигомеров исследована с помощью метода дифференциально-термического анализа на дериватографе системы Паулик — Паулик. Образцы нагревали от 20 до 600°C со скоростью нагрева $6^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере воздуха.

Отверждение эпоксидов в присутствии системы диэтилцинк — ацетон изучено с применением методов ИК-спектроскопии и газовой хроматографии [209].

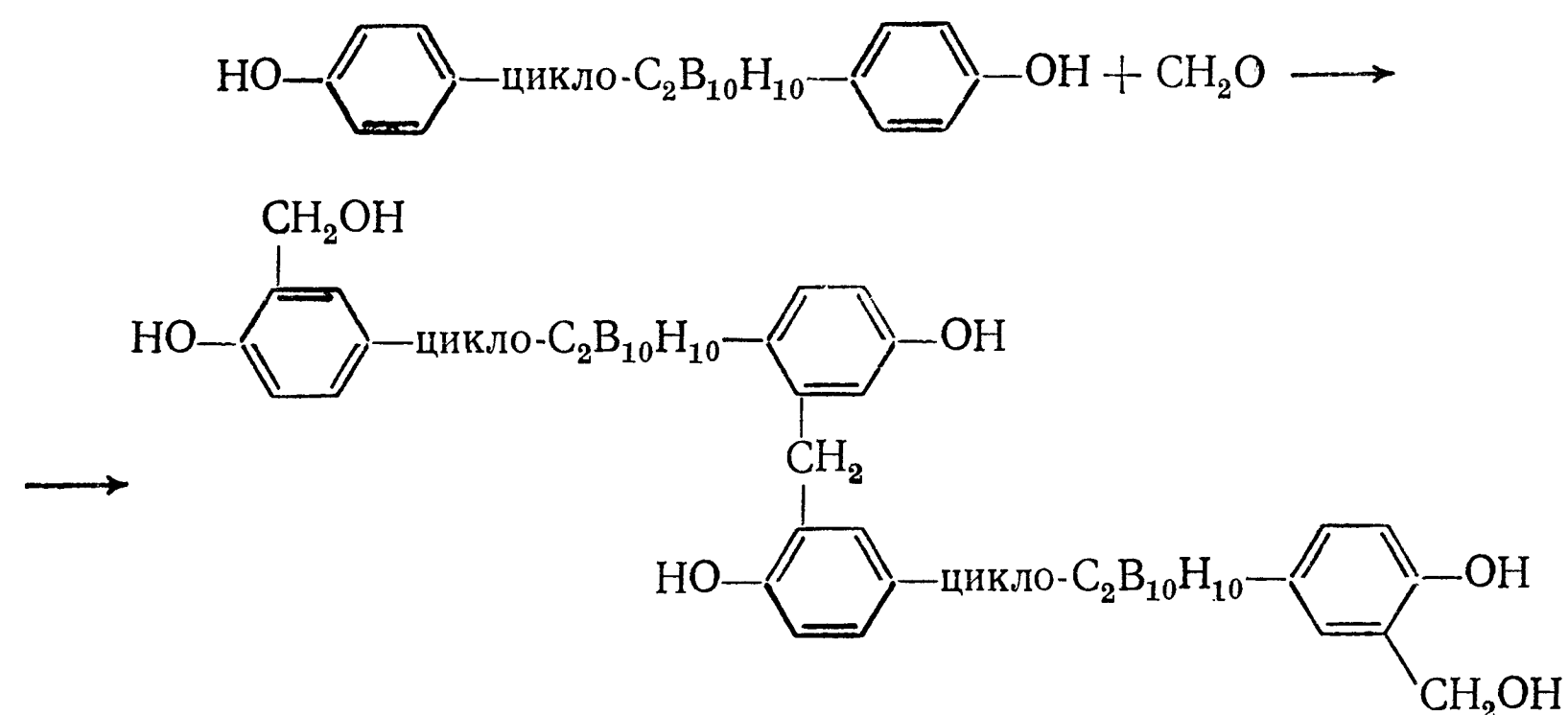
АНАЛИЗ ПОЛИКАРБОРАНОВ

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА [210, 211]

Поликарбораны, карборансодержащие полимеры — полимеры, в основной или боковой цепи макромолекулы которых находятся карборановые группировки *цикло*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$.

Известны карборансодержащие фенолоформальдегидные полимеры, полисилоксаны, полиэфиры, полиимиды, полиуретаны и др. Наиболее исследованы фенолоформальдегидные полимеры.

Карборансодержащие фенолоформальдегидные полимеры получают конденсацией фенолов, содержащих карборановую группу, с формальдегидом. При конденсации 1,2-бис(4-оксифенил)карборана с формальдегидом в соотношении 1:2,5 в щелочной среде образуется резол, из которого можно получить резит со степенью отверждения 91—92%:



Карборансодержащие фенолоформальдегидные полимеры представляют собой порошки от светло-желтого до коричневого цвета с молекулярной массой 500—700, растворяются в ацетоне, спирте, сложных эфирах. Наличие карборановой группы в молекуле придает полимеру повышенную термостойкость.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В карборансодержащих фенолоформальдегидных полимерах определяют содержание гидроксильных и метилольных групп, бора и коксовое число.

Определение гидроксильных и метилольных групп [212]

Метод основан на ацетилировании гидроксильных групп смесью, состоящей из уксусного ангидрида и хлорной кислоты, в среде этилацетата в течение 40—50 мин при комнатной тем-

пературе (при этом определяется суммарное содержание фенольных и метилольных гидроксильных групп).

Содержание метилольных групп рассчитывают как разность между суммарным содержанием гидроксильных групп, найденным ацелированием, и содержанием фенольных гидроксильных групп, найденным методом высокочастотного титрования.

Определение суммарного содержания гидроксильных групп

Аппаратура и реактивы

Конические колбы вместимостью 150—200 мл с притертыми пробками.
Цилиндр вместимостью 25 мл.
Пипетки вместимостью 5 и 1 мл.
Мерная колба вместимостью 100 мл.
Этилацетат, перегнанный при температуре 74—77 °С.
Уксусный ангидрид, чда или хч.
Хлорная кислота, 57%-ный раствор.
Пиридин, чда или хч.
Гидроксид калия, 0,5 н. раствор.
Индикатор фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор.
Ацелирующая смесь: в мерную колбу вместимостью 100 мл вливают 15—20 мл этилацетата, добавляют цилиндром 20 мл уксусного ангидрида, перемешивают, вносят пипеткой 0,8 мл хлорной кислоты, перемешивают, доводят до метки этилацетатом и еще раз тщательно перемешивают.
Смесь пиридин — вода: смешивают пиридин с дистиллированной водой в соотношении 1 : 3.

Выполнение анализа. Навеску полимера 0,1—0,3 г, взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в коническую колбу и приливают пипеткой 5 мл ацелирующей смеси. Закрыв колбу пробкой, растворяют полимер вращательным движением и оставляют при комнатной температуре на 40—50 мин. По истечении этого времени в колбу добавляют цилиндром 10 мл смеси пиридин — вода (1 : 3) и оставляют на 5 мин, предварительно перемешав содержимое. Затем титруют раствор в колбе 0,5 н. раствором КОН до розовой окраски по фенолфталеину. Параллельно выполняют контрольный опыт.

Суммарное содержание гидроксильных групп (в %) рассчитывают, как указано в гл. 1, разд. «Определение функциональных групп. Определение гидроксильных групп ацелированием».

Определение фенольных гидроксильных групп

Метод основан на реакции фенольных гидроксильных групп с КОН с образованием фенолята калия, который определяют высокочастотным титрованием раствором HCl (см. рис. 28).

Аппаратуру и реактивы, а также выполнение анализа — см. гл. 3, разд. «Определение метилольных групп высокочастотным титрованием».

Содержание метилольных групп x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = ([\text{ОН}]_c - [\text{ОН}]_ф) 1,82$$

где 1,82 — коэффициент для пересчета гидроксильных групп в метилольные.

Определение коксового числа [92]

Метод основан на сожжении образца в муфельной печи при температуре 850 °С в течение не более 7 мин.

Аппаратура

Термошкаф.
Муфельная печь с терморегулятором.
Платиновый тигель с крышкой высотой 40 мм, верхний диаметр 35 мм, диаметр дна 22 мм.

Выполнение анализа. Навеску карборансодержащего полимера около 1 г, взвешенного с погрешностью до 0,0002 г, помещают в платиновый тигель, предварительно прокаленный, и, открыв крышку, выдерживают в термошкафу 2 ч при температуре 105 °С. Затем тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Закрытый крышкой тигель помещают в муфельную печь, нагретую до 850 °С, и выдерживают 7 мин. При этом через отверстие в дверце муфельной печи наблюдается вспышка и сгорание вещества до исчезновения следов сажи на внешних стенках тигля и крышки и до исчезновения синего пламени. Тигель вынимают из муфельной печи, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Расчет. Коксовое число x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{m_2 \cdot 100}{m_1}$$

где m_1 — масса образца после высушивания, г; m_2 — масса образца после сожжения, г.

Определение бора

Определение бора гравиметрическим методом [5]

Для определения бора используется стандартная аппаратура, применяемая для определения углерода и водорода. При окислении карборансодержащих соединений бор переходит в оксид бора B_2O_3 , который улавливается специально приготовленным измельченным кварцем. Дробленый кварц готовят из чистых отходов кварцевого стекла, которые дробят, отсеивают гранулы размером 1—2 мм на ситах. Полученную фракцию обрабатывают 20%-ным раствором гидроксида калия при нагревании 5—10 мин, промывают до полного исчезновения щелочи в промывных водах и сушат в сушильном шкафу (температура в шкафу может быть любой). Обработанный таким образом кварц имеет развитую поверхность и более активен,

чем необработанный. Кварц хранят в банке с притертой пробкой.

Выполнение анализа. Навеску карборансодержащего полимера 5—7 мг, взвешенного с погрешностью до 0,02 мг, помещают на дно пробирки для разложения и заполняют ее обработанным кварцем следующим образом: взвешивают пробирку для разложения, на дно пробирки шпателем вносят анализируемое соединение. Снова взвешивают. Затем в пробирку помещают кварц. Сначала немного — на высоту 8—10 мм — и, слегка встряхивая пробирку, смешивают вещество с кварцем, а потом наполняют пробирку кварцем на $\frac{2}{3}$ ее объема и снова взвешивают. Заполненную таким образом пробирку помещают в трубку для сожжения и начинают сожжение. Внимательно следят за тем, чтобы разложение происходило внутри пробирки и неразложившееся вещество или горящие пары не удалялись из пробирки. Когда кварц станет белым или слегка сероватым, сожжение считают законченным. Если на кварце остается черный налет, отодвигают горелку на 1—2 мин, дают пробирке остыть (при этом она заполняется кислородом) и повторяют нагревание.

По окончании сожжения вытесняют продукты горения, пропуская кислород еще 5—7 мин, вынимают пробирку для разложения, помещают ее на подставку и после охлаждения взвешивают. Следует следить за тем, чтобы при всех манипуляциях с пробиркой из нее не выпался кварц.

Расчет. Содержание бора [В] (в %) вычисляют по формуле

$$[B] = \frac{m_1 \cdot 100}{m} K_{B_2O_3}$$

где m_1 — масса B_2O_3 , мг; m — навеска образца, мг;

$$K_{B_2O_3} = \frac{M_{B_2}}{M_{B_2O_3}} = \frac{21,62}{69,62} = 0,3107.$$

*Определение бора методом сожжения
в колбе с кислородом [43]
(см. гл. 1, разд. «Определение бора»)*

Расчет. Содержание бора [В] (в %) вычисляют по формуле

$$[B] = \frac{V \cdot 0,2164 \cdot 100}{m}$$

где V — объем 0,02 н. раствора NaOH, пошедшего на титрование, мл; 0,2164 — количество бора, соответствующее 1 мл точно 0,02 н. раствора NaOH, мг; m — навеска образца, мг.

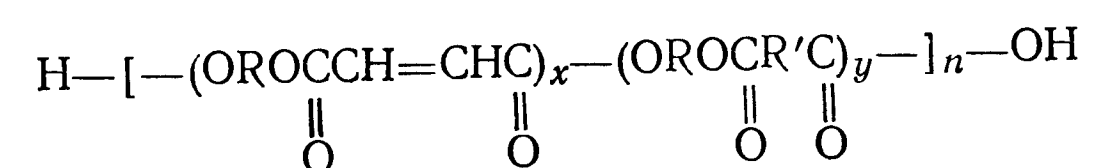
*Определение бора спектрофотометрическим методом
(см. гл. 1, разд. «Спектрофотометрическое
определение бора»)*

АНАЛИЗ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Ненасыщенными полиэфирами называют гетеро- или карбоцепные термореактивные олигомеры и полимеры, содержащие сложноэфирные группы и кратные углерод-углеродные связи. Получают их обычно из кислот и спиртов (или их производных) методом поликонденсации или сополимеризацией α -оксидов алкиленов с ангидридами дикарбоновых кислот, причем хотя бы один реагент должен быть ненасыщенным [213, 214]. Наличие ненасыщенных звеньев в основных или боковых цепях макромолекул придает им способность к гомополимеризации или сополимеризации с образованием трехмерных полимеров.

Из полиэфиров, полученных поликонденсацией, наиболее распространены полималеинаты и полифумараты [215] — олигомерные продукты поликонденсации малеиновой и фумаровой кислот или их производных (часто в сочетании с ароматическими, алициклическими и насыщенными алифатическими двухосновными кислотами) с алифатическими гликолями. Их общая формула

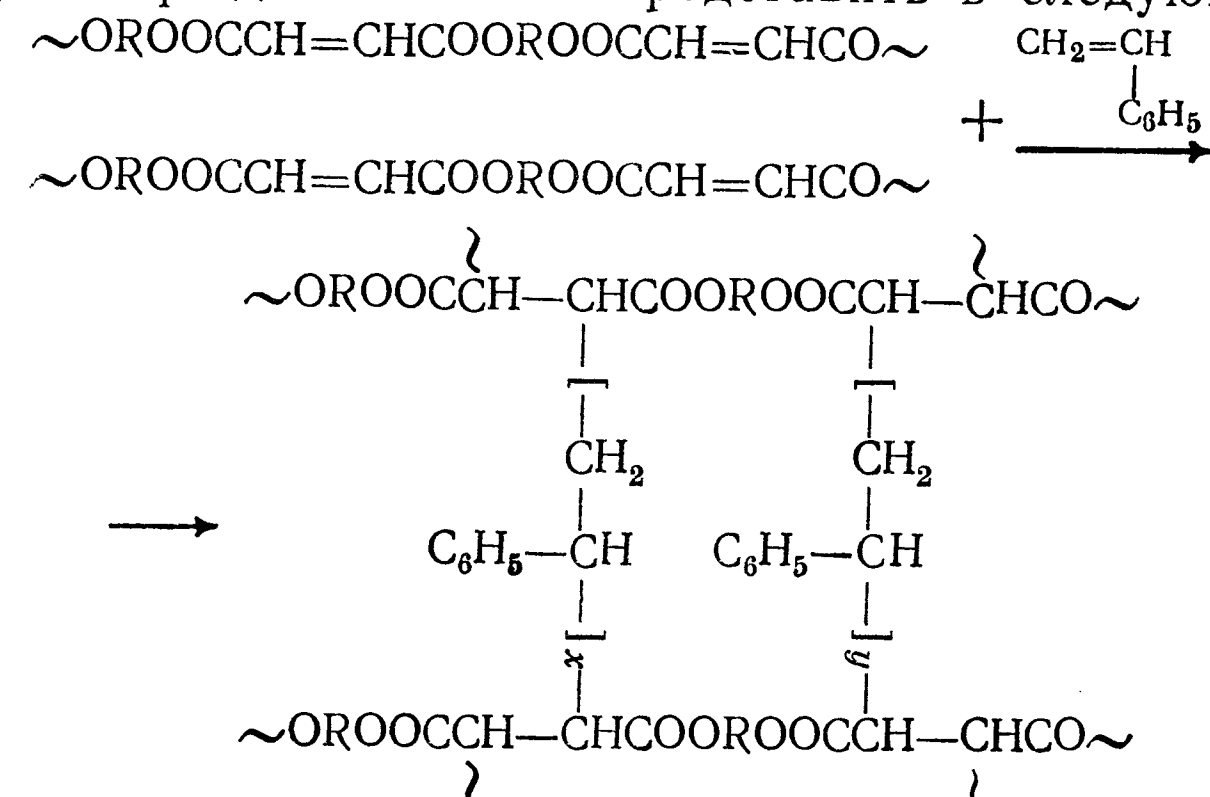


где R и R' — радикалы, входящие в состав гликолей и ненасыщенных кислот.

Поскольку малеинаты изомеризуются в процессе поликонденсации в фумараты, исходя из малеинового ангидрида в конечном счете получают полиэфир фумаровой кислоты или смешанный полиэфир малеиновой и фумаровой кислот. Однако эти полиэфиры принято называть полималеинатами. Наиболее распространенную группу полиэфиров на основе малеиновой кислоты составляют алкиленгликольмалеинаты (полиалкиленмалеинаты).

Наиболее важной характеристикой полиэфиров является количество двойных связей. Благодаря наличию двойных связей возможно образование сополимеров эфиров с другими ненасыщенными соединениями и получение нерастворимых и неплавких полимеров трехмерного строения. Этот процесс связан преимущественно с активированием и раскрытием двойных связей, приводящих к полимеризации, причем олигомеры, содержащие в среднем не менее двух двойных связей на молекулу, образуют трехмерные полимеры за счет возникновения поперечных связей.

При использовании в качестве «сшивающего агента» стирола схему отверждения можно представить в следующем виде:



где R — остаток гликоля.

В зависимости от состава, химического строения и молекулярной массы, которая обычно находится в пределах 500—3000, полиэфирмалеинаты и полиэфирфумараты представляют собой вязкие жидкости или твердые вещества различной окраски, от бесцветных до коричневых, плотностью 1,1—1,5 г/см³. Температура размягчения твердых полиэфиров достигает 100—130 °С. Они растворяются в кетонах, эфирах, хлорированных углеводородах и многих виниловых и аллиловых мономерах.

Химические свойства полиэфиров определяются наличием в составе их макромолекул двойных связей, сложноэфирных и концевых групп — карбоксильных и гидроксильных.

Важной особенностью ненасыщенных полиэфиров является их способность растворяться в мономерах, таких, как стирол, метилметакрилат, диаллилфталат, и др. Растворимость полиэфиров в мономерах зависит от их состава и соотношения концевых функциональных групп.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Полиэфирные ненасыщенные олигомеры и полимеры характеризуют содержанием функциональных групп, молекулярной массой, содержанием низкомолекулярных соединений, водным числом, числом омыления, вязкостью.

Определение гидроксильных групп

Определение гидроксильных групп с уксусным ангидридом в среде этилацетата [216]

Метод основан на ацетилировании гидроксильных групп смолы уксусным ангидридом в этилацетате в присутствии хлорной кислоты.

Аппаратура и реактивы — см. гл. 3, разд. «Анализ поликарборанов. Определение гидроксильных и метилольных групп».

Выполнение анализа. Навеску полиэфирной смолы 0,5—1,0 г, взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в коническую колбу и приливают пипеткой 5 мл ацетилирующей смеси. Далее поступают, как описано в указанном выше разделе.

Определение гидроксильных групп с уксусным ангидридом в среде хлороформа [217]

Метод основан на ацетилировании гидроксильных групп уксусным ангидридом в среде хлороформа в присутствии хлорной кислоты.

