

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства»
(ПГУАС)

В.Н. Вернигорова, С.М. Саденко, Н.И. Макридин

АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Пенза 2013

УДК 544.16:001.891(035.3)

ББК 24.7

В35

*Монография подготовлена в рамках реализации проекта
«ПГУАС – региональный центр повышения качества подготовки
высококвалифицированных кадров строительной отрасли»
(конкурс Министерства образования и науки Российской Федерации –
«Кадры для регионов»)*

Рецензенты: чл.-корр. РААСН, доктор технических наук,
профессор зав. кафедрой «Строительные
материалы и технологии» Мордовского госу-
дарственного университета им. Н.П. Огарева
В.Т. Ерофеев;
доктор технических наук, профессор кафедры
«Технологии строительных материалов и
деревообработки» Пензенского государствен-
ного университета архитектуры и строи-
тельства В.Л. Хвастунов

Вернигорова В.Н.

В35

Анализ полимеров строительного назначения: моногр. /
В.Н. Вернигорова, С.М. Саденко, Н.И. Макридин. – Пенза,
ПГУАС, 2013. – 292 с.

ISBN 978-5-9282-0974-2

Изложены качественный и количественный анализ высокомолекулярных органических соединений, как природных, так и синтетических, используемых в строительном производстве. Приводится качественный и количественный элементный анализ, анализ функциональных групп, мономеров и полимеров. Излагаются принципы качественного анализа органических соединений. Приводятся метрологические основы количественного анализа. Изложены методы определения влаги, летучих веществ, золы в природных (битумах, древесине) и синтетических полимерах, а также их физические константы. Приводятся методы определения молекулярных масс полимеров и их молекулярно-массового распределения.

Предназначена для магистров, аспирантов, специализирующихся по технологии строительных материалов и изделий и по строительному материаловедению, а также для студентов, обучающихся по направлению 270800 «Строительство».

ISBN 978-5-9282-0974-2

© Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства, 2013

© Вернигорова, В.Н., Саденко С.М.,
Макридин Н.И., 2013

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая монография является продолжением ранее изданного в издательстве АСВ (г. Москва) учебного пособия «Современные химические методы исследования строительных материалов» в 2003 году. В монографии изложены качественный и количественный химические методы анализа неорганических строительных материалов (воздушных и гидравлических), различных видов бетонов и природных известняков.

Полимеры и материалы на полимерной основе в больших объемах используются в строительной технологии, причем в чистом виде полимеры не применяются, они содержат различные вспомогательные вещества, которые определяют структуру и эксплуатационные свойства полимеров и изделий из них.

В настоящей монографии приведены методы качественного и количественного химических анализов полимеров; приводятся элементный анализ, анализ функциональных групп, мономеров и полимеров строительного назначения.

ВВЕДЕНИЕ

Строительное производство – крупный потребитель синтетических высокомолекулярных веществ – полимеров, олигомеров и добавок на основе отходов производства органических веществ, отходов переработки нефти, синтетических поверхностно-активных веществ (ПАВ), а также природных высокомолекулярных соединений: битума, дегтя, пека.

Полимерные материалы обладают необходимым комплексом ценных физико-химических и строительно-эксплуатационных свойств. Это прежде всего прочность, небольшая объемная масса, высокая водо-, газо- и паронепроницаемость, химическая стойкость и устойчивость к коррозии. Полимерные материалы употребляются для внешней и внутренней отделки зданий, покрытия полов, тепло-, звуко- и гидроизоляции, герметизации стыков в крупнопанельном домостроении. С помощью полимерных материалов классические строительные материалы в известной степени модернизируются и приобретают новые и ценные качества. Добавление полимеров в цементные растворы и бетоны улучшает их эксплуатационные свойства. Наиболее целесообразно использование полимеров в качестве рулонных и плиточных материалов для покрытия полов, на основе вспененных полимеров изготавливают новые тепло- и звукоизоляционные материалы для утепления зданий. Полимерные материалы применяются в производстве различных санитарно-технических изделий, канализационных труб, в качестве связующего при производстве стеклопластиков и других строительных материалов. Полимеры в чистом виде в производстве строительных материалов используются редко. Из полимерных материалов получают различные композиции с добавлением пластификаторов, отвердителей, мягчителей, стабилизаторов.

В производстве строительных материалов и в строительстве в качестве добавок широко применяются ПАВ (0,1÷0,2%) в бетоны и цементные растворы для улучшения их свойств. Применение добавок ПАВ при приготовлении бетонных смесей позволяет повысить их пластичность, транспортабельность и удобоукладываемость, а также позволяет регулировать скорость схватывания благодаря адсорбционному модифицированию поверхности частиц цемента и наполнителя, торможению зародышеобразования и роста кристаллов. Добавки ПАВ позволяют регулировать процессы воздухововлечения в бетонные смеси и стабилизации трехфазных пен, оптимизировать тем самым прочность, теплопроводность и другие свойства пенобетонов. Добавки ПАВ ускоряют процессы освобождения и очистки форм от остатков бетона, повышая производительность труда на заводах железобетонных изделий. Добавки ПАВ увеличивают прочность и продлевают срок службы дорожных покрытий, повышают производительность дорожных работ путем адсорбционного модифицирования поверхности частиц наполнителя (гравия, щебня,

песка), повышают прочность сцепления частиц наполнителя с битумом при приготовлении асфальтобетонных смесей. Четвертичные аммониевые соединения, высшие алкиламины, лецитин повышают реологические и физико-механические свойства асфальтобитумных смесей для кровли, битумных смесей для полов и уплотнений в строительстве, а также позволяют регулировать скорость схватывания наполненных эпоксидных композиций за счет адсорбционного модифицирования поверхности частиц наполнителя. В качестве добавок используются как индивидуальные ПАВ, так и их композиции, как низкомолекулярные, так и высокомолекулярные ПАВ. В табл. 1 представлены полимерные органические соединения, используемые для модифицирования классических строительных материалов: цемента и бетона. В табл. 2 приводятся добавки ПАВ, применяемых для улучшения технологических и эксплуатационных свойств цементов и бетонов.

Т а б л и ц а 1

Полимерные органические вещества, применяемые в строительстве

№№ п/п	Наименование и фрагмент структурной формулы	Применение
1	2	3
1	Полиэтилен (ПЭ): – CH ₂ – CH ₂ – ...	Полиэтиленовая пленка используется в качестве облицовочного материала, для сооружения теплиц, изготовления трубопроводов для воды и агрессивных жидкостей, для изготовления декоративных плиток и покрытий в целях защиты от коррозии и атмосферных воздействий
2	Полиформальдегид (ПОЭ) полиоксиэтилен: ... – O – CH ₂ – CH ₂ – ...	Используется для получения синтетического волокна и различных изделий
3	Полипропилен (ПП): ... – CH ₂ – CH – ... CH ₃	Используется для армирования цементного камня, для получения гидроизоляционных пленок, а также для изготовления специальных асфальтов
4	Полиизобутилен (ПИБ): CH ₃ ... – CH ₂ – C – ... – CH ₃	Используется для изготовления гидроизоляционных пленок, прокладочных материалов при изготовлении фундаментов, гидроизоляционных мембран при постройке автомобильных дорог, мастики «изол» и др.

Продолжение табл. 1

1	2	3
5	<p>Полистирол (ПС):</p> $\dots - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} - \dots$	<p>Применяют для остекления зданий, изготовления декоративных стекол, цветных плиток для облицовки стен. Пенополистирол служит для устройства стен и потолков холодильных камер, облицовки в системах кондиционирования воздуха</p>
6	<p>Сополимер стирола с акрилонитрилом:</p> $\dots - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} - \dots$	<p>----- “ -----</p>
7	<p>Сополимер стирола с акрилонитрилом и метилметакрилатом (МСН):</p> $\dots - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \dots -$	<p>----- “ -----</p>
8	<p>Поливинилхлорид (ПВХ):</p> $\dots - \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} - \dots$	<p>Используется для изготовления линолеума, гидро- и газоизоляционных пленок и листов, моющихся обоев, вентиляционных коробов и труб, водосточных коробов, не боящихся коррозии, а также плинтусов, карнизов, поручней, дверных ручек и т.д.</p>

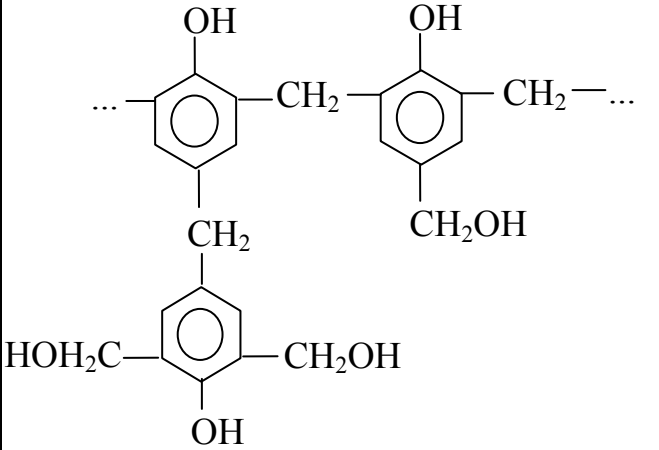
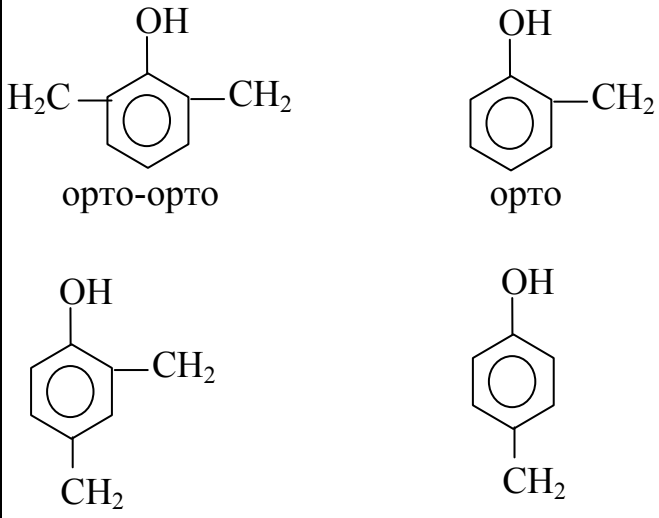
Продолжение табл. 1

1	2	3
9	Поливинилиденхлорид (ПВИХ): $\dots - \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}} - \dots -$	Обладает высокой химической стойкостью, поэтому изготавливают из поливинилиденхлорида трубопроводы, устойчивые к кислотам и щелочам, шланги, облицовочные плиты; эмульсии поливинилиденхлорида используют для пропитки тканей, бумаги и других материалов
10	Поливиниловый спирт (ПВС): $\dots - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \dots$	Используется для изготовления синтетического волокна вилол, поливинилацетатов, используемых в строительстве для изготовления прочных, прозрачных и гибких пленок, для склеивания силикатных стекол, получения трехслойного бесколочного стекла «триплекс» и т.д.
11	Поливинилацетат (ПВА): $\dots - \text{CH}_2 - \underset{\text{ОСОСН}_3}{\text{CH}} - \dots$	В виде дисперсии вводится в состав лаков и клеев, применяется для получения моющихся обоев, для покрытия дерева, черепицы, керамики для придания им гидрофобных свойств, для получения полимерцементных и полимербетонных покрытий и т.д.
12	Полиакриловая кислота (ПАК): $\dots - \text{CH}_2 - \underset{\text{СООН}}{\text{CH}} - \dots$	Используется для изготовления гидроизоляционных пленок; вводят в состав целлюлозных лаков для увеличения адгезии, водо- и атмосферостойкости; акриловые дисперсии используют для придания бетону водонепроницаемости, в качестве грунтовки при внутренней окраске стен, для изготовления водоземulsionных красок

Продолжение табл. 1

1	2	3
13	Полиметакриловая кислота (ПМАК): $\dots - \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \dots$	----- “ -----
14	Полиметилметакрилат (ПММА): $\dots - \text{CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \dots$	Используется для получения органического стекла – «плексигласа», для изготовления потолков со скрытым освещением, для остекления зданий и теплиц
15	Полибутилметакрилат (ПБМА): $\dots - \text{CH}_2 - \underset{\text{COOC}_4\text{H}_9}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \dots$	----- “ -----
16	Полиакрилонитрил (ПАН): $\dots - \text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} - \dots$	Используется для получения метилакрилата, который применяется для получения органического стекла.
17	Полиакриламид (ПАА): $\dots - \text{CH}_2 - \underset{\text{CON}}{\text{CH}} - \dots$	Используется в качестве добавки.
18	Полиметакриламид (ПМА): $\dots - \text{CH}_2 - \underset{\text{CONH}_2}{\text{C}} - \text{CH}_3 -$	----- “ -----

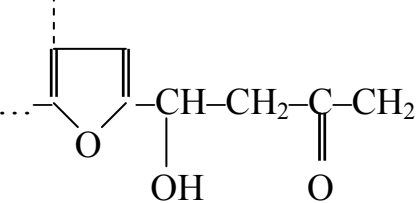
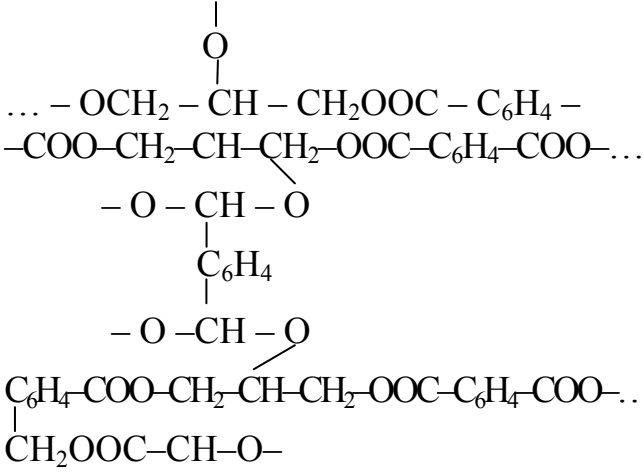
Продолжение табл. 1

1	2	3
19	<p>Феноло-формальдегидный олигомер резольного типа (ФФО):</p> 	<p>Используется для получения клеев, спиртовых лаков, эмалей, красок, политуры, древесностружечных плит, панелей и плит для стен и перекрытий, сборных конструкций складов и гаражей и т.д.</p>
20	<p>Фенолоформальдегидный олигомер новолачного типа (ФФО):</p>  <p>орто-орто орто</p> <p>орто-пара пара</p>	<p>----- “ -----</p>

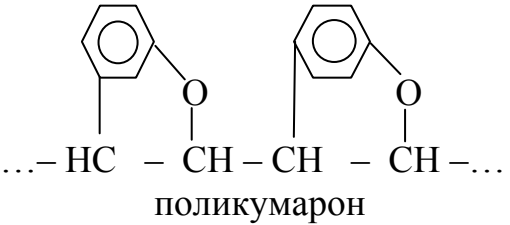
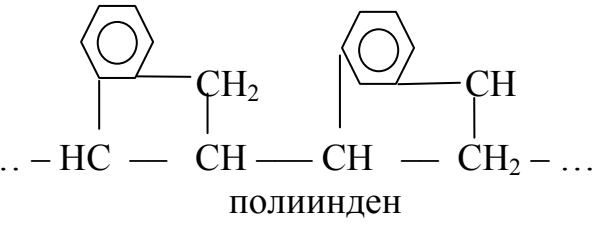
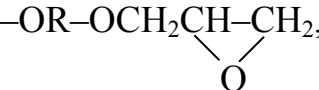
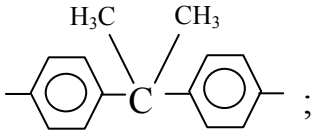
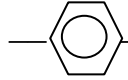
Продолжение табл. 1

1	2	3
21	<p>Мочевиноформальдегидный олигомер (МОФО):</p> $ \begin{array}{c} \\ \dots - \text{NH} - \text{CO} - \text{N} - \text{CH}_2 - \text{N} - \text{CO} - \dots \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \dots - \text{NH} - \text{CO} - \text{N} - \text{CH}_2 - \text{N} - \text{CO} - \dots \\ \end{array} $	<p>Применяют для получения лаков, клеев, пористых материалов, слоистых пластиков, облицовочных древесностружечных плит, термостойкого пенопласта – мипоры и т.д.</p>
22	<p>Меламиноформальдегидный олигомер (МЕФО):</p> $ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{N} - \text{CH}_2 - \dots - \\ / \quad \backslash \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \backslash \quad / \\ \dots - \text{H}_2\text{C} - \text{N} - \text{N} - \text{N} - \text{CH}_2 - \dots - \end{array} $	<p>Используется для получения водостойкой бумаги; в сочетании с фенолоформальдегидными полимерами, древесным шпоном, целлюлозой, бумагой, тканью используется для производства пресс-материалов, бумажно-слоистых пластиков, облицовочных плит</p>
23	<p>Кремнийорганические полимеры (силконы или полисилоксаны):</p> $ \begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \dots - \text{Si} - \text{O} - \dots \\ \\ \text{R} \end{array} $ <p>(R и R' – алкильный или арильный радикал)</p>	<p>Применяются для создания лаков и клеев, эмалей, обладающих жаростойкими и атмосферостойкими свойствами, для изготовления стеклотекстолита и пенопласта</p>
24	<p>Полиуретаны (ПУ):</p> $\dots - \text{O} - \text{R} - \text{OCO} - \text{NH} - \text{R}' - \text{NHCO} - \dots,$ <p>где R – радикал диола; R' = $-(\text{CH}_2)_6-$ или $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$</p>	<p>Используются для приготовления антикоррозионных лаков, клеев, замазок и мастик, обладающих высокой адгезией к различным материалам; пенополиуретаны используются в качестве тепло- и звукоизоляционных материалов</p>

Продолжение табл. 1

1	2	3
25	<p>Фурфурацетоновый (ФАО):</p> 	<p>Используется для получения бесцементного бетона – полимербетона, пресс-материалов с наполнителями: стекловолокном, графитом, асбестом; мастики, обладающие высокой механической прочностью и коррозионной стойкостью. Замазки «фазиол» и «ферганит» используются для защиты бетонных строительных конструкций в химических цехах</p>
26	<p>Глифталевые полимеры (ГП): линейный полиглицерофталат: $\dots - \text{OOC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} - \text{CH}_2 -$ $- \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{O} - \dots$ или полиэфир пространственного строения:</p> 	<p>Используется для изготовления лаков, эмалей, клеев, грунтовок, мастик, производства алкидного линолеума и замазок для футеровок</p>

Продолжение табл. 1

1	2	3
27	<p>Кумароно-инденовые полимеры (КИП): смесь продуктов полимеризации кумарона и индена:</p>  <p>поликумарон</p>  <p>полиинден</p>	<p>Применяют для производства асбесто-смоляных плиток для настила полов, цветного асфальтобетона, латексов для водонепроницаемых покрытий</p>
28	<p>Эпоксидный олигомер (ЭО):</p> $\text{CH}_2\text{-CHCH}_2\text{-[OR-OCH}_2\text{-CH-CH}_2\text{]}_n$  <p>где [R=</p>  <p>и т.д.]</p> 	<p>Применяется для производства пластмасс, клеев и клеевых композиций, эмалей и шпатлевок, химических мастик, замазок и полимербетонов. В сочетании с дегтевыми материалами применяется для получения связующего для полимербетонов и мастик, фурано-эпоксидная композиция используется для гидроизоляции и антикоррозионной защиты металлических конструкций</p>

1	2	3
29	Тиоколы – полисульфидные каучуки (ПСК): $\dots - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{\text{S}}{\parallel} - \overset{\text{S}}{\parallel} - \dots$	Используются в качестве пластификаторов при производстве клеящих и кроющих строительных полимерных материалов – алтынов; в качестве покрытий при сооружении бетонных резервуаров для нефти, защитных покрытий при возведении подводных металлических сооружений, для изготовления масло- и бензостойких рукавов, тиоколовых мастик
30	Битумы. Сложные дисперсные системы, состоящие из смеси метановых, нафтеновых, ароматических гетероциклических высокомолекулярных углеводородов и их кислородных, сернистых и азотистых производных	Используются для получения асфальтобетонов дорожных покрытий, изготовления битумных мастик, паст, битумных эмульсий
31	Дегти. Смесь высокомолекулярных, преимущественно ароматических, углеводородов и их кислородных, сернистых, азотистых производных	Применяют в качестве вяжущего вещества при строительстве дорожных покрытий (для их пропитки), для изготовления кровельных материалов, дегтебетонов
32	Каменноугольный пек. Состоит из свободного углерода и смолистых веществ	Используется для получения составленного каменноугольного дегтя путем искусственного сплавления с тяжелым или антраценовым маслом
33	Каменноугольные масла. Состоят из «свободного углерода», воды, ароматических углеводородов (фенола, нафталина и др.)	Используются для получения составленного каменноугольного дегтя

Т а б л и ц а 2

Добавки для бетонов

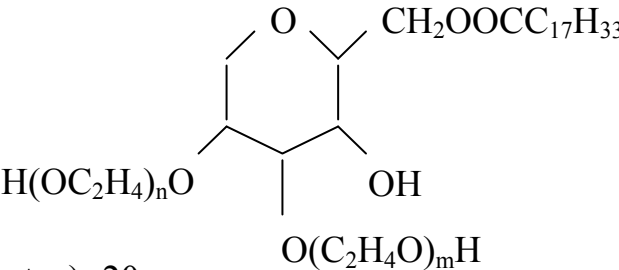
№ п/п	Наименование	Применение
1	2	3
1	Разжижитель С-3 на основе натриевых солей продуктов конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида, лигносульфоната и сульфата натрия	Суперпластификатор бетонных смесей, водоредуцирующая добавка
2	Меламиноформальдегидная анионоактивная смола (МФ-АР).	— « —
3	Разжижитель (СМФ)	— « —
4	Лигносульфонаты технические (ЛСТ)	Пластификатор, замедлитель процесса схватывания бетонных смесей и твердения бетона
1	2	3
5	Melflux – поликарбоксилат – продукт конденсации поликарбоновых кислот и полиэфиров	Диспергатор, пластификатор бетонных смесей
6	Лигносульфонаты технические модифицированные (ЛТМ)	Пластификатор бетонных смесей, водоредуцирующая добавка.
7	Мелассная последрожжевая барда, упаренная (УПБ)	— « —
8	Полисопряженный полимерный фенол (ПФп)	— « —
9	Плав дикарбоновых кислот (ПДК)	— « —
10	Щелочной сток производства капролактама (ЩСПК)	Воздухововлекающая добавка
11	Черный нейтрализованный рафинированный контакт – (КЧНР)	Пластификатор и воздухововлекающая добавка
12	Этилсиликонат натрия – (ГКЖ-10)	Пластификатор и водоредуцирующая и воздухововлекающая добавки.
13	Метилсиликонат натрия – (ГКЖ-11)	— « —
14	Понизитель вязкости фенольный лесохимический – (ПФЛХ).	— « —
15	Подмыленный щелок (ПМЩ)	— « —

Продолжение табл. 2

1	2	3
16	Поверхностно-активная добавка (ЛХД)	— « —
17	Полиэтиленоксид, полиоксиэтилен – (ПОЭ)	Стабилизирующая, водоудерживающая и улучшающая перекачиваемость бетонных смесей добавка
18	Метилцеллюлоза – МЦ	— « —
19	Сульфанол – (С)	Пенообразующая добавка
20	Мочевина (М)	Противоморозная добавка и ускоряющая схватывание добавка
21	Катапин – ингибитор – (КИ-1)	Повышает защитные свойства бетона к арматуре
22	Фенилэтоксисилоксан – (ФЭС)	Гидрофобизирующая и замедляющая схватывание добавка
23	Нитрилотриметиленфосфановая кислота – (НТФ)	Замедляет схватывание и твердение бетонных смесей
24	Меласса – кормовая сахарная патока (КП)	Замедляет схватывание и твердение бетонных смесей
25	Полиаминовая смола №89 (С-89)	Добавка, кольматирующая поры
26	Алифатическая эпоксидная смола (ДЭГ-1)	— « —
27	Полигидросилоксаны (136-41)	Газообразующая и воздухововлекающая добавка
28	Алюметилсиликонат натрия (АМСР-3)	Газообразующая и гидрофобизирующая добавка.
29	Кубовый остаток синтетических жирных кислот (марки «А», «Б» и «В»)	Добавка к дорожным битумам

Продолжение табл. 2

1	2	3
30	Натрий фтор-алкил-сульфаты на основе α -олефинов фракции 100-320°C $C_nH_{2n+1}CH(CH_3)OSO_3Na$ («прогресс»)	Смачиватель в производстве бетона, вспениватель при производстве пенобетона
31	Натриевые соли алкил ароматических сульфокислот на основе керосина фракции 160-310°C (раствор рафинированного алкиларилсульфоната ДС-РАС)	Пластификатор бетонов и цементов
32	Асидол–мылонафт (смесь свободных нерастворимых в воде нафтеновых кислот и их натриевых солей)	Пластифицирующая добавка
33	Триалкиламины $[(C_nH_{2n+1})_3N]$, (n=7÷9)	Гидрофобизаторы строительных материалов
34	Диамины [1,3-N,N'-(N-алкил)] пропилдиамины $C_nH_{2n+1}NH(CH_2)_3NH_2$ (n=10÷18)	Гидрофобизаторы в дорожном строительстве
35	Триамины (N'-алкил-бис-N',N''- (3-аминопропил) амин $C_nH_{2n+1} [NH(CH_2)_3]_mNH_2$ (n=10÷18)	Эмульгаторы битумов
36	Катамин АБ $\{[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5] \cdot Cl\}$ (n=10÷18) (алкилбензилдиметиламмоний хлорид).	Гидрофобизатор глинистых минералов
37	Диаминодиолеат (катионат-7, N-октадецен-1,3- N,N'-пропилдиаммоний диолеат $[C_{17}H_{33}CH_2N^+H_2(CH_2)_3NH_3^+][OOC C_{17}H_{33}]_2^-$)	Добавка к битумам
38	Катапин-бактерицид $\{[C_nH_{2n+1}C_6H_4CH_2(-C_6H_4CH_2)_mN^+C_5H_5]Cl\}$ (n=6÷8), m=1÷4 (алкил)полибензилпиридиний хлорид)	Гидрофобизатор в дорожном строительстве
39	Пеназолин 17÷20 (смесь имидазолинов и аминокамидов с алкильным радикалом $C_{17}-C_{20}$)	Эмульгатор асфальта, гидрофобизатор цемента и бетона
40	Ингибиторы И-1А, И-1В, И-2В (сложная смесь полиалкилпиридинов).	Эмульгаторы и гидрофобизаторы
41	Ингибиторы ИКБ-2, ИКБ-4, ИКБ-6, ИКБ-8 (смесь оксиэтилалкилимидазолинов на основе кубовых остатков СЖК фракции C_{20} и выше)	Эмульгаторы асфальта, гидрофобизаторы цемента и бетона

1	2	3
42	Твин 80 [сорбиталь 0, сорбитан бис (полиоксиэтилен) моноолеат]  $(n+m)=20$	Диспергатор и стабилизатор дисперсий
43	Препарат ОС-20 [моноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля на основе первичных жирных спиртов $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mH$ ($n=18$)]	Смачиватель, диспергатор, стабилизатор суспензий
44	Оксиэтилированный алкилфенол – лиссапон N	Смачиватель и пластификатор бетонных смесей
45	Эмульгатор ОП-4 (моноалкилфениловые эфиры полиэтиленгликоля на основе полимердисциллата $C_nH_{2n+1}C_6H_4O(C_2H_4O)_mH$ ($n=8\div 10$; $m=3\div 4$))	Смачиватель и диспергатор
46	Эмульгаторы ОП-7 и ОП-10 (моноалкилфениловый эфир полиэтиленгликоля на основе полимердистиллата): $C_nH_{2n+1}C_6H_4O(C_2H_4O)_mH$, где $n=8\div 10$; $m=6\div 7$ (ОП-7) и $m=10\div 12$ (ОП-10)	Эмульгатор битумов, смачиватель, диспергатор пигментов, стабилизатор глинистых дисперсий
47	Рицинокс-80 [смесь ацилполиэтиленгликолевых эфиров на основе рицинолевой (1,2-гидрокси-9-октадеценовой) кислоты, глицерина и полиэтиленгликолей]	Смачиватель, эмульгатор, диспергатор, регулятор роста кристаллов
48	Синтаמיד-5 [полиэтиленгликолевые эфиры моноэтаноламидов синтетических жирных кислот, N-моно-(2-полиэтиленгликольэтил)амид СЖК $C_nH_{2n+1}CONHCH_2CH_2O(C_2H_4O)_mH$, где $n=10\div 16$; $m=5\div 6$]	Смачиватель и эмульгатор минеральных масел, диспергатор в водных и неводных системах
49	Полиэтиленгликолевые эфиры диаминов [1,3-(N-алкил-N,N-ди(полиэтиленгликоль) триэтилендиамин $C_nH_{2n+1}N(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_2CH_2N(CH_2CH_2O)_{x+y}H_2$], где $n=12\div 16$	Смачиватели и эмульгаторы углеводородов
50	Сульфитно-спиртовая барда, конденсированная порошкообразная – смесь лигносульфонатов	Диспергатор глины, эмульгатор битума, асфальта, замедлитель схватывания цемента

Продолжение табл. 2

1	2	3
51	Препарат Э-1 – смесь в %: алкилбензилхлорида 22, алкилнафтилхлорида 24 и алкилантрацилпиридинийхлорид 54	Укрепляющая добавка при строительстве автомобильных дорог, ингибитор коррозии
52	Лапрол 1601-2-50 – простой полиэфир на основе окисей этилена и пропилена: марка А – бутиловый эфир; марка Б – аллиловый	Используется для синтеза кремнийорганических поверхностно-активных веществ
53	Поливиниловый спирт: $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}[-\text{CH}_2\text{CH}-]_n\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{OH} \qquad \qquad \text{OOCCH}_3 \qquad \text{OH} \end{array}$	Эмульгатор и стабилизатор суспензий
54	Триэтиленгликоль	Пластификатор, смачиватель и диспергатор
55	0-Метилцеллюлоза $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-m}(\text{OCH}_3)_m]_n$	Смачиватель и диспергатор
56	0-Этилцеллюлоза марки ЛК $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-m}(\text{OC}_2\text{H}_5)_m]_n$, где $m=2,3 \div 2,6$	Адгезионная добавка при производстве лаков, пленок, клеев
57	Пенорегулятор КЭП-1 (блок-сополимеры полиорганосилоксана и полиоксиалкилена).	Смачиватель, диспергатор, пенорегулятор и пеностабилизатор в производстве полиуретанов
58	Полиметилполисилоксановые жидкости [смесь полимеров линейной структуры $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, где $n=3 \div 700$	Гидрофобизаторы и пенорегуляторы
59	Лецитин (природный фосфат) – сложный эфир глицерина, фосфорной и жирной кислот $[\text{RCOOC}_2\text{H}_4\text{CH}(\text{OOCR})\text{CH}_2\text{OP}(\text{OH})\text{OOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{OH})(\text{CH}_3)_3]$	Смачиватель, эмульгатор, диспергатор широкого назначения
60	Алкамон $\text{DC}[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2][\text{CH}_3\text{SO}_4^-]$, где $n=10 \div 18$ (алкоксиметилметилдиэтиламмоний метилсульфат)	Смачиватель в нейтральных и кислых средах, эмульгатор
61	Лаурилпиридиний сульфат $[\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NC}_5\text{H}_5]^+\text{HSO}_4^-$ (додецилпиридиний бисульфат)	Эффективный смачиватель, эмульгатор, диспергатор

Продолжение табл. 2

1	2	3
62	Эмульфор {эфиры олеиновой кислоты и триэтаноламина, 2·[N,N-бис (2-гидроксиэтил) амино]этилолеат $C_{17}H_{33}COOCH_2CH_2N(CH_2CH_2OH)_2$ }	Эмульгатор масел в присутствии жирных кислот, смачиватель и диспергатор
63	Окись алкилдиметиламина (алкилдиметиламиноксид) $C_nH_{2n+1}(CH_3)_2NO$, где $n=10\div 18$	Пенообразователь и стабилизатор пен в кислых и щелочных средах и в растворах электролитов, эмульгатор и диспергатор
64	Ланолин оксиэтилированный 60 (сложная смесь эфиров, спиртов и кислот со степенью оксиэтилирования 60 ± 5)	Пластификатор, смачиватель, эмульгатор и диспергатор
65	Алкилдиметилкарбоксибетаин (алкилдиметиламмониацетат (бетаин)) $[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2COO^-]$, где $n=10\div 18$	Смачиватель, пенообразователь в жесткой воде, эмульгатор, диспергатор кальциевых мыл
66	Амидобетаин {тринатрий N,N,N'-триацетат-2-[N-ацил-N-(2-гидроксиэтил)-амино]этиламмоний гидроксид} $\left[\begin{array}{c} HOCH_2CH_2 \\ NCH_2CH_2N^+(CH_2COONa)_3 \\ C_nH_{2n+1}CO \end{array} \right] OH^-$, где $n=10\div 13$	Пенообразователь и стабилизатор пены, смачиватель
67	Сульфобетаины {триалкиламмонияметансульфонат $[(C_nH_{2n+1}N^+CH_2SO_3^-)]$, где $n=10\div 18$	Диспергаторы, эмульгаторы и пенообразователи
68	Гидролизат белковый $[H_2NR'(CONHR'')]_nCOONa$, где $n=3\div 6$, R' и R'' – остатки расщепления низкомолекулярных белков	Смачиватель и пенообразователь
69	Натрийалкил-β-аланин $C_nH_{2n+1}NHCH_2CH_2COONa$, где $n=11\div 13$ или $n=10\div 16$	Хороший пенообразователь и эмульгатор
70	Аминокислоты $R[NH(CH_2)_3]_x$ $\left[\begin{array}{c} N(CH_2)_3 \\ (CH_2)_2COOH \\ NH(CH_2)_2COOH \end{array} \right]_y$, где $x=0\div 3$; $y=0\div 2$; $R=C_{10}H_{21}\div C_{18}H_{37}$	Пенообразователи в кислых и щелочных средах, диспергаторы, эмульгаторы парафина

1	2	3
71	Оксанол Л-3С [натрий алкилполиоксиэтиленсульфаты на основе лауриновой фракции спиртов $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)SO_3Na$, где $n=10\div 12$]	Диспергатор, хороший пенообразователь и стабилизатор пен, смачиватель
72	Неонол П1013-3НС [натрий алкилполиоксиэтиленсульфаты $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)SO_3Na$, где $n=10\div 13$]	Диспергатор, хороший пенообразователь и стабилизатор пен, смачиватель
73	Натрий додецил сульфат ($C_{12}H_{25}OSO_3Na$)	Диспергатор, хороший пенообразователь, эмульгатор
74	Пенообразователь №1 [триэтаноламиновые соли сернокислых эфиров лауриновой фракции спиртов $C_nH_{2n+1}OSO_3NH(C_2H_4OH)_3$, где $n=10\div 12$]	Диспергатор, хороший пенообразователь, смачиватель, эмульгатор
75	Пенообразователь (натрий алкилсульфаты $C_nH_{2n+1}OSO_3Na$, где $n=10\div 13$)	Смачиватель и хороший пенообразователь
76	Алкилсульфаты (натрий алкил- и алкен-сульфаты из спиртов кашалотового жира $C_nH_{2n+1}OSO_3Na$, где $n=16\div 18$)	Пенообразователь
77	Триэтаноламинсульфаты синтетические первичные [$C_nH_{2n+1}OSO_3NH(C_2H_4OH)_3$], где $n=10\div 18$	Диспергатор, пенообразователь, смачиватель, эмульгатор
78	Кубовый остаток синтетических жирных кислот, марка «В»	Добавка к дорожным битумам

Табл. 1 показывает, что применяемые в строительстве полимеры делятся на две группы: природные высокомолекулярные соединения и синтетические, которые делятся на семь подгрупп:

- 1 – полимеры, растворимые в воде;
- 2 – полимеры, содержащие галоген;
- 3 – полимеры, содержащие азот;
- 4 – полимеры на основе фенола;
- 5 – полимеры, содержащие сложноэфирные группы;
- 6 – полимеры типа простых эфиров;
- 7 – полимеры на основе углеводов.

Необходимым условием совершенствования и развития производства композиционных строительных материалов, модифицированных высокомолекулярными органическими соединениями, является правильно организованный химический и физико-химический контроль, начинающийся с

изучения и исследования сырья и кончающийся определением качества выпускаемой продукции. Качество зависит от химического состава и структуры исследуемого полимерного материала. Идентификация полимеров заключается в установлении тождества исследуемого полимера с известным соединением по достаточному числу признаков. Полимеры содержат молекулы разной длины, имеют разветвления в цепи, различные концевые группы, различное стереохимическое строение цепей. Большинство полимеров плохо растворимы, причем растворимость неодинаковых по длине и разветвленности молекул одного и того же полимера может быть различной. Для установления идентичности полимера с тем или иным известным соединением требуется больше параметров, чем для идентификации низкомолекулярного соединения.

Необходимо установить химический состав полимера, является ли исследуемое вещество высокомолекулярным, молекулярную массу, молекулярно-массовое распределение, виды концевых и боковых групп, принадлежность к линейным, разветвленным или трехмерным полимерам.

Анализ любого полимера начинается с предварительных испытаний. Для установления, является ли исследуемое вещество высокомолекулярным, его надо растворить в соответствующем растворителе и измерить вязкость раствора. По поведению исследуемого вещества в пламени горелки и по запаху можно установить принадлежность полимера к той или иной группе. Анализ ведут по схеме, соответствующей этой группе. Химический анализ должен сопровождаться измерением физических констант, температуры плавления, температуры кипения, плотности и др. Анализ природных высокомолекулярных органических соединений: пека, дегтя, масел, битума, является более сложным, чем анализ синтетических полимеров.

Немаловажное значение имеет анализ добавок ПАВ, особенно, если ПАВ не является индивидуальным веществом, а представляет собой композицию из нескольких органических и неорганических веществ. Примером является суперпластификатор С-3 – смесь натриевых солей продуктов конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида, лигносульфоната и сульфата натрия. Технология получения этого суперпластификатора включает стадии сульфирования нафталина, конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида, нейтрализации продукта конденсации раствором гидроксида натрия и приготовления комплексной добавки. На каждой стадии получения суперпластификатора С-3 необходимо проводить химический контроль.

Для анализа как полимеров, так и добавок ПАВ используются химические, физико-химические и физические методы исследования.

Глава I. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАГИ, ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ, ЗОЛЫ В ПОЛИМЕРАХ

1.1. Отбор и подготовка пробы к анализу

Химический анализ – это комплекс последовательных операций направленных на получение достоверной информации о качественном и количественном составе анализируемого вещества. Основными стадиями химического анализа являются:

- а) определение цели анализа;
- б) отбор представительной пробы анализируемого материала;
- в) оценка качественного состава пробы;
- г) выбор метода анализа;
- д) обработка пробы с целью ее перевода в удобную для определения форму;
- е) измерение аналитического сигнала, связанного с концентрацией определяемого компонента в пробе;
- ж) вычисление и обработка результатов анализа. Химический анализ проводится для точного определения состава материала, что позволяет грамотно составить нормы его эксплуатации и определить причины снижения прочности и др. свойств.

Общий успех анализа в большой степени зависит от того, насколько правильно выполнены наиболее сложные и трудоемкие предварительные стадии. Наиболее сложной предварительной стадией является стадия отбора пробы и ее подготовка к анализу. Эта стадия не всегда поддается теоретическому описанию и хуже обеспечена технически, число же факторов, влияющих на их выбор и оптимизацию гораздо больше, чем на остальных стадиях анализа. Отбор пробы должен производиться так, чтобы химический состав пробы правильно отражал состав всего анализируемого вещества. Если же проба не характеризует объект как целое, то весь анализ, даже самый точный, теряет смысл. Получение представительной пробы при анализе твердых веществ является наиболее сложной задачей, без помощи специалистов по изучаемым веществам эту задачу решить трудно. Отбор неоднородных материалов включает три стадии:

1. Составление большой генеральной пробы.
2. Уменьшение первичной пробы до размера, подходящего для анализа в лабораторных условиях.
3. Приготовление лабораторной пробы. Лабораторную пробу затем делят на отдельные аналитические пробы, пригодные непосредственно для анализа, с учетом необходимого числа повторных определений. Необходимый размер зависит от состава исследуемого вещества, числа определяемых компонентов, степени неоднородности материала, размера частиц, а также решаемой аналитической задачи и предполагаемого метода

определения. При этом учитываются и требования к точности анализа, так как вклад пробоотбора в общую погрешность должен быть минимальным. Способ анализа отбора твердых проб различен, так как зависит от типа, формы и общего количества анализируемого вещества, равномерности распределения в нем определяемых компонентов. Способ отбора проб может включать такие операции, как дробление, размалывание, распиливание и высверливание, просеивание, смешивание, растворение, разделение на фракции. Однако независимо от способа отбора пробы, важно чтобы при отборе не происходило возможных изменений в составе вещества. Проба вещества, представленная для анализа, должна быть сухой, поэтому предварительно в пробе следует определять содержание воды или высушивать. Если этого не сделать, то нельзя будет точно рассчитать в пробе содержание компонентов.

При отборе проб газов и жидкостей неоднородностью состава всегда можно пренебречь. Отбор проб газов и жидкостей проще, а размер их меньше. Но, если жидкость негомогенна, содержит твердые взвешенные частицы (например, это будут природные или сточные воды), то требуется ее интенсивно перемешать и отобрать несколько отдельных порций в разных местах, на разной глубине. При анализе промышленных газов или растворов желательно отбирать пробы непосредственно из технологических потоков, непрерывно или периодически. Некоторые современные аналитические методы позволяют проводить пробоотбор и анализ автоматически в режиме реального времени и осуществлять контроль и управление технологическими процессами. В полевых условиях, когда нельзя провести анализ после отбора проб, необходимо осуществлять правильное хранение. Хранить и транспортировать пробы для анализа следует с учетом определенных мер предосторожности, направленных на то, чтобы состав вещества проб не изменялся.

1.2. Удаление влаги высушиванием в сушильном шкафу

В полимерных и других материалах, не разлагающихся при нагревании, гигроскопическая и кристаллизационная влага определяются методом высушивания в сушильном шкафу при соответствующей температуре, в зависимости от свойств вещества. Берут навеску вещества массой 1-2 г, помещают в бюкс и высушивают до постоянной массы. Содержание влаги W в процентах вычисляют по формуле:

$$W = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m_0},$$

где m_1 – масса бюкса с исследуемым веществом, г; m_2 – масса бюкса с исследуемым веществом после сушки, г; m_0 – масса навески исследуемого вещества, г.

1.3. Определение влаги с помощью инфракрасного облучения

Инфракрасные лучи с длиной волны $\lambda=10000\div 16000 \text{ \AA}$ позволяют осуществлять более быстрый перенос тепла и более равномерное нагревание вещества и тем самым ускорять определение влаги в различных материалах. Вода сильно поглощает инфракрасные лучи. Для каждого полимерного вещества опытным путем устанавливаются наиболее благоприятные условия высушивания с помощью инфракрасных лучей: величина навески, продолжительность высушивания. Техника определения влаги заключается в следующем. Инфракрасную лампу на 500 Вт укрепляют в штативе таким образом, чтобы расстояние от стола до ее купола было равно 5 см. Под лампой на столе помещают кусочек асбеста, на котором при включении лампы в сеть появляется освещенный круг. В центр освещенного круга помещают чашку или бюкс с навеской исследуемого вещества.

Во взвешенную с точностью до 0,0002 г алюминиевую чашку типа чашки Петри или бюкс помещают 1-3 г исследуемого вещества и вновь взвешивают. Чашку или бюкс с исследуемым веществом помещают на асбест в центр освещенного круга и сушат до постоянной массы. Время сушки устанавливают экспериментально. Как правило, продолжительность сушки составляет от 3 до 10 минут. Затем чашку или бюкс помещают в эксикатор для охлаждения, после чего взвешивают. Содержание влаги W в % рассчитывают по формуле

$$W = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m_0},$$

где m_1 – масса чашки с исследуемым веществом до сушки, г; m_2 – масса чашки с исследуемым веществом после сушки, г; m_0 – масса навески исследуемого вещества, г.