Аппаратура и реактивы

Колбы конические вместимостью 150—200 мл с притертыми пробками.
Пипетки вместимостью 5 и 1 мл.
Цилиндры вместимостью 10, 100 и 500 мл.
Хлороформ, чда или хч.
Уксусный ангидрид, чда или хч.
Хлорная кислота, 57%-ный раствор.
Смесь вода — пиридин (1 : 3 по объему).
Гидроксид калия или натрия, 0,28 н. раствор.
Индикатор α-нафтилфталейн, 1%-ный спиртовой раствор.
Ацетилирующая смесь: смешивают взятые цилиндром 440 мл хлороформа и 60 мл уксусного ангидрида, добавляют в смесь пипеткой 0,8 мл хлорной кислоты, перемешивают и хранят в закрытой склянке; смесь пригодна к употреблению в течение недели.

Выполнение анализа. Навеску полиэфира 1—2 г, взятую с погрешностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу и приливают пипеткой 5 мл ацетилирующей смеси. Закрыв колбу пробкой, круговыми движениями полностью растворяют навеску и выдерживают при комнатной температуре 5 мин. Затем в колбу вносят цилиндром 5 мл смеси пиридин — вода (3 : 1), перемешивают и оставляют на 5 мин. Далее добавляют в колбу цилиндром 10 мл дистиллированной воды и титруют содержимое 0,28 н. раствором щелочи в присутствии нескольких капель α-нафтилфталейна до изменения окраски. Параллельно выполняют контрольный опыт. Содержание гидроксильных групп [ОН] (в %) вычисляют по формуле, приведенной в гл. 1, разд. «Определение функциональных групп. Определение гидроксильных групп». При этом используют коэффициент пересчета, равный 0,00476 — количество гидроксильных групп, соответствующее 1 мл точно 0,28 н. раствора щелочи, г.

Определение гидроксильных групп с *n*-толуолсульфокислотой [218]

Метод основан на ацетилировании гидроксильных групп смолы уксусным ангидридом в этилацетате в присутствии *n*-толуолсульфокислоты.

Аппаратура и реактивы

Колбы конические вместимостью 150—200 мл с притертыми пробками.

Пипетка вместимостью 10 мл.

Гидроксид калия, 0,5 н. раствор в метаноле.

Этилацетат, безводный.

Смесь бутанол — толуол (2 : 1 по объему).

Смесь пиридин — вода (3 : 2 по объему).

Смешанный индикатор: смешивают 0,1%-ный этанольный раствор тимолового синего и 0,1%-ный этанольный раствор крезолового красного в соотношении (3 : 1 по объему).

Ацетилирующая смесь: растворяют 1,4 г чистой сухой *n*-толуолсульфокислоты в 111 мл безводного этилацетата, после полного растворения медленно добавляют, слегка перемешивая, 12 мл свежеперегнанного ангидрида уксусной кислоты, предохраняя раствор от попадания влаги.

Выполнение анализа. Навеску полиэфирной смолы 0,5—1,0 г, взвешенную с погрешностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу и приливают пипеткой 10 мл ацетилирующей смеси. Перемешиванием растворяют навеску (в случае нерастворения можно добавить еще 5 мл ацетилирующей смеси).

После полного растворения колбу ставят на водяную баню, нагретую до температуры 50 ± 1 °С, и выдерживают 45 мин. Далее колбу охлаждают, добавляют 2 мл дистиллированной воды и тщательно перемешивают на магнитной мешалке. Затем добавляют цилиндром 10 мл смеси пиридин — вода и размешивают на магнитной мешалке еще 5 мин.

Пробку и внутреннюю поверхность конической колбы промывают 60 мл смеси бутанол — толуол и добавляют 1—2 капли смешанного индикатора. Продолжая перемешивание, титруют 0,5 н. раствором гидроксида калия в метаноле. Если наблюдается изменение окраски, добавляют 1—2 капли смешанного индикатора.

При изменении окраски титруемого раствора от желтой до светло-желтой фиксируют объем израсходованного раствора гидроксида калия. Добавляют еще одну каплю раствора гидроксида калия для того, чтобы раствор приобрел синюю окраску. Если раствор не синее, отмечают объем раствора гидроксида калия в бюретке и добавляют еще одну каплю смешанного индикатора и так продолжают до получения синего цвета раствора. Объем раствора КОН, используемый для вычисления, фиксируют перед добавлением капли, вызывающей синий цвет индикатора. Параллельно выполняют контрольный опыт.

Расчет содержания гидроксильных групп — см. гл. 1, разд. «Определение гидроксильных групп ацетилированием».

Определение гидроксильных групп методом Фишера

Гидроксильные группы полиэфирной смолы ацетируют ледяной уксусной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты при нагревании с последующим титрованием выделившейся при реакции воды реактивом Фишера.

Аппаратуру и реактивы, а также выполнение анализа и расчет содержания гидроксильных групп в полиэфирной смоле — см. гл. 1, разд. «Определение гидроксильных групп методом Фишера».

Определение кислотного числа [219]

В полиэфирных смолах карбоксильные группы могут быть концевыми и могут принадлежать свободным кислотам и остаточным ангидридам карбоновых кислот. Вследствие этого титрование спиртового или спиртобензольного раствора смолы спиртовым раствором щелочи приводит к неполному определению кислотных групп, так как свободные ангидриды образуют кислые эфиры и определяются только наполовину. Для полного определения всех карбоксильных групп применяют водный раствор гидроксида калия вместо спиртового.

Определение полного кислотного числа

Метод заключается в нейтрализации раствора полиэфирной смолы водным раствором гидроксида калия в присутствии индикатора фенолфталеина. При этом определяют полное кислотное число, соответствующее нейтрализации всех карбоксильных групп полиэфиров, свободных кислот и ангидридов, находящихся в 1 г полиэфирной смолы.

Аппаратура и реактивы

Коническая колба вместимостью 150—200 мл.

Пипетка вместимостью 50 мл.

Гидроксид калия, хч или чда, 0,1 н. водный раствор.

Смесь бензол — этанол (1 : 1 по объему).

Индикатор фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор.

Выполнение анализа. Навеску смолы около 0,5—1,0 г, взвешенной с погрешностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу вместимостью 150—200 мл и приливают пипеткой 50 мл растворителя (смесь бензола с этанолом). Закрыв колбу пробкой, круговым вращением растворяют навеску. После полного растворения смолы в колбу добавляют 5—6 капель индикатора фенолфталеина и титруют содержимое колбы 0,1 н. раствором гидроксида калия до появления устойчивой розовой окраски.

Расчет. Полное кислотное число x_n (в мг КОН/1 г смолы) вычисляют по формуле, приведенной в гл. 1, разд. «Определение карбоксильных групп».

Определение частичного кислотного числа

Метод заключается в нейтрализации раствора полиэфирной смолы раствором гидроксида калия в этаноле в присутствии индикатора тимолового синего. При этом определяют частичное кислотное число, соответствующее нейтрализации всех карбоксильных групп полиэфиров, свободных кислот и половины свободных ангидридов, содержащихся в 1 г полиэфирной смолы.

Аппаратура и реактивы

Конические колбы вместимостью 200—250 мл с притертыми пробками.

Пипетки вместимостью 50 мл.

Гидроксид калия, хч или чда, 0,1 н. раствор в абсолютном этаноле: гидроксид калия встряхивают в абсолютном этаноле в закрытой склянке при комнатной температуре до растворения, затем оставляют для отстаивания на 1—3 сут, после этого осторожно сливают прозрачный раствор в чистую сухую склянку и хранят его плотно закрытым в темном месте.

Смесь толуол (или бензол) — абсолютный этанол (2 : 1 по объему) (растворитель № 1).

Хлороформ, нейтрализованный 0,1 н. раствором гидроксида калия в присутствии тимолового синего (растворитель № 2).

Ацетон, хч или чда.

Тимоловый синий, 0,1 %-ный раствор в абсолютном этаноле.

Выполнение анализа. Навеску смолы около 0,5—1,0 г, взвешенной с погрешностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу и приливают пипеткой 50 мл растворителя № 1 или № 2. Затем, закрыв колбу пробкой, круговым вращением растворяют смолу. Если смола в течение 5 мин не растворится или растворится не полностью, то берут новую навеску и растворяют ее в смеси, состоящей из 25 мл растворителя № 1 или № 2 и 25 мл ацетона. После полного растворения смолы в колбу добавляют 5 капель индикатора тимолового синего и титруют содержимое колбы 0,1 н. спиртовым раствором гидроксида калия до перехода окраски из желтой в синюю. Синяя окраска должна сохраниться 15—20 с. Параллельно проводят контрольный опыт.

Расчет. Частичное кислотное число $x_{\text{ч}}$ (в мг КОН/1 г смолы) вычисляют по формуле

$$x_{\text{ч}} = \frac{(V_1 - V_2)5,61}{m}$$

где V_1 и V_2 — объемы точно 0,1 н. спиртового раствора гидроксида калия, пошедшего на титрование рабочего и контрольного растворов соответственно; 5,61 — количество гидроксида калия, содержащееся в 1 мл точно 0,1 н. раствора гидроксида калия, мг; m — навеска образца, г.

Определение сложноэфирных групп [220]

Метод основан на гидролизе полиэфира раствором КОН в диэтиленгликоле и последующем титровании избытка щелочи 0,5 н. раствором хлористоводородной кислоты с фенолфталеином.

Аппаратура и реактивы

Гидроксид калия, 0,5 н. раствор в диэтиленгликоле (растворяют при нагревании).

Хлористоводородная кислота, 0,5 н. раствор.

Фенолфталеин, 0,1 %-ный спиртовой раствор.

Колбы вместимостью 250 мл с пришлифованными холодильниками.

Выполнение анализа. Навеску полиэфира 0,5—1,0 г, взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в колбу вместимостью 250 мл, добавляют 20 мл раствора КОН, нагревают 1,5—2 ч на песчаной бане при температуре 150 °С с обратным холодильником, охлаждают, добавляют 50 мл воды через холодильник и титруют 0,5 н. раствором хлористоводородной кислоты в присутствии фенолфталеина до исчезновения розовой окраски.

Расчет. Содержание сложноэфирных групп x (в мг КОН/г) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2)28}{m} - x_{\text{п}}$$

где V_1 и V_2 — объемы точно 0,5 н. раствора хлористоводородной кислоты, пошедшего на титрование контрольного и рабочего растворов соответственно, мл; 28 — количество гидроксида калия, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора хлористоводородной кислоты, мг; $x_{\text{п}}$ — полное кислотное число, мг КОН/г.

Определение числа омыления [221]

Число омыления представляет собой величину, выраженную в мг КОН, пошедшего на нейтрализацию всех кислот (свободных и связанных), содержащихся в 1 г смолы.

Метод основан на обработке образца гидроксидом натрия для гидролиза эфирных групп и нейтрализации всех кислот.

Аппаратура и реактивы

Коническая колба вместимостью 200 мл с пришлифованным холодильником.

Гидроксид натрия, 0,1 н. водный раствор.

n-Пропанол.

Изопропанол.

Выполнение анализа. Навеску полиэфира 0,8—1,6 г в зависимости от молекулярной массы, взятую с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 200 мл, приливают 10 мл *n*-пропанола или 15 мл изопропанола, точно 25 мл 0,1 н. водного раствора NaOH. Соединяют колбу с обратным холодильником и помещают на электроплитку с сеткой на 10 мин (учтен и период до закипания реакционной смеси).

По окончании омыления через холодильник прибавляют 20—30 мл дистиллированной воды, отсоединяют колбу, охлаждают и избыток щелочи оттитровывают, как описано выше.

Расчет. Число омыления X (в мг КОН/г) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2)28}{m}$$

Обозначения см. выше.

Определение содержания экстрагируемых веществ

При определении экстрагируемых ацетоном веществ из отвержденного полиэфира находят содержание трехмерного продукта (гель-фракции) и непрореагировавших веществ или содержание золь-фракции, состоящей в основном из полиэфира и свободного полимера.

Выполнение анализа проводят, как описано в гл. 1, разд. «Определение степени отверждения».

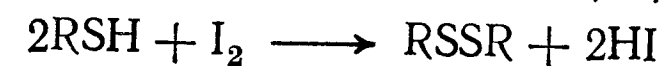
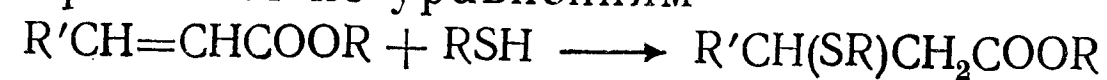
Экстракционный анализ использован для установления зависимости глубины отверждения от состава полиэфира, степени поликонденсации, соотношения реагентов, природы и концентрации отвердителей, метода отверждения и продолжительности реакции [214].

Данные о содержании золь-фракции полиэфиров используют для расчета плотности сшивания γ -полималеинатов.

Определение двойных связей с додецилмеркаптаном [222]

Метод основан на присоединении додецилмеркаптана в щелочной среде к полиэфиру по двойным связям и обратным титрованием 0,1 н. раствором I_2 неприсоединившегося меркаптана после подкисления уксусной кислотой. Конец титрования автоматически фиксируется при помощи электронного индикатора.

Реакция протекает по уравнениям



Аппаратура и реактивы

Прибор — определитель бромных чисел типа БЧ-2.

Додецилмеркаптан, 5%-ный спиртовой раствор.

Иод, 0,1 н. спиртовой раствор.

Гидроксид калия, 5%-ный спиртовой раствор.

Ледяная уксусная кислота.

Растворители; хлороформ, спиртобензольная смесь (1:1), стирол.

Подготовка прибора к анализу. Включают электронный индикатор и прогревают его 5 мин. Затем проверяют реле времени, для чего замыкают электроды и по секундомеру проверяют, через сколько времени загорается сигнальная лампа «окончание титрования». Это время должно быть 1,5 мин.

Бюретку прибора наполняют 0,1 н. раствором иода.

Выполнение анализа. Навеску ненасыщенного полиэфира или его стирольного раствора 0,1—2 г в зависимости от содержания двойных связей, взвешенного с погрешностью не

более 0,0002 г, помещают в стаканчик и прибавляют 10 мл хлороформа. Стаканчик ставят на магнитную мешалку, содержащее в случае трудно растворяющегося соединения подогревают. После растворения навески в стаканчик добавляют пипеткой 5 мл додецилмеркаптана, перемешивают, затем добавляют 3—4 мл раствора гидроксида калия и снова перемешивают. Через 3—5 мин добавляют 10 мл уксусной кислоты и перемешивают раствор 1—2 мин.

Стрелку индикатора при помощи регулятора настройки устанавливают на 2 мА и включают титрование 0,1 н. раствором иода. Скорость титрования регулируют краном бюретки с таким расчетом, чтобы количество раствора, вытекающего из бюретки, было не более 30 капель/мин. Титрование проводят до загорания сигнальной лампочки «окончание титрования», после чего записывают объем раствора иода, пошедшего на титрование. Параллельно проводят контрольный опыт.

Расчет. Количество двойных связей, выраженное в г Br/100 г полиэфира, x вычисляют по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2)0,016 \cdot 100}{m}$$

где V_1 и V_2 — объемы точно 0,1 н. раствора иода, пошедшего на титрование контрольного и рабочего растворов соответственно, мл; 0,016 — количество брома, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора иода, г; m — навеска образца, г.

Примечание. Конечную точку титрования можно фиксировать визуально до появления желтой окраски раствора.

Определение цветности [223]

Цветность полиэфирных смол определяют, как правило, по платинокобальтовой шкале (шкала Хазена).

Выполнение анализа описано в гл. 1, разд. «Определение цветности».

Определение водного числа

Водное число — это количество воды, вызывающее исчезновение помутнения раствора навески вещества в смеси диоксана и бензола. По водному числу оценивают гидрофильность ненасыщенных полиэфиров.

Аппаратура и реактивы

Цилиндр вместимостью 50 мл.

Колба коническая вместимостью 100 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Смесь диоксан — бензол (96:4).

Дистиллированная вода.

Выполнение анализа. Навеску полиэфира около 3 г, взвешенную с погрешностью не более 0,01 г, помещают в колбу вместимостью 100 мл, растворяют в 50 мл смеси диоксана с бензолом и добавляют из бюретки по каплям дистиллирован-

ную воду при перемешивании до появления исчезающей мутности. Водное число выражают отношением количества воды (в моль) к количеству полиэфира (в моль).

Расчет. Водное число x (в моль H_2O /моль полиэфира) вычисляют по формуле

$$x = \frac{m_{H_2O}/18}{m/M}$$

где m_{H_2O} — масса воды, добавленной к раствору полиэфира до появления мутности, г; m — навеска образца, г; 18 и M — молекулярные массы воды и полиэфира соответственно.

Определение вязкости [220]

Вязкость полиэфиров и их стирольных растворов определяют с помощью рео-вискозиметра Хепплера и вискозиметра Хепплера типа ВН. Вязкость рассчитывают по формулам

$$\eta = K\tau P \quad (1)$$

$$\eta = K'\tau(\rho_1 - \rho_2) \quad (2)$$

где K и K' — константы рео-вискозиметра и вискозиметра типа ВН; τ — время, за которое шарик, опущенный в жидкость под действием нагрузки или свободно падая, проходит определенный отрезок пути, с; P — нагрузка, г; ρ_1 — плотность материала*, из которого изготовлен шарик, г/см³; ρ_2 — плотность исследуемой жидкости, г/см³.

По формуле (1) рассчитывают результаты испытаний на рео-вискозиметре, по формуле (2) — на вискозиметре ВН.

Определение стирола [224]

Метод основан на бромировании двойных связей в хлороформе в среде бромистоводородной и уксусной кислот.

Аппаратура и реактивы

Колбы конические вместимостью 100 и 250 мл.
Колба мерная вместимостью 1000 мл.
Бюретка вместимостью 25 мл.
Пипетки вместимостью 1—5 мл.
Цилиндры вместимостью 10 и 50 мл.
Ледяная уксусная кислота, хч.
Бромат калия, 0,1 н. раствор.
Иодид калия, 10%-ный раствор.
Хлороформ.
Тиосульфат натрия, 0,1 н. раствор.
Крахмал растворимый, 1%-ный раствор.
Бромистоводородная кислота, чда, раствор в уксусной кислоте: 7 мл 40%-ной бромистоводородной кислоты смешивают с 1000 мл ледяной уксусной кислоты.

Подготовка к анализу. Титр 0,1 н. раствора бромата калия устанавливают следующим образом: 2,8 г бромата

калия растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 мл и доводят объем раствора до метки. Затем в коническую колбу вместимостью 250 мл вносят 10 мл раствора бромистоводородной кислоты в уксусной кислоте, добавляют пипеткой 5 мл раствора бромата калия и 10 мл раствора иодида калия. Титруют содержимое колбы раствором тиосульфата натрия, добавляя к концу титрования в качестве индикатора раствор крахмала. Параллельно проводят контрольный опыт.

Коэффициент K для приведения нормальности раствора бромата калия точно к 0,1 н. вычисляют по формуле

$$K = \frac{V_1 - V_2}{5}$$

где V_1 и V_2 — объемы точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование рабочего и контрольного растворов соответственно, мл; 5 — объем раствора бромата калия, взятого для титрования, мл.

Титрованный раствор бромата калия должен храниться в темном месте.

Выполнение анализа. Взвешивают 0,1—0,3 г стирольного раствора полиэфира с погрешностью не более 0,0002 г в коническую колбу емкостью 100 мл и приливают цилиндром 5 мл хлороформа. После растворения навески приливают цилиндром 35 мл смеси бромистоводородной кислоты в уксусной кислоте и титруют содержимое колбы 0,1 н. раствором бромата калия при постоянном перемешивании до появления исчезающей желтой окраски. Параллельно проводят контрольный опыт.