1.4. Определение влажности древесины высушиванием

В известной степени этот метод является условным, так как при высушивании могут удаляться летучие вещества, что приводит к завышению влажности. Кроме того, сушка может сопровождаться окислением компонентов древесины, в результате чего увеличивается ее масса вследствие присоединения кислорода. При химическом анализе древесины используются только воздушно-сухие опилки, которые содержат определенное количество гигроскопической влаги, зависящее от влажности окружающего воздуха. Подвергать анализу высушенные в сушильном шкафу образцы не рекомендуется, так как в результате высушивания в древесине могут происходить химические превращения, изменяться проницаемость для реагентов. При взвешивании навесок сухих

образцов древесины быстро поглощается влага, и точное определение массы навески становится затруднительным. Для получения сравнимых данных массовую долю любого компонента в процентах рассчитывают по отношению к абсолютно сухой древесине. С этой целью в отдельных пробах определяют влажность. Влажность образца определяют в отдельных параллельных пробах, не менее двух, и рассчитывают по ней коэффициент сухости $K_{\text{сух}}$, показывающий относительное содержание в пробе древесины абсолютно сухого материала. От правильного определения влажности зависит точность всех химических анализов.

Чистый пустой бюкс вместе с крышкой в открытом виде высушивают в сушильном шкафу при температуре $103 \pm 2^\circ\text{C}$ до постоянной массы. В бюкс помещают навеску опилок массой около 1 г и сушат с навеской в течение 3 часов.

Перед извлечением из сушильного шкафа бюкс закрывают крышкой, а затем помещают в эксикатор и после охлаждения взвешивают. Время охлаждения должно быть строго постоянным. Перед взвешиванием крышку бюкса на короткое время приоткрывают, чтобы уравнять давление воздуха. Повторяют сушку по 1 часу с последующим охлаждением и взвешиванием до постоянной массы.

Относительную влажность древесины, %, рассчитывают по уравнению:

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} \cdot 100 \%,$$

где m – масса пустого бюкса, г; m_1 – масса бюкса с навеской до высушивания, г; m_2 – масса бюкса с навеской после высушивания, г.

Расхождение между результатами двух параллельных определений не должно превышать 0,5%.

Коэффициент сухости древесины вычисляют по формуле

$$K_{\text{сух}} = \frac{100 - W}{100} = \frac{m_2 - m}{m_1 - m}.$$

Во всех последующих химических анализах для расчета абсолютно сухой навески древесины значение взятой воздушно-сухой навески древесины умножают на $K_{\text{сух}}$.

Существует много химических, физико-химических и физических методов определения влаги в различных полимерных материалах. Однако лишь немногие из них имеют практическое значение.

1.5. Определение содержания воды в суперпластификаторе С-3

В основу метода положено высушивание образца суперпластификатора в сушильном шкафу при температуре $105 \div 110^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

Взвешивают на аналитических весах 5 г жидкого 33-39 %-го суперпластификатора с погрешностью 0,0002 г и помещают в чистый, предварительно доведенный до постоянной массы бюкс. Бюкс с навеской помещают в сушильный шкаф и выдерживают при температуре $105 \div 110^\circ\text{C}$ в течение $2,5 \div 3$ часов. Вынимают бюкс из сушильного шкафа, охлаждают в эксикаторе, заполненном хлоридом кальция CaCl_2 , и взвешивают. Затем бюкс с сухим остатком выдерживают при указанной выше температуре еще $1 \div 1,5$ часа, охлаждают и взвешивают. Высушивание проводят до постоянной массы. Содержание воды W в % по массе рассчитывают по формуле

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \cdot 100,$$

где m_1 – масса бюкса с навеской образца, г; m_2 – масса бюкса с сухим остатком, г; m_0 – масса бюкса, г.

Массовая доля сухих веществ в суперпластификаторе С-3 равна $100 - W$. Результатом является среднее арифметическое двух параллельных определений, округленное до 0,1 %.

1.6. Определение содержания воды в дегте методом азеотропной дистилляции (метод Дина и Старка)

Определение влаги по методу Дина и Старка основано на отгонке воды с нерастворимыми в воде органическими жидкостями, образующими с водой азеотропные смеси. На рис. 1.4.1 представлен прибор Дина и Старка.

Прибор состоит из стеклянной круглодонной колбы 1 с коротким горлом, стеклянного градуированного приемника-ловушки с нижней конической частью 2 и обратного холодильника 3. Длина холодильника $250 \div 300$ мм.

Пробу дегтя массой около $100 \pm 0,1$ г тщательно перемешивают и помещают в предварительно взвешенную стеклянную или металлическую круглодонную колбу объемом 500 см^3 прибора Дина и Старка. Температура дегтя должна быть $50 \div 80^\circ\text{C}$. Отмеряют мерным цилиндром 100 см^3 растворителя-ксилола. Растворитель заливают в колбу и перемешивают ее содержимое. Чтобы деготь во время нагрева не вспучивался, в колбу помещают несколько кусочков пемзы, неглазурованного фаянса, фарфора или несколько капилляров. При помощи шлифа или через плотно пригнанную корковую пробку к колбе присоединяют приемник-ловушку,

который проградуирован от 0 до 1 см³ через 0,05 см³ и от 1 до 10 см³ через 0,2 см³. Срезанный конец отводной трубки должен быть погружен в колбу на 15-20 мм. Через корковую пробку к приемнику-ловушке присоединяют обратный холодильник с гладкой внутренней трубкой. Срезанный под углом нижний конец холодильника должен находиться против отводной трубки приемника. Заливают пробки коллодием. Колбу нагревают так, чтобы с трубки косо срезанного конца холодильника поступало в приемник 2-4 капли в 1 с. Когда объем в приемнике перестает увеличиваться и слой растворителя в ловушке станет совершенно прозрачным, нагревание колбы прекращают. Оставшиеся в трубке холодильника капли воды сбрасывают стеклянной палочкой или металлической проволокой в приемник. Приемник охлаждают до комнатной температуры и, если растворитель прозрачен, определяют количество воды. Если после охлаждения растворитель не светлеет, то приемник опять опускают на 20-30 минут в горячую воду. Затем приемник снова охлаждают и определяют содержание воды в % по формуле

$$W = \frac{\rho_{\text{в}} \cdot V \cdot 100}{m},$$

где $\rho_{\text{в}}$ – плотность воды, г/см³; V – объем отогнанной воды, см³; m – навеска дегтя, г.

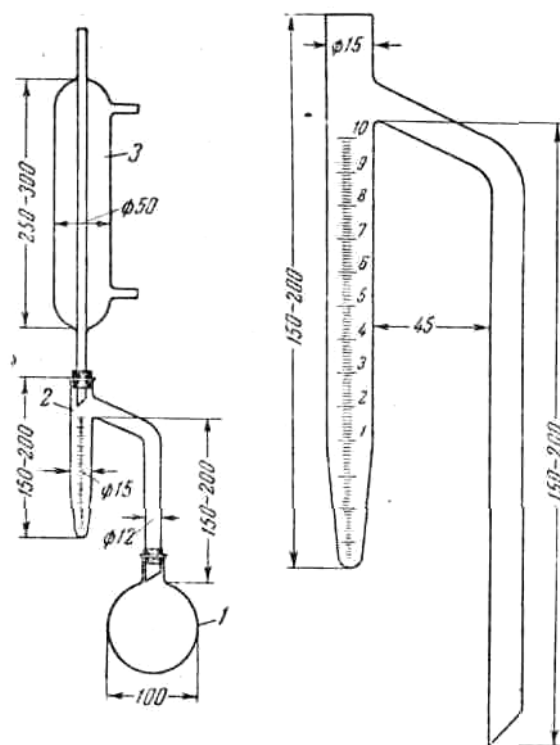


Рис. 1.4.1. Прибор Дина и Старка:
1 – колба; 2 – насадка-приемник; 3 – холодильник

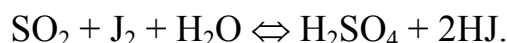
Если количество воды в приемнике менее $0,03 \text{ см}^3$, то считают, что в дегте содержатся следы воды. Содержание воды принимается как среднее арифметическое двух определений.

1.7. Определение содержания воды в каменноугольном пеке методом Дина и Старка

Пробу пека измельчают в фарфоровой ступке до размеров частиц менее 1,5 мм. Навеску пека для определения содержания воды берут массой $100 \pm 0,1$ г. В качестве растворителя применяют ксилол. Определение содержания воды производят так же, как и в дегте.

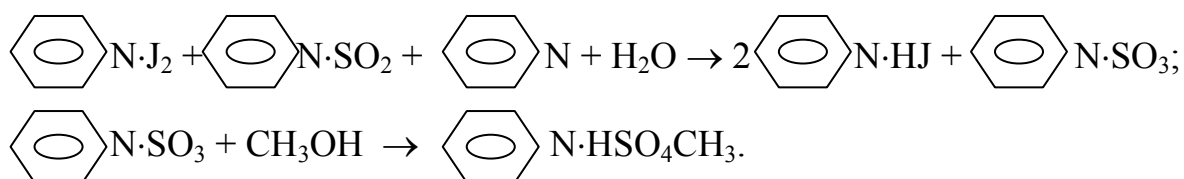
1.8. Определение влаги методом Фишера

Метод основан на том, что в отсутствие воды йод и сернистый ангидрид SO_2 не вступают в реакцию, а в присутствии воды реагируют по схеме:



Определив количество йода, вступившего в реакцию, можно определить количество воды, содержащейся в анализируемом полимере.

Приведенная реакция обратима. Чтобы сдвинуть равновесие вправо, необходимо добавить вещество, которое бы связывало серную и иодистоводородную кислоту. Таким веществом является пиридин. Кроме того, пиридин, связывая сернистый ангидрид, затрудняет улетучивание его из раствора. При большом избытке пиридина в среде метилового спирта реакция протекает в две стадии:



Реакция протекает количественно только относительно тех реагентов, которые присутствуют в наименьшем количестве, и заканчивается, когда связывается весь свободный йод. Раствор реагентов должен содержать избыток сернистого ангидрида по отношению к количеству йода и избыток пиридина по отношению и к йоду и к сернистому ангидриду.

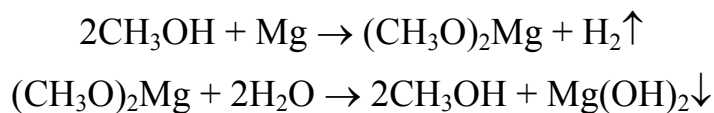
Реактив Фишера – раствор йода и пиридина в безводном метиловом спирте, насыщенный сернистым ангидридом, приготавливают с таким расчетом, чтобы в нем содержалось 3 моля SO_2 и $8 \div 10$ молей пиридина на 1 моль йода. 1 см^3 реактива должен связывать 3-6 мг воды.

Реактив Фишера применяется для прямого титриметрического определения воды в жидких и твердых органических веществах при различном содержании воды. Если в исследуемом углеводороде имеются примеси, вступающие в химическое взаимодействие с одним или несколькими компонентами реагента Фишера, давая воду, то они мешают определению содержания воды. Прямому титрованию реактивом Фишера мешают альдегиды, кетоны, амины, меркантаны, хиноны и др. В этом случае подготавливают исследуемый полимер для титрования, переводя его в соединение, не реагирующее ни с одним из компонентов реактива Фишера. Для этого амины ацетилируют, меркантаны переводят в сульфиды и т.д.

Для приготовления реактива Фишера необходимо тщательное абсолютное растворителей.

а) Абсолютное метилового спирта.

Производится метилатом магния, который реагирует с водой, содержащейся в метаноле, образуя $Mg(OH)_2$ и абсолютный метанол CH_3OH :



В круглодонную колбу вместимостью 1 дм³ вносят 200 см³ метанола, 5 г металлического магния в виде стружек, 0,5 г кристаллического йода J₂. Колбу присоединяют к обратному холодильнику, снабженному хлоркальциевой трубкой, и оставляют при комнатной температуре на некоторое время. Когда начнется бурная реакция, колбу помещают в баню с холодной водой до прекращения реакции, до полного растворения магния. Затем через верх холодильника вливают 600÷700 см³ метанола, вносят стеклянные капилляры или пористые пластинки, и кипятят смесь на водяной бане 30 минут, а затем перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 64,5÷65°C, в склянку, закрытую пробкой с хлоркальциевой трубкой. Метиловый спирт хранят в плотно закрытой склянке.

б) Абсолютное пиридина.

1 дм³ пиридина с температурой кипения 114÷120°C или фракции пиридиновых оснований с температурой кипения не выше 135°C кипятят в течение 20 часов в колбе, соединенной с обратным холодильником, над 400 г свежепрокаленного оксида кальция в кусках или над 200 г оксида бария. После отстаивания раствор сифонируют в сухую склянку со свежепрокаленным оксидом кальция (300 г) или оксидом бария (250 г) и оставляют над оксидом кальция CaO на 10 суток, а над оксидом бария – на 5 суток. Перед употреблением сухой пиридин сифонируют из этой склянки. Высушенный пиридин должен содержать не более 0,04% влаги. Однако более удобным и эффективным методом является удаление воды с помощью бензола в виде азеотропной смеси. Для этого в круглодонную колбу вместимостью 1 дм³ с елочным дефрегматором вносят 500 см³

пиридина и 100 см³ перегнанного бензола. Содержимое колбы хорошо взбалтывают 5÷10 минут и подвергают разгонке на масляной или песчаной бане. Собирают фракцию, кипящую при 115°C в сухую склянку, снабженную хлоркальциевой трубкой.

Хорошие результаты получаются также при высушивании пиридина над свежепрокаленным едким калием (50 г КОН на 1 дм³ пиридина) и последующей перегонке пиридина в приборе, защищенном от паров воды, содержащихся в воздухе.

в) Получение сернистого ангидрида.

Если баллон с жидким SO₂ отсутствует, то последний получают разложением сульфита натрия Na₂SO₃ концентрированной серной кислотой. Для этого концентрированную H₂SO₄ приливают по каплям к Na₂SO₃, находящемуся в колбе Вюрца из стекла "Пирекс". Полученный газ осушают, пропуская его через две последовательно соединенные склянки Тищенко с концентрированной H₂SO₄ и колонку с CaCl₂. Сернистый ангидрид конденсируется в сосуде, охлаждаемом смесью твердого углекислого газа с ацетоном или спиртом, имеющем температуру от -70 до -80°C. При этом необходимо принимать меры, чтобы вместе с SO₂ не конденсировалась влага из атмосферы, для чего приемником SO₂ служит сосуд Пелиго, защищенный от влаги окружающего воздуха хлоркальциевой трубкой. Если используется жидкий SO₂ из баллона, то его также пропускают через две склянки Тищенко с концентрированной H₂SO₄, а затем через колонку с CaCl₂.

Приготовление реактива Фишера.

Кристаллический йод измельчают и высушивают в эксикаторе над CaCl₂ в течение 48-50 часов. Берут навеску высушенного йода массой 85 г, взвешенную с точностью до 0,01 г, и помещают ее в сухую склянку из темного стекла. Сюда же вливают 265 см³ абсолютированного пиридина, склянку плотно закрывают пробкой и оставляют при комнатной температуре до полного растворения J₂. Содержимое склянки периодически перемешивают. Затем в склянку вносят 665 см³ абсолютированного метанола, закрывают пробкой и тщательно взбалтывают. После перемешивания пробку из склянки вынимают и быстро закрывают ее резиновой пробкой с двумя предварительно высушенными стеклянными трубками. Одна из трубок доходит до дна склянки, вторая трубка – короткая. Наружные концы трубок соединяют предварительно высушенным резиновым шлангом. Склянку с содержимым помещают в холодную воду со льдом, и реактив при охлаждении насыщают SO₂, сняв при этом резиновый шланг с наружных концов трубок. Сернистый ангидрид вводят в склянку через трубку, доходящую до дна склянки до тех пор, пока вес склянки с содержимым не увеличится на 65-75 г.

Определение титра реактива Фишера.

Для определения титра применяют бюретку, закрытую резиновой пробкой со вставленной в нее хлоркальциевой трубкой. На носик бюретки надевают резиновую пробку, имеющую два отверстия: в одно из них вставляют носик бюретки, а в другое – стеклянную трубку с клапаном Бунзена. Титрование ведут в конических или плоскодонных колбах ёмкостью 50 см³ с притертыми пробками. Сначала определяют расход реактива Фишера на взаимодействие с водой, содержащейся в 10 см³ абсолютного метилового спирта. В колбу помещают пипеткой 10 см³ абсолютного метилового спирта, присоединяют колбу к бюретке при помощи резиновой пробки, надетой на носик бюретки, и титруют спирт реактивом Фишера до перехода лимонно-желтой окраски раствора в красно-коричневую. Затем приготавливают стандартный раствор воды в абсолютном метиловом спирте, по которому определяют титр реактива Фишера. Для этого в мерной колбе объёмом 100 см³ взвешивают 0,3-0,4 г дистиллированной воды с точностью до 0,0002 г. Туда же прибавляют абсолютный метиловый спирт, доводя содержимое колбы до метки, и раствор сильно взбалтывают. Переносят пипеткой 10 см³ приготовленного раствора в колбу для титрования и титруют реактивом Фишера. Титр раствора вычисляют по формуле

$$T = \frac{m}{(V - V') \cdot \frac{V_k}{V_n}} = \frac{m}{(V - V') \cdot 10},$$

где T – титра реактива Фишера по воде; V – расход реактива Фишера на 10 см³ раствора воды в абсолютном спирте; V' – расход реактива Фишера на 10 см³ абсолютного метилового спирта; m – навеска дистиллированной воды, взятая для приготовления стандартного раствора в метиловом спирте, г.

Порядок выполнения анализа.

Пробу исследуемого органического вещества, содержащую около 0,015-0,030 г воды, взвешивают в колбе ёмкостью 100 см³, предварительно промытой несколькими каплями титрованного раствора реактива Фишера. Если исследуемое органическое вещество жидкое, то для анализа его можно брать в количестве 10 см³ или более, и титрование проводить непосредственно приготовленным раствором Фишера. Содержание влаги в процентах вычисляют по формуле

$$W = T \cdot \frac{V}{m_{\text{нов}}} \cdot 100.$$

При определении влаги в твердых органических полимерах последние в случае их нерастворимости в обычных органических растворителях измельчают в тонкий порошок. Навеску измельченного материала вносят в колбу, заливают определенным количеством абсолютного метило-

вого спирта CH_3OH и плотно закрывают пробкой. Колбу с содержимым выдерживают в течение 3÷5 часов при периодическом перемешивании для экстрагирования влаги из исследуемого полимера. Часть метанола из колбы передавливают сухим инертным газом в колбу для титрования и влагу титруют реактивом Фишера. Параллельно определяют содержание влаги в исходном CH_3OH , взятом для экстрагирования влаги из исследуемого материала. Содержание влаги (%) вычисляют по формуле

$$W = T \cdot \frac{(V - V^0)}{m} \cdot 100,$$

где V – объем титрованного раствора Фишера, пошедшего на титрование пробы, см^3 ; V^0 – объем титрованного раствора Фишера, пошедшего на титрование метилового спирта, см^3 ; m – навеска исследуемого материала, г; T – титр раствора Фишера, $\text{г}/\text{см}^3$.

При определении содержания влаги в вязких продуктах – лаках, красках, маслах, их растворяют в таких абсолютированных растворителях как бензол, метилхлорид, дихлорэтан, смесь хлороформа с пиридином и метанолом, смесь метанола с декалином. Полученные растворы титруют реактивом Фишера. Параллельно определяют влагу в исходных растворителях.

1.9. Определение содержание влаги в пленке полимера

Для определения содержания влаги пленку очень мелко нарезают. С точностью до 0,0002 г взвешивают около 2 г мелко-нарезанной пленки и помещают в предварительно взвешенный бюкс. Бюкс с навеской помещают в термостат и при открытой крышке бюкса высушивают испытуемую пленку до приобретения постоянной массы. Пленку сушат при температуре 80-90°C.

Содержание влаги в пленке определяют по формуле

$$W = \frac{(m - m_0)}{m} \cdot 100\%,$$

где m – масса навески пленки до высушивания; m_0 – масса навески после высушивания.

1.10. Определение содержания летучих веществ

Определение содержания летучих веществ в полимерах и пластификаторах имеет большое значение. Чрезмерное содержание летучих веществ

является причиной получение недоброкачественной продукции в процессе переработки полимеров в изделия.

Определение содержания летучих веществ основано на удалении их в результате нагревания исследуемого полимерного материала до температуры 100-105°C. Наличие летучих веществ в полимерах или пластификаторах характеризуется потерей в массе при нагревании их в определенных стандартных условиях.

Определение содержания летучих веществ в полимерах производится следующим образом. Навеску исследуемого полимера массой 5 г помещают во взвешенный бюкс диаметром 40 мм. Бюкс с полимером переносят в термостат, где выдерживают при температуре 103÷105°C в течение 30 минут. После этого открытый бюкс охлаждают в эксикаторе, закрывают крышечкой и снова взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,001 г. Содержание летучих веществ рассчитывают в процентах по формуле

$$b = \frac{(q_1 - q_2)}{(q_1 - q)} \cdot 100,$$

где q – масса бюкса, г; q_1 – масса бюкса с навеской полимера до высушивания, г; q_2 – масса бюкса с навеской полимера после высушивания, г.

Берут среднее значение из двух определений.

Определение летучих веществ в технических пластификаторах производят следующим образом. В стандартный стаканчик диаметром 25 мм и высотой 45 мм помещают около 10 г исследуемого пластификатора, например, трикрезолфосфата. Пластификатор взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г, после чего стаканчик с пластификатором помещают в сушильный шкаф и устанавливают его на подставку из асбестового картона. Термометр в сушильном шкафу устанавливают так, чтобы ртутный резервуар его касался асбестового картона, на котором находится стаканчик с исследуемым пластификатором. Пробу выдерживают в шкафу при температуре $(100 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 6 часов. После этого стаканчик с пластификатором охлаждают в эксикаторе и с той же точностью взвешивают на аналитических весах. Содержание летучих веществ рассчитывают в процентах по формуле

$$b = \frac{(q_1 - q_2)}{(q_1 - q_3)} \cdot 100,$$

где q_1 – масса стаканчика с исследуемым пластификатором до нагревания, г; q_2 – масса стаканчика с исследуемым пластификатором после выдерживания в термостате, г; q_3 – масса пустого стаканчика, г.

Берут среднее значение из двух определений.

Для трикрезолфосфата I сорта содержание летучих веществ не должно превышать 0,1 % и II сорта – 0,25 %.

1.11. Определение содержания летучих веществ в каменноугольном пеке

Определение летучих веществ ведут при нагревании пека в закрытом крышкой фарфоровом тигле при температуре $(850 \pm 20)^\circ\text{C}$ в течение 20 минут и при определении потери массы взятой навески пека.

Предварительно подготавливают пробу пека и из нескольких мест этой пробы набирают в прокаленные до постоянной массы тигли навеску пека по 1 г с точностью до 0,0002 г. Выравнивают пек в тигле легким постукиванием и закрывают тигли крышками. В муфельную печь устанавливают подставку для тиглей и термометр для контроля температуры, горячий спай которой должен находиться в середине зоны устойчивой температуры на расстоянии 20-25 мм от пода муфельной печи. Печь нагревают до температуры $(850 \pm 20)^\circ\text{C}$. Затем вынимают из муфельной печи подставку для тиглей, устанавливают на нее четыре тигля с навесками пека так, чтобы расстояние от дна тиглей до пода печи было равно 20-25 мм. Подставку с тиглями снова помещают в печь, в зону устойчивой температуры, и закрывают дверцу печи. Тигли в печи выдерживают в течение 10 минут, включая и время выравнивания температуры до $(850 \pm 20)^\circ\text{C}$, которое не должно превышать четыре минуты. После выдержки в печи тигли вынимают, охлаждают сначала на воздухе в течение 5 минут, затем в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. Содержание летучих веществ в процентах вычисляют по формуле

$$b = \frac{(q - q_1)}{q} \cdot 100,$$

где q – навеска пека, г; q_1 – масса остатка после нагревания в муфельной печи, г.

Берут среднее арифметическое результатов двух определений, если расхождение между ними составляет 1%.

1.12. Определение содержания летучих веществ и влаги в сополимерах стирола с акрилонитрилом

Метод основан на быстром удалении летучих веществ и влаги с помощью инфракрасных лучей. Для определения необходимы: алюминиевая чашка типа чашки Петри диаметром 70÷90 мм высотой 8-9 мм и толщиной стенок 1 мм (2 шт.) и инфракрасная лампа на 500 Вт. Ход определения заключается в следующем. Во взвешенную с точностью до 0,0002 г алюминиевую чашку насыпают ≈ 1 г сополимера и чашку вновь взвешивают. Чашку с навеской помещают под инфракрасную лампу, как

сказано в разделе 1.2, причем сначала сушат одну навеску 2 минуты, затем под лампу помещают параллельную пробу на это же время, после чего последовательно сушат обе навески еще по 2 минуты. Расчет ведут по формуле, приведенной в подразд. 1.2.

1.13. Определение содержания золы в полимерах

Золу в органических веществах определяют в виде остатка после сжигания и прокаливания. Метод пригоден для определения только нелетучих неорганических примесей, таких как оксиды железа, сульфаты большинства металлов. Большинство хлоридов улетучивается при прокаливании, оксиды свинца и цинка при сгорании органического вещества восстанавливаются и могут улетучиться в виде паров, поэтому обнаружить их в остатке при прокаливании не удастся.

Навеску исследуемого органического вещества помещают в установленный наклонно прокаленный и взвешенный тигель и озоляют на пламени газовой горелки. Если при озолении образуется уголь, который трудно выгорает, пламя несколько раз отстраняют на короткое время, чтобы усилить доступ кислорода воздуха. Сначала пробу нагревают медленно, чтобы уголь не обволакивался плавящейся золой. Если при умеренном нагревании не удастся достичь полного озоления, то обугленный остаток обливают горячей водой и содержимое тигля фильтруют через беззольный фильтр. Остатки смывают из тигля небольшим количеством воды на фильтр, промывают водой и собирают промывные воды в стакан. Фильтр с содержимым сушат в том же тигле и снова озоляют. Когда в тигле не останется больше угля, его охлаждают. В этом же тигле упаривают на водяной бане фильтрат и промывные воды. Полученный осадок еще раз слабо прокаливают в течение короткого времени, и после охлаждения тигля взвешивают. Из полученной массы следует вычесть содержание золы в фильтре.

1.14. Определение содержания золы в пластификаторах

Зола, образующаяся при сгорании пластификаторов и других полимерных материалов, характеризует загрязненность их некоторыми минеральными продуктами, находящимися в растворенном состоянии. Сущность определения содержания золы состоит в прокаливании исследуемого материала до постоянной массы и вычислении количества золы в процентах от первоначальной навески. Для определения золы, например, в трикрезолфосфате подготавливают электрический нагреватель – фарфоровый тигель, который может быть заменен тиглем из кварцевого стекла.

Навеску трикрезолфосфата массой 10 г взвешивают с точностью до 0,001 г в фарфоровом или кварцевом тигле. Тигель с пластификатором устанавливают на песчаную баню и подвергают выпариванию трикрезолфосфата на электрическом нагревателе закрытого типа или на электроплитке, покрытой асбестовым картоном, в вытяжном шкафу. Когда прекратится выделение паров трикрезолфосфата, нагревание резко усиливают и содержимое тигля прокаливают в вытяжном шкафу до полного озоления. Если трикрезолфосфат сгорел не полностью, то тигель медленно охлаждают и добавляют в него небольшое количество кристаллического нитрата аммония NH_4NO_3 и вновь прокаливают. Прокаливание ведут до постоянной массы. Содержание золы определяют в процентах по формуле

$$Z = \frac{m_1}{m} \cdot 100,$$

где m – масса исследуемого трикрезолфосфата, г; m_1 – масса золы, г.

1.15. Определение содержания золы в полиолефинах

Зола – это остаток минеральных веществ после термического разложения органического вещества и прокаливания остатка в атмосфере воздуха в муфельной печи.

Навеску полиолефина (полиэтилена или полипропилена) 50 г взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,01 г, вносят порциями 15-20 г в предварительно прокаленную до 800°C и взвешенную с точностью до 0,0002 г платиновую чашку и помещают ее на горячую электроплитку. Когда проба полиолефина расплавится, чашку снимают и помещают в пламя горелки, следя за тем, чтобы проба не кипела. Когда проба выгорит, в чашку помещают новую порцию навески (15-25 г) и операцию повторяют. После сгорания органического вещества остаток прокаливают при $(800 \pm 50)^\circ\text{C}$ в течение 15÷20 минут. Затем чашку охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Содержимое золы вычисляют в процентах по формуле

$$Z = \frac{(m_1 - m_0)}{m} \cdot 100,$$

где m – навеска полимера, г; m_1 – масса чашки с золой, г; m_0 – масса пустой чашки, г.

1.16. Определение содержания золы в поливиниловом спирте

Метод основан на озолении поливинилового спирта в муфельной печи при постепенном повышении температуры от 350 до 800°C .

Ацетат натрия, содержащийся в поливинилового спирте, разлагается на карбонат натрия Na_2CO_3 и ацетон. Пересчет ведется на Na_2O .

Фарфоровый тигель с крышкой прокаливают, охлаждают и взвешивают с точностью до 0,0002 г. В подготовленный и взвешенный тигель вносят навеску предварительно высушенного до постоянной массы поливинилового спирта 2 г и тигель вновь взвешивают. Тигель с навеской закрывают крышкой и помещают в муфельную печь, которую постепенно нагревают до $350\div 400^\circ\text{C}$ и выдерживают тигель при этой температуре в течение 1,5 часов. После этого приоткрывают крышку тигля для доступа воздуха и, вновь закрыв крышкой тигель, прогревают его еще 30 минут. Затем крышку с тигля снимают и помещают в опрокинутом виде рядом с тиглем и очень медленно повышают температуру до $760\div 780^\circ\text{C}$, не выше 800°C , в течение 1,5 часов и выдерживают при этой температуре в течение 30 минут. Остаток в тигле должен быть белого цвета. Тигель вместе с крышкой охлаждают в эксикаторе и взвешивают с точностью до 0,0002 г. Содержание золы вычисляют в процентах по формуле

$$Z = \frac{(m_1 - m_0) \cdot 100 \cdot 62}{m \cdot 106} = \frac{(m_1 - m_0) \cdot 58,49}{m},$$

где m – навеска сухого поливинилового спирта, г; m_1 – масса тигля с остатком, г; m_0 – масса пустого тигля, г; 62 – молярная масса Na_2O , г/моль; 106 – молярная масса карбоната натрия Na_2CO_3 , г/моль.

1.17. Определение содержания золы в поливинилацетатах

Навеску массой 2 г предварительно высушенного поливинилацетата, взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещают в прокаленный фарфоровый тигель, сжигают на плитке и затем прокаливают в муфельной печи при температуре около 900°C .

Содержание золы определяют в процентах по формуле

$$Z = \frac{(m_1 - m_0)}{m} \cdot 100,$$

где m – навеска поливинилацетата, г; m_1 – масса тигля с золой, г; m_0 – масса пустого тигля, г.

1.18. Определение содержания золы в суперпластификаторе С-3

В основе метода лежит весовое определение остатка после обработки пробы суперпластификатора концентрированной серной кислотой с после-

дующим прокаливанием. Зола после прокаливания должна состоять только из сульфата натрия и в ней не должно быть темных частиц.

Берут навеску $1,5 \div 2,0$ г сухого или $4,0 \div 5,0$ г жидкого суперпластификатора с погрешностью $0,0002$ г и помещают в предварительно прокаленный при $(850 \div 900)^\circ\text{C}$ до постоянной массы фарфоровый тигель. Жидкий суперпластификатор также предварительно высушивают на плитке. Тигель ставят на электрическую плитку, прибавляют $4 \div 5$ капель концентрированной серной кислоты и нагревают при температуре $(300 \div 350)^\circ\text{C}$ до прекращения выделения белых паров SO_3 . Обработку пробы суперпластификатора серной кислотой при нагревании повторяют еще дважды. Тигель с обработанным таким образом веществом ставят в печь и выдерживают при температуре $(850 \div 900)^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. Затем тигель охлаждают в эксикаторе, заполненном хлоридом кальция, и взвешивают с погрешностью до $0,0002$ г. Если в золе присутствуют темные частицы, то проводят дополнительную обработку серной кислотой и повторное прокалывание в течение 1 часа при $(850 \div 900)^\circ\text{C}$, охлаждают и взвешивают тигель с пробой.

Содержание золы в суперпластификаторе С-3 в процентах к сухому веществу рассчитывают по формуле

$$Z = \frac{(m_2 - m_0) \cdot 100}{(m_1 - m_0) \cdot (100 - W)} \cdot 100,$$

где m_2 – масса тигля с прокаленным остатком, г; m_1 – масса тигля с навеской суперпластификатора, г; m_0 – масса тигля, г; W – влажность суперпластификатора, %.

1.19. Определение зольности древесины методом сжигания

Содержание минеральных веществ в древесине низкое и зависит от климатической зоны. Так для пород умеренной климатической зоны составляет $0,1 \dots 1,0\%$; для пород субтропической и тропической зоны может достигать $5 \dots 8\%$. Минеральные вещества при сжигании древесины образуют золу. Количество золы характеризует содержание минеральных веществ в древесине, но точно не равно ему.

При сжигании и последующем прокаливании золы многие минеральные вещества переходят в оксиды или карбонаты, а также возможны потери золы, обусловливаемые летучестью хлоридов и солей аммония. Состав золы определяют химическим анализом с использованием гравиметрических, титриметрических, фотоколориметрических и комплексометрических методов, а также эмиссионной спектроскопии и спектроскопии пламени.

Методы определения содержания золы основаны на сжигании древесины в фарфоровом или платиновом тигле с последующим прокаливанием остатка в муфельной печи. Для определения зольности используются высушенные для определения влажности опилки. Прокаливание проводят при температуре 500...600°C (575±25°C) что соответствует температуре слабого красного каления муфельной печи.

При анализе древесины определяют так называемую нелетучую золу при температуре 800±25°C для характеристики зольности и общую золу при температуре 425±10°C. Эту золу используют для определения состава золы. Тигель с золой перед взвешиванием следует охлаждать всегда до одной и той же температуры.

Пустой фарфоровый тигель с крышкой прокаливают в муфельной печи при стандартной температуре 575±25°C или другой заданной температуре до постоянной массы. В тигель помещают навеску опилок массой 2-3 г. Опилки должны занимать не более половины объема тигля. Осторожно озоляют пробу древесины на электрической плитке в вытяжном шкафу или на краю муфельной печи. Если тигель не вмещает всю навеску, то ее вносят по частям, осторожно добавляя новую порцию после окончания озоления предыдущей. При озолении нельзя допускать воспламенения древесины во избежание потерь золы. Затем тигель с золой прокаливают в муфельной печи при заданной температуре в течение 3-4 часов до полного удаления углерода, о чем свидетельствует отсутствие черных частичек. Если при этом зола имеет темный цвет, то ее осторожно смачивают несколькими каплями 3%-ного раствора перекиси водорода H₂O₂, помещают тигель на плитку, выпаривают жидкость и вновь прокаливают около 1 часа.

Из муфельной печи тигель извлекают щипцами, закрывают крышкой и дают немного остыть, поместив на несгорающую подставку, в течение 1-2 мин, после чего переносят в эксикатор. После охлаждения в эксикаторе в течение 30-40 мин тигель с золой взвешивают и продолжают прокаливание по 1 часу до достижения постоянной массы; разница двух взвешиваний не должна превышать 0,0002г.

Массовую долю золы, % к абсолютно сухой древесине рассчитывают по формуле

$$A = \frac{m_1 - m}{g} \cdot 100\%,$$

где m_1 – масса тигля с золой, г; m – масса пустого тигля, г; g – масса абсолютно сухой навески древесины, г.

Расхождение между результатами параллельных определений не должно превышать 0,05%. Определение зольности проводят непосредственно после определения влажности.

Глава II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ПОЛИМЕРОВ

2.1. Определение температуры плавления

Для определения температуры плавления используется прибор, состоящий из термостойкой круглодонной колбы (рис. 2.1.1) и пробирки, закрепленной в этой колбе с помощью корковой пробки или приваренной к горлу колбы. В пробирку помещают термометр, на шарик которого надевают резиновое кольцо для крепления капилляра. Колбу наполняют

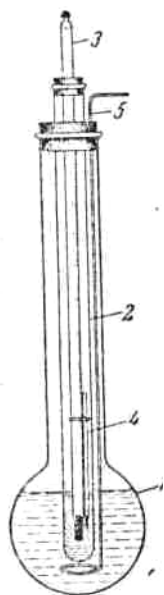


Рис. 2.1.1.
Прибор для
определения
температуры
плавления

концентрированной серной кислотой или силиконовым маслом, глицерином, дибутилфталатом не более $3/4$ объема. Если используют концентрированную серную кислоту, то прибор нагревают не выше 250°C .

Если температура плавления исследуемого полимера выше 250°C , то для определения температуры плавления используется более простое устройство, состоящее из двух пробирок. В широкую пробирку вставляют более узкую и зазор между ними оставляют пустым. В узкую пробирку на корковой пробке вставляют термометр.

Небольшое количество измельченного полимерного вещества тщательно растирают палочкой на часовом стекле. Берут стеклянный капилляр с внутренним диаметром $0,8\div 1,0$ мм длиной $50\div 80$ мм, запаянный с одного конца, и открытым концом опускают в вещество. Вещество должно переместиться на дно капилляра и уплотниться. Для этого капилляр бросают заплавленным концом вниз в стеклянную трубку длиной до 70 см, поставленную вертикально на стол. Слой вещества в капилляре должен быть плотным высотой до 5 мм. Капилляр с веществом прикрепляют резиновым кольцом к термометру и нагревают колбу со скоростью не более 1°C в 1 минуту. При этом столбик вещества должен находиться на уровне ртутного шарика. Если определяется температура плавления неизвестного полимерного вещества, то нагревание проводят быстрее – до $5-7^{\circ}\text{C}$ в 1 минуту. Затем определение повторяют, но с более медленным нагреванием, особенно вблизи точки плавления. При определении температуры плавления вещества необходимо соблюдать меры предосторожности, работать в защитных очках или защитной маске, особенно если колба заполнена концентрированной серной кислотой. Момент размягчения вещества и переход в жидкое состояние считается началом плавления. Концом плавления считается момент образования прозрачной жидкости. При определении температуры плавления

необходимо постоянно следить за веществом в капилляре и одновременно за показанием термометра. Если вещество чистое, то оно плавится в пределах $(0,5 \div 1,0)^\circ\text{C}$. Четкая температура плавления является признаком чистоты вещества. Многие органические полимерные вещества при плавлении разлагаются. Это сопровождается их потемнением и обугливанием. В таком случае точка плавления не является четкой.

2.2. Установление идентичности веществ по температуре плавления смеси

Идентичность двух веществ, имеющих одинаковые температуры плавления, устанавливают следующим образом. Смешивают равные весовые количества двух веществ и определяют температуру плавления смеси. Если исследуемые вещества различны, то они будут действовать друг на друга как загрязняющие примеси и температура плавления смеси будет ниже температуры плавления каждого из этих веществ. Если вещества идентичны, тождественны, то температура плавления останется неизменной. Тождественность двух веществ устанавливают, определяя одновременно температуру плавления трех проб. В один капилляр вносят приготовленную смесь, а в два других – исследуемые вещества. Все три капилляра присоединяют на одинаковой высоте к одному термометру так, чтобы два из них были по бокам, а третий находился впереди ртутного резервуара термометра. Определение проводят обычным способом.

2.3. Определение температуры кипения

Температура кипения органического вещества является критерием его чистоты. Химически чистое вещество кипит при совершенно определенной температуре. Технические продукты не имеют постоянной температуры кипения, а перегоняются в некотором интервале температур. В отличие от температуры плавления температура кипения зависит от давления – жидкость начинает кипеть тогда, когда давление ее паров становится равным атмосферному давлению. Пределы температуры кипения для очищенных технических продуктов составляют $1 \div 2^\circ\text{C}$. Для определения температуры кипения очень малого количества вещества применяют надежный и удобный метод Сиволобова (рис. 2.3.1).

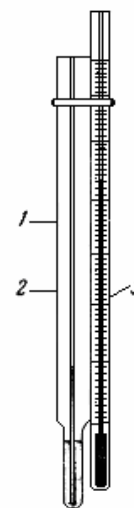


Рис. 2.3.1. Прибор для определения температуры кипения очень малого количества вещества (по Сиволобову):
1 – стеклянная трубка; 2 – капилляр;
3 – термометр

Каплю исследуемого органического вещества помещают в стеклянную трубку 1 с внутренним диаметром около 5 мм и длиной $2,5 \div 3$ мм и опускают в нее капилляр 2, запаянный чуть выше нижнего конца. Стеклянную трубку прикрепляют к термометру 3 и поступают затем так, как и при определении температуры плавления, то есть погружают термометр с трубкой в баню, лучше всего, в воздушную, и нагревают. До наступления температуры кипения из капилляра начинают выделяться отдельные пузырьки воздуха, число которых очень быстро увеличивается и под конец появляется непрерывная цепочка маленьких пузырьков пара исследуемого органического вещества. В этот момент отмечают показания термометра. Определение повторяют несколько раз, каждый раз с новым капилляром, и берут среднее значение температуры кипения. Если исследуемая органическая жидкость разлагается, то для каждого определения берут новую пробу. При определении температуры кипения легко разлагающихся веществ следует работать с предварительно нагретой баней.

2.4. Определение температуры размягчения полимеров по Кремер – Сарнову

Для определения температуры размягчения полимеров используется прибор Кремер – Сарнова (рис. 2.4.1). Прибор состоит из двух стаканов, вставленных один в другой. В наружный стакан 1 наливают глицерин, во внутренний стакан опускают трубочки 3 и термометр. Трубочки укрепляются в металлическом диске 4 с помощью пробок. Исследуемый полимер расплавляют в фарфоровой чашечке и заливают в отшлифованную с

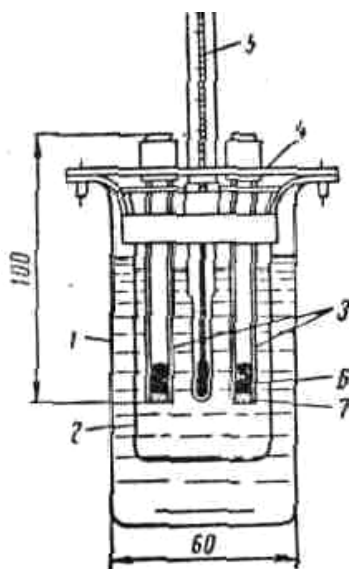


Рис. 2.4.1. Прибор Кремер – Сарнова

обеих сторон стеклянную трубочку диаметром 8 мм и высотой 5 мм. Трубочка поставлена на стеклянную пластинку. Избыток полимера срезают горячим ножом. Трубочку, заполненную полимером, прикрепляют отрезком резинового шланга к трубке такого же диаметра длиной 10 см и заливают в нее 5 г ртути, вставляют в аппарат так, чтобы слой полимера находился на одном уровне с ртутным шариком термометра.

Прибор нагревают на асбестовой сетке, повышая температуру на $(1 \div 2)^\circ\text{C}/\text{мин}$ до тех пор, пока ртуть под действием силы тяжести не опустится через слой размягченного полимера на дно стакана 2. Температура, при которой ртуть проходит через слой полимера, является температурой размягчения.

2.5. Определение температуры размягчения дорожных битумов

Температура размягчения битума представляет собой условную характеристику перехода битума из упруго вязкопластического (твердого или полутвердого) в текучее состояние. Для определения температуры размягчения нефтяных дорожных битумов используется прибор "кольцо и шар" (рис. 2.5.1.)