Расчет. Содержание стирола в стирольных растворах ненасыщенных полиэфиров x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2)0,0052 \cdot 100}{m}$$

где V_1 и V_2 — объемы точно 0,1 н. раствора бромата калия, пошедшего на титрование рабочего и контрольного растворов соответственно, мл; 0,0052 — количество стирола, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора бромата калия, г; m — навеска образца, г.

Спектрофотометрическое определение малеинового ангидрида [225]

Методика основана на измерении интенсивности поглощения свободного малеинового ангидрида, растворенного в хлороформе, при 1845 см⁻¹.

Аппаратура и реактивы

ИК-спектрофотометр с диапазоном частот 4000—7000 см⁻¹.
Малеиновый ангидрид.
Хлороформ.

Выполнение анализа. Навеску точно 1,0 г ненасыщенного полиэфира растворяют в 9,0 г хлороформа в колбе

* Плотность полиэфиров и их растворов в стироле определяют с помощью денсиметров ГОСТ 1300—57 после термостатирования в течение 30—60 мин.

вместимостью 10 мл с пришлифованной пробкой. Полученный раствор наливают в кювету (окошки из бромиды калия) с толщиной слоя 0,1 см. В кювету сравнения помещают 10%-ный раствор полиэфира в хлороформе, не содержащий свободного малеинового ангидрида. Измеряют оптическую плотность рабочего раствора при 1845 см^{-1} на ИК-спектрофотометре.

Предварительно рассчитывают средний молярный коэффициент поглощения малеинового ангидрида по результатам измерений оптических плотностей стандартных растворов малеинового ангидрида в хлороформе в пределах концентраций 0,1—3% с интервалом 0,5%. Он равен 140 моль/(л·см) .

Расчет. Концентрацию малеинового ангидрида x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{D_{1845} \cdot 98 \cdot 10 \cdot 100}{140 \cdot 0,1 \cdot 1000} = 7D_{1845}$$

Определение гидрохинона

Фотометрическое определение гидрохинона по реакции с флороглюцином [113]

Метод основан на реакции гидрохинона с флороглюцином в слабощелочной среде с последующим фотометрическим измерением светопоглощения продукта реакции. Предел обнаружения 0,05 мг гидрохинона в 50 мл раствора. Метод применяется для анализа полиэфирных смол и пластификаторов. Продолжительность анализа без построения градуировочного графика 60 мин.

Аппаратура и реактивы

Фотоэлектрокалориметр ФЭК-56М.

Гидрохинон хч, свежеевзвешанный.

Стандартный раствор с содержанием гидрохинона 0,1 мг/мл готовят растворением навески гидрохинона (точно 20 мг, взятой на микровесах) в мерной колбе вместимостью 200 мл в толуол-метанольной смеси 2 : 3.

Флороглюцин, 0,5%-ный раствор свежеприготовленный (хранить не более двух дней).

Построение градуировочного графика. В мерные колбы вместимостью 50 мл помещают пипеткой 0,5—1,0—1,5—2,0—2,5—3,0—3,5—4,0 мл стандартного раствора гидрохинона, содержащие 0,05—0,10—0,15—0,20—0,25—0,30—0,35—0,40 мг гидрохинона, добавляют по 0,2 мл раствора флороглюцина и по 1 мл 0,5 н. раствора гидроксида натрия, доводят объемы растворов до метки толуол-метанольной смесью, хорошо перемешивают и через 40 мин измеряют оптическую плотность растворов в кювете с толщиной слоя 20 мм при светофильтре № 4 относительно контрольного раствора. Строят график зависимости оптической плотности от концентрации гидрохинона (в мг).

Выполнение анализа. В мерную колбу вместимостью 50 мл взвешивают 0,05—0,4 г образца (в зависимости от содержания гидрохинона) с погрешностью не более 0,0002 г и растворяют в толуол-метанольной смеси. Затем поступают так же, как при построении градуировочного графика. Расчет результатов см. гл. 1, разд. Спектрофотометрические методы.

*Спектрофотометрическое определение гидрохинона с хлоридом кадмия**

Метод основан на экстракции свободного гидрохинона водой из хлороформного раствора полиэфира и последующем измерении интенсивности поглощения комплекса гидрохинона с аммиачным раствором хлорида кадмия при 330 нм.

Аппаратура и реактивы

Спектрофотометр типа СФ-26.

Делительные воронки вместимостью 50 мл.

Гидрохинон, свежеевзвешанный.

Стандартный раствор с содержанием гидрохинона 0,1 мг/мл готовят растворением 0,01 г взвешанного гидрохинона в 100 мл хлороформа. Разбавлением в 10 раз хлороформом готовят раствор, содержащий 0,01 мг/мл гидрохинона. Применяют свежеприготовленный раствор.

Аммиак, 25%-ный раствор.

Хлорид кадмия: 0,13 г хлорида кадмия прибавляют к 10 мл дистиллированной воды и по каплям 25%-ный раствор аммиака до исчезновения образующейся мути.

Хлороформ.

Построение градуировочного графика. В делительные воронки вместимостью 50 мл вносят последовательно 0—1—2—3—4—5 мл стандартного раствора с содержанием 0,01 мг/мл, содержащих соответственно 0—0,01—0,02—0,03—0,04—0,05 мг гидрохинона. Доводят до 10 мл хлороформом, добавляют 5 мл дистиллированной воды и экстрагируют 2 мин (круговым вращением делительной воронки). После расслаивания водный слой фильтруют через плотный фильтр «синяя лента» в градуированную пробирку вместимостью 10 мл. В органическую фазу добавляют снова 5 мл воды и экстракцию повторяют. (Сливать водный слой через верх делительной воронки нельзя. Сначала сливают через кран органическую фазу в другую делительную воронку для повторной экстракции или в коническую колбочку, из которой ее снова переносят количественно, смывая 1—2 мл хлороформа, в ту же делительную воронку, не содержащую водного экстракта.) Полученный фильтрат после двух экстракций доводят до 10 мл дистиллированной водой. Затем прибавляют по 0,2 мл раствора хлорида кадмия и перемешивают. Образующийся комплекс растворяют, добавляя 1 мл 25%-ного раствора аммиака, и перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность рас-

* Методика проверена Е. И. Метелкиной.

творов относительно контрольного раствора при 330 нм в кювете с толщиной слоя 1 см. Строят градуировочный график зависимости оптической плотности растворов от содержания гидрохинона (в мг).

Выполнение анализа. Навеску полимера 0,1—1,0 г, взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, растворяют в 25 мл хлороформа. В делительные воронки вносят от 1 до 10 мл полученного раствора (в зависимости от содержания гидрохинона), доводят до 10 мл хлороформом и далее поступают, как при построении градуировочного графика.

Расчет — см. гл. 1, разд. «Спектрофотометрические методы анализа».

Потенциометрическое определение свободной малеиновой кислоты* [226]

Метод основан на потенциометрическом титровании образца в среде ацетона 0,01 н. этанольным раствором КОН до резкого изменения потенциала в точке эквивалентности. Первый скачок на кривой титрования соответствует нейтрализации первой СООН-группы малеиновой кислоты и концевых СООН-групп полиэфирной смолы.

Аппаратура и реактивы

Потенциометр рН-340 со стеклянным ЭСЛ-11Г-05 и хлорсеребряным ЭВЛ-11М электродами (последний заполняется насыщенным раствором хлорида калия в этаноле).

Магнитная мешалка.

Цилиндр мерный вместимостью 50 мл.

Стакан химический вместимостью 100 мл.

Микробюретка вместимостью 10 мл с ценой деления 0,02 мл.

Гидроксид калия, этанольный раствор, 0,01 н.

Гидроксид калия, чда.

Ацетон, чда.

Выполнение анализа. Навеску полиэфирной смолы около 10 г, взвешенную с погрешностью до 0,0002 г, растворяют в 50 мл ацетона в стакане. Затем опускают в стакан электроды, соединенные с потенциометром рН-340, и титруют содержимое при постоянном перемешивании 0,01 н. этанольным раствором КОН до резкого скачка потенциала. По окончании титрования строят график в координатах потенциал (в мВ) — объем титранта (в мл), из которого методом касательных определяют точку эквивалентности.

Расчет. Содержание малеиновой кислоты x (в %) в полиэфирной смоле вычисляют по формуле

$$x = \frac{VK \cdot 0,00116 \cdot 100}{m} = \frac{VK \cdot 0,116}{m}$$

где V — объем титранта, пошедшего на титрование навески, мл; K — коэффи-

* Методика проверена Л. Г. Любаровой.

циент для приведения нормальности этанольного раствора КОН точно к 0,01 н.; 0,00116 — количество малеиновой кислоты, соответствующее 1 мл 0,01 н. этанольного раствора КОН, г; m — навеска образца, г.

Метод дает возможность определить примесь свободной малеиновой кислоты в полиэфирной смоле ПН-15 при ее содержании не менее 0,015%.

Кислые эфиры малеиновой (фумаровой) и фталевой кислот можно определять также полярнографическим методом, описанным в работе [227]. Навеску полиэфира обрабатывают дистиллированной водой, в которой затем определяют полярнографическим методом количество растворенных в ней кислых эфиров фумаровой и фталевой кислот.

Определение фенолосодержащих мономеров [228]*

В полиэфирных смолах на основе дифенилолпропана и малеиновой кислоты определяют содержание свободных гидроксилсодержащих мономеров. Метод основан на экстракции гидроксилсодержащих фенольных мономеров горячим раствором гидроксида калия из толуольного раствора полиэфира и последующем фотометрическом определении фенольных гидроксильных групп по их реакции с n -нитрофенилдиазонием.

Аппаратура и реактивы

Делительные воронки вместимостью 50 мл.

Мерные колбы вместимостью 25, 50 и 100 мл.

Пипетки, градуированные на 5, 10 мл.

Монооксипропилированный дифенилолпропан (МОПДФП) с содержанием основного вещества не менее 90%.

Гидроксид калия, 1%-ный раствор.

Серная кислота, 2%-ный раствор.

n -Нитроанилин, 0,1%-ный раствор в 2%-ном растворе серной кислоты, свежеприготовленный (растворяют при нагревании на водяной бане).

Нитрит натрия, 1%-ный раствор.

Исходный стандартный раствор, содержащий 0,01 мг фенольных гидроксильных групп, готовят растворением 0,0162 г МОПДФП в 100 мл толуола в мерной колбе.

Рабочий стандартный раствор, содержащий 0,001 мг/мл ОН-групп, готовят разбавлением исходного стандартного раствора в 10 раз толуолом в мерной колбе.

Толуол, осч.

n -Нитрофенилдиазоний (раствор готовят непосредственно перед анализом): к 20 мл 0,1%-ного раствора n -нитроанилина добавляют 2 мл 1%-ного раствора нитрита натрия, после обесцвечивания фильтруют. Реактив устойчив 1 ч.

Построение градуировочного графика. В делительные воронки помещают последовательно 0—1—2—3—4—5 мл рабочего стандартного раствора моноэфира, содержащего 0,001 мг/мл гидроксильных групп, добавляют до 5 мл толуола, 5 мл нагретого до 70 °С 1%-ного раствора гидроксида калия и взбалтывают 5 мин. После отделения водного слоя его

* Методика проверена Е. И. Метелкиной.

сливают в мерную колбу или цилиндры вместимостью 25, а экстракцию повторяют еще раз также 5 мин, присоединяя второй экстракт к первому. К экстрактам добавляют 2,5 мл раствора *n*-нитрофенилдиазония, доливают до метки водой и перемешивают. Измеряют оптическую плотность растворов в кювете с толщиной слоя 50 мм при светофильтре № 4 (434 нм) относительно контрольного раствора. Строят градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации фенольных гидроксильных групп (в мг).

Выполнение анализа. Навеску полиэфира 0,1—0,5 г (в зависимости от содержания гидроксильных групп), взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, растворяют в 25—100 мл толуола в мерной колбе. После перемешивания отбирают пипеткой от 1 до 5 мл раствора полиэфира, помещают в делительную воронку, доливают до 5 мл толуола и экстрагируют дважды встряхиванием в течение 5 мин с 5 мл горячего 1%-ного раствора гидроксида калия. Одновременно готовят контрольный раствор, проводят двукратную экстракцию 5 мл толуола горячим раствором щелочи. Далее поступают так же, как при построении градуировочного графика.

Расчет — см. гл. 1, разд. «Спектрофотометрические методы анализа».

Определение молекулярной массы

Молекулярную массу полиэфирмалеинатов и полиэфирфумаратов определяют обычно химическим методом по концевым группам; возможно применение эбулиоскопии и криоскопии.

Молекулярную массу эфирного звена полимера можно вычислить по формуле

$$M = 5604/x$$

где x — число омыления, мг КОН/г полимера.

Молекулярную массу полиэфирных смол определяли также методом ЯМР [229—231].

Фотометрическое определение молибдена*

Метод основан на минерализации полиэфиров в муфельной печи при 900 °С и последующем фотометрическом определении ионов молибдена по реакции с роданидом аммония в присутствии аскорбиновой кислоты. Интенсивность поглощения окрашенного комплекса измеряют при 434 нм (светофильтр № 4). Предел обнаружения молибдена — 0,001 мг в фотометрируемом

объеме или $2 \cdot 10^{-5}\%$ в полимере. Определению не мешают железо, кобальт, марганец, хром, никель, ванадий.

Аппаратура и реактивы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56М или другого типа.

Мерные колбы вместимостью 100 и 10 мл.

Пипетки, градуированные на 1 и 5 мл.

Азотная кислота, разбавленная 1 : 1.

Серная кислота, 10%-ный раствор и раствор 1 : 1.

Аскорбиновая кислота, ч, 5%-ный раствор, свежеприготовленный.

Роданид аммония, 10%-ный раствор.

Молибдат аммония.

Исходный стандартный раствор, содержащий 1 мг/мл молибдена, готовят растворением 0,1840 г молибдата аммония в мерной колбе вместимостью 100 мл в 10%-ном растворе серной кислоты.

Рабочий стандартный раствор, содержащий 0,01 мг/мл молибдена, готовят разбавлением в 100 раз исходного стандартного раствора в мерной колбе 10%-ным раствором серной кислоты.

Построение градуировочного графика. В ряд мерных колб вместимостью 10 мл (пробирок) с пришлифованными пробками пипетками вносят 0—0,2—0,4—0,6—0,8—1,0 мл рабочего стандартного раствора, что соответствует содержанию молибдена 0—0,002—0,004—0,006—0,008—0,010 мг, добавляют до 4 мл 10%-ный раствор серной кислоты, по 0,5 мл раствора роданида аммония, по 0,5 мл раствора аскорбиновой кислоты и перемешивают. Через 30 мин измеряют оптическую плотность каждого раствора относительно контрольного в кювете с толщиной слоя 10 мм при светофильтре № 4 (434 нм). Строят градуировочный график зависимости оптической плотности от содержания молибдена.

Выполнение анализа. Навеску полиэфира 10—20 г (в зависимости от содержания молибдена), взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в фарфоровый тигель и сжигают сначала на электроплитке до почернения и затем в муфельной печи сначала при температуре 400—500 °С. После прекращения выделения дыма температуру печи постепенно повышают до 700—900 °С и выдерживают окончательно при температуре 900 °С в течение 1 ч. После охлаждения остаток растворяют в 2 мл раствора серной кислоты (1 : 1) и 0,1 мл раствора азотной кислоты (1 : 1) при нагревании тигля до появления белых паров оксида серы (VI). Затем охлаждают и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 10 мл, смывая тигель несколько раз водой. Доводят водой до метки, отфильтровывают. Затем пипеткой отбирают аликвотные части в количестве 1—4 мл, доводят до 4,3 мл 10%-ным раствором серной кислоты, добавляют по 0,5 мл растворов роданида аммония и аскорбиновой кислоты, перемешивают. Далее поступают, как при построении градуировочного графика.

Расчет — см. гл. 1, разд. «Спектрофотометрические методы анализа».

* Методика проверена А. Г. Гличевым.

Другие методы исследования полиэфиров

Мерфи и др. [232] исследовали дифференциальным термическим анализом циклы отверждения смолы, полученной конденсацией гликоля и малеиновой кислоты с политриаллилциануратом с применением в качестве катализатора *трет*-бутилового эфира надбензойной кислоты. Отверждение проводилось 24 ч при различных температурах: при комнатной, при 80 и 180 °С.

Кривые дифференциального термического анализа, полученные в этой работе, показали, что сильно экзотермические реакции в образце, отверждавшемся при комнатной температуре, указывают на неполноту отверждения. Наличие двух пиков: при 150 и 320 °С — привело авторов к заключению, что полигликольмалеинат и триаллилцианурат отверждаются независимо друг от друга.

Кривая дифференциального термического анализа для вещества, отверждающегося в течение 24 ч при 80 °С, показывает, что отверждение полиэфира почти полное, хотя и в этом случае проявляется довольно заметный низкотемпературный пик. Высокотемпературный пик меняется относительно мало, что указывает на неполноту отверждения триаллилцианурата и при такой термической обработке. Отверждение полимера при 180 °С приводит к завершению процесса отверждения.

Этим же методом изучали полимеризацию гликольмалеинового полиэфира и триаллилцианурата. Полученные данные ДТА, подтвержденные результатами инфракрасной спектроскопии, показывают, что первый пик ДТА возникает в результате полимеризации всех двойных связей полиэфира с двумя из трех двойных связей триаллилцианурата.

Второй экзотермический пик появляется в результате полимеризации двойной связи триаллилцианурата, который при этом изомеризуется. Число аллил-аллильных, аллил-полиэфирных и полиэфир-полиэфирных связей определяли инфракрасной спектроскопией. Вычисленные тепловые эффекты хорошо совпадают с экспериментальными данными.

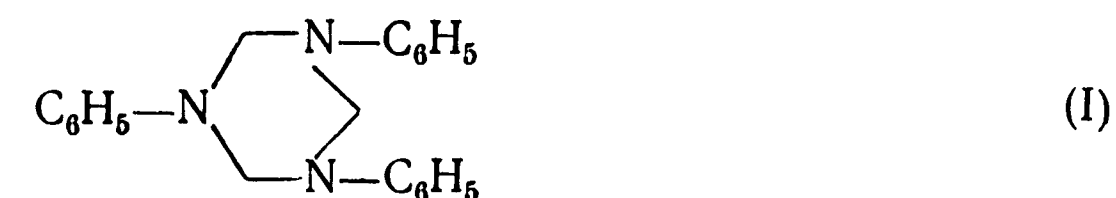
Продукты пиролиза полиэфирных смол исследованы газохроматографическим методом [233]. Для определения содержания изомеров в ненасыщенных полиэфирных смолах [234] и для изучения гидролизуетости полиэфиров в зависимости от их структуры применяли ИК-спектроскопию [235]. Для идентификации полиэфирных смол использован метод ЯМР [236].