Прибор состоит из металлического штатива, на котором закреплены термометр и три пластины. Расстояние между средней и нижней пластинами равно 25,4 мм. В средней пластине имеются 4 отверстия диаметром около 19 мм для установки в них колец, залитых исследуемым битумом. Штатив помещают в химический стакан, залитый водой или глицерином. Расплавленный битум заливают с некоторым избытком в латунные кольца, которые расположены на полированной металлической или стеклянной поверхности, покрытой смесью талька с глицерином. Если ожидаемая температура размягчения выше 120°C, то кольцо перед заливкой следует подогреть. Образцы охладить при комнатной температуре (20±2)°C в течение 30 минут и срезать горячим ножом избыток битума вровень с краями кольца. Кольца устанавливают в

отверстия средней пластины прибора, закрепленной на четырех стойках. Термометр с ценой деления шкалы 0,5°C устанавливают в среднее отверстие верхней и средней пластин прибора таким образом, чтобы конец ртутного резервуара был на одном уровне с нижней поверхностью битума в кольце. Если температура размягчения ниже 80°C, то прибор с кольцами помещают в химический стакан, наполненный водой с температурой (5±0,5)°C. Если предполагаемая температура размягчения выше 80°C, то прибор ставят в стакан с глицерином с температурой (35±0,5)°C. И в том, и в другом случаях образцы выдерживают 15 минут. Высота слоя воды или глицерина над поверхностью битума должна быть не менее 50 мм и достигать метки на одной из стоек прибора. После выдержки образцов в течение 15 минут прибор вынимают из стакана, укладывают точно по центру каждого кольца стальной шарик диаметром 9,53 мм и массой 3,5 г и опускают прибор снова в стакан. Если пузырьки воздуха на поверхности битума отсутствуют, то стакан помещают на нагревательный прибор таким

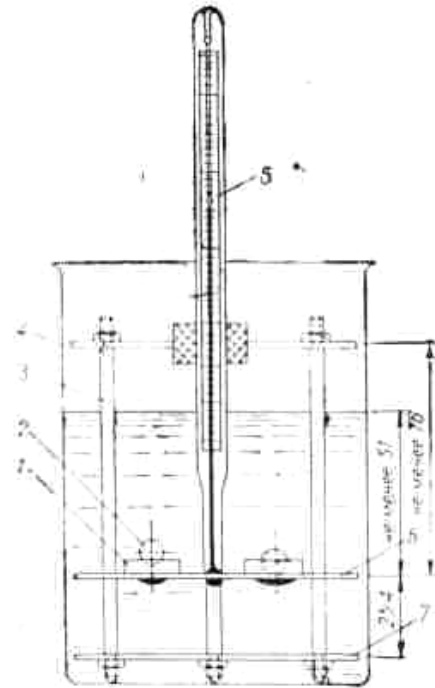


Рис. 2.5.1. Прибор для определения температуры размягчения (кольцо и шар)

образом, чтобы поверхность битума была строго горизонтальной. Жидкость в стакане нагревают со скоростью $(5 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ (после первых трех минут). Отмечают температуру, при которой битум, вытекающий из кольца определенных размеров под действием силы тяжести и массы действующего на него металлического шарика, достигнет нижней пластины прибора. Это будет температура размягчения битума. Проводят два параллельных определения и принимают в качестве характерной температуры размягчения битума среднее арифметическое этих двух определений.

2.6. Определение температуры размягчения каменноугольного пека

Для определения температуры размягчения используется прибор, представленный на рис. 2.6.1.

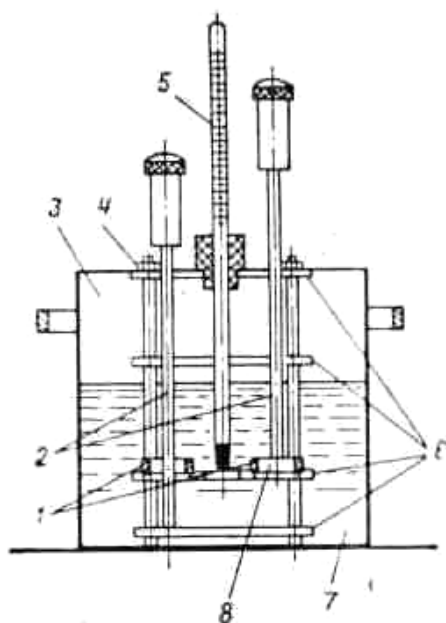


Рис. 2.6.1. Прибор для определения температуры размягчения каменноугольного пека

Пробу пека измельчают в фарфоровой ступке до крупности зерен не более 1,5 мм. Если в исследуемом пеке содержание влаги больше 0,2%, то его сушат на противне в сушильном шкафу. Для этого около 10 г пека в виде тонкого слоя помещают на противень. Если температура размягчения пека до 100°C , то пек следует сушить в течение 15-20 минут при температуре $50 \div 55^\circ\text{C}$; если температура размягчения пека выше 100°C , то такой пек сушат при температуре $80 \div 85^\circ\text{C}$ в течение 8 минут. После просушивания пробу пека тщательно перемешивают шпателем и из разных мест берут навеску 1,6 г с точностью до 0,01 г. Затем ставят кольцо с направляющей на нем втулкой под ручной лабораторный пресс, всыпают пек во втулку, вставляют поршень и запрессовывают пек в кольцо вращением привода пресса до отказа. Если исследуют расплавленный пек, то его заливают в нагретые кольца, помещенные на металлическую пластину с гладкой поверхностью. Кольца с пекотом устанавливают в отверстия третьей сверху полки корпуса прибора. В каждом кольце на поверхность пека, по его оси, опускают стержень. Через среднее отверстие верхней полки вставляют термометр так, чтобы конец его резервуара был на одном уровне с нижней поверхностью пека в кольцах. В ванну прибора наливают воду, если температура размягчения пека до 100°C , и глицерин, если температура размягчения пека выше

100°C. Жидкость предварительно нагревают до температуры на 30°C ниже предполагаемой температуры размягчения среднетемпературного пека и на 50°C ниже для высокотемпературного пека. Прибор с пробами пека опускают в ванну. Жидкость в ванне нагревают со скоростью $(5 \pm 0,5)^\circ\text{C}$.

Отсчет температуры берут в тот момент, когда пек вместе со стержнем коснется нижней полки прибора, а отметка на стержне совпадет с краем верхней полки прибора. За температуру размягчения принимают среднее арифметическое из результатов двух параллельных определений, если расхождение между ними не более 1°C для среднетемпературного пека и 2°C – для высокотемпературного пека.

2.7. Определение температуры разложения полимера

Температура разложения является важной характеристикой полимеров под действием тепла. Она определяет допустимый температурный режим при переработке полимера в строительный материал. Определение температуры разложения производят в приборе, представленном на рис. 2.7.1.

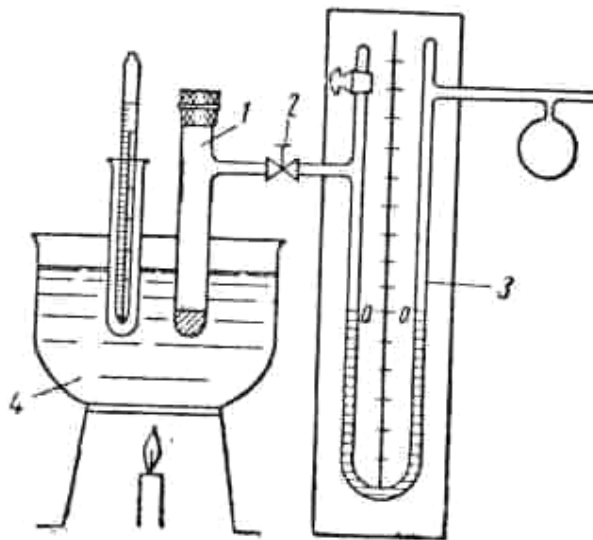


Рис. 2.7.1. Прибор для определения температуры разложения полимера:
1 – пробирка; 2 – кран; 3 – ртутный манометр; 4 – баня

Взвешивают 1 г исследуемого полимера и помещают в пробирку 1. Через стеклянный кран 2 пробирку соединяют с ртутным манометром 3, свободный конец которого сообщается с атмосферой. Пробирку помещают в баню 4 и нагревают. На расстоянии 10 мм от пробирки помещают термометр. Испытание начинают с момента обогрева бани. Испытание заключается в определении температуры бани и давления в манометре через определенные промежутки времени.

По полученным данным строят график зависимости давления P , мм рт.ст., и температуры, °C, от времени (рис. 2.7.2).

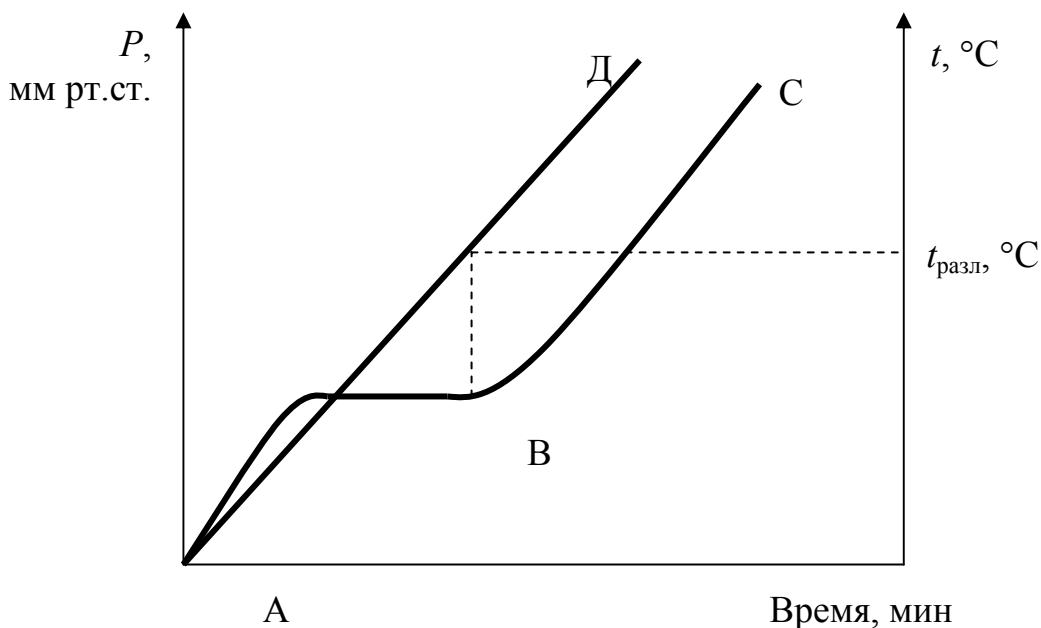


Рис. 2.7.2. Графики зависимости температуры и давления при определении температуры разложения полимера:

АД – кривая изменения температуры; ABC – кривая изменения давления

В момент разложения полимера давление резко возрастает. На графике это выражается скачкообразным изменением хода кривой ABC в точке В. Этому моменту соответствует определяемая температура разложения полимера $t_{\text{разл}}$, °С.

2.8 Определение температуры хрупкости нефтяных битумов по Фраасу

Определение температуры хрупкости по Фраасу производится в соответствии с ГОСТ 11507-78. Для определения температуры хрупкости используют аппарат Фрааса, в который входят устройство для сгибания пластинки, состоящее из двух концентрических трубок из теплоизоляционного материала, и приспособления для перемещения внутренней трубки относительно внешней трубки. Зазор между трубками не должен превышать 1 мм. На нижних концах трубок жестко закреплены захваты с пазами. Часть внутренней трубки, находящаяся между захватами имеет четыре прорези размером 30,4 мм, устраняющие экранирование резервуара термометра (или термопары). При перемещении внутренней трубки расстояние между пазами захватов должно равномерно уменьшаться на $(36,5 \pm 0,1)$ мм и максимального расстояния $(40 \pm 0,1)$ мм за 10-12 с. Приспособление для перемещения внутренней трубки состоит из конуса или двух клиньев, по поверхности которых движется штифт, соединенный с внутренней трубкой. Приспособление приводится в действие вращением рукоятки или автоматически.

Пластинки стальные длиной $(41 \pm 0,005)$ мм, шириной $(20 \pm 0,2)$ мм и толщиной $(0,15 \pm 0,02)$ мм, изготовлены из стальной ленты 65Г-ШС-Н-0,15*20 по ГОСТ 2283-79. В ненапряженном состоянии пластинки должны быть плоскими. Пластинки должны быть без следов коррозии.

Пробирка стеклянная диаметром 37 ± 1 мм, высотой около 210 мм, в которую вставляется изгибающее устройство; устройство для охлаждения, состоящее из несеребряного сосуда Дьюара, снабженного резиновой пробкой с прорезями для пробирки с изгибающим устройством для подачи охлаждающего агента (воронка для подачи углекислоты или трубки для подачи газообразного азота) и отводящей трубки. Вместо сосуда Дьюара может быть использована широкая пробирка, которая укрепляется при помощи пробки в стакане. На дно пробирки и стакана помещают небольшое количество хлористого кальция (CaCl_2) или другого осушителя. Термометр ртутный стеклянный с длиной погружаемой части 250-260 мм, диаметром не более $5 \pm 0,5$ мм, ртутным резервуаром цилиндрической формы длиной 15-20 мм, с диапазоном измерения от минус 35 до плюс 30°C, ценой деления 1°C и погрешностью $\pm 0,5$ °C или термopара хромель-копелевая малоинерционная с длиной погружаемой части не менее 250 мм, с потенциометром класса точности 0,5 с диапазоном измерения от минус 50 до плюс 50°C и ценой деления 1°C.

Устройство для расплавления битума на пластинке, состоящее из двух металлических плиток любой формы (60×60 мм, расположенных друг над другом на расстоянии примерно 50 мм.

Верхняя плитка толщиной 5 мм, нижняя – отражатель толщиной 1-2 мм. Устройство закрепляется на штативе горизонтально. Для расплавления битума допускается устройство другой конструкции, обеспечивающей отсутствие перегрева битума и равномерное распределение его на пластинке; например, электрическая плитка с горизонтальной качающейся поверхностью или магнитный блок, состоящий из плоскошлифованной магнитной стальной пластины размером $40 \times 60 \times 8$ мм, обеспечивающей полное соприкосновение всей поверхности пластинки для испытания при расплавлении битума и электрической плитки с устройством, обеспечивающим горизонтальность поверхности.

Секундомер.

Сито с металлической сеткой № 07 по ГОСТ 6613-86. Допускается применять импортные сита с аналогичными размерами сетки.

Плитка керамическая размером $100 \times 100 \times 5$ мм для выдерживания пластинок после расплавления битума.

Кальций хлористый (CaCl_2) технический по ГОСТ 450-77.

Толуол нефтяной по ГОСТ 14710-78 или толуол каменноугольный по ГОСТ 9880-76 или керосин осветительный.

Охлаждающая смесь: этиловый технический регенерированный спирт или сырец или технический изооктан с твердой углекислотой, жидкий азот или жидкая углекислота.

Весы лабораторные 3-го класса точности.

Держатель для помещения пластинок в пазы захватов. Ширина концов держателя не должна быть больше 8 мм. Он должен быть снабжен устройством, предотвращающим сближение концов на расстояние менее 38 мм. Перед испытанием образец битума при наличии влаги обезвоживают нагреванием без перегрева до температуры на 80-100°C выше температуры размягчения, но не ниже 120°C и не выше 180°C при перемешивании стеклянной палочкой. Обезвоженный и расплавленный до подвижного состояния битум процеживают через металлическое сито и тщательно перемешивают до полного удаления пузырьков воздуха. Далее две стальные пластинки промывают толуолом или керосином, высушивают и взвешивают с погрешностью не более 0,01 г.

Испытанием на изгиб вручную устанавливают, в какую сторону изгибается стальная пластинка. Наносят на нее $0,40 \pm 0,01$ г битума на выпуклую при изгибе сторону пластинки.

Пластинку с навеской битума кладут на верхнюю плитку устройства для расплавления битума и осторожно нагревают нижнюю плитку – отражатель газовой горелкой или другим источником тепла до тех пор, пока битум не растечется равномерно по поверхности пластинки.

Пламенем шириной около 5 мм и длиной 5-10 мм осторожно прогревают поверхность, удаляют возможные пузырьки воздуха и получают гладкое, равномерное покрытие. При этом следует избегать местных перегревов. Время расплавления и распределения битума составляет 5-10 минут.

Подготовленные пластинки с битумом сдвигают на гладкую плоскую горизонтально установленную керамическую плитку. Защищенные от пыли пластинки с битумом выдерживают при комнатной температуре не менее 30 минут.

В захваты устройства для сгибания (при расстоянии между пазами захватов $40,0 \pm 0,1$ мм) вставляют пластинку так, чтобы битумный слой был расположен наружу. При этом надо избегать образования трещин в битумном покрытии при сгибании пластинки. Если покрытие треснуло, то в устройстве для сгибания помещают пластинку с другим покрытием.

Собирают устройство для охлаждения и сосуд Дьюара заполняют изооктаном или спиртом, примерно на $\frac{1}{2}$ высоты.

Устройство для сгибания пластинки вставляют в стеклянную пробирку с небольшим количеством хлорида кальция.

Термометр или термометр устанавливают так, чтобы ртутный резервуар термометра или рабочий конец термометра находился на уровне середины стальной пластинки. Температура в пробирке должна быть не ниже 15°C.

Вводят порциями охлаждающий агент и понижают температуру в пробирке со скоростью $1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, при этом допускаемые отклонения не должны превышать $\pm 1^{\circ}\text{C}$ за 10 минут.

Сгибать пластинку начинают при температуре примерно на 10°C выше ожидаемой температуры хрупкости.

Сгибают и распрямляют пластинку равномерным вращением рукоятки со скоростью около 1 об/с, сначала в одну сторону до достижения максимального прогиба пластинки, (при уменьшении расстояния между пазами захватов (до $36,5 \pm 0,1$) мм, а затем в обратную сторону до достижения исходного положения. Весь процесс сгибания и распрямления пластинки должен заканчиваться за 20-24 с. Операцию повторяют в начале каждой минуты и отмечают температуру в момент появления первой трещины. Для уточнения появления трещины допускается кратковременно извлекать пробирку с битумом из сосуда Дьюара или широкой пробирки. В ходе испытания устройство для сгибания нельзя вынимать из пробирки.

При недостаточном освещении используют люминесцентный светильник или лампу мощностью не более 15 Вт, находящуюся на расстоянии 100 мм от аппарата. Лампой пользуются в момент максимального сгибания пластинки, включая ее на короткое время. Аналогичные испытания проводят с другой пластинкой с битумом, при этом сгибать пластинку начинают при температуре на 1°C выше температуры появления трещины на первой пластине. Если полученные значения различаются на величину, превышающую 3°C , то проводят третье определение. Время с момента нанесения битумного покрытия до конца испытания не должно превышать 4 часа.

За температуру хрупкости принимают среднее арифметическое значение двух определений, округленного до целого числа.

На рис. 2.8.1 представлен прибор Фрааса и устройство для проведения испытания.

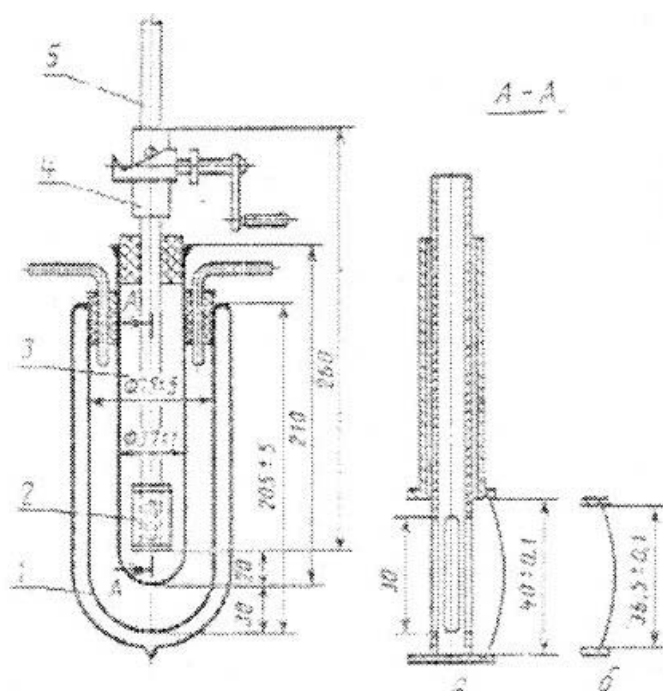


Рис. 2.8.1. Прибор Фрааса и устройство для проведения испытания:
1 – Сосуд Дьюара; 2 – пластинка; 3 – пробирка;
4 – устройство для сгибания пластинки;
5 – термометр; а – начальное положение пластинки; б – конечное положение пластинки

2.9. Определение теплостойкости полимеров по Вика (iso 306)

Испытания на теплостойкость полимеров дают значение температуры, при которой полимер начинает быстро размягчаться. Для этого испытания берут круглую иглу с плоским концом, имеющую площадь поперечного сечения 1 мм^2 внедряют в поверхность пластикового испытуемого образца при определенной нагрузке, и температура повышается с равномерной скоростью. Теплостойкость по Вика (VST-температура размягчения по Вика) является температурой, при которой проникновение круглой иглы достигает 1 мм . На рис 2.9.1 представлены приборы для определения теплостойкости пластиков.

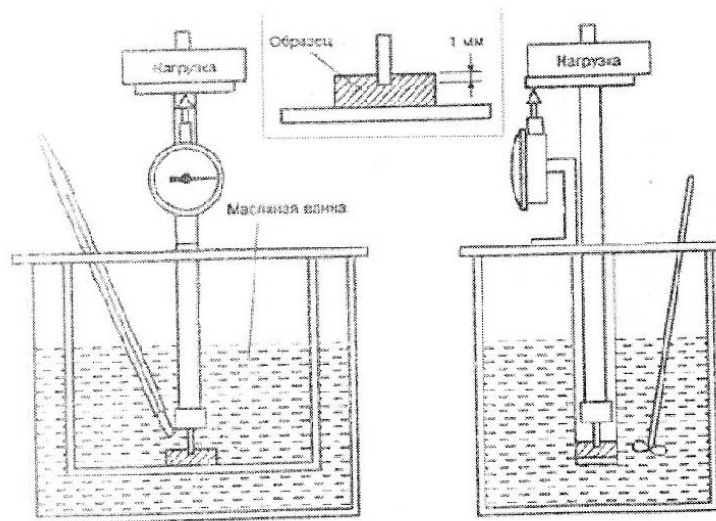


Рис. 2.9.1. Приборы для определения теплостойкости по прибору Вика

В стандарте ISO 306 используются два метода: 1) метод А при нагрузке 10 Н ; 2) метод В при нагрузке 50 Н с двумя возможными скоростями повышения температуры: а) $50^\circ\text{C}/\text{час}$ и б) $120^\circ\text{C}/\text{час}$.