АНАЛИЗ АНИЛИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ И АНИЛИНОФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

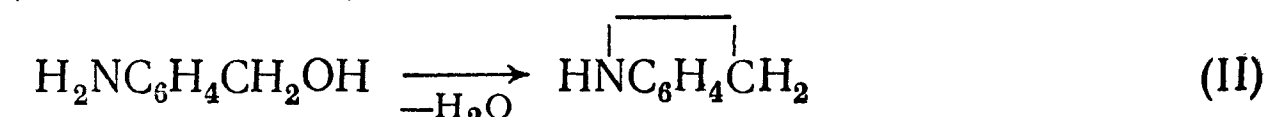
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА [128, 237]

Анилин легко реагирует с формальдегидом. В зависимости от условий синтеза получают термопластичные или терморезактивные полимеры. При эквимольном соотношении реагентов в

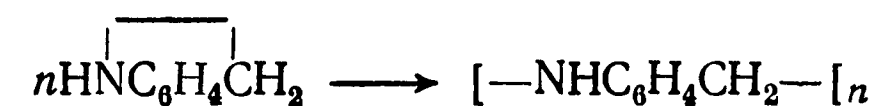
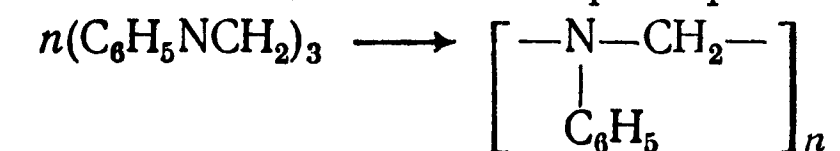
нейтральной и слабокислой средах образуется соединение (I) (т. пл. 143 °С):



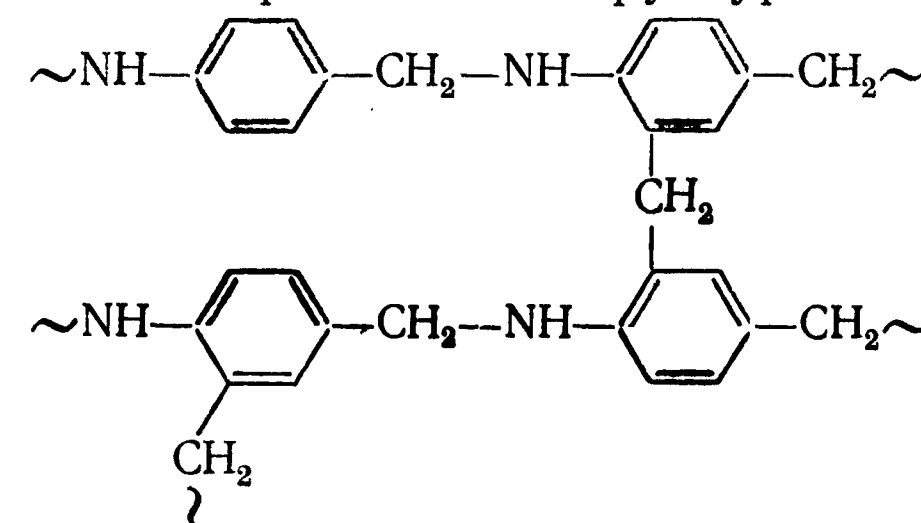
При pH=4 и том же соотношении реагентов при небольшом избытке формальдегида образуется *n*-аминобензиловый спирт (т. пл. 65 °С), превращающийся при отщеплении воды в соединение (II) (т. пл. 214 °С):



Термопластичные анилиноформальдегидные смолы линейной структуры получают, нагревая соединения (I) или (II) с минеральными или органическими кислотами при 130—180 °С в течение нескольких часов; при этом, вероятно, происходит полимеризация этих соединений с раскрытием циклов:



Терморезактивные анилиноформальдегидные смолы получают при взаимодействии анилина с формальдегидом в сильно-кислой среде при избытке формальдегида. Начальный продукт реакции — *o,n*-диметиланлин $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{OH})_2$ при нагревании превращается в олигомер. При отверждении олигомеров получают полимер сетчатой структуры:



Отверждение происходит медленнее, чем в случае фенолоформальдегидных резольных смол, конечный продукт способен при нагревании незначительно размягчаться. В производстве чаще используют смешанные анилинофенолоформальдегидные олигомеры. Термопластичные анилиноформальдегидные олигомеры — хрупкие продукты от желтого до красно-коричневого цвета с температурой размягчения 72—85 °С, хорошо растворяются в смеси спирта с бензином.

Отвержденные терморезактивные полимеры — непрозрачные продукты от желтого до коричневого цвета плотностью 1,22—1,25 г/см³ с содержанием азота 13% (масс.).

Анилинофенолоформальдегидные олигомеры представляют собой твердые продукты коричневого цвета с температурой каплепадения по Убеллоде не ниже 80—85 °С с содержанием бромлирующих веществ не более 11%, влажность 3—7%, время отверждения при 180 °С 50—130 с, частично растворяются в спирте, полностью в спиртобензольной смеси, ацетоне, бензоле. Отвержденные полимеры не размягчаются и практически ни в чем не растворяются.

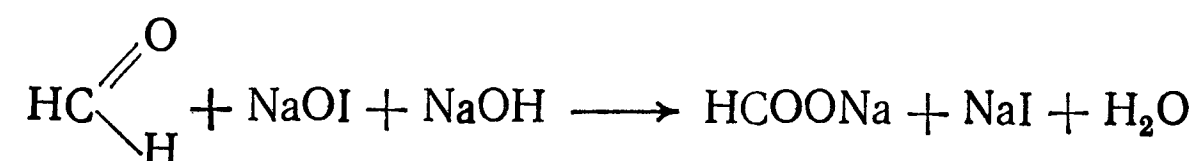
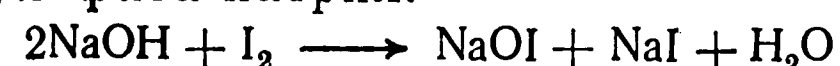
Для получения пластмасс используют только термореактивные анилиноформальдегидные полимеры, причем наиболее широко — анилинофенолоформальдегидные.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

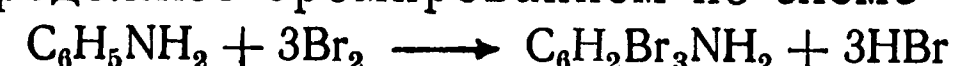
В анилиноформальдегидных олигомерах определяют содержание свободных анилина и формальдегида, а в анилинофенолоформальдегидных олигомерах — также и содержание свободного фенола. Кроме того, олигомеры характеризуют температурой каплепадения (определение — см. гл. 1, разд. «Определение температуры каплепадения»), кислотным числом, степенью отверждения, содержанием влажности и зольности.

Определение анилина и формальдегида [72]

В анилиноформальдегидных полимерах формальдегид определяют отгонкой с паром из кислой среды, анилин — из щелочной среды. Формальдегид окисляют иодом в щелочной среде в муравьиную кислоту, а затем титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия:



Анилин определяют бромированием по схеме



Избыток брома определяют иодометрически.

Определение формальдегида

Аппаратура и реактивы

Прибор для перегонки с паром (см. рис. 24).

Колба мерная вместимостью 500 мл.

Пипетки вместимостью 10, 25, 50 мл.

Колбы конические с притертыми пробками вместимостью 250 мл.

Хлористоводородная кислота, 20%-ный раствор.

Иод, 0,1 н. раствор.

Тиосульфат натрия, 0,1 н. раствор.

Гидроксид натрия, 1 н. раствор.

Серная кислота, 1 н. раствор.

Крахмал, 1%-ный раствор.

Выполнение анализа. Навеску около 1,0—1,5 г тонко измельченного образца, взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в круглодонную колбу прибора для перегонки с паром. К навеске прибавляют 5 мл 20%-ной хлористоводородной кислоты, встряхивают 2 мин, прибавляют 250 мл дистиллированной воды и перегоняют с водяным паром, собирая дистиллят в мерную колбу вместимостью 500 мл до отрицательной реакции на формальдегид с фуксинсернистой кислотой (см. гл. 3, разд. «Определение свободного формальдегида с реактивом Несслера»), разбавляют до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают. Затем 50 мл полученного раствора вносят пипеткой в коническую колбу вместимостью 250 мл, прибавляют 10 мл 1 н. раствора гидроксида натрия и 25 мл 0,1 н. раствора иода. Через 10 мин в колбу добавляют 11 мл 1 н. раствора серной кислоты и выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. Параллельно проводят контрольный опыт.

Расчет. Содержание свободного формальдегида x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2)0,0015 \cdot 500 \cdot 100}{50m} = 1,5 \frac{V_1 - V_2}{m}$$

где V_1 и V_2 — объемы точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование контрольного и рабочего растворов соответственно, мл; 0,0015 — количество формальдегида, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, г; m — навеска образца, г.

Определение анилина

Аппаратура и реактивы

Колба мерная вместимостью 500 мл.

Колбы конические с притертыми пробками вместимостью 250 мл.

Пипетки вместимостью 10, 20 и 50 мл.

Бром, 0,1 н. раствор: растворяют 60 г бромиды калия и 8 г брома в 300 мл дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 1000 мл; разбавляют раствор в колбе до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают.

Иодид калия, 10%-ный раствор.

Тиосульфат натрия, 0,1 н. раствор.

Хлористоводородная кислота, 20%-ный раствор, $\rho = 1,53$ г/см³.

Гидроксид натрия, 20%-ный раствор, $\rho = 1,22$ г/см³.

Крахмал, 1%-ный раствор.

Бихромат калия, насыщенный раствор в 10%-ной серной кислоте.

Выполнение анализа. К раствору, оставшемуся в круглодонной колбе после отгонки формальдегида, прибавляют по каплям 20%-ный раствор гидроксида натрия до слабощелочной реакции по фенолфталеину, после чего отгоняют анилин с водяным паром в мерную колбу вместимостью 500 мл до отрицательной реакции на анилин с бихроматом калия. (Прибавляют к 1 мл дистиллята 2 мл раствора бихромата ка-

лия. Дистиллят не должен окрашиваться. В присутствии же анилина раствор приобретает сначала синий, а затем черный цвет). Разбавляют раствор до метки дистиллированной водой и перемешивают. Пипеткой отбирают 50 мл отгона и вносят в коническую колбу вместимостью 250 мл, прибавляют 20 мл 0,1 н. раствора брома и оставляют на 10 мин. Затем прибавляют 10 мл 10%-ного раствора иодида калия, закрывают колбу пробкой, раствор перемешивают и через 15 мин титруют выделившийся при реакции иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, прибавляя к концу титрования 1 мл раствора крахмала и продолжая титровать до обесцвечивания. Параллельно проводят контрольный опыт.

Расчет. Содержание свободного анилина в образце x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2)0,00155 \cdot 500 \cdot 100}{50m} = 1,55 \frac{V_1 - V_2}{m}$$

где V_1 и V_2 — объемы точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование контрольного и рабочего растворов соответственно, мл; m — навеска образца, г; 0,00155 — количество анилина, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, г.

Определение анилина, фенола и формальдегида

Свободный фенол и формальдегид отгоняют из образца с водяным паром из кислой среды, анилин — последующей отгонкой с водяным паром из щелочной среды.

В дистилляте, полученном при перегонке из кислой среды, фенол определяют бромид-броматным методом, формальдегид — окислением в щелочной среде реактивом Несслера, анилин — бромированием.

Выполнение анализа. Определение фенола — см. гл. 3, разд. «Определение свободного фенола». Определение формальдегида — см. гл. 3, разд. «Определение свободного формальдегида реактивом Несслера». Определение анилина — см. выше.

Определение кислотного числа [72]

Выполнение анализа. В конической колбе вместимостью 250 мл взвешивают 5 г измельченного образца с погрешностью не более 0,0002 г и растворяют в 60 мл спиртобензольной смеси. Далее поступают, как описано в гл. 1, разд. «Определение карбоксильных групп».

Определение степени отверждения

Степень отверждения полимеров определяют по процентному содержанию остатка после экстракции из образца растворимых веществ ацетоном.

Выполнение анализа и расчет — см. гл. 1, разд. «Определение степени отверждения».

Определение влажности

Влажность полимеров определяют по методу Дина и Старка. См. гл. 1, разд. «Определение влажности азеотропной дистилляцией».

Определение зольности

Зольность полимера определяют, как описано в гл. 1, разд. «Определение зольности».

АНАЛИЗ КАРБАМИДНЫХ СМОЛ

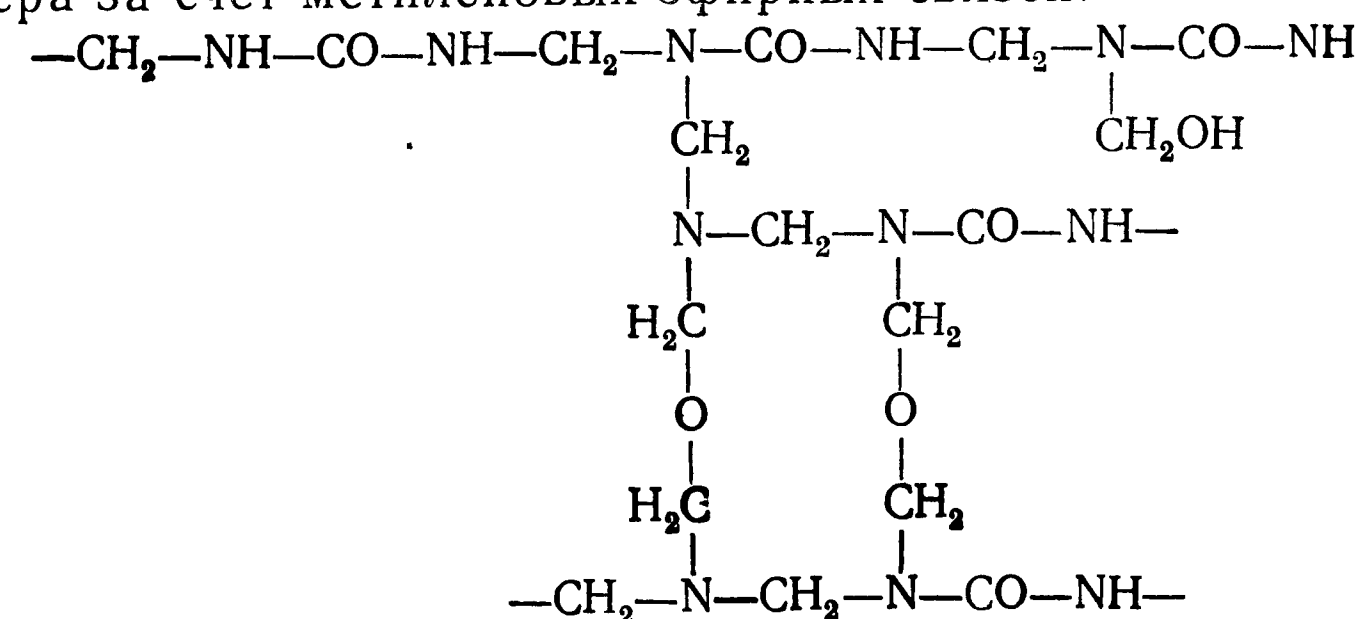
АНАЛИЗ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Получение и свойства [128, 184]

Поликонденсацией карбамида с формальдегидом получают олигомерные продукты, способные превращаться в пространственные (сшитые) полимеры. При поликонденсации карбамида с формальдегидом в водном растворе в зависимости от pH среды, соотношения компонентов и температуры могут быть получены различные метилольные производные. В щелочной среде образуется монометилolkарбамид $\text{NH}_2\text{—CO—NH—CH}_2\text{OH}$, а в слабощелочной и нейтральной в зависимости от соотношения исходных компонентов — моно- и диметилolkарбамиды $\text{HO—CH}_2\text{—NH—CO—NH—CH}_2\text{OH}$.

Из метилольных производных дальнейшей поликонденсацией получают водорастворимые олигомеры, представляющие собой вязкую бесцветную жидкость, легко растворимую в воде, но не растворимую в обычных органических растворителях. Из олигомеров путем удаления воды получают сухие порошкообразные продукты.

При нагревании в присутствии органических кислот, кислых солей или кислых эфиров начальные продукты конденсации переходят в неплавкое и нерастворимое состояние с выделением воды и формальдегида. Образуются трехмерные молекулы полимера за счет метиленовых эфирных связей:



В зависимости от соотношения карбамида и формальдегида полимеры обладают различными свойствами, отличаясь температурой плавления, плотностью, содержанием азота, растворимостью. Обычно карбамидоформальдегидные полимеры имеют светлую окраску, плотность 1,1—1,35 г/см³, содержание азота до 35%.

Количественные определения [238—239]

Карбамидоформальдегидные смолы характеризуются содержанием свободного и связанного формальдегида, метилольных, метиленэфирных и метиленовых групп, карбамида, а также кислотным или щелочным числом, концентрацией водородных ионов, буферной емкостью, содержанием сухого остатка, жизнеспособностью, временем отверждения, смешиваемостью с водой, вязкостью и молекулярной массой.

Определение свободного формальдегида [187, 239]

Метод основан на взаимодействии свободного формальдегида олигомера с кислым раствором сульфита натрия с последующим титрованием избытка кислоты раствором щелочи.

Аппаратура и реактивы

Колбы конические вместимостью 250 мл с притертыми пробками.
Мерный стакан вместимостью 150 мл.
Потенциометр типа рН-340 или рН-121 со стеклянным электродом и хлор-серебряным электродом, заполненным насыщенным раствором хлорида калия.
Блок автоматического титрования БАТ-15 или БАТ-12ЛМ.
Магнитная мешалка.
Пипетки вместимостью 5 и 20 мл.
Гидроксид натрия, 0,1 н. раствор
Сульфит натрия, 15—20%-ный раствор: 20 г безводного сульфита натрия или 40 г кристаллического сульфита натрия помещают в мерный стакан вместимостью 150 мл и при перемешивании добавляют до 100 мл дистиллированной воды. После полного растворения соли в стакан цилиндром прибавляют 25 мл 0,5 н. раствора хлористоводородной кислоты, тщательно перемешивают и выдерживают раствор около 1 ч. Приготовленный раствор стабилен в течение двух недель.
Тимолфталейн (индикатор), 0,1%-ный спиртовой раствор.
Перхлорат магния шестиводный, 60%-ный раствор.

Выполнение анализа. Визуальное определение. Около 5 г образца, содержащего предположительно не более 0,3% свободного формальдегида, или 1 г образца, содержащего предположительно более 0,3% свободного формальдегида, взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г в коническую колбу вместимостью 250 мл.

В колбу приливают пипеткой 5 мл 60%-ного раствора перхлората магния, перемешивают, добавляют цилиндром при предполагаемом содержании свободного формальдегида не более 0,3% 100 мл, а более 0,3% — 50 мл дистиллированной воды и перемешивают до полного растворения навески (допуска-

ется слабая муть). К содержимому колбы пипеткой приливают 20 мл кислотного раствора сульфита натрия, перемешивают и быстро титруют 0,1 н. раствором гидроксида натрия (или калия) в присутствии 5 капель тимолфталейна до появления бледно-голубой окраски. Параллельно проводят контрольный опыт.

Расчет. Содержание свободного формальдегида x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(V_2 - V_1)0,003 \cdot 100}{m}$$

где V_2 и V_1 — объемы точно 0,1 н. раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование контрольного и рабочего растворов соответственно, мл; 0,003 — количество формальдегида, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора гидроксида натрия, г; m — навеска образца, г.

Потенциометрическое определение. В отличие от визуального определения массу образца взвешивают в закрытый стаканчик, затем добавляют реактивы и перед титрованием в стаканчик погружают электроды и титруют до скачка потенциала на блоке автоматического титрования в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору. При этом датчики блока автоматического титрования устанавливают в следующие положения: «заданная точка» рН на величину 9,4; «время выдержки» в положение 15 (БАТ-15) или 20 (БАТ-12ЛМ); «импульсная подача» в положение 1,5 (БАТ-15) или 0,5 (БАТ-12ЛМ).

Расчет — см. выше.