Испытуемый пластиковый образец погружают в нагревательную ванну с начальной температурой 23°C . По истечении 5 минут прикладывают нагрузку 10 Н и 50 Н . Температуру ванны, при которой наконечник индентора внедряется на глубину $1 \pm 0,01 \text{ мм}$, регистрируют как теплостойкость по Вика полимера при выбранной нагрузке и скорости повышения температуры.

По стандарту ISO 75 определяют также деформационную теплостойкость и деформационную теплостойкость под нагрузкой.

Деформационная теплостойкость является относительной мерой способности полимера выдерживать нагрузку, в течение короткого периода времени при повышенных температурах. При этих испытаниях измеряют влияние температуры на жесткость: на стандартном испытуемом образце создаются определенные поверхностные напряжения и температуру повышают с равномерной скоростью. Образцы в испытаниях

используются отпущенные и не отпущенные. Отпуск представляет собой процесс, при котором образец нагревают до определенной температуры, некоторое время выдерживают при ней, а затем постепенно понижают температуру до температуры окружающей среды. Такие операции позволяют снизить или полностью удалить внутренние напряжения в образце полимера, возникшие в момент ускоренной полимеризации в термопластавтомате. По стандарту ISO нагруженный испытуемый образец погружают в нагревательную ванну, заполненную силиконовым маслом.

Поверхностные напряжения образцов бывают низкими – 0,45 МПа и высокими – 1,82 МПа.

Действие силы допускается в течение 5 минут. Однако, если испытуемые образцы полимеров не проявляют заметной ползучести в течение первых пяти минут, то этот период выдержки может быть пропущен. По истечении 5 минут исходную температуру ванны 23°C повышают с равномерной скоростью 2°C/мин.

За деформацией испытуемого образца ведется непрерывные наблюдения: температуру, при которой прогиб достигает 0,32 мм, регистрируют как деформационную теплостойкость под нагрузкой или температуру тепловой деформации полимера.

На рис 2.9.1 приборы для определения деформационной теплостойкости по Вика.

2.10. Определение физико-механических свойств битума

2.10.1. Определение твердости битума

Битумы, как природные, так нефтяные, представляют собой композиционные материалы, в которых в роли связующих выступают смеси высокомолекулярных углеводородов и их неметаллических производных с кислородом, азотом серой. В качестве наполнителей выступают наночастицы: асфальтенов, карбенов и карбоидов.

Порядок определения твердости битума по ГОСТ 11501-78. Перед определением твердости приготавливают пробу битума, которую обезвоживают. Для этого пробу битума помещают в сушильный шкаф или на песчаную баню и доводят до подвижного состояния, нагревая до температуры 120-180°C. Затем расплавленный битум процеживают через сито с отверстием 0,6-0,8 мм и тщательно перемешивают до полного удаления пузырьков воздуха. После остывания проба битума считается подготовленной к определению твердости. Твердость битумов или пенетрацию определяют по глубине проникания иглы стандартного прибора пенетрометра под действием груза массой 100г в течение 5 сек. при температуре 25°C. Глубину проникания иглы выражают в градусах,

определяемых по диску пенетрометра, причем каждый градус диска соответствует опусканию иглы на 0,1 мм.

Пенетрометр имеет опорную площадку с тремя установочными винтами для приведения ее в горизонтальное положение. К опорной площадке прикреплена стойка с кронштейном 1 и вращающийся предметный столик 8 для установки кристаллизатора с металлической чашкой, содержащей испытуемый битум. На верхнем кронштейне стойки установлены циферблат 2, разделенный на 360°, и контактная рейка 3 – кремальера, движение которой передается стрелке циферблата. На нижнем кронштейне закреплен свободно падающий стержень с иглой 6 и грузом массой 100 г, удерживаемый стопорной кнопкой 4. Несколько выше предметного столика к стойке шарниром прикреплено зеркало 5.

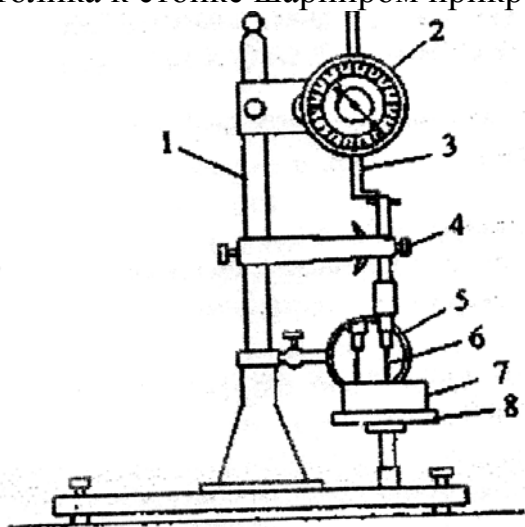


Рис. 2.10.1. Пенетрометр:
1 – стойка с кронштейнами;
2 – циферблат; 3 – контактная рейка;
4 – стопорная кнопка; 5 – зеркало; 6 – стержень с иглой; 7 – металлическая чаша; 8 – вращающийся предметный столик

Предварительно приготовленный битум заливают в металлическую чашку и выдерживают при температуре 18-20°C в течение 1 часа, после чего помещают в ванну, наполненную водой при температуре 20°C и оставляют на 1 час до испытания. Через 1 час чашку с битумом помещают в кристаллизатор, наполненный водой с температурой 25°C.

Кристаллизатор устанавливают на столик пенетрометра и подводят острие иглы к поверхности битума, при этом игла должна слегка касаться битума, но не входить в него. Для облегчения этой операции служит зеркало. Кремальеру доводят до верхней площадки стержня, несущего

иглу, после чего пускают секундомер и нажимают кнопку, давая игле свободно входить в образец битума в течение 5 секунд. Стрелка, передвигающаяся вместе с кремальерой, показывает в градусах расстояние, пройденной иглой за 5 с (1° равен 0,1 мм). Пенетрацию повторяют 3 раза в различных точках на поверхности образца, отстоящих не менее чем на 10 мм от краев чашки и друг от друга. После каждого погружения иглу протирают бензином и вытирают насухо тряпочкой или ватой.

2.10.2. Порядок определения растяжимости битума по ГОСТ 11505-75

Растяжимостью или дуктильностью называется способность битумов вытягиваться в тонкие нити под действием приложенной растягивающей нагрузки. Величина растяжимости зависит от длины нити, см. до разрыва при температуре 25°C и скорости вытягивания 5 см/мин и выражается в см.

Растяжимость битумов определяют на приборе – дуктилометре, который представляет собой деревянный ящик, обитый внутри оцинкованной жстью. Ниже на рис. 2.10.2.1 представлен дуктилометр.

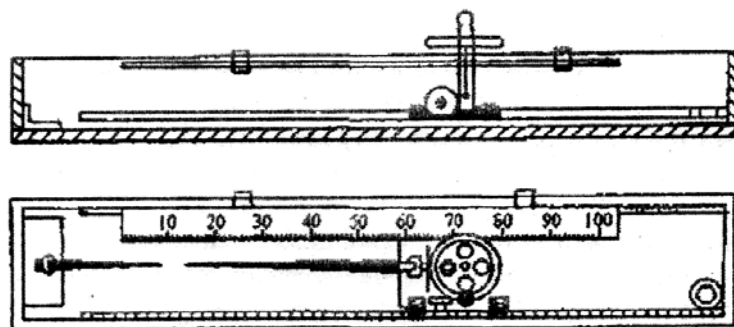


Рис. 2.10.2.1. Дуктилометр

В дуктилометре имеются две направляющие, по которым движутся салазки от маховичка. На ящике имеется шкала, по которой скользит указатель, прикрепленный к салазкам.

Подготовленный к испытанию битум расплавляют и заливают в формы; перед заливкой, формы следует смазать глицерином и установить их на металлическую пластину. Формы с битумом охлаждают в течение 30 минут при температуре 18-20°C, после чего срезают избыток битума. На рис 2.10.2.2 представлена форма для изготовления и испытания образцов на растяжимость.

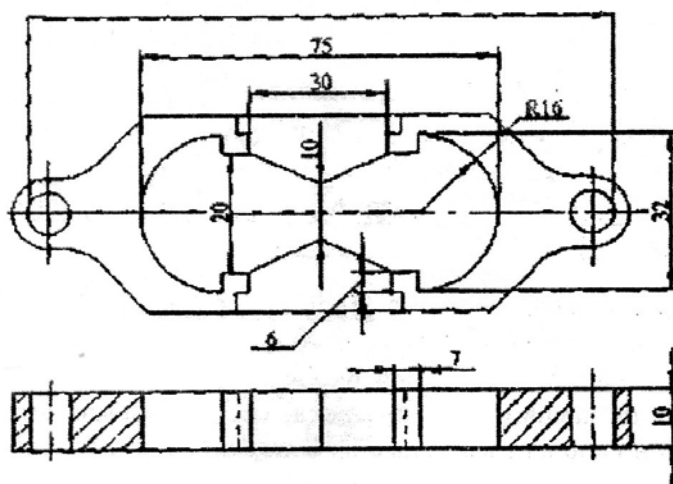


Рис. 2.10.2.2. Форма для изготовления и испытания образцов на растяжимость

Формы с битумом и пластинкой помещают в ящик дуктилометра, предварительно налив в него воду с температурой 25°C, и выдерживают в ней в течение 1,5 часа. Слой воды над образцом должен быть не менее 25 мм. Образец снимают с пластины и закрепляют на дуктилометре, надев кольца формы на штифты его салазок, после чего включают мотор или вращают маховичок. Длину нити битума, отмеченную указателем в момент ее разрыва, принимают за растяжимость битума. Для каждого образца битума выполняют три определения. Конечный результат берут как среднее из трех определений.

2.11. Определение относительной плотности

Плотность вещества ρ равна отношению его массы m к его объему V :

$$\rho = \frac{m}{V}.$$

Относительная плотность d определяется отношением плотности данного вещества к плотности другого при определенных условиях. Обычно относительную плотность вещества определяют по отношению к плотности дистиллированной воды при 4°C:

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Относительная плотность вещества зависит от температуры, при которой ее определяют. Обычно стандартная температура, при которой проводят определение, принимается равной 20°C. Относительную плотность органического вещества выражают отношением его массы к массе дистиллированной воды в том же объеме и при одинаковых условиях. Существует несколько способов определения относительной плотности: пикнометрический, весами Вестфала и с помощью ареометра.



Рис. 2.11.1.1.
Пикнометры

2.11.1. Определение относительной плотности пикнометром

С помощью пикнометра можно определить плотность с точностью до четвертого знака. Применяют пикнометры разной формы и емкости (обычно от 5 до 100 см³) (рис. 2.11.1.1).

Определение относительной плотности пикнометром проводят следующим образом. На аналитических весах взвешивают пустой чистый сухой пикнометр и наполняют его дистиллированной водой так, чтобы уровень воды был выше метки. Затем пикно-

метр с водой помещают в водяную баню, имеющую температуру 20°C, и выдерживают в ней 15-20 минут, чтобы температура воды в пикнометре стала равной 20°C. При этой температуре уровень воды в пикнометре доводят точно до метки, отбирая излишек пипеткой или полоской фильтровальной бумаги. Затем пикнометр с водой выдерживают в бане еще несколько минут, проверяя. Не изменяется ли положение мениска воды по отношению к метке. Потом пикнометр вынимают из бани, вытирают досуха и взвешивают на аналитических весах.

После этого из пикнометра выливают воду, высушивают и наливают в него исследуемую органическую жидкость. Проводят те же операции, что и с дистиллированной водой. Относительную плотность вычисляют по формуле

$$d_{20}^{20} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1},$$

где d_{20}^{20} – относительная плотность исследуемой жидкости; m_1 – масса пустого пикнометра, г; m_2 – масса пикнометра с дистиллированной водой, г; m_3 – масса пикнометра с исследуемой органической жидкостью, г.

2.11.2. Определение относительной плотности твердых полимеров

Сухой и чистый пикнометр взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г, заполняют до верха водой, закрывают стеклянной пробкой с капилляром и погружают в водяную баню с температурой $(20 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ на 30 минут. После этого точно устанавливают уровень воды в пикнометре по метке, либо доливая воду, либо удаляя воду из капилляра фильтровальной бумагой. Пикнометр закрывают пробкой, вытирают снаружи мягкой тряпкой и взвешивают. Затем выливают воду из пикнометра, высушивают в сушильном шкафу, охлаждают в эксикаторе и помещают в него несколько кусочков полимера. Закрывают пикнометр пробкой и взбалтывают его содержимое для удаления приставших к стенкам пузырьков воздуха, доливают воду до верха, закрывают пробкой и погружают на 30 минут в водяную баню с температурой $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$. После выравнивания температур доливают воду до метки, закрывают пробкой, тщательно обтирают снаружи и взвешивают.

Относительную плотность вычисляют по формуле

$$d = \frac{m_2 - m_0}{(m_1 - m_0) - (m_3 - m_2)},$$

где m_0 – масса пикнометра, г; m_1 – масса пикнометра с водой, г; m_2 – масса пикнометра с полимером, г; m_3 – масса пикнометра с водой и полимером, г.

Если полимер растворяется в воде, то ее заменяют жидкостью, в которой полимер не растворяется. Такой жидкостью является бензин. Если плотность полимера меньше плотности воды, то применяют смесь этилового спирта и четыреххлористого углерода. Наливают в цилиндр около 100 см^3 этилового спирта, всыпают полимер и приливают по каплям четыреххлористый углерод до тех пор, пока не всплывет полимер. Смесь перемешивают и следят за тем, чтобы кусочки полимера распределились равномерно по всему объему и находились во взвешенном состоянии, после чего ареометром измеряют плотность смеси. Плотность смеси растворителей является плотностью полимера.

2.11.3. Определение плотности ареометром

Для быстрого определения плотности жидкости пользуются ареометром. Исследуемый жидкий углеводород наливают в цилиндр, измеряют температуру жидкости и осторожно опускают в нее ареометр, не выпуская последний из рук до тех пор, пока не станет ясно, что он плавает. При этом необходимо следить, чтобы ареометр не касался стенок и дна цилиндра. На рис. 2.11.3.1 показано правильное положение ареометра.



Рис. 2.11.3.1.
Правильное
положение
ареометра при
измерении
плотности
жидкости

Отсчет производят по делению шкалы ареометра, оказавшемуся на уровне поверхности жидкости. Ареометром можно определить плотность приближенно, с точностью до второго десятичного знака.

2.11.4. Определение плотности каменноугольного масла весами Вестфalia

Для приготовления дегтя в смеси с каменноугольным пеком используют каменноугольное дорожное масло, чаще антраценовое. Плотность каменноугольного масла определяют на гидростатических весах Вестфalia. Весы состоят из штатива 1 с коромыслом 2, плечи которого не равны как по длине, так и по весу (рис. 2.11.4.1). На коротком плече коромысла имеется постоянный груз 3. Более легкое и длинное плечо разделено зарубками на 10 равных частей.

На уровне последнего десятого деления прикреплен крючок 4, к которому подвешен на тонкой платиновой проволоке стеклянный по-

плавок 5. Вес поплавка подобран так, что плечи весов могут быть приведены в равновесие при помощи регулировочного винта 6.

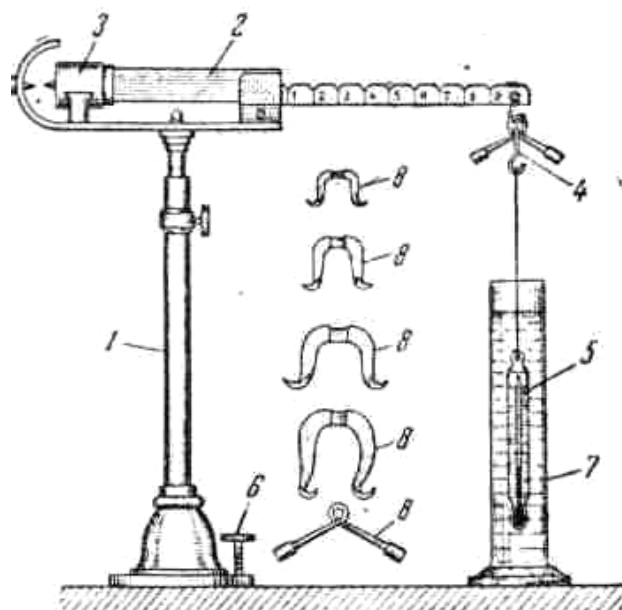


Рис. 2.11.4.1. Весы Вестфалья:
1 – штатив; 2 – коромысло; 3 – груз; 4 – крючок; 5 – поплавок; 6 – регулировочный винт; 7 – цилиндр; 8 – разновесы

Перед определением плотности каменноугольное масло выдерживают при температуре $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. Тщательно проверяют весы. Взвешиванием на аналитических весах проверяют правильность соотношения между разновесами, два из которых имеют массу, равную массе воды, вытесненной грузом при температуре 20°C (большие разновесы), а другие в 10, 100 и 1000 раз легче. Протирают спиртом платиновую проволоку и стеклянный поплавок. В стеклянный цилиндр наливают дистиллированную воду с температурой точно 20°C и опускают поплавок, подвешенный на нити за крючок, чтобы верхняя точка его была на 15 мм ниже уровня воды. На десятое деление длинного плеча навешивают самый большой разновес, который должен снова уравновесить весы. Отсутствие равновесия указывает на неточность весов. Если самый большой разновес недостаточен, коромысло уравнивают, помещая на второе и третье деления более легкие разновесы. Если поплавок и единичный разновес тяжелее требуемого, большой разновес подвесить на девятое деление, а меньшие – на другие деления. Ошибку за счет неточности весов учесть с соответствующим знаком при определении плотности. Затем установить проверенные весы в рабочее состояние, то есть опустить поплавок, вымытый спиртом или ацетоном, в цилиндр, и регулировочным винтом привести коромысло в горизонтальное положение так, чтобы острие короткого плеча коромысла совпало с острием, укрепленным на дугообраз-

ной части штатива. По стеклянной палочке осторожно налить в цилиндр каменноугольное масло так, чтобы оно покрыло весь поплавок и 10÷15 мм проволоки. Привести поплавок в равновесие навешиванием сначала более тяжелых, а затем более легких разновесов. Положение разновесов покажет плотность масла, то есть число, указывающее, во сколько раз масло легче или тяжелее воды в одном и том же объеме (в объеме данного стеклянного цилиндра). Если плотность исследуемого масла больше 1, сначала на десятое деление (крючок) навешивают самый большой разновес, а затем подбирают и навешивают остальные разновесы; если плотность материала меньше 1, большой разновес навешивают на девятое, восьмое и следующие деления, после чего также подбирают места для других разновесов. Высчитывают по разновесам плотность масла при температуре определения. Например, первый большой разновес (1,0) находится на десятом делении, второй большой разновес (1,0) находится на первом делении, разновес 0,01 – на втором делении, разновес 0,01 – на четвертом делении, разновес 0,001 – на шестом делении. Тогда плотность равна $\rho_{20}^t = 1,1246 \text{ г/см}^3$. Определенная на весах Вестфalia плотность называется "видимой", так как взвешивание производится на воздухе; плотность выражается по отношению к воде при температуре 4°C, а прибор юстируют при 20°C. Чтобы определить действительную плотность масла, вводят соответствующие поправки. Плотность каменноугольного пека определяют так же на весах Вестфalia по точно такой же методике.

2.11.5. Определение плотности пластификаторов ареометром

Плотность пластификаторов является показателем, характеризующим степень загрязненности примесями и качество пластификатора. Определение плотности пластификаторов производят с помощью стандартных проборов – ареометров. Ареометр – стеклянный цилиндрический сосуд, имеющий в нижней части балласт определенного веса. Форма ареометра должна быть строго симметрична по отношению к вертикальной оси. Градуировка ареометра произведена в соответствующем интервале для получения достаточной точности измерений и отнесена к плотности воды на 4°C с тем, чтобы показания ареометра непосредственно давали плотность исследуемого пластификатора при 20°C. Для определения плотности пластификатор (дибутилфталат или трикрезилфосфат) тщательно перемешивают и помещают в стеклянный стандартный цилиндр высотой 280 мм и наружным диаметром 40 мм. Цилиндр с пластификатором помещают в термостат с водой при температуре 20°C. Уровень воды в термостате после погружения в него цилиндра должен быть выше уровня пластификатора в цилиндре на 15÷20 мм. Когда пластификатор в цилиндре будет иметь температуру 20°C, в него осторожно погружают ареометр.

Когда ареометр займет постоянное положение в пластификаторе, записывают показание ареометра по нижней границе мениска, которое характеризует величину плотности.

2.12. Определение показателя преломления

Если луч света переходит из одной среды в другую, то направление его меняется, то есть луч света испытывает преломление (рис. 2.9.1).

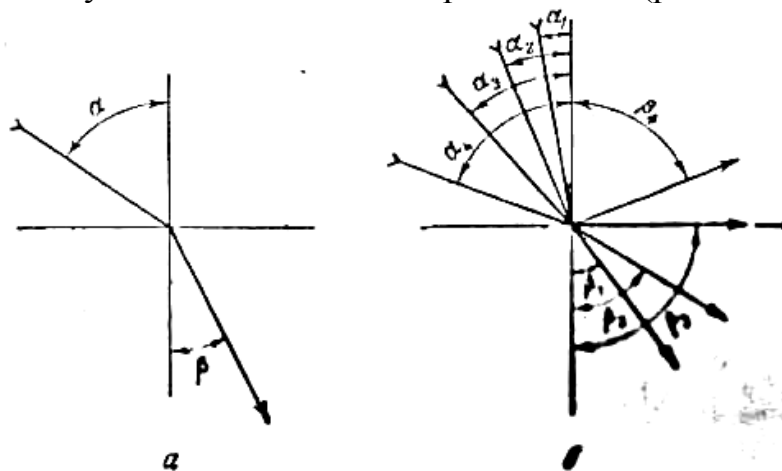


Рис. 2.12.1. Преломление света (а) и полное внутреннее отражение (б)

Отношение синуса угла падения луча света к синусу угла его преломления называется показателем преломления n :

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}. \quad (1)$$

Если луч света переходит из воздуха в более преломляющую среду, то угол падения всегда больше угла преломления. Если луч света переходит из среды, более преломляющей, в среду, менее преломляющую, то угол падения оказывается меньше угла преломления и формула (1) принимает вид:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{1}{n}. \quad (2)$$

При увеличении угла падения может наступить такой момент, когда угол преломления окажется равным 90° , и луч света будет скользить по поверхности раздела сред. Угол падения, при котором луч скользит по поверхности раздела, называется углом полного внутреннего отражения.