Определение свободного формальдегида в олигомерах, нерастворимых в воде

Предварительно свободный формальдегид извлекают из олигомера дистиллированной водой.

Выполнение анализа. Навеску 2,0—2,5 г олигомера, взятую с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в колбу вместимостью 250 мл, приливают 100—150 мл дистиллированной воды, хорошо перемешивают и фильтруют в мерную колбу вместимостью 250 мл, раствор разбавляют до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают. К 50 мл полученного раствора прибавляют 5 мл 60%-ного раствора перхлората магния, 20 мл кислого раствора сульфита натрия, перемешивают и титруют, как указано выше.

Другие методы определения свободного формальдегида в карбамидоформальдегидных олигомерах описаны в работах [72, 78].

Определение общего формальдегида*

Методика основана на гидролизе карбамидоформальдегидной смолы фосфорной кислотой, отгонке формальдегида с водой и его иодометрическом определении.

* Методика разработана Н. А. Хачапуридзе.

Аппаратура и реактивы

Колба Вюрца вместимостью 250 мл с вставленной в нее капельной воронкой.

Колбы конические с притертыми пробками вместимостью 250 мл.

Колба мерная вместимостью 500 мл.

Пипетка вместимостью 25 мл.

Цилиндры мерные вместимостью 25 и 50 мл.

Кислота фосфорная, 87—88%-ная.

Иод, 0,1 н. раствор.

Гидроксид калия, 1 н. раствор.

Серная кислота, 1 н. раствор.

Тиосульфат натрия, 0,1 н. раствор.

Выполнение анализа. Навеску смолы 0,5—1 г, взвешенной с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в колбу Вюрца, снабженную капельной воронкой и соединенную с прямым холодильником. На холодильник надевают аллонж, конец которого опущен в мерную колбу с налитым в нее небольшим количеством дистиллированной воды так, чтобы конец аллонжа находился в воде.

В колбу со смолой приливают цилиндром 50 мл фосфорной кислоты и добавляют цилиндром 30 мл дистиллированной воды. Нагревают содержимое колбы на плитке и отгоняют выделяющийся формальдегид в мерную колбу. Чтобы уровень раствора в колбе Вюрца оставался постоянным, добавляют по каплям воду из капельной воронки. Получают примерно 450 мл отгона в мерной колбе. При этом раствор в колбе Вюрца должен быть прозрачным и бесцветным (допускается бледно-желтый оттенок). По окончании отгонки раствор в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Отбирают пипеткой 25 мл раствора в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют пипеткой 25 мл 0,1 н. раствора иода, приливают цилиндром 10 мл 1 н. раствора гидроксида калия и через 15—20 мин выдержки в темноте в плотно закрытой колбе добавляют цилиндром 15 мл 1 н. раствора серной кислоты. Выдерживают раствор 10 мин в темноте, затем титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания раствора, добавляя в конце титрования 1 мл 1%-ного раствора крахмала. Параллельно проводят контрольный опыт.

Расчет. Содержание общего формальдегида x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2)0,0015 \cdot 500 \cdot 100}{25m} = 3 \frac{V_1 - V_2}{m}$$

где V_1 и V_2 — объемы точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование контрольного и рабочего растворов соответственно, мл; 0,0015 — количество формальдегида, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, г; m — навеска образца, г.

Метод основан на окислении иодом в щелочной среде метилольных групп и свободного формальдегида до муравьинокислого натрия с последующим титрованием избытка иода раствором тиосульфата натрия. Из полученного суммарного содержания метилольных групп и свободного формальдегида вычитают содержание свободного формальдегида, найденное по реакции с сульфитом натрия (см. гл. 3, разд. «Определение свободного формальдегида»).

Аппаратура и реактивы — см. выше.

Выполнение анализа. Навеску анализируемой смеси (50—70%-ного водного раствора) 0,1—0,15 г, взвешенную с погрешностью до 0,0002 г (если образец в виде сухого порошка, то навеска не должна превышать 0,05—0,07 г), помещают в коническую колбу и приливают цилиндром 30 мл дистиллированной воды. Полностью растворяют навеску при перемешивании. Затем добавляют в колбу пипеткой 25 мл 0,1 н. раствора иода и цилиндром 10 мл 1 н. раствора NaOH или KOH. Перемешивают содержимое колбы и оставляют в темном месте на 10—15 мин, плотно закрыв колбу пробкой. Затем добавляют в колбу цилиндром 15 мл 1 н. раствора серной кислоты, перемешивают и через 5 мин титруют содержимое колбы 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце титрования раствор крахмала и продолжая титрование до исчезновения синей окраски. Параллельно проводят контрольный опыт.

Расчет. Содержание метилольных групп x (в %) вычисляют по формуле

$$x_1 = \frac{x = x_1 - x_2}{(V_1 - V_2)0,0015 \cdot 100} \cdot m$$

где x_1 — суммарное содержание метилольных групп и свободного формальдегида в пересчете на формальдегид, найденное иодометрическим методом, %; x_2 — содержание свободного формальдегида в образце, найденное по реакции с сульфитом натрия, %; V_1 и V_2 — объемы 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование контрольного и рабочего растворов соответственно, мл; 0,0015 — количество формальдегида, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, г; m — навеска образца, г.

Определение метоксильных групп

Метод основан на взаимодействии метоксильных групп карбамидной смолы с иодистоводородной кислотой. Образовавшийся метилиодид реагирует с бромом в уксусной кислоте, в результате выделяется эквивалентное количество иодида брома, который окисляется бромом в иодноватую кислоту. Последнюю определяют по количеству иода, выделившегося при реакции с иодидом калия в серной кислоте.

Аппаратура и реактивы — см. гл. 1, разд. «Определение метоксильных групп».

Выполнение анализа. Навеску сухой карбамидной смолы 0,05—0,08 г (или 0,1—0,15 г, в случае 65%-ного водного раствора смолы), взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в реакционную колбу прибора. Далее поступают, как описано в гл. 1, разд. «Определение метоксильных групп».

Расчет. По суммарному содержанию метоксильных групп и свободного метанола, найденному данным методом в 65%-ном водном растворе смолы, содержанию метоксильных групп в сухой смоле (та же смола после вакуумной сушки) можно рассчитать содержание метанола в водном растворе смолы. Расчет основан на предположении, что в карбамидной смоле после вакуумной сушки не остается свободного метанола.

Содержание метанола y (в %) в растворе смолы рассчитывают по формуле

$$y = \left(x - \frac{cx_1}{100} \right) 1,032$$

где x — суммарное содержание метоксильных групп и метанола (в пересчете на метоксильные группы) в растворе смолы, %; c — концентрация смолы в водном растворе (сухой остаток), %; x_1 — содержание метоксильных групп в сухой смоле, %; 1,032 — коэффициент пересчета метоксильных групп на метанол.

Определение общего содержания спирта в метилированных и бутилированных карбамидоформальдегидных смолах описано Клайном [157].

Определение карбамида

Метод определения карбамида в карбамидоформальдегидных полимерах основан на взаимодействии карбамида с анилином с образованием дифенилкарбамида:



Аппаратура и реактивы

Колба круглодонная вместимостью 100 мл с обратным холодильником.

Тигель стеклянный с пористой пластинкой № 3.

Анилин, свежеперегнанный.

Этанол, хч.

Выполнение анализа. Навеску полимера 2—5 г, взятую с погрешностью не более 0,0002 г, обрабатывают десятикратным (по массе) количеством анилина в круглодонной колбе с обратным холодильником при нагревании на песчаной бане в течение 2 ч. В начале реакции интенсивно выделяется аммиак, что можно определить по посинению лакмусовой бумажки, помещенной в трубку обратного холодильника. По окончании реакции содержимое колбы охлаждают, выделившиеся кристаллы дифенилкарбамида отфильтровывают через стеклянный тигель с пористой пластинкой № 3 и промывают 4—5 раз небольшим количеством (по 10 мл) этанола, охлажденного

льдом. Промытые кристаллы высушивают при 100 °С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают (температура плавления дифенилкарбамида 235 °С).

Расчет. Содержание карбамида x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{6005m_1 \cdot 100}{212,25m} = 28,3 \frac{m_1}{m}$$

где m_1 — масса дифенилкарбамида, г; m — навеска образца, г; 60,05 — молекулярная масса карбамида, г; 212,25 — молекулярная масса дифенилкарбамида, г.

Определение метиленэфирных $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ и метиленовых $-\text{CH}_2-$ мостиков*

Метод распространяется на высушенные под вакуумом смолы, не имеющие других азотсодержащих компонентов, кроме карбамида. Содержание метиленэфирных и метиленовых мостиков рассчитывают на основании данных о содержании (в %) общего количества формальдегида, определенного гидролизом фосфорной кислотой $[\text{CH}_2\text{O}]_{\text{фосф}}$; метилольных групп, найденных иодометрическим методом $[\text{CH}_2\text{O}]_{\text{иод}}$; метоксильных групп, определенных смесью фосфорной кислоты с иодидом калия $[\text{OCH}_3]$; общего количества азота $[\text{N}]$, найденного методами Дюма или Кьельдаля; кислорода $[\text{O}]$, рассчитанного по данным элементного анализа.

Расчет. Содержание метиленэфирных x и метиленовых мостиков y (в %) вычисляют по формулам

$$x = \{ [\text{O}] - ([\text{CH}_2\text{O}]_{\text{иод}} 0,534 + [\text{N}] 0,573 + [\text{OCH}_3] 0,516) \} 2,747$$

$$y = ([\text{CH}_2\text{O}]_{\text{фосф}} - [\text{CH}_2\text{O}]_{\text{иод}} - [\text{CH}_2\text{OCH}_2] 1,363) 0,466$$

где 0,534; 0,573; 0,516 — коэффициенты для пересчета метилольных групп, карбамида и метоксильных групп на кислород соответственно; 2,747 — коэффициент для пересчета кислорода метиленэфирных мостиков на метиленэфирные мостики; 1,363 — коэффициент для пересчета метиленэфирных мостиков на формальдегид; 0,466 — коэффициент для пересчета формальдегида на метиленовые мостики.

Определение кислотного и щелочного чисел [238]

В зависимости от pH среды при получении карбамидных смол последние могут содержать примеси кислого или основного характера. Поэтому в этих смолах определяют кислотное или щелочное число.

Определение кислотного числа

Выполнение анализа и расчет — см. гл. 1, разд. «Определение карбоксильных групп».

* Методика разработана Н. А. Хачапуридзе.

Определение щелочного числа

Аппаратура и реактивы

Потенциометр рН-121 или рН-340.

Хлористоводородная кислота, 0,1 н. раствор.

Выполнение анализа. Навеску смолы от 1 до 5 г (в зависимости от значения щелочного числа), взвешенной с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в стакан потенциометра, добавляют 30 мл дистиллированной воды и титруют 0,1 н. раствором хлористоводородной кислоты до рН=3.

Расчет. Щелочное число x (в мг HCl/г) вычисляют по формуле

$$x = \frac{V \cdot 36500}{10 \cdot 1000m} = \frac{V \cdot 3,65}{m}$$

где V — объем точно 0,1 н. раствора хлористоводородной кислоты, пошедшей на титрование смолы до рН=3, мл; 36 500 — количество хлористоводородной кислоты, пошедшей на нейтрализацию одной основной группы, мг; m — навеска смолы, г.

Примечание. Метод применим для смолы, полученной без каких-либо добавок.

Определение концентрации водородных ионов (рН) [239]

Концентрацию водородных ионов определяют на рН-метрах лабораторного типа в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

Определение жизнеспособности и времени отверждения (желатинизации) [238]

Жизнеспособностью смолы принято называть период времени, в течение которого смола из текучего, жидкого состояния переходит в желатинообразное. Такое превращение может быть осуществлено под действием разных отвердителей и различных температур. Период времени, необходимый для превращения текучей смолы в желатинообразное состояние под действием хлорида аммония в качестве отвердителя при температуре 20 °С, называют жизнеспособностью карбамидной смолы.

Период времени, необходимый для желатинизации под действием отвердителя хлорида аммония при температуре 100 °С, называют временем отверждения карбамидной смолы.

В качестве отвердителя можно использовать также щавелевую кислоту.

Аппаратура и реактивы

Стакан вместимостью 100 мл.

Пробирки.

Секундомер.

Хлорид аммония, технический, 20%-ный раствор.

Выполнение анализа. Определение времени отверждения при 100 °С. В стакане взвешивают 50 г образца с погрешностью не более 0,1 г. Образец должен иметь температуру 20 ± 1 °С. Затем в стакан добавляют 2,5 мл 20%-ного раствора хлорида аммония и после тщательного перемешивания стеклянной палочкой в течение 5 мин получают клеевой раствор. Переносят в пробирку 2 г приготовленного клеевого раствора. Пробирку с раствором опускают в кипящую водяную баню так, чтобы уровень клеевого раствора в пробирке был на 10—20 мм ниже уровня воды в водяной бане. Включают секундомер. Клеевой раствор непрерывно перемешивают стеклянной или металлической палочкой до начала его желатинизации.

За время желатинизации при 100 °С принимают время (в с) от момента погружения пробирки в кипящую воду до момента потери текучести клеевого раствора.

Определение жизнеспособности (времени желатинизации) при 20 ± 1 °С. Оставшуюся часть приготовленного клеевого раствора при периодическом перемешивании выдерживают при 20 ± 1 °С до начала желатинизации. Если температура окружающей среды выше или ниже указанной, то испытание надо проводить в водяном термостате при 20 ± 1 °С, при этом уровень клеевого раствора в стаканчике должен быть на 10—20 мм ниже уровня воды в термостате. За время желатинизации принимают время (в ч) от момента добавления хлорида аммония до момента потери текучести раствора.

Определение буферной емкости [238]

Буферная емкость смолы выражается объемом (в мл) 0,5 н. раствора кислоты или щелочи, необходимой для доведения рН смолы до заданного значения, и определяется потенциометрическим титрованием. В качестве кислоты используют обычно 10%-ный раствор щавелевой кислоты, в качестве щелочи — 0,5 н. раствор NaOH. В зависимости от добавок (стабилизатор) одна и та же марка смолы может иметь разную буферную емкость.

Буферная емкость карбамидных смол в кислотной области выражают объемом (в мл) 10%-ной щавелевой кислоты, необходимым для доведения раствора до рН=3, в щелочной области — объемом раствора щелочи, пошедшим на потенциометрическое титрование смолы до рН=10.

Определение сухого остатка

Определение сухого остатка высушиванием [239]

Метод основан на высушивании олигомера при 105 °С в течение 2 ч.

Аппаратура и реактивы

Сушильный шкаф с терморегулятором, поддерживающим температуру $105 \pm 2^\circ\text{C}$.

Эксикатор.

Бюксы стеклянные типа СН 60/14, СН 45/13 или СН 34/12.

Хлорид кальция кристаллический, прокаленный.

Выполнение анализа. Бюкс с крышкой, высушенный до постоянной массы, взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г. В бюкс типа СН 60/14 помещают $2 \pm 0,1$ г образца, типа СН 45/13 — $1,5 \pm 0,1$ г, типа СН 34/12 — $1,0 \pm 0,1$ г образца, закрывают крышкой и взвешивают с той же точностью. Покачиванием бюкса олигомер распределяют равномерным слоем. Затем крышку снимают и вместе с бюксом помещают в сушильный шкаф, нагретый до $105 \pm 2^\circ\text{C}$. Через 2 ч выдержки при этой температуре бюкс вынимают, закрывают крышкой и охлаждают в эксикаторе с прокаленным хлоридом кальция. После охлаждения до комнатной температуры закрытый бюкс взвешивают.

Расчет. Содержание сухого остатка x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(m - m_1)100}{m_2 - m_1}$$

где m — масса бюкса с крышкой и навеской образца после высушивания, г; m_1 — масса бюкса с крышкой, г; m_2 — масса бюкса с крышкой и навеской образца до сушки, г.

Определение сухого остатка по показателю преломления

Сухой остаток карбамидоформальдегидного полимера можно определить по показателю преломления [238].

Определение нерастворимых в воде соединений

Метод основан на количественном определении осадка, выпавшего при растворении смолы в воде.

Аппаратура и реактивы

Колбы мерные вместимостью 1 л.

Сушильный шкаф.

Этанол.

Выполнение анализа. Навеску смолы 10 г, взвешенной с погрешностью не более 0,0002 г, растворяют в 1 л дистиллированной воды при периодическом перемешивании при температуре 20°C и оставляют на 24 ч. Выпавший осадок отделяют фильтрованием под вакуумом на предварительно высушенный фильтр, промывают спиртом и сушат 2 ч при температуре 100°C . После охлаждения высушенный осадок взвешивают.

Расчет. Содержание осадка x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(m_1 - m_2)100}{m}$$

где m_1 — масса фильтра с осадком, г; m_2 — масса сухого фильтра, г; m — навеска образца, г.

Описан ускоренный метод определения количества выпавшего осадка по показателю преломления [239].

Определение смешиваемости смолы с водой

Характеристикой качества смолы является ее способность смешиваться с водой без образования осадка или мути. Выпадение осадка указывает на то, что смола не отвечает предъявленным требованиям и не может использоваться по назначению в качестве клеящего компонента.

Аппаратура и реактивы

Цилиндр вместимостью 150 мл.

Вода дистиллированная.

Выполнение анализа. В цилиндр вместимостью 150 мл наливают 50 мл смолы и постепенно при перемешивании добавляют 100 мл дистиллированной воды при $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Смесь встряхивают, при этом в ней не должен образовываться хлопьевидный осадок (коагуляции смолы).

Кроме смешиваемости смолы с водой важным свойством карбамидных смол, используемых для покрытий, является совместимость с некоторыми углеводородными растворителями, такими, как *n*-гептан, ксилол, и др., которые могут быть использованы для разбавления. Максимальное количество растворителя, не вызывающего выпадения смолы из раствора, определяется добавлением растворителя из бюретки к взвешенному количеству исследуемой смолы до исчезающего помутнения [157].

Определение свободного фурилового спирта [72]

В карбамидных смолах, модифицированных фуриловым спиртом, определяют содержание свободного фурилового спирта отгонкой с паром из образца и последующим бромированием его в отгоне бромид-броматным раствором.

Аппаратура и реактивы

Колбы конические с притертыми пробками вместимостью 250 мл.

Цилиндры вместимостью 10 мл.

Пипетки вместимостью 25 мл.

Бромид-бромат, 0,1 н. раствор: 2,8 г бромата калия и 10 г бромида калия растворяют в 1 л воды.

Хлористоводородная кислота, чда, $\rho = 1,19$ г/см³.

Тиосульфат натрия, чда, 0,1 н. раствор.

Этанол, ректификат или гидролизный высшей очистки.
Крахмал, 1%-ный раствор.
Иодид калия, 10%-ный водный раствор.

Выполнение анализа. Навеску карбамидофурановой смолы (в зависимости от содержания фурилового спирта — около 0,5 г при содержании фурилового спирта 30—40% и около 1 г при содержании фурилового спирта 20—30%), взвешенной с погрешностью не более 0,0002 г, помещают для отгонки в круглодонную колбу вместимостью около 700 мл (см. рис. 24), приливают цилиндром 25 мл этанола и частично растворяют навеску, затем добавляют 100 мл дистиллированной воды и полностью растворяют навеску. Соединяют колбу с парообразователем и приемником (мерной колбой вместимостью 500 мл) и отгоняют около 500 мл фурилового спирта. Закончив отгонку, добавляют в мерную колбу дистиллированную воду до метки и тщательно перемешивают.

В коническую колбу отбирают пипеткой 25 мл отгона и добавляют пипеткой 25 мл раствора бромид-бромата и 5 мл хлористоводородной кислоты, плотно закрывают колбу пробкой и, тщательно перемешав содержимое, оставляют в темном месте на 1 ч. По истечении этого времени в колбу приливают цилиндром 10 мл раствора иодида калия и опять выдерживают колбу в темном месте 10 мин. Затем титруют содержимое колбы 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, добавив в конце титрования 1 мл крахмала. Параллельно выполняют контрольный опыт, где вместо отгона берут 25 мл раствора, состоящего из 25 мл этанола, разбавленного дистиллированной водой до 500 мл.

Расчет. Содержание фурилового спирта x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_2 - V_1)0,0024525 \cdot 500 \cdot 100}{25m}$$

где V_2 и V_1 — объемы точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование контрольного и рабочего растворов соответственно, мл; 0,0024525 — количество фурилового спирта, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, г; m — навеска образца, г.

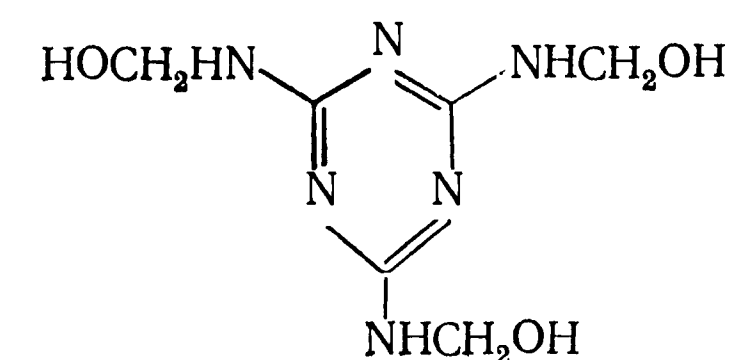
АНАЛИЗ МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Получение и свойства [128, 240, 241]

При поликонденсации меламина с формальдегидом образуются олигомерные продукты, способные превращаться в пространственные (сшитые) полимеры. Свойства образующихся начальных продуктов реакции в значительной мере зависят от соотношения исходных компонентов и температуры реакции.

При взаимодействии формальдегида с меламином все шесть атомов водорода в молекуле последнего могут замещаться метиловыми группами. Присоединение первых трех молекул

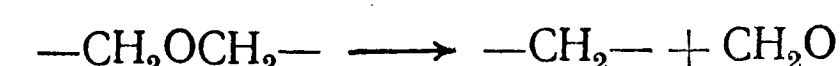
формальдегида с образованием триметилолмеламина



практически необратимый экзотермический процесс, протекающий с большой скоростью, не зависящей от pH среды. Последующее присоединение формальдегида к триметилолмеламину, приводящее к образованию пента- и гексаметилолмеламина, — обратимый эндотермический процесс.

С очень высокой скоростью олигомеры образуются в кислой среде, причем процесс сопровождается гелеобразованием. В нейтральных и основных средах получается главным образом смесь метилолмеламинов, осаждающихся после охлаждения реакционной смеси в виде рыхлых масс. Поэтому синтез меламиноформальдегидных олигомеров проводят сначала в слабоосновных средах (pH=8) для достижения высокой степени превращения меламина и высокого выхода метилолмеламинов, а затем вводят слабокислый катализатор и во избежание гелеобразования быстро завершают процесс.

В молекулах меламиноформальдегидных олигомеров содержатся как метиленовые, так и диметиленэфирные связи. Число простых эфирных связей в процессе отверждения при температурах выше 130 °C начинает возрастать, однако при 150—180 °C эти связи превращаются в метиленовые по схеме



В производстве исходят в основном из соотношения формальдегида и меламина для образования триметилолмеламина. Получают олигомеры в виде 55—60%-ных водных растворов. Эти растворы нестабильны, поэтому их обезвоживают в вакууме.

Меламиноформальдегидные олигомеры — аморфные продукты белого цвета, хорошо растворимые в воде и нерастворимые в органических растворителях. Отвержденные олигомеры практически ни в чем не растворимы.

Карбамидомеламиноформальдегидные смолы получают конденсацией карбамида, меламина и формальдегида.

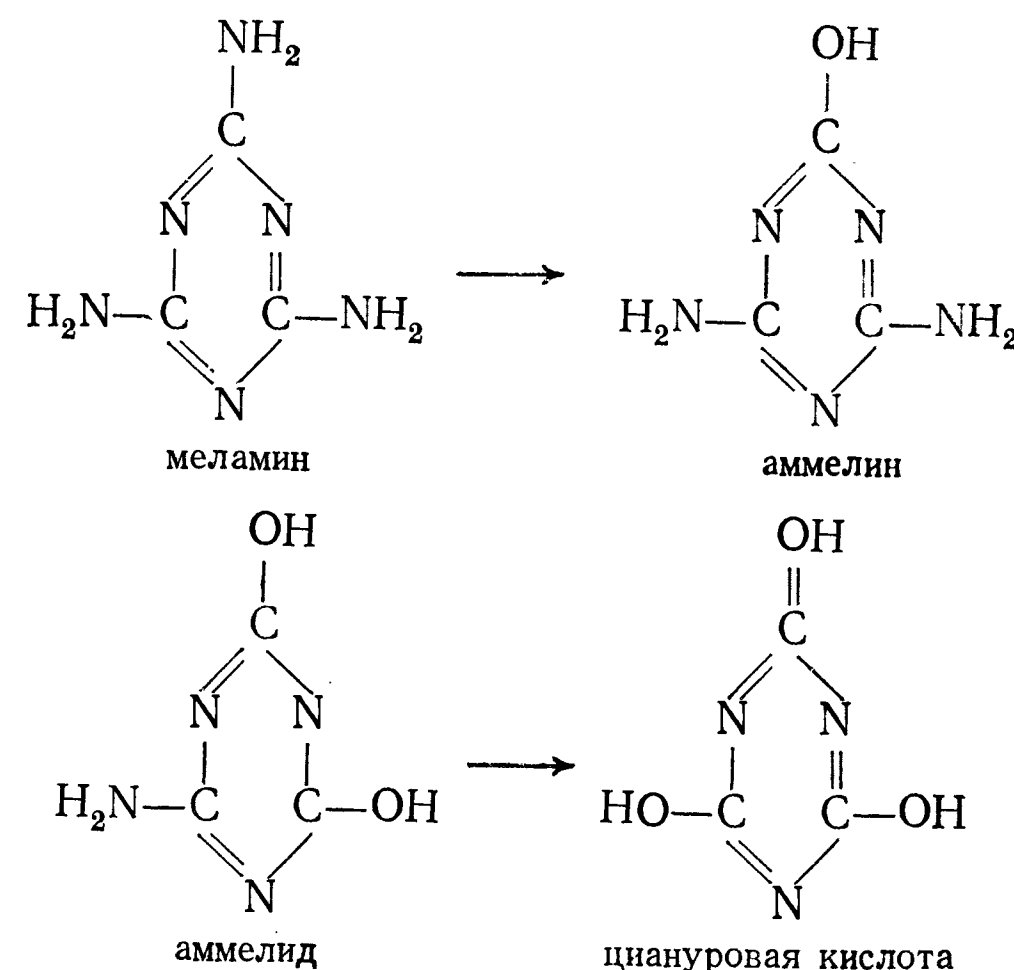
Количественные определения

В меламиноформальдегидных смолах определяют содержание меламина и показатели, характерные для карбамидоформальдегидных смол, определение которых см. выше.

Определение меламина с фосфорной кислотой

В меламиноформальдегидных олигомерах определение меламина основано на его способности подвергаться гидролизу под действием 45%-ной фосфорной кислоты с образованием циануровой кислоты.

Реакция идет по схеме



Аппаратура и реактивы

Колба круглодонная вместимостью 100 мл с капельной воронкой и прямым холодильником.

Колба вместимостью 500 мл.

Стеклянный тигель с пористой пластиной № 3.

Фосфорная кислота, 45%-ный раствор.

Аммиак, 10%-ный раствор.

Выполнение анализа. Навеску олигомера около 2—3 г, взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в колбу вместимостью 100 мл, снабженную капельной воронкой. Из воронки в колбу добавляют 50 мл 45%-ной фосфорной кислоты и через холодильник, соединенный с колбой, отгоняют выделившийся во время гидролиза формальдегид. Объем жидкости в перегонной колбе поддерживают в процессе гидролиза постоянным, приливая все время воду из капельной воронки.

Продолжительность гидролиза 12—15 ч. По окончании гидролиза содержимое колбы охлаждают. При этом выпадает циануровая кислота в виде длинных игл (около 1 см). Выделившуюся циануровую кислоту отфильтровывают через стеклянный тигель, промывают 3—4 раза холодной дистиллированной водой, расходуя на каждую промывку до 10 мл воды, высушивают при 100 °С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Расчет. Содержание меламина x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{0,9771m_1 \cdot 100}{m} = 97,71 \frac{m_1}{m}$$

где m_1 — масса циануровой кислоты, г; m — навеска олигомера, г; 0,9771 — количество меламина, соответствующее 1 г циануровой кислоты, г.

Предложено определение меламина, основанное на гидролитическом разложении смолы с последующим определением циануровой кислоты в виде диаммонийдицианурата меди. Последний растворяют в разбавленной хлористоводородной кислоте и определяют содержание меди иодометрическим методом [12].

Определение меламина с хлористоводородной кислотой [72]

Аппаратура и реактивы

Колба коническая с обратным холодильником вместимостью 250 мл.

Стеклянный фильтр с пористой пластинкой № 3.

Хлористоводородная кислота, 6 н.

Диоксан.

Выполнение анализа. Навеску олигомера 0,3—0,5 г, взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в колбу вместимостью 250 мл, растворяют в 50 мл диоксана и из бюретки добавляют 1,5 мл 6 н. хлористоводородной кислоты. Оставляют стоять при комнатной температуре 30 мин, затем колбу соединяют с воздушным холодильником, помещают на водяную баню при 60 °С и выдерживают 2 ч, после чего содержимое колбы охлаждают, фильтруют через стеклянный фильтр, промывают диоксаном (около 75 мл), высушивают на воздухе 5 мин, затем в вакууме при 50 °С до постоянной массы (около 2 ч), охлаждают и взвешивают.

Расчет. Содержание меламина x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{0,54m_1 \cdot 100}{m} = 54 \frac{m_1}{m}$$

где 0,54 — фактор пересчета на меламин; m_1 — масса осадка, г; m — навеска образца, г.

Клайн ([157] предлагает определение меламина по выше описанному методу заканчивать объемным методом, для чего полученный осадок циануровой кислоты после тщательной промывки на фильтре растворяют в 100 мл горячей 2%-ной хлористоводородной кислоты. Охлаждают, добавляют 3—5 г иодида калия и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия.

Содержание меламина x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{25,2V}{m}$$

где V — объем точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, мл; m — навеска образца, г.

Определение карбамида и меламина [72]

В карбамидомеламиноформальдегидных смолах определяют содержание карбамида аминлизом смолы бензиламином, меламина — аминлизом полимера водным раствором аммиака.

Определение карбамида

Аппаратура и реактивы

Колба круглодонная с обратным холодильником вместимостью 50 мл.

Стекланный тигель с пористой пластиной № 3.

Бензиламин.

Аммиак, 22%-ный раствор.

Хлористоводородная кислота, 1 н. раствор.

Выполнение анализа. Навеску образца 0,5 г, взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, нагревают с 10 мл бензиламина при 180—210 °С в течение 12 ч, затем после охлаждения подкисляют 1 н. HCl (по бумаге конго). Выпавший дибензилкарбамид растворяют, нагревая раствор до 60 °С, вновь охлаждают, отфильтровывают выделившиеся кристаллы дибензилкарбамида, промывают три раза водой порциями по 10 мл, сушат 2 ч при 105 °С и взвешивают.

Расчет. Содержание карбамида x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{60,05m_1 \cdot 100}{212m} = 0,2832 \frac{m_1}{m}$$

где 60,05 — молекулярная масса карбамида; m_1 — масса дибензилкарбамида, г; m — навеска образца, г; 212 — молекулярная масса дибензилкарбамида.

Определение меламина

Выполнение анализа. Навеску смолы 0,5 г и 10 мл 22%-ного раствора аммиака нагревают 10—20 ч в герметически закрывающейся металлической пробирке при 160 °С. Содержимое смывают в стакан, нагревают до удаления аммиака, фильтруют, добавляют горячей воды и охлаждают. Через 2,5 ч отфильтровывают выпавший осадок, дважды промывают водой (каждый раз по 5 мл воды), сушат 2 ч при 105 °С и взвешивают.

Расчет. Содержание меламина x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(m_1 - m_1c \cdot 0,0161)0,54 \cdot 100}{m} = 54 \frac{m_1 - 0,0161m_1c}{m}$$

где c — содержание карбамида, %; 0,0161 — фактор пересчета; остальные обозначения — см. выше.

Метод применим в присутствии алкидных, эпоксидных и других полимеров.

В карбамидомеламино- и тиокарбамидоформальдегидных смолах меламина определяют измерением в ультрафиолетовой области, а тиокарбамид — по содержанию серы [72].

ИК-спектры меламиноформальдегидных полимеров представлены в работах [17—19].

АНАЛИЗ ПОЛИУРЕТАНОВ

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА [242, 243]

Полиуретаны представляют собой полимеры, содержащие в основной цепи макромолекулы уретановые группы —HN—CO—O—. Полиуретаны получают поликонденсацией ди- или полиизоцианатов с соединениями, содержащими не менее двух гидроксильных групп. В зависимости от исходных соединений в макромолекулах полиуретана могут присутствовать, кроме уретановых групп, другие группы, например амидные, карбамидные, простые эфирные и сложноэфирные группы.

Существует несколько типов полиуретанов: гомополиуретаны, получаемые из одного диизоцианата и одного гликоля, и сополиуретаны, получаемые на основе двух диизоцианатов и одного гликоля или одного диизоцианата и двух гликолей, а также на основе диизоцианатов и, например, простого или сложного олигоэфира.

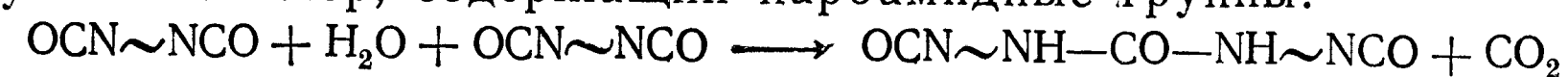
Макромолекулы полиуретана в зависимости от мольного соотношения исходных компонентов могут содержать различные концевые реакционноспособные группы, определяющие дальнейшие реакции полимера. В зависимости от числа и природы функциональных групп исходных мономеров получают линейные, разветвленные или сшитые полиуретаны.

Линейные полиуретаны синтезируют взаимодействием диизоцианатов с гликолями:

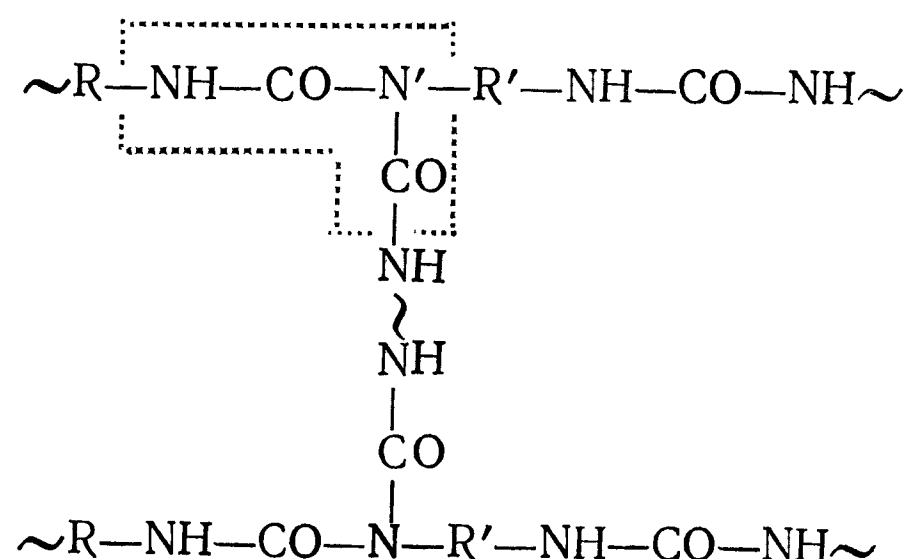


Разветвленные и сшитые полиуретаны образуются из соединений, содержащих две или более функциональные группы в молекуле одного из компонентов. При синтезе сшитых полиуретанов на первой стадии получают линейный полиуретан (форполимер), на концах макромолекул которого содержатся обычно изоцианатные группы, затем на второй стадии проводят отверждение (структурирование) форполимера взаимодей-

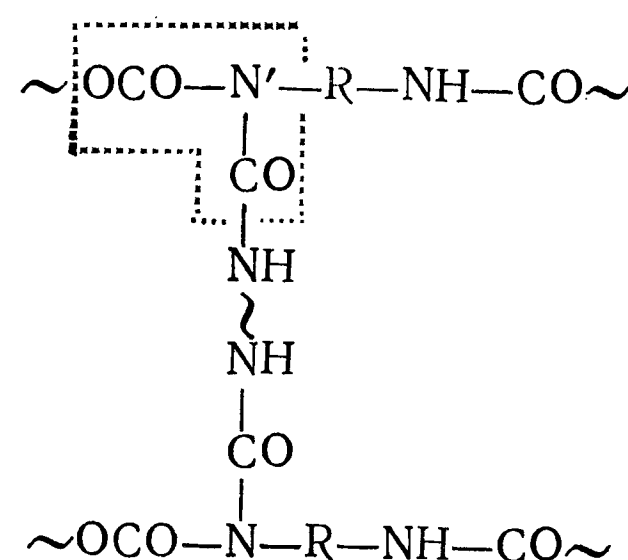
ствием с водой, первичными и вторичными диаминами или диолами. При реакции форполимера, например с водой, образуется полимер, содержащий карбамидные группы:



Макромолекулы полимера, не прореагировавшие с водой, взаимодействуют с карбамидными группами, образуя биуретовые структуры:



Если вместо воды используют гликоль, образуются аллофанатные структуры:



В зависимости от степени отверждения получают эластичные или жесткие полимеры. В жестких полиуретанах в отличие от эластичных макромолекулы соединены между собой большим числом поперечных связей. В жестких полиуретанах средняя молекулярная масса структурной единицы составляет 400—700, в эластичных полиуретанах — 2 500—20 000.

Большое промышленное значение имеют линейные полиуретаны, полученные из гексаметилендиизоцианата и бутандиола-1,4. Кроме гексаметилендиизоцианата широко используют ароматические диизоцианаты (толуилендиизоцианат, 4,4'-дифенилметандиизоцианат, 1,5-нафтилендиизоцианат). Их применяют в сочетании с полиэфирами, синтезируемыми из дикарбоновых кислот, гликолей и трехатомных спиртов. Из кислот применяют адипиновую, фталевую, себациновую, янтарную и щавелевую. Из спиртов применяют этилен-, диэтилен-, пропилен- и бутиленгликоли, глицерин, триметилпропан, 1,2,5-гексантириол и 1,2,4-бутантириол.

Линейные полиуретаны — вязкие жидкости или твердые аморфные вещества с молекулярной массой 10 000—40 000, рас-

творимые в крезоле, феноле, концентрированной серной и муравьиной кислотах (а некоторые из них — в диметилформамиде и диметилсульфоксиде). Они устойчивы к действию разбавленных минеральных и органических кислот, алифатических и хлорированных углеводородов, минеральных и органических масел. Полиуретаны обладают более высокой, чем полиамиды, стойкостью к действию воды и окислителей.