При дальнейшем увеличении угла падения луч света уже не выходит из среды, а полностью отражается от поверхности раздела.

При $\sin \beta = 1$ $\sin \alpha' = \frac{1}{n}$ и

$$n = \frac{1}{\sin \alpha'} \quad (3)$$

Здесь α' – угол полного внутреннего отражения.

Зная угол полного внутреннего отражения, можно определить величину показателя преломления. Этот способ определения показателя преломления веществ используется во многих рефрактометрах. Показатель преломления используется для идентификации жидких органических веществ и характеристики их чистоты. Показатель преломления зависит от температуры, поэтому при его измерении она должна быть постоянной (20°C). Показатель преломления резко меняется при изменении длины волны света, поэтому измерения проводят при монохроматическом свете. Обычно измерения показателя преломления ведут при 20°C и при длине волны, соответствующей длине волны желтой линии натрия Д ($\lambda = 589,3$ нм). Символ n_D^{20} означает, что показатель преломления определен для линии Д при 20°C. Большинство жидких органических веществ имеют показатель преломления в пределах $1,3 \div 1,8$.

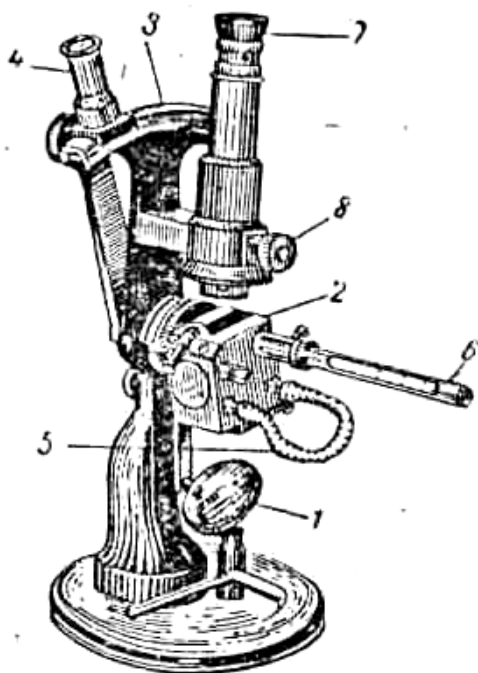


Рис. 2.12.1.1. Рефрактометр Аббе:

- 1 – зеркало; 2 – призма;
- 3 – шкала; 4 – лупа; 5 – трубка для пропускания воды;
- 6 – термометр; 7 – окуляр;
- 8 – компенсатор

2.12.1. Определение поливинилового спирта в водных растворах рефрактометрическим методом

Метод основан на измерении показателя преломления растворов поливинилового спирта с помощью рефрактометра типа Аббе при 20°C (рис. 2.12.1.1).

Построение калибровочного графика

Приготавливают несколько водных растворов поливинилового спирта различной концентрации. В приготовленных растворах определяют точное содержание поливинилового спирта высушиванием навески под инфракрасной лампой и измеряют показатель преломления приготовленных растворов. Строят график зависимости показателя преломления от концентрации поливинилового спирта в растворе $n = f(c)$. Нанесенные на график точки соединяют прямой линией.

Порядок выполнения определения

Через двойные стенки призм рефрактометра Аббе за 5 минут до начала определения пропускают из ультратермостата воду, имеющую температуру 20°C. Затем отделяют призмы друг от друга, стеклянной палочкой или пипеткой наносят 1-2 капли исследуемого раствора поливинилового спирта на матовую стеклянную поверхность призмы так, чтобы ее не поцарапать. После этого ее накрывают верхней полированной призмой, закрывают зажим и выдерживают при 20°C в течение 5 минут. Измеряют показатель преломления в соответствии с инструкцией, приложенной к прибору. Определение производят не менее трех раз и берут среднее значение. По калибровочному графику определяют концентрацию поливинилового спирта в растворе. Призмы рефрактометра протирают чистой льняной тряпочкой, смоченной ацетоном, спиртом или петролейным эфиром, а затем протирают сухой тряпочкой.

2.13 Определение вязкости лакокрасочных материалов и смол

Вязкость ЛКМ и смол наиболее полно характеризует их консистенцию при различных температурах применения по сравнению с такими показателями, как температура размягчения и проникание иглы (пенетрация). Вязкость легко и в более короткий срок можно измерить при любой температуре и применения битума и смол, используемых в лакокрасочных материалах и композиционных материалах на полимерной основе. При температуре ниже 40°C битум подобен твердообразным системам; при температуре от 40 до 140°C – структурированным жидкостям; при температуре выше 140°C – истинным жидкостям. Битумы ведут себя как истинные жидкости, когда их вязкость понижается до 102-103 пз.

Если измеряется вязкость смолы, то предварительно, перед определением вязкости, смолу наливают в стеклянный стакан и осматривают ее в проходящем свете. Чистая стеклянная палочка помещается в испытуемую жидкую смолу, затем поднимают палочку и следят за истечением струи. Оценивают цвет, прозрачность, однородность, отсутствие сгустков и комочков. Также необходимо обращать внимание на наличие минеральных примесей в виде частиц. Если смола используется в качестве связующего для клея, содержащего наполнители, то для оценки внешнего вида смолу наносят тонким слоем на стеклянную пластину.

Перед определением вязкости лакокрасочные составы тщательно размешивают и фильтруют через сетку № 02-01 или через два слоя марли, после чего пробу выдерживают в течение 5 минут для выхода пузырьков воздуха.

2.13.1 Определение вязкости

Вязкость или внутреннее трение есть свойство жидкостей оказывать сопротивление при перемещении внутренних слоев относительно друг друга. Возникающая при этом тормозящая сила называется силой внутреннего трения, которая выражается формулой

$$F = \eta \cdot S \cdot \frac{dV}{dl}, \text{ Н,}$$

где F – сила внутреннего трения или вязкости; η – коэффициент внутреннего трения (динамическая вязкость); S – площадь поверхности трущихся слоев; V – скорость относительного перемещения жидкости; l – расстояние между слоями жидкости.

Согласно приведенному выражению вязкость измеряется силой, которую испытывает единица поверхности одного из взаимодействующих слоев со стороны другого слоя, при расстоянии между ними, равном единице длины и скорости слоев относительно друг друга, равной единице скорости. Вязкость, определяемую таким образом, называют динамической, измеряется она в Па с или Н·с/м².

Кроме динамической вязкости пользуются понятием кинематической вязкости ν , представляющей собой отношение динамической вязкости η к ее плотности ρ :

$$\nu = \eta / \rho, \text{ м}^2/\text{с.}$$

Динамическая вязкость определяется методом истечения жидкости через калиброванное отверстие. В соответствии с законом Пуайзеля объем вытекающей жидкости определяется выражением:

$$Q = \frac{\pi r^2}{8\eta l} P T, \text{ м}^3,$$

где l – длина капилляра; Q – объем вытекающей жидкости; r – радиус капилляра; P – давление; T – время истечения жидкости.

Однако «абсолютные вязкости» и динамическая и кинематическая определяются редко, так как коллоидные гидрофильные растворы, а также эмульсии и суспензии не подчиняются закону Пуайзеля. Поэтому указанный метод истечения жидкостей через капилляры не всегда точен. В практике анализа наиболее широко используется понятие условной вязкости, которая измеряется временем истечения определенного объема исследуемой жидкости через отверстие, называемые соплом, заданного диаметра. Иногда условную вязкость определяют как отношение времени истечения жидкости, например битума или смолы, ко времени истечения стандартной жидкости, такой как вода. Для определения вязкости жидкостей используется вискозиметры.

2.13.2. Порядок определения условной вязкости с помощью вискозиметра ВЗ-246

Вискозиметр ВЗ-246 (ВЗ-4) (ГОСТ-9070) представляет собой цилиндрический резервуар 1 вместимостью 100 см^3 с соплом 2 диаметром $4 \pm 0,0015 \text{ мм}$ в нижней конической части. На рис. 2.13.2.1 представлен вискозиметр ВЗ-4.

Перед началом испытания вискозиметр должен быть чисто вымыт и высушен. Вязкость смол и лакокрасочных материалов необходимо определять при температуре $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$, для чего температура испытуемой жидкости доводится до требуемой величины в термостате. Основание вискозиметра устанавливают в горизонтальном положении. Под сопло вискозиметра ставится стеклянная колба объемом $150\text{-}200 \text{ см}^3$; сопло вискозиметра снизу закрывают и наполняют резервуар вискозиметра испытуемой жидкостью. Избыток смолы или клея снимают стеклянной палочкой. Открывают отверстие сопла и одновременно с появлением смолы из сопла включают секундомер.

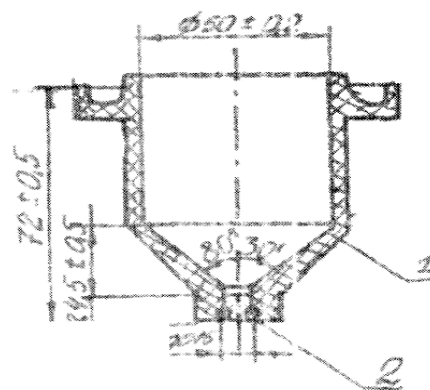


Рис. 2.13.2.1 Вискозиметр ВЗ-4:
1 – резервуар; 2 – сопло

Время, требуемое для истечения смолы из вискозиметра и является условной вязкостью и измеряется в секундах. Секундомер останавливают при появлении прерывающейся струи. За величину условной вязкости принимают среднеарифметическое значение трех параллельных испытаний. Отклонения отдельных определений времени истечения от среднего значения не должны превышать $\pm 2,5\%$.

Глава III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

3.1. Полидисперсность и молекулярная масса высокомолекулярных веществ

При полимеризации или поликонденсации, вследствие неодинаковости технологических условий, обычно получаются макромолекулы различных размеров, то есть образуется полимергомологический ряд. Поэтому было введено понятие о полидисперсности высокомолекулярного вещества. Физико-механические свойства высокомолекулярных веществ, набухание и растворение их, свойства растворов существенным образом зависят от их полидисперсности. Поэтому определение и регулирование степени полидисперсности высокомолекулярных веществ играют в технике большую роль. Полидисперсность удобно характеризовать кривыми распределения для одного и того же полимера или по числу частиц, или по массе макромолекул.

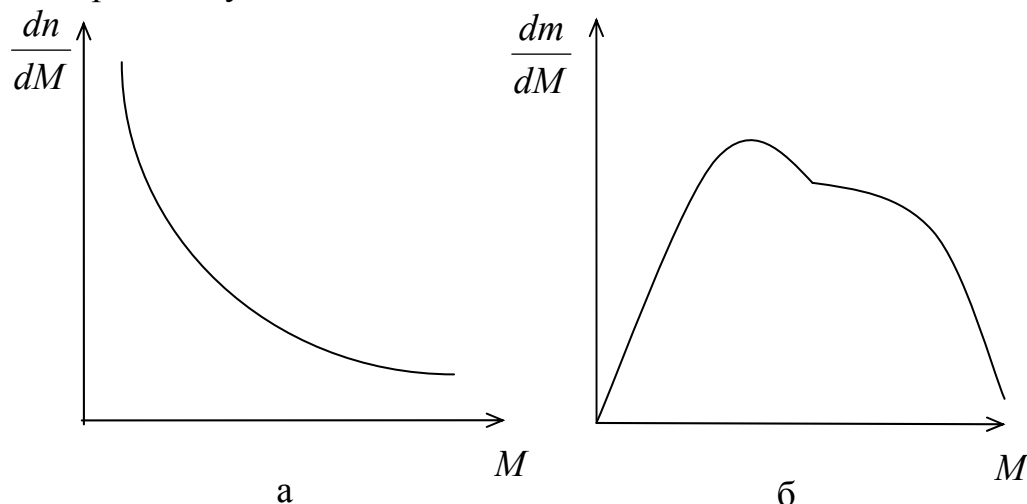


Рис. 3.1. Полидисперсность полимеров по числу частиц (а) и по массе макромолекул (б)

Как видно из рис. 3.1, имеется разница в форме кривых. Это объясняется тем, что малые макромолекулы, обычно присутствующие в продукте реакции в большом количестве, составляют сравнительно небольшую весовую фракцию. Для получения более однородных по степени полимеризации или по молекулярной массе высокомолекулярных продуктов обычно проводят их фракционирование методами растворения или осаждения.

1) Фракционирование растворением основано на зависимости растворимости полимергомологов от размера молекул. Фракционированное растворение – метод, заключающийся в том, что готовят полимер в соответствующем физическом состоянии, а затем его обрабатывают сначала

жидкостью, растворяющей низкомолекулярные фракции полимергомологического ряда. Оставшийся продукт обрабатывают жидкостью, растворяющей уже более высокомолекулярные фракции. Так, используя ряд элюэнтов с повышающейся от фракции к фракции растворяющей способностью, разделяют полимергомологический ряд на фракции. Это прямая экстракция. Для этого используют аппарат Сокслетта. Экстрагирование ведут при определенной температуре.

Часто, вместо того, чтобы пользоваться различными жидкостями для экстрагирования, применяют смеси двух жидкостей, из которых одна является хорошим растворителем для всех фракций, а другая является для них осадителем. Изменяя в смесях, которыми последовательно проводится экстрагирование, соотношение растворителя и осадителя, продукт можно разделить на сколь угодно большое число фракций различной молекулярной массы. Из растворов, полученных в результате фракционированного растворения, экстрагированную фракцию осаждают, добавляя большое количество нерастворителя. Например, для фракционирования нитрата целлюлозы можно использовать смеси воды с ацетоном, для фракционирования каучука – смеси этилового спирта с бензолом.

2) Фракционирование осаждением проводят из раствора высокомолекулярного вещества, в котором содержатся все фракции. Приливая к этому раствору все возрастающие количества осадителя, в осадке получают последовательно ряд фракций. Молекулярная масса этих фракций будет тем меньше, чем больше было прилито осадителя, так как наиболее высокомолекулярные фракции всегда обладают наибольшей растворимостью. Следует отметить, что при фракционировании как растворением, так и осаждением выделение совершенно однородных фракций, в которых все молекулы имели бы одну и ту же длину, практически невозможно, поскольку с уменьшением разницы в длине цепи различие в растворимости становится весьма незначительным. В табл. 3.1.1 представлены растворители и осадители для некоторых полимеров.

Т а б л и ц а 3.1.1

Растворители и осадители для некоторых полимеров

Полимер	Растворитель	Осадитель
Поливинилхлорид	Дихлорэтан	Низшие спирты (этиловый, метиловый)
Поливиниловый спирт	Вода, формамид	Низшие спирты
Поливинилацетат	Низшие спирты	Вода, эфир
Полиметилметакрилат	Бензол	Бензин
Перхлорвиниловая смола	Ацетат, раствор NH_4OH	Бензин
Полиамиды	Крезол	Низшие спирты
Полистирол	Бензол	–
Полиуретаны	Циклогексанон	Вода
Полиэферы	Ацетон	Вода, низшие спирты
Феноло-формальдегидные смолы	Ацетон	Вода

3) Фракционирование диффузией. Здесь известны два случая.

А) Изотермическая диффузия при $T = \text{const}$. В этом случае полимерные молекулы диффундируют с различной скоростью из растворов в граничный слой в зависимости от их молекулярной массы. Константы диффузии можно определить оптическими методами и выразить через них полидисперсность образца.

Б) Термическая диффузия. Согласно этому методу, вследствие термического градиента, возникает тепловое циркулирование молекул в полимерном растворе и их разделение. Раствор полимера впрыскивают в каскад колонок. Каждый каскад представляет собой резервуар с температурным градиентом между верхней и нижней поверхностями. При таком температурном градиенте молекулы движутся по направлению к нижней поверхности. То, что находится на дне резервуара колонки 1 (каскад 1), становится исходной загрузкой для колонки 2 (каскад 2), содержимое на дне колонки 2 становится загрузкой для колонки 3 и т.д. на протяжении восьми каскадов, в которых пропускается только продукт со дна сосудов.

3.2. Методы определения молекулярной массы высокомолекулярных веществ

От молекулярной массы (как и от полидисперсности и от молекулярно-массового распределения) высокомолекулярных соединений зависят такие их механические свойства, как прочность и эластичность, способность к набуханию и растворению. Поэтому очень важно уметь определять их молекулярную массу. Поскольку все высокомолекулярные вещества состоят из смеси молекул различного размера, но построенных по одному и тому же принципу из одних и тех же мономерных остатков, то есть представляют собой смесь полимергомологов, то приходится говорить лишь о его средней молекулярной массе.

Существенно, что это среднее значение зависит от того, какой экспериментальный метод был применен для его определения. Обычно молекулярную массу полимеров выражают через так называемые числовые и весовые средние значения \overline{M}_n и \overline{M}_G . Среднее числовое значение молекулярной массы определяется по уравнению:

$$\overline{M}_n = \sum n_i M_i / \sum n_i,$$

где n_i – число молекул, имеющих молекулярную массу M_i .

Среднее весовое значение молекулярной массы находят по уравнению:

$$\overline{M}_G = \sum G_i M_i / \sum G_i = \sum n_i M_i^2 / \sum n_i M_i,$$

где G_i – масса фракции с молекулярной массой M_i .

Все методы определения молекулярной массы высокомолекулярных соединений делятся на четыре группы.

1. Химические методы. Если в молекуле высокомолекулярных соединений имеется известное, строго определенное число реакционно-способных функциональных групп, например, расположенных на конце молекулы, то количественное определение этих групп может служить методом определения молекулярной массы.

Для определения молекулярной массы методом анализа концевых групп нужно знать строение концевых групп и их число в молекуле. В случае высоких молекулярных масс химические методы не обладают достаточной чувствительностью. По этой причине химические методы обычно применяются для молекулярных масс не выше 20000-30000. Наиболее точно с помощью анализа концевых групп могут быть охарактеризованы конденсационные полимеры. При росте полимерной цепи исчезают две функциональные группы или два атома, но такие же группы остаются на концах молекул. Очевидно, что содержание концевых групп является непосредственной мерой степени превращения, которую в свою очередь можно использовать для определения степени полимеризации. При этом предполагается, что мы имеем дело с линейными, неразветвленными макромолекулами. Конкретные методы определения концевых групп зависят от химических свойств индивидуальной группы. Например, анализ концевых метилольных групп карбаминоформальдегидной смолы проводят йодометрическим методом.

2. Термодинамические методы. Основаны на термодинамических закономерностях, характерных для разбавленных растворов, и сводятся к определению мольной доли веществ в растворе известной концентрации. Молекулярную (среднюю, числовую) массу определяют по осмотическому давлению, криоскопическим и эбуллиоскопическим методами. Последние два термодинамических метода применяются только для низкомолекулярных полимеров. Например, для исследования низкомолекулярных веществ применяют растворы концентрации $\sim 1\text{г}/100\text{ см}^3$ растворителя, что при $M \approx 100$ соответствует числу молей $n \approx 0,01$. При значении криоскопической постоянной $K_{\text{кр}}=5$ величина $\Delta t_{\text{зам}}=0,005^\circ\text{C}$. Такую разность температур сравнительно легко измерить обычными способами. При той же концентрации раствора и значении молекулярной массы растворенного вещества $M \approx 10^6$ величина $n \approx 10^{-6}$. Следовательно, $\Delta t_{\text{зам}} = 5 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}$. Существующие термометры не позволяют уловить такие незначительные изменения температуры. Следовательно, обычным криоскопическим методом можно определить молекулярную массу до 15000. Методом прецизионной эбуллиоскопии удастся определить молекулярную массу до 40000. Единственно приемлемым термодинамическим методом определения молекулярных масс высокополимеров является осмометрический метод.

3.2.1. Осмометрический метод

Зависимость приведенного осмотического давления от концентрации разбавленных растворов полимеров выражается уравнением:

$$\frac{\pi}{C_2} = RT \left(\frac{1}{M} + A_2 C_2 \right), \quad (1)$$

где $\frac{1}{M} = A_1$; π – осмотическое давление; C_2 – концентрация полимера в растворе, моль/см³; A_1 – первый вириальный коэффициент, непосредственно связанный с величиной молекулярной массы полимера; A_2 – второй вириальный коэффициент, характеризует наклон прямых.

Зависимость приведенного осмотического давления от концентрации может быть представлена также графически (рис. 3.2.1.1).

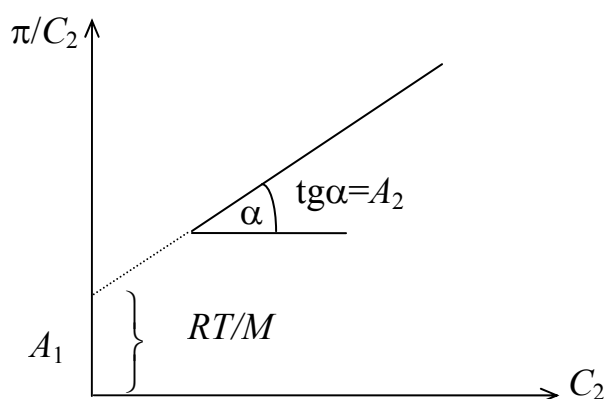


Рис. 3.2.1.1. Зависимость приведенного осмотического давления от концентрации высокополимера

В соответствии с уравнением отрезок ординаты, отсекаемой прямой, равен приведенному осмотическому давлению при бесконечном разбавлении:

$$RTA_1 = \left(\lim_{C_2 \rightarrow 0} \frac{\pi}{C_2} \right). \quad (2)$$

Если предположить, что при бесконечном разбавлении справедливы законы идеальных растворов, то можно записать:

$$\pi = CRT, \quad (3)$$

где $C = n/V$ – концентрация раствора, моль/см³;

n – число моль полимера;

V – объем раствора, см³.