Сшитые полиуретаны устойчивы в дизельных и смазочных маслах при температурах до 100 °С, бензине, керосине, хлорированных углеводородах, спиртах, водных растворах солей, 30%-ной уксусной кислоте. Они разрушаются ацетоном, этилацетатом, крезолом, 30%-ной хлористоводородной кислотой, 10%-ной серной кислотой и 15—20%-ными растворами гидроксида натрия.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В полиуретанах определяют главным образом содержание изоцианатных и аминогрупп.

Определение изоцианатных групп

Определение изоцианатных групп с аммиаком [72]

Метод основан на взаимодействии изоцианатных групп полимера с аммиаком с образованием замещенных карбамидов:



Избыток аммиака определяют титрованием хлористоводородной кислотой.

Применяемые реактивы и выполнение анализа описаны в гл. 1, разд. «Определение изоцианатных групп».

Определение изоцианатных групп методом ИК-спектроскопии [244]

Метод основан на измерении поглощения изоцианатной группы в области 2270 см⁻¹.

Аппаратура и реактивы

ИК-спектрофотометр с рабочей областью 2000—4000 см⁻¹.

Агатовая ступка.

Колбы мерные вместимостью 50 и 100 мл.

2,4-Толуилендиизоцианат (ТДИ).

Пенополиуретан (ППУ), полностью отвержденный.

Бромид калия.

Хлороформ, высушенный над P₂O₅, прокипяченный с ТДИ и перегнанный.

Приготовление стандартных растворов. Образец отвержденного ППУ измельчают и отбирают фракцию с диаметром частиц 0,1 мм, которую затем хранят в течение двух недель над P₂O₅.

Готовят смеси высушенного порошка ППУ с 2,4-толуилендиизоцианатом (ТДИ) различных концентраций: 0,2—0,4—0,6—0,8—1,0% (масс.). ТДИ вносят в порошок ППУ в виде 0,3%-ного раствора в хлороформе с последующим удалением хлороформа в вакууме. В приготовленные смеси добавляют бромид калия [2% (масс.) смеси от массы бромида калия], растирают в агатовой ступке 15 мин и таблетуют прессованием под давлением $3,9 \cdot 10^9$ Па.

Построение градуировочного графика. Снимают ИК-спектр каждой таблетки в области 2000—4000 см^{-1} . В качестве внутреннего стандарта используют полосу валентных колебаний —СН при 2950 см^{-1} . Измеряют интенсивность полосы поглощения в области 2270 и 2950 см^{-1} .

Строят график зависимости отношений D_{2270}/D_{2950} от концентрации изоцианатных групп ТДИ. Если исходный ППУ содержит остаточные NCO-группы, то график не проходит через начало координат, а отсекает на оси ординат отрезок, соответствующий относительному поглощению полосы остаточных изоцианатных групп.

Выполнение анализа. Анализируемый образец растирают в порошок так же, как при приготовлении стандартных растворов, высушивают и таблетуют. Снимают ИК-спектр в той же области и в тех же условиях. По относительной оптической плотности находят по графику содержание изоцианатных групп (в %).

Фотометрическое определение изоцианатных групп [245]

Для определения малых количеств изоцианатных групп (в полиуретановых растворах для контроля синтеза) применяли [245] реакцию с нитритом натрия в смеси ацетона с этилацетатом. Полиуретаны, полученные на основе толуилендиизоцианата, реагируют с нитритом натрия с образованием окрашенного соединения, поглощающего при 440 нм. Первичные ароматические амины типа *n*-фенилендиамина или 4,4'-диаминодифенилметана в условиях анализа не образуют окрашенных соединений с нитритом натрия и не мешают определению изоцианатных групп.

Максимальное и постоянное значение интенсивности окраски достигается при 50-кратном мольном избытке реагента по отношению к изоцианатным группам и при выдержке реакционной смеси 20 мин. Определяемые концентрации изоцианатных групп в полимере составляют 0,005—0,02% (масс.), продолжительность анализа 30 мин.

Метод может быть применен для определения малых концентраций NCO-групп в полиуретанах, растворимых в других растворителях, в частности, в диметилформамиде.

Аппаратура и реактивы

Спектрофотометр типа СФ-26.

Колбы мерные вместимостью 50 и 100 мл.

Колбы конические вместимостью 50 мл.

Ацетон, хч.

Этилацетат (содержащий не более 0,01—0,02% воды).

2,4-Толуилендиизоцианат, 0,02%-ный раствор в этилацетате, свежеприготовленный.

Полиуретан, не содержащий изоцианатных групп.

Нитрит натрия, 0,4 М раствор.

Стандартный раствор 2,4-толуилендиизоцианата, 0,02%-ный в этилацетате.

Стандартный раствор полиуретана, не содержащего изоцианатных групп: 10 г полиуретана растворяют в ацетоне в мерной колбе вместимостью 50 мл и доводят до метки ацетоном.

Построение градуировочного графика. В пять конических колб вместимостью 50 мл помещают пипеткой по 5 мл стандартного раствора полиуретана, по 0,5 мл 0,4 М раствора нитрита натрия. Затем последовательно добавляют 4,5—4,0—3,5—3,0—2,5 мл этилацетата и соответственно 0,0—0,5—1,0—1,5—2,0 мл 0,02%-ного стандартного раствора 2,4-толуилендиизоцианата. Общий объем раствора в каждой колбе должен быть 10 мл. Тщательно перемешивают до полного растворения полиуретана.

Через 20 мин после введения изоцианата в реакционную смесь измеряют оптическую плотность растворов 2,4-толуилендиизоцианата относительно нулевого (контрольного) раствора при 440 нм в кюветах с толщиной слоя 1 см. Строят градуировочный график зависимости оптической плотности от содержания изоцианатных групп (в мкг).

Выполнение анализа. Раствор анализируемого полиуретана в этилацетате около 5 г, взятого с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в мерную колбу вместимостью 25 мл и доводят до метки ацетоном. Отбирают аликвотную часть 5 мл в коническую колбу вместимостью 50 мл, содержащую 0,5 мл 0,4 М раствора нитрита натрия и 4,5 мл этилацетата. Через 20 мин после введения пробы измеряют оптическую плотность раствора при 440 нм относительно контрольного раствора.

Расчет. Содержание NCO-групп (в мкг) находят по градуировочному графику и рассчитывают (в %) по формуле

$$[\text{NCO}] = \frac{c \cdot 25 \cdot 100}{m \cdot 5 \cdot 1000000} = \frac{c \cdot 5}{m \cdot 10^4}$$

где c — содержание NCO-групп, найденное по градуировочному графику, мкг;
 m — навеска полиуретанового раствора, г.

В литературе описано титриметрическое определение остаточных изоцианатных групп в эпоксиуретановых смолах [246], определение аминогрупп в ароматических полиуретанах [85, 89], газохроматографическое определение микропримесей диметилформамида и диметилацетамида в полиуретановых пленках [247].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ляликов Ю. С.* Физико-химические методы анализа. М., Химия, 1974. 557 с.
2. *Крешков А. П.* Основы аналитической химии. Т. 1. 4 изд., перераб. М., Химия, 1976. 456 с.
3. *Палит Ш. Р., Дас М. П., Самаядшулу Г. С.* Неводное титрование. Пер. с англ./Под ред. А. П. Крешкова. М., Госхимиздат, 1958. 191 с.
4. *Крешков А. П., Быкова Л. Н., Казарян Н. А.* Кислотно-основное титрование в неводных растворах. М., Химия, 1967. 192 с.
5. *Климова В. А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. 2 изд., доп. М., Химия, 1975. 223 с.
6. *С. Сигг.* Инструментальные методы анализа функциональных групп органических соединений. Пер. с англ./Под ред. В. Г. Березкина. М., Мир, 1974. 464 с.
7. *Ничуговский Г. Ф.* — ЖАХ, 1977, т. 32, № 11, с. 2124—2126.
8. *Пантелеева Е. П.* — Зав. лаб., 1966, № 8, с. 921.
9. *Малкова Э. М., Левченко Ю. Н., Катыхов В. Н.* — Измерительная техника, 1978, № 1, с. 82, 83.
10. *Кута Я., Гейровский Я.* Основы полярографии. М., Мир, 1965. 559 с.
11. *Безуглый В. Д.* Полярография в химии и технологии полимеров. Л., Химия, 1968. 232 с.
12. *Байбаева С. Т., Миркин Л. А. и др.* Методы анализа лакокрасочных материалов. М., Химия, 1974. 468 с.
13. *Пешкова В. М., Громова М. И.* Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М., Высшая школа, 1976. 280 с.
14. *Свердлова О. С.* Электронные спектры в органической химии. Л., Химия, 1973. 248 с.
15. *Скуг Д., Уэст Д.* Основы аналитической химии. Т. 2. Пер. с англ./Под ред. Ю. А. Золотова. М., Мир, 1979. 438 с.
16. *Збинден Р.* Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. Пер. с англ./Под ред. Л. А. Блюменфельда. М., Мир, 1966. 355 с.
17. *Хаслам Дж., Виллис Г. А.* Идентификация и анализ полимеров. Пер. с англ. М., Химия, 1971. 432 с.
18. Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ/Под ред. В. М. Чулановского. Л., Химия, 1969. 356 с.
19. *Элиот А.* Инфракрасные спектры, структура полимеров. Пер. с англ./Под ред. Р. Г. Жбанкова. М., Мир, 1972. 160 с.
20. *Калинина Л. С.* Качественный анализ полимеров. М., Химия, 1975. 245 с.
21. *Дехант И.* Инфракрасная спектроскопия полимеров. Пер. с немецк./Под ред. Э. Ф. Олейника. М., Химия, 1976. 472 с.
22. *Слоним И. Я., Любимов А. Н.* Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М., Химия, 1966. 340 с.
23. *Г. Клайн.* Аналитическая химия полимеров. Т. 2. Пер. с англ./Под ред. А. А. Арест-Якубовича. М., Мир, 1965. 472 с.
24. *Мадорский С.* Термическое разложение органических полимеров. Пер. с англ./Под ред. С. Р. Рафикова. М., Мир, 1967. 328 с.
25. *Папков В. С., Слонимский Г. Л.* — Высокомол. соедин., 1968, А, т. 10, с. 1204—1205.
26. *Детерман Г.* Гель-хроматография. Гель-фильтрация. Гель-проникающая хроматография. Молекулярные сита. Пер. с немецк./Под ред. А. С. Хохлова. М., Мир, 1970. 252 с.
27. Гель-проникающая хроматография/Под ред. А. И. Кузаева. Черноголовка, 1974. 78 с.
28. *Березкин В. Г.* Аналитическая газовая хроматография. М., Наука, 1966. 184 с.
29. *Березкин В. Г., Колбановский Ю. А., Кязимов Э. А.* — Высокомол. соедин., 1967, А, т. 9, № 12, с. 2566—2569.
30. *Березкин В. Г., Алишоев В. Р., Немировская И. Б.* Газовая хроматография в химии полимеров. М., Наука, 1972. 287 с.
31. Хроматография в тонких слоях. Пер. с немецк./Под ред. Э. Штала. М., Мир, 1965. 508 с.
32. *Кибардин С. А., Макаров К. А.* Тонкослойная хроматография в органической химии. М., Химия, 1978. 125 с.
33. *Мальшиев А. И., Помогайбо А. С.* Анализ резин. М., Химия, 1977. 232 с.
34. *Березкин В. Г., Бочков А. С.* Количественная тонкослойная хроматография. М., Наука, 1980. 183 с.
35. *Швеппе Х.* Аналитическая химия синтетических красителей. Пер. с англ./Под ред. К. Венкатарамана. Л., Химия, 1979. 310 с.
36. Количественная хроматография на бумаге и в тонком слое. Пер. с англ./Под ред. Э. Д. Шелларда. М., Мир, 1971. 192 с.
37. *Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б.* Введение в физикохимию растворов полимеров/Под ред. В. В. Коршака. М., Наука, 1978. 328 с.
38. *М. Кантов.* Фракционирование полимеров. Пер. с англ./Под ред. Н. С. Наметкина и А. Д. Литмановича. М., Мир, 1971. 444 с.
39. Методические рекомендации по применению методов определения молекулярных масс, молекулярно-массового распределения и обращенной газовой хроматографии в некоторых производствах полимеров/Под ред. А. И. Малышева. Черкассы, НИИТЭХИМ, 1982. 66 с.
40. *Боуэн Т.* Введение в ультрацентрифугирование. Пер. с англ./Под ред. В. О. Шпикитера. М., Мир, 1973. 273 с.
41. Практическое руководство по определению молекулярного веса полимеров методом светорассеяния/Под ред. А. И. Шатенштейна. М., НИИТЭХИМ, 1968. 99 с.
42. Сборник методов микроанализа различных органических соединений/Под ред. Н. А. Исаковой. Л., ВНИИСК, 1968. 104 с.
43. *Баландина В. А. и др.* Анализ полимеризационных пластмасс. Л., Химия, 1965. 512 с.
44. *Merz W.* — Anal. Chim. Acta, 1969, Bd. 48, S. 382—385.
45. *Rezl V.* — Microchem. J., 1970, v. 15, p. 381—386.
46. *Rezl V.* — J. Chromatogr. Sci., 1972, v. 16, p. 439—441.
47. *Rezl V.* — Gas. Chromatogr., 1973, v. 81, p. 233—260.
48. *Скоробогатова В. И., Кравченко Г. А., Фаерштейн Ю. М.* — ЖАХ, 1971, т. 26, № 11, с. 2201—2204.
49. *Гельман Н. Э., Кипаренко Л. М.* — ЖАХ, 1965, т. 20, № 5, с. 229, 230.
50. *Володина М. А., Горшкова Т. А.* — ЖАХ, 1969, т. 24, № 9, с. 1437, 1438.
51. *Губен-Вейль.* Методы анализа. Т. 2. Пер. с немецк./Под ред. Е. Мюллера. 2 изд., стереотипное. М., Госхимиздат, 1967. 1032 с.
52. *Merz W.* — Z. anal. Chem., 1968, Bd. 237, S. 272—275.
53. *Моторина М. А., Никитина Н. И.* — Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. М., НИИТЭХИМ, 1979, № 10, с. 22—25.
54. *Гличев А. Г., Моторина М. А.* — Там же, 1982, № 3, с. 24—26.
55. *Шанина Т. М., Гельман Н. Э., Михайловская В. С.* — ЖАХ, 1967, т. 22, № 5, с. 782—786.
56. *Шанина Т. М., Гельман Н. Э., Кипаренко Л. М.* — ЖАХ, 1965, т. 20, № 2, с. 118, 119.
57. *Коренман И. М.* Органические реагенты в неорганическом анализе. Справочник. М., Химия, 1980. 448 с.
58. *Коваленко О. А., Жалобина В. Д., Майборода И. К.* — Зав. лаб., 1970, № 8, с. 920—922.
59. *Никитина Н. И., Моторина М. А.* — Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. М., НИИТЭХИМ, 1979, № 2, с. 23—27.
60. *Шанина Т. М., Гельман Н. Э. и др.* — В кн.: Физические и физико-химические методы анализа органических соединений. Ин-т Геохимии и аналит. химии. М., Наука, 1970, с. 195—206.
61. *Климова В. А., Виталина М. Д.* — ЖАХ, 1967, т. 22, № 3, с. 406—408.
62. *Бабко А. К., Пилипенко А. Г.* Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. М., Химия, 1974. 360 с.
63. *Калинина Л. С. и др.* — Пластмассы, 1976, № 5, с. 66, 67.
64. *Цыганова М. Ф., Новикова К. Ф.* — ЖАХ, 1969, т. 24, № 2, с. 272—273.
65. *Струкова М. П., Федорова Г. А.* — ЖАХ, 1966, т. 21, № 4, с. 509—511.

66. *Dinduid L. I., Johnson N. C.* — Microchem. J., 1968, v. 13, N 4, p. 616—620.
67. *Калинина Л. С., Никитина Н. И.* — Пластмассы, 1974, № 2, с. 75—76.
68. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. М., Химия, 1965. 975 с.
69. *Моторина М. А.* — В кн.: Инструктивно-методические материалы по анализу конденсационных олигомеров и полимеров. М., НИИТЭХИМ, 1977, с. 40—42.
70. *Черкасский А. А.* — Зав. лаб., 1967, т. 33, № 10, с. 1215—1224.
71. *Моторина М. А. и др.* — Пластмассы, 1982, № 1, с. 41, 42.
72. *Кастерина Т. Н., Калинина Л. С.* Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс. М., Госхимиздат, 1963. 284 с.
73. *Алексеева К. В., Храмова Л. П.* — ЖАХ, 1972, т. 27, № 1, с. 163—168.
74. *Благодарова А. А., Непомнящий А. И.* Лаковые эпоксидные смолы. М., Химия, 1970. 248 с.
75. *Дубина Н. К. и др.* — ЖАХ, 1976, т. 31, № 5, с. 1026, 1027.
76. *Аксенов А. И.* — Зав. лаб., 1971, № 12, с. 1437.
77. *Крешков А. П., Швецова Л. Н., Емелин Е. А.* — Пластмассы, 1968, № 10, с. 52—54.
78. *Г. Клайн.* Аналитическая химия полимеров. Т. 3. Пер. с англ./Под ред. В. А. Кронгауза. М., Мир, 1966. 384 с.
79. *Мескина Э. И.* Методы анализа и контроля качества продукции в химической промышленности. М., НИИТЭХИМ, 1981, № 2, с. 33—35.
80. *Калинина Л. С., Моторина М. А., Метелкина Е. И.* — Пластмассы, 1973, № 8, с. 67—69.
81. *Калинина Л. С., Моторина М. А.* А. с. 367372, 1973 (СССР).
82. *Horbach A., Veil U., Wunderlich H.* — Makromol. Chem., 1965, Bd. 88, S. 215—231.
83. *Schori E. I. E., McGrath,* — An. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1978, v. 19, N 1, p. 494—499.
84. *Rafler G., Bonatz E., Blaesche F.* — Acta Polym., 1979, Bd. 30, N 9, S. 598—599.
85. *Емелин Е. А.* — ЖАХ, 1975, т. 30, № 2, с. 335—339.
86. *Kolling O. W., Lambert I. L.* — Inorg. Chem., 1965, v. 4, p. 170.
87. *Крешков А. П., Швецова Л. Н., Свистунова Г. П., Емелин Е. А.* — ЖАХ, 1971, т. 26, с. 369—373.
88. *Крешков А. П., Васильев В. И., Тумовский Л. А.* — Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1965, № 48, с. 39.
89. *Геращенко З. В., Блинов В. Ф., Зимин Ю. Б.* — Пластмассы, 1975, № 12, с. 50, 51.
90. *Каргин В. А., Слонимский Г. Л.* Краткие очерки по физикохимии полимеров. М., Химия, 1967. 231 с.
91. *Тагер А. А.* Физикохимия полимеров. 3 изд., перераб. М., Химия, 1978. 544 с.
92. *Андрианов А., Кардашов Д.* Практические работы по искусственным смолам и пластмассам. М., Госхимиздат, 1946. 260 с.
93. *Е. Феттес.* Химические реакции полимеров. Пер. с англ./Под ред. З. А. Роговина. Т. 1, 503 с.; т. 2, 536 с. М., Мир, 1967.
94. *З. Вирша, Я. Бжезиньский.* Аминопласты. Пер. с польск. М., Химия, 1973. 344 с.
95. *Reinf I.* — Mod. Plast., 1965, v. 9, N 11, p. 324—330.
96. *Smith M.* — Mod. Plast., 1965, v. 42, N 5, p. 206—208.
97. ГОСТ 14870—77. Реактивы. Методы определения содержания воды.
98. *Mitchele I., Smith M.* — Aquametry, N 7, Intersci., 1977.
99. *Малышев А. И., Хачапуридзе Н. А. и др.* — ЖАХ, 1980, т. 35, № 7, с. 1314—1317.
100. *Калинина Л. С.* — В кн.: Энциклопедия полимеров. Т. 1, с. 793. М., Сов. энциклопедия, 1972.
101. *Берлин А. А., Матвеева Н. Г.* Успехи химии и физики полимеров. М., Наука, 1970. 355 с.
102. *Энтелис С. Г., Евреинов В. В., Кузаев А. И.* Успехи химии и физики полимеров. М., Наука, 1973. 256 с.

103. *Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л.* Физика и химия макромолекул. М., Наука, 1965. 509 с.
104. Стандарт СЭВ 742—77. Продукты химические. Определение цветности в единицах Хазена (шкала платинокобальтовая).
105. *Манделькерн Л.* Кристаллизация полимеров. Пер. с англ./Под ред. С. Я. Френкеля. М., Химия, 1966. 332 с.
106. *Уббелоде А. Р.* Плавление и кристаллическая структура. Пер. с англ./Под ред. А. И. Китайгородского. М., Мир, 1969. 420 с.
107. *Шарплес А.* Кристаллизация полимеров. Пер. с англ./Под ред. Н. Ф. Бакеева. М., Мир, 1968. 200 с.
108. *Ли Г., Стоффи Д., Невилл К.* Новые линейные полимеры. Пер. с англ. М., Химия, 1972. 280 с.
109. *Панкова Э. С., Марценицена Е. Л., Берлин А. А.* — Высокомол. соед., 1976, № 1, с. 157—161.
110. *Олейникова К. Н., Юдкин Б. И., Лотенкова Л. В.* — Пластмассы, 1972, № 11, с. 5—8.
111. *Endres J. F., Hay A. S., Eustance J. W.* — J. Org. Chem., 1963, v. 28, p. 1300.
112. *Олейникова К. Н., Решетова Л. В., Юдкин Б. И.* — Пластмассы, 1968, № 11, с. 64, 65.
113. *Коренман И. М.* Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М., Химия, 1975. 360 с.
114. *Юдкин Б. И. и др.* — Пластмассы, 1971, № 9, с. 43, 44.
115. *Филатов И. С. и др.* — Пластмассы, 1972, № 11, с. 56, 57.
116. *Диндойн В. И. и др.* — Усп. химии, 1970, т. 39, с. 471—473.
117. *Ким А. М. и др.* — Пластмассы, 1972, № 3, с. 10—12.
118. *Филатов И. С. и др.* — Пластмассы, 1971, № 7, с. 45, 46.
119. *Заржецкая Л. К., Шашалевич М. П., Юдкин Б. И.* — Пластмассы, 1976, № 2, с. 34, 35.
120. *Калинина Л. С., Моторина М. А.* — Пластмассы, 1973, № 6, с. 74, 75.
121. *Красикова В. М. и др.* — ЖАХ, 1977, т. 32, № 7, с. 1425—1430.
122. *Котов Ю. И. и др.* — В кн.: Тезисы докл. четвертой Всесоюзн. конф. по аналитич. химии органических соединений. М., Наука, 1980, с. 142, 143.
123. Методические рекомендации по анализу продуктов производства полиамидов, полиэфиров, карбамидных смол, полиимидов, полисульфонов, полибензоксазолов и пластификаторов/Под ред. А. И. Малышева. Черкассы, НИИТЭХИМ, 1981. 76 с.
124. *Хачапуридзе Н. А., Ярмаковская Л. Г.* — В кн.: Тезисы докл. четвертой Всесоюзной конф. по аналитич. химии органических соединений. М., Наука, 1980, с. 167.
125. *Моторина М. А., Метелкина Е. И.* — В кн.: Инструктивно-методические материалы по анализу мономерных и полимерных соединений/Под ред. А. И. Малышева. Черкассы, НИИТЭХИМ, 1979, с. 22, 23.
126. *Коршак В. В., Виноградова С. В.* Равновесная поликонденсация. М., Наука, 1968. 444 с.
127. *Коршак В. В., Виноградова С. В.* Неравновесная поликонденсация. М., Наука, 1972. 696 с.
128. *Николаев А. Ф.* Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М., Химия, 1966. 768 с.
129. *Van Linden R. L. M.* — Z. Anal. Chem., 1969, Bd. 47, S. 232—235.
130. *Храмова Т. С. и др.* — Высокомол. соед., 1973, А, т. 15, с. 148—152.
131. *Аверко-Антонович Ю. О., Антипов А. Г.* — Пластмассы, 1971, № 4, с. 57—58.
132. *Lohnert P., Schöllner R.* — Plaste u. Kautsch., 1968, Bd. 15, N 7, S. 520—525.
133. *Коршак В. В.* Термостойкие полимеры. М., Наука, 1969. 410 с.
134. *Григорьев А. П., Федотова О. Я.* Лабораторный практикум по технологии пластических масс. М., Высшая школа, 1977, ч. 2, с. 103—116.
135. *Аскадский А. А.* Физикохимия полимеров. М., Химия, 1968. 214 с.
136. Справочник по пластическим массам/Под ред. И. И. Гарбара, В. М. Катаева, М. С. Акутина. Т. 2. М., Химия, 1969. 517 с.

137. Акутин М. С. и др. — Пластмассы, 1965, № 3, с. 32—36.
138. Шнелл Г. Химия и физика поликарбонатов. Пер. с англ./Под ред. Г. С. Колесникова. М., Химия, 1967. 229 с.
139. Технология пластических масс/Под ред. В. В. Коршака. М., Наука, 1972. 408 с.
140. Смирнова О. В., Ерофеева С. Б. Поликарбонаты. М., Химия, 1975. 288 с.
141. Фрейдлина Н. Ю., Котов Ю. И. — В кн.: Инструктивно-методические материалы по анализу мономерных и полимерных материалов/Под ред. А. И. Малышева. Черкассы, НИИТЭХИМ, 1979, с. 28—31.
142. Dobkowski Z. — Chem. Analit. (PRL), 1971, v. 16, p. 1139.
143. Урман Я. Г. и др. — Высокомол. соед., 1980, А, т. 22, № 4, с. 929—934.
144. Di Pasquale G., Di Jorio G., Caraccioli T. — J. Chromatogr., 1978, v. 152, N 2, p. 538—541.
145. Моторина М. А. и др. А. с. 934324, 1982 (СССР).
146. Ярмаковская Л. Г. — В кн.: Инструктивно-методические материалы по анализу мономерных и полимерных соединений/Под ред. А. И. Малышева. Черкассы, НИИТЭХИМ, 1979, с. 14, 15.
147. Хачапуридзе Н. А. — Там же, с. 7, 8.
148. Хачапуридзе Н. А. — Там же, с. 9, 10.
149. Хачапуридзе Н. А. — Там же, с. 6, 7.
150. Фрейдлина Н. Ю., Котов Ю. И. — Там же, с. 35—38.
151. Моторина М. А., Хачапуридзе Н. А. — Там же, с. 10—13.
152. Вырский Ю. П., Алкаева О. Ф., Рогожкина Е. Д. — Там же, с. 60—63.
153. Вырский Ю. П., Рогожкина Е. Д. — Там же, с. 64—67.
154. Флорид Д. Е. Полиамиды. Пер. с англ./Под ред. К. Н. Власовой. М., Госхимиздат, 1960. 180 с.
155. Морган П. У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. Пер. с англ. Л., Химия, 1970. 448 с.
156. Фрунзе Т. М., Коршак В. В. — Высокомол. соед., 1959, т. 1, с. 287.
157. Клайн Г. Аналитическая химия полимеров. Пер. с англ./Под ред. А. П. Крешкова. Т. 1. М., Издательский, 1963. 592 с.
158. Крешков А. П., Свистунова Г. П., Матвеев В. Д. — ЖАХ, 1966, т. 21, № 12, с. 1481—1485.
159. Морозов А. Г., Караньян О. М., Павлов А. В. — В кн.: Методические рекомендации по применению методов определения молекулярных масс и молекулярно-массового распределения и обращенной газовой хроматографии в некоторых производствах полимеров/Под ред. А. И. Малышева. Черкассы, НИИТЭХИМ, 1982, с. 7—9.
160. Малышев А. И. и др. — Пластмассы, 1981, № 6, с. 44, 45.
161. Хачапуридзе Н. А., Покровская В. Л., Калинина Л. С. — Пластмассы, 1969, № 4, с. 57—59.
162. Holter D. A. — J. Polymer Sci., 1968, A-1, v. 6, N 11, p. 3177—3181.
163. Шталь С. С., Дмитриева В. Н., Безуглый В. Д. — Пластмассы, 1969, № 9, с. 61—63.
164. Адрова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиимиды — новый класс термостойких полимеров. Л., Наука, 1968. 211 с.
165. Чернова А. Г. и др. — Пластмассы, 1973, № 4, с. 21—24.
166. Адорова И. В. и др. — Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. М., НИИТЭХИМ, 1979, с. 18—20.
167. Нечаев П. П. и др. — Высокомол. соед., 1973, А, т. 15, № 3, с. 702—703.
168. Reinschuessel N. K., Roldan L. G., Sibilia J. P. — J. Polymer Sci., 1968, A-2, v. 6, N 3, p. 569—574.
169. Соколов Л. Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. — М., Химия, 1966. 332 с.
170. Хачапуридзе Н. А., Калинина Л. С., Покровская В. Л. — Пластмассы, 1973, № 3, с. 68—70.
171. ГОСТ 11235—75. Смолы фенолоформальдегидные. Методы определения содержания свободного фенола.
172. Ермолаева Т. А. и др. — Методы анализа и контроля производства в химической промышленности. М., НИИТЭХИМ, 1977, № 6, с. 26—28.

173. Stevens M. P., Percival D. F. — Anal. Chem., 1964, v. 36, N 6, p. 1023.
174. Zowall H. — Chem. Analit. (PRL), 1980, v. 25, N 1, p. 107—112.
175. Фишман Г. И., Певзнер И. Д. — Пластмассы, 1971, № 3, с. 58—60.
176. Ершов Б. П., Покровская В. Л. — Пластмассы, 1959, № 4, с. 50—55.
177. Крешков А. П. и др. — Пластмассы, 1973, № 3, с. 66—68.
178. Шутлер Л. М., Беркман Я. П. — Укр. хим. ж., 1953, т. 23, № 5, с. 669.
179. Хачапуридзе Н. А., Калинина Л. С. — Производство и переработка пластических масс и синтетических смол. М., НИИТЭХИМ, 1976, № 6, с. 23.
180. Булыгин Б. М., Фолифорова И. Г., Мурашов Ю. С. — Пластмассы, № 7, 1970, с. 62, 63.
181. Ершов Б. П., Мосина А. С. — ЖАХ, 1960, т. 15, № 2, с. 243—245.
182. Глайзер А. М. и др. — Пластмассы, 1972, № 11, с. 66, 67.
183. Калинина Л. С., Хачапуридзе Н. А., Покровская В. Л. А. с. — 198031, 1963 (СССР).
184. Петров Г. С., Левин А. Н. Термореактивные смолы и пластические массы/Под ред. М. И. Гарбара. М., Госхимиздат, 1959. 310 с.
185. Пишеницина В. П. и др. — Пластмассы, 1968, № 2, с. 34, 35.
186. Мурашов Б. А. и др. — Пластмассы, 1972, № 3, с. 29—31.
187. Шустерзон Г. И. — Строительные материалы, 1977, № 1, с. 35, 36.
188. Serelak J. — Plaste u. Kautsch., 1955, Bd. 2, N 2, S. 34, 35.
189. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Пер. с нем./Под ред. Л. С. Эфроса. Л., Госхимиздат, 1962. 963 с.
190. Ли Г., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. Пер. с англ./Под ред. Н. В. Александрова. М., Энергия, 1973. 415 с.
191. Хозин В. Г., Прохорова Н. С., Воскресенский В. А. — Пластмассы, 1968, № 10, с. 24—26.
192. Калинина Л. С. и др. — Пластмассы, 1969, № 4, с. 57—59.
193. Хренова О. Н. и др. — Методы анализа и контроля качества продукции в химической промышленности. М., НИИТЭХИМ, 1978, № 2, с. 52—54.
194. Зайцева В. В. и др. — Пластмассы, 1974, № 4, с. 57—59.
195. Розентуллер С. М. — Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. М., НИИТЭХИМ, 1971, № 6, с. 17—19.
196. Луцки В. И. и др. — Лакокрасочные материалы и их применение. 1976, № 4, с. 48, 49.
197. Андреев А. П. и др. — Пластмассы, 1973, № 9, с. 62—64.
198. Комаров Б. Н., Альшиц И. М. — Пластмассы, 1973, № 1, с. 67—69.
199. Гурман И. М. и др. — Пластмассы, 1966, № 8, с. 69—71.
200. Юхновский Г. Л. и др. — Пластмассы, 1970, № 11, с. 60, 61.
201. Лапицкий В. А. и др. — Пластмассы, 1973, № 3, с. 45—49.
202. Наумец Л. А. — Пластмассы, 1973, № 3, с. 18, 19.
203. Киль Т. А. и др. — Пластмассы, 1972, № 3, с. 15—17.
204. Anderson H. C. — Anal. Chem., 1960, v. 32, p. 1593—1595.
205. Watherhead K. J. — Analyst., 1966, v. 91, N 108, p. 445—448.
206. Stolnesch F., Iohan F., Onaca I. — Materials Plastics, 1967, v. 5, N 1.
207. Wiesner J. — Coll. Czech. Chem. Comm., 1967, v. 32, N 1, p. 448—453.
208. Сорокин М. Ф. и др. — Пластмассы, 1974, № 2, с. 47—50.
209. Ishimori M., Hiraishi T. — J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 1967, v. 70, N 6, p. 970—974.
210. Прогресс полимерной химии/Под ред. В. В. Коршака. М., Наука, 1969.
211. Коломоец Г. А. и др. — Пластмассы, 1974, № 2, с. 19, 20.
212. Хачапуридзе Н. А., Калинина Л. С. — Производство и переработка синтетических смол и пластических масс. М., НИИТЭХИМ, 1976, № 6, с. 23.
213. Бениг Г. В. Ненасыщенные полиэфирные. Строение и свойства. Пер. с англ./Под ред. Л. Н. Седова М., Химия, 1968. 256 с.
214. Седов Л. Н. В кн.: Энциклопедия полимеров/Под ред. В. А. Кабанова и др. Т. 2. М., Сов. энциклопедия, 1974, с. 710—718.
215. Седов Л. Н., Михайлова З. В. Ненасыщенные полиэфирные. М., Химия, 1977.
216. Емелин Е. А., Царфин Я. А. — Пластмассы, 1961, № 3, с. 75, 76.
217. Царева Т. В. и др. — Пром. синтетич. каучука, 1980, № 9, с. 99, 100.
218. ИСО 2554—74. Смолы ненасыщенные полиэфирные. Определение гидроксильного числа.

219. ГОСТ 22304—77. Смолы полиэфирные ненасыщенные. Методы определения кислотного числа.
220. Авдеева Г. М. Канд. дис. М., НИИПМ, 1972.
221. Карпов О. Н. — ЖАХ, 1968, т. 23, № 3, с. 470, 471.
222. Калинина Л. С., Никитина Н. И. — Пластмассы, 1970, № 7, с. 55—57.
223. Стандарт СЭВ 742—77. Продукты химические. Определение цветности в единицах Хазена (шкала платино-кобальтовая).
224. ГОСТ 13549—68. Пластмассы. Методы определения содержания стирола в стирольных растворах ненасыщенных полиэфиров.
225. Пшеницина В. П. и др. — Методы анализа и контроля качества продукции в хим. промышленности. М., НИИТЭХИМ, 1981, № 3, с. 1, 2.
226. Ярмаковская Л. Г. — В кн.: Инструктивно-методические материалы по анализу мономеров, конденсационных олигомеров и полимеров/Под ред. Л. С. Калининой. М., НИИТЭХИМ, 1977, с. 69, 70.
227. Акимова В. К. и др. — ЖАХ, 1966, т. 21, № 10, с. 262, 263.
228. Моторина М. А. и др. — Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. — М., НИИТЭХИМ, 1978, № 6, с. 53—56.
229. Урман Я. Г. и др. — Высокомол. соедин., 1970, А, т. 12, № 10, с. 160.
230. Slonim I. J. — In: Intern. Symp. on Makromol. Helsinki, 2—7/VII 1972. Sect II. Preprint, v. 3, p. 457—470.
231. Храмова Т. С. и др. — Высокомол. соедин., 1973, А, т. 15, с. 148—150.
232. Murphy C. B. — Polymer Sci., 1958, v. 28, p. 453—456.
233. Luce C. C. e. a. — Z. anal. Chem., 1965, Bd. 208, N 3, S. 214, 215.
234. Reichert K., Nollen K. — Farbe u. Lack, 1966, Bd. 72, N 10, S. 947—954.
235. Schulz G., Fyolka P. — Plaste u. Kautsch, 1968, Bd. 15, N 11, S. 816—818.
236. Saier E. L. — J. Appl. Polymer Sci., 1968, v. 12, N 10, p. 2191—2200.
237. Хувинк Р., Ставерман А. Химия и технология полимеров. Пер. с нем./Под ред. М. М. Коттона. Т. 1. М., Химия, 1965. 675 с.
238. Цфасман А. Б. Аналитический контроль в производстве карбамидных смол. М., Лесная промышленность, 1975. 133 с.
239. ГОСТ 14231—78. Смолы карбамидно-формальдегидные.
240. Хувинк Р., Ставерман А. Химия и технология полимеров. Пер. с нем./Под ред. М. М. Коттона. Т. 2. М., Химия, 1966. 508 с.
241. Литвинцева Г. А., Павлов В. Ф., Медведев М. Е. Химические материалы, применяемые в мебельной промышленности. М., Лесная промышленность, 1973. 150 с.
242. Саундерс Дж., Фриш К. Химия полиуретанов. Пер. с англ./Под ред. С. Г. Энтелиса. М., Химия, 1968. 470 с.
243. Сухорукова С. А. и др. — В кн.: Исследование в области синтеза полимеров/Под ред. Ю. С. Липатова. Киев, Наук. думка, 1978, с. 74—81.
244. Жохова Ф. А., Жарков В. В. — Пластмассы, 1967, № 8, с. 63, 64.
245. Корзюк Э. Л., Самигуллин Ф. К. — Зав. лаб., 1982, т. 48, № 1, с. 19, 20.
246. Жуковская Л. Н., Андрианова К. К., Козлова Л. В. — Научно-техн. реф. сборн. М., НИИТЭХИМ, 1982, № 10, с. 21, 22.
247. Сумакова В. С., Филиппов Ю. С. — ЖАХ, 1983, т. 38, № 1, с. 172.
248. Макеева Р. Н. и др. — Пластмассы, 1972, № 9, с. 70, 71.
249. Макеева Р. Н. и др. — Пластмассы, 1970, № 11, с. 62, 63.
250. Braun D., Mai K. — Kunststoffe, 1968, Bd. 58, N 9, S. 637—641.
251. Корпусов Л. И., Жарков В. В. — Пластмассы, 1973, № 3, с. 73, 74.

Лидия Сергеевна Калинина,
Мария Андреевна Моторина,
Нина Ивановна Никитина,
Нина Александровна Хачапуридзе
АНАЛИЗ КОНДЕНСАЦИОННЫХ
ПОЛИМЕРОВ