Так как $n = g_2/M$ (где g_2 – масса полимера, а M – его молекулярная масса), то величина π равна:

$$\pi = \frac{g_2}{VM} RT. \quad (4)$$

Величина g_2/M – концентрация полимера, выраженная в г/см³. Отсюда:

$$\left(\lim_{C_2 \rightarrow 0} \frac{\pi}{C_2} \right) = \frac{RT}{M}. \quad (5)$$

Решая совместно уравнения (5) и (2), получаем:

$$A_1 = \frac{1}{M}. \quad (6)$$

Следовательно, первый вириальный коэффициент зависит от молекулярной массы полимера и может быть рассчитан по величине отрезка ординаты, отсекаемой прямой $\pi/C_2=f(C_2)$. Таким образом, для определения молекулярной массы полимера следует измерить осмотическое давление растворов при нескольких концентрациях и экстраполировать полученную прямую к нулевой концентрации.

Осмотическим методом можно измерять молекулярные массы от 10^4 до 10^6 . Для определения молекулярной массы этим способом служат приборы осмометры. Принцип действия осмометров заключается в том, что растворитель, отделенный от раствора полупрозрачной мембраной, проникает через нее в раствор, пока уровень последнего в капилляре не перестанет изменяться. Разность уровней в капилляре осмометра и в контрольном капилляре является мерой осмотического давления.

Обычно пользуются двумя методами: статическим и динамическим. Статический метод состоит в том, что измеряется равновесная разность уровней в осмометре. Динамический метод основан на измерении скорости проникновения растворителя через мембрану в зависимости от приложенного давления.

Осмометры, предназначенные для измерения осмотического давления статическим методом, очень просты по устройству и в этом их преимущество перед другими осмометрами. Недостаток этих осмометров – длительность установления равновесия. Статический метод не рекомендуется для определения молекулярной массы полимеров, которые могут структурироваться.

Достоинством динамического метода является быстрота измерений. Надежность осмометрических измерений в значительной мере определяется правильным выбором мембран, проницаемых для растворителя и непроницаемых для растворенного вещества. Во-первых, мембрана не должна сильно набухать в растворителе, во-вторых, она должна быть достаточно тонкопористой для того, чтобы свободно пропускать молекулы растворителя. В настоящее время для изготовления мембран применяется целлофан и соответствующим образом обработанные пленки из денитрованного нитрата целлюлозы. Применение целлофана в необработанном виде сопряжено с большими трудностями, связанными с очень малым

радиусом пор, и, следовательно, с весьма длительным временем установления равновесия. Обработка целлофана раствором аммиака или другими реагентами очень незначительно увеличивает размер пор. Поэтому целлофан обычно применяется для измерения молекулярной массы очень низкомолекулярных полимеров. Вполне удовлетворительным качеством обладают мембраны из денитрованного нитрата целлюлозы.

При определении молекулярной массы осмометрическим методом полимер должен быть тщательно очищен от примесей. Это достигается его переосаждением. Из очищенного 1%-го раствора разбавлением получают растворы различной концентрации: 0,5; 0,25; 0,75%.

Для вычисления молекулярной массы полимера полученные величины осмотического давления растворов делят на соответствующие значения концентрации и найденные таким образом величины приведенного осмотического давления наносят на график зависимости π/C_2 от C_2 (рис. 3.2.1.1). Прямую $\pi/C_2=f(C_2)$ экстраполируют к нулевой концентрации (до пересечения с осью ординат) и полученное значение $\left(\frac{\pi}{C_2}\right)_{C_2 \rightarrow 0} = A_1$ подставляют для вычисления молекулярной массы в уравнение (7):

$$M = 1/A_1. \quad (7)$$

Чтобы выразить осмотическое давление в атмосферах, величину π , выраженную в сантиметрах столба раствора, следует умножить на плотность растворителя, разделить на плотность ртути и на 76. Поскольку концентрация раствора выражена в г/100 см³, числитель необходимо умножить на 10, чтобы получить концентрацию раствора, отнесенную к 1 дм³. Тогда:

$$M = \frac{0,082 \cdot T \cdot 13,6 \cdot 76 \cdot 10}{A_1 d_1}, \quad (8)$$

где T – температура опыта; d_1 – относительная плотность растворителя.

Метод трудоемок и не может быть применен для быстрого определения молекулярной массы.

3.2.2. Определение среднечисловой молекулярной массы полимеров осмометрическим методом

Молекулярную массу полимера можно определять, непосредственно измеряя осмотическое давление в интервале концентраций, при которых между отдельными макромолекулами исследуемого вещества отсутствует ассоциация. Особое внимание должно быть уделено подготовке образца для исследования. Низкомолекулярные примеси могут проникать через мембрану и увеличивать давление в сосуде с растворителем. Найденное

значение молекулярной массы может быть заниженным. Наибольшую трудность при определении молекулярной массы этим методом представляет выбор и изготовление полупроницаемой мембраны.

1. Выбор и изготовление полупроницаемой мембраны.

В большинстве случаев для полупроницаемых мембран используется целлофан, так как это наиболее доступный материал. Для изготовления мембраны пленку целлофана обрабатывают 60÷65%-м раствором $ZnCl_2$ при 20÷40°C в течение 20 минут. Затем пленку промывают водой и разбавленным раствором соляной кислоты до полного исчезновения $ZnCl_2$ и водой – до исчезновения HCl . При такой обработке целлофан набухает. Для удаления воды целлофан промывают спиртом, а спирт вытесняют растворителем, в котором производится определение молекулярной массы. Мембрану следует хранить в том растворителе, в котором предполагается проводить определение молекулярной массы.

Для определения осмотического давления используется стеклянный осмометр Догадкина (рис. 3.2.2.1). Осмометр состоит из стеклянной ячейки 1 емкостью около 15 см³, дном которой служит полупроницаемая мембрана.

Мембрану приклеивают к шлифованному бортику 2 ячейки и шлифованному кольцу 7 с ножками. Раствор наливают в ячейку через отводную трубку 3, закрывающуюся пришлифованной трубкой 4. Полная герметичность создается ртутным затвором. Верхняя часть ячейки заканчивается градуированным капилляром 5 диаметром 0,7 мм и длиной 120÷150 мм. Другой капилляр 6 такого же диаметра прикреплен к первому таким образом, чтобы конец его был погружен в растворитель (для внесения поправки на капиллярность). Ячейку помещают в сосуд 8 с растворителем. Сосуд закрывают пришлифованным колпачком.

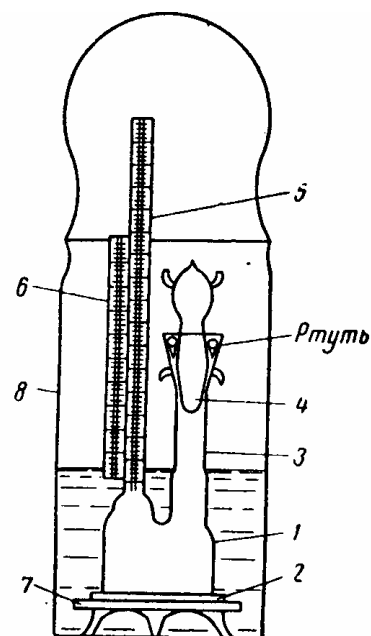


Рис. 3.2.2.1. Осмометр Догадкина

Вследствие разности концентраций растворителя в стакане и в ячейке молекулы его проникают через поры мембраны из стакана в ячейку. Чем выше концентрация раствора в ячейке, тем большее количество растворителя будет в нее проникать. Макромолекулы исследуемого вещества, большие по размерам, чем молекулы растворителя, не могут проникать через поры мембраны из ячейки в стакан. Внутри ячейки объем жидкости будет возрастать до тех пор, пока не уравнивается давление паров растворителя над жидкостью в стакане и в ячейке. Избыточная жидкость в ячейке поднимается по капилляру 5. Высота этого подъема показывает величину осмотического давления растворенного вещества. Для разбавленных истинных растворов приведенное осмотическое давление π/C_2 является величиной постоянной. Если

молекулярная масса данной фракции полимера очень велика, и в исследуемом интервале концентраций не наблюдается постоянства приведенного осмотического давления, то по экспериментальным данным строят график зависимости $\pi/C_2 = f(C)$ и экстраполяцией определяют величину π/C_2 при $C_2 \rightarrow 0$. Определив величину приведенного осмотического давления π/C_2 , находят молекулярную массу из соотношения:

$$M = RT \frac{1}{\pi/C_2}, \text{ г/моль.} \quad (9)$$

Если осмотическое давление выражают в атмосферах, а концентрацию раствора относят к 1 дм³, то молекулярную массу рассчитывают по формуле (8).

2. Порядок выполнения работы.

В коническую колбочку вместимостью 100 см³ отвешивают около 0,05 г исследуемой фракции полимера и приливают 50 см³ растворителя. После полного растворения навески колбочку устанавливают на 15 минут в термостат при 20°C. Затем открывают отводную трубку осмометра и вливают в него такое количество раствора, чтобы уровень жидкости касался нижнего края шлифованной поверхности отводной трубки; трубку закрывают втулкой, вытесняя ею избыток раствора из ячейки, и затвор заливают ртутью. Осмометр сразу же помещают в стакан с растворителем, в котором поддерживается температура 20°C, при этом отмечают начальный уровень в обоих капиллярах. Стакан с ячейкой погружают в термостат при (20±1)°C. Первый замер уровня жидкости в капилляре производят через 3-4 часа и повторяют замеры через каждые полчаса. Капилляр сообщается с ячейкой. Когда изменение уровня жидкости в капилляре прекратится, определяют разность между уровнем раствора в основном капилляре, помещенным в ячейку, и уровнем растворителя в боковом капилляре, опущенном в растворитель. Затем вынимают ячейку из раствора, осушают ее, осторожно выливают ртуть из затвора, протирают затвор фильтровальной бумагой, вынимают втулку и выливают раствор. Несколько раз промывают ячейку растворителем, следя за тем, чтобы не повредить мембрану, и повторяют испытание с тем же раствором вновь. При том же количестве растворителя проводят опыты с навесками массой 0,075 г, 0,100 г и 0,125 г. Полученные экспериментальные данные помещают в табл. 3.2.2.1.

Т а б л и ц а 3.2.2.1

Результаты исследования фракции №___ осмометрическим методом
Растворитель

Номер определения	Концентрация исследуемого вещества, г/100 г	Высота столба раствора в капилляре, мм	Осмотическое давление, атм	Приведенное осмотическое давление π/C_2

По полученным экспериментальным данным рассчитывают молекулярную массу для концентраций, при которых сохраняется постоянство значений приведенного осмотического давления π/C_2 и определяют среднее значение молекулярной массы. Если при выбранных концентрациях приведенное осмотическое давление π/C_2 не постоянно, то строят прямую в координатах $\pi/C_2 = f(C)$. Прямую продолжают до пересечения с осью ординат π/C_2 и полученную величину π/C_2 используют для вычисления молекулярной массы (см. рис. 3.2.1.1).

3.3. Метод вискозиметрии

Впервые на связь вязкости разбавленных растворов полимеров с их молекулярной массой обратил внимание Штаудингер, установивший эмпирическую зависимость:

$$\eta_{уд} = KMC, \quad (10)$$

где $\eta_{уд}$ – удельная вязкость раствора, зависящая от концентрации; K – константа; M – молекулярная масса растворенного полимера; C – концентрация полимера в растворе.

Для вычисления молекулярной массы по уравнению (10) необходимо определить удельную вязкость раствора заданной концентрации C и константу K . В своей работе Штаудингер применял растворы концентрации $\sim 0,25$ г/100 см³. Константа K вычислялась по значению молекулярной массы низкомолекулярных членов полимергомологического ряда, определенного криоскопическим методом:

$$K = \frac{\eta_{уд}}{M_{кр}C}. \quad (11)$$

Очевидно, правильность такого определения константы K основана на предположении о независимости ее от молекулярной массы в пределах полимергомологического ряда. Однако, уравнение (11) является неточным. Во-первых, константа K не является постоянной величиной, а зависит от молекулярной массы полимера. Так, для полистирола с молекулярной массой 438 $K=7 \cdot 10^{-4}$, а для полистирола с молекулярной массой 193000 $K=1,25 \cdot 10^{-4}$.

Следовательно, константу K , определенную для растворов низкомолекулярных полимергомологов, нельзя подставлять в уравнение (10) для расчета молекулярной массы высокополимеров.

Во-вторых, уравнение Штаудингера неправильно отражает концентрационную зависимость удельной вязкости. Согласно этому уравнению $\eta_{уд}/C=KM$, то есть приведенная вязкость не зависит от концентрации. Од-

нако, опытные данные показывают, что зависимость $\eta_{уд}/C=f(c)$ графически изображается прямой линией с определенным углом наклона (рис. 3.3.1).

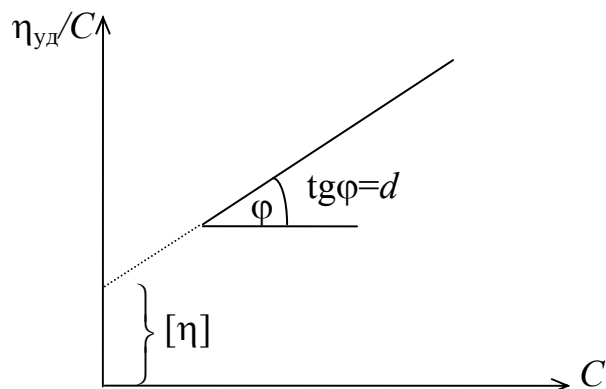


Рис. 3.3.1. Зависимость удельной вязкости от концентрации высокополимера

По-видимому, правильно связывать с молекулярной массой полимера не удельную вязкость, а величину вязкости, не зависящую от концентрации раствора, то есть характеристическую вязкость. Поэтому широкое распространение получило другое уравнение:

$$[\eta] = KM^\alpha, \quad (12)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость раствора; M – молекулярная масса растворенного полимера; K и α – константы, характеризующие систему полимер-растворитель.

Характеристическую вязкость определяют по величине относительной вязкости разбавленных растворов полимеров. Затем рассчитывают удельные и приведенные вязкости и строят график зависимости $\eta_{уд}/C=f(c)$. Экстраполяцией полученной прямой к нулевой концентрации находят значение $[\eta]$. Определение K и α проводится следующим образом. Сначала получают несколько фракций одного и того же полимера, и осмометрическим методом или методом светорассеяния определяют их молекулярные массы (M' , M'' , M'''). Затем для этих же фракций находят описанным выше способом, значения характеристической вязкости $[\eta]'$, $[\eta]''$, $[\eta]'''$. Логарифмируя уравнение (12), получим:

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M. \quad (13)$$

Следовательно, зависимость $\lg[\eta]=f(\lg \overline{M}_n)$ выражается прямой линией, тангенс угла наклона которой равен α . Эта прямая отсекает на оси ординат отрезок, численно равный $\lg K$ (рис. 3.3.2).

Таким образом, величины K и α можно определить графическим путем. Значения K и α в настоящее время определены для многих систем полимер-растворитель. Константа α колеблется обычно в интервале $0,5 < \alpha < 0,8$. Более высокие значения α иногда получаются для жестких или

коротких молекул. Константа α связана с силой растворителя и параметром набухания "а". Она зависит от термодинамических взаимодействий между полимерными сегментами и молекулами растворителя. Для определения значений K и α необходимо использовать абсолютные определения молекулярной массы (\overline{M}_n или \overline{M}_G), например, осмометрию, светорассеяние или седиментационное равновесие. При этом соблюдаются следующие общие правила:

а) если полимерный образец, использовавшийся для определения констант K и α , имеет широкое межмолекулярновесовое распределение, то найденные значения K и α могут быть весьма неточными;

б) если полимерный образец имеет одинаковое отношение $\overline{M}_G / \overline{M}_n$, то правильной является лишь константа α , тогда как константа K будет ошибочной;

в) при построении зависимости $\lg[\eta]$ от $\lg \overline{M}_n$ значение константы K получается завышенным;

г) при построении зависимости $\lg[\eta]$ от $\lg \overline{M}_G$ значение константы K будет занижено.

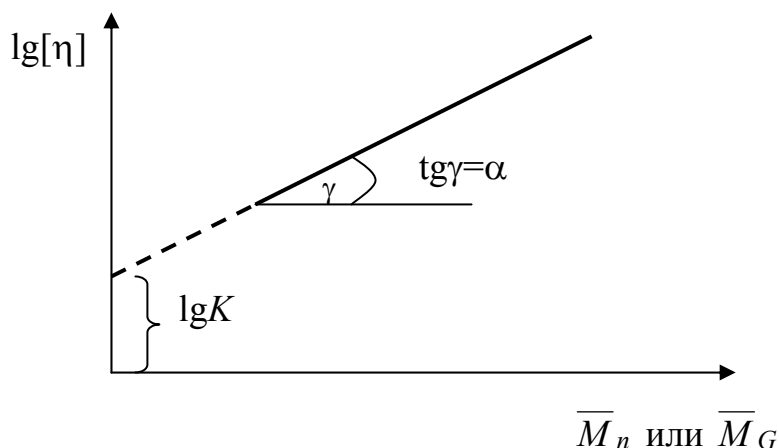


Рис. 3.3.2. Зависимость логарифма характеристической вязкости от среднечисловой \overline{M}_n или средневесовой \overline{M}_G молекулярных масс

Монодисперсные полимерные образцы, как правило, редко доступны, поэтому для определения K и α обычно используются тщательно выбранные фракции данного полимера.

Необходимо помнить, что для определения вязкости следует применять тот же растворитель, для которого найдены значения K и α . Метод определения молекулярной массы путем измерения вязкости очень удобен благодаря несложности применяемого оборудования.

Для измерения вязкости используются вискозиметры Убеллоде и Оствальда. Однако получаемые абсолютные значения молекулярной массы полимера не всегда достаточно точны. Это объясняется тем, что вязкость

разбавленного раствора определяется размером молекул, а размер молекул и молекулярная масса – не одно и то же. При одной и той же молекулярной массе молекула может быть линейной и разветвленной, то есть она может иметь неодинаковый размер и форму, что по-разному отражается на значениях характеристической вязкости. Если константы K и α были определены для полимера менее разветвленного, а затем они используются при исследовании более разветвленного полимера того же химического состава или наоборот, то молекулярные массы, вычисленные по уравнению (12), могут быть неверными. Поэтому вискозиметрический метод может быть рекомендован для определения не абсолютного значения молекулярной массы, а его изменения в различных процессах (при полимеризации, деструкции и т.д.).

Вискозиметрическим методом определяется средневязкостная молекулярная масса \overline{M}_V :

$$\overline{M}_V = \left[\frac{\sum N_i M_i^{\alpha+1}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/\alpha}, \quad (14)$$

если $\alpha=1$, то $\overline{M}_V = \overline{M}_G$. Средневязкостная молекулярная масса \overline{M}_V лежит между среднечисловой \overline{M}_n и средневесовой \overline{M}_G молекулярными массами: $\overline{M}_n < \overline{M}_V < \overline{M}_G$, при этом \overline{M}_V ближе к \overline{M}_G , чем к \overline{M}_n .

3.3.1. Определение молекулярной массы полиметилметакрилата вискозиметрическим методом

Для определения молекулярной массы вискозиметрическим методом используется капиллярный вискозиметр Оствальда (рис. 3.3.1.1).

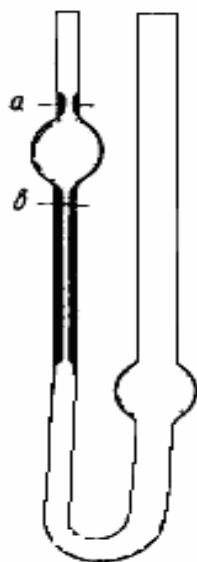


Рис. 3.3.1.1. Капиллярный вискозиметр Оствальда: а, б – метки

Вискозиметр Оствальда представляет собой U-образную трубку с двумя шариками внизу и вверху. От верхнего шарика отходит капилляр, переходящий затем в широкую трубку.

Порядок выполнения работы.

Приготавливают исходный 0,2%-й раствор полиметилметакрилата в хлороформе. Разбавлением этого раствора по 30 см³ приготавливают растворы, включая исходный, %: 0,02; 0,05; 0,10; 0,15. Измеряют время их истечения в вискозиметре Оствальда. Предварительно вискозиметр промывают хромовой смесью, затем дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу. Укрепляют вискозиметр в термостате при 20°C. В шарик широкого колена вискозиметра Оствальда вводят пипеткой 10-15 см³ жидкости. Её объем постоянный во всей серии испытания. После термостатирования

отмечают время истечения раствора по секундомеру. Относительную вязкость $\eta_{\text{отн}}$ рассчитывают по уравнению:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau \cdot d}{\tau_0 \cdot d_0}, \quad (15)$$

где τ, τ_0 – время истечения раствора и растворителя хлороформа; d, d_0 – плотность раствора и растворителя.

Надевают длинную каучуковую трубку на конец узкого колена, грушей засасывают жидкость из нижнего шарика в верхний так, чтобы при заполнении его мениск поднялся несколько выше метки a . При свободном истечении отсчитывают время по секундомеру от момента, когда мениск проходит метку a , до момента, когда мениск проходит нижнюю метку b . Для определения молекулярной массы рекомендуется использовать вискозиметры со временем истечения воды 100-120 с при объеме шарика 3 см^3 и длине капилляра 4-5 см. Измерение повторяют 2-3 раза. Измерение начинают с наименее концентрированного раствора. Меняя раствор, каждый раз споласкивают им вискозиметр. Проталкивать растворы полиметилметакрилата через капилляр следует при помощи груши. По полученным экспериментальным данным рассчитывают относительную вязкость, приравнивая d к d_0 , затем удельную и приведенную. Строят график зависимости $\eta_{\text{прив}} = f(C)$. По отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат, вычисляют характеристическую вязкость $[\eta]$. Молекулярную

массу рассчитывают по уравнению: $\lg \bar{M} = \frac{\lg [\eta]}{a} \cdot K$. По формуле Марка – Ху-

винка рассчитывают среднюю степень полимеризации: $\bar{P}_n = \bar{M}/M_1$, где M_1 – молекулярная масса структурного (мономерного) звена.

Константы K и α находят из табл. 3.3.1.1.

Т а б л и ц а 3.3.1.1

Значения констант K и α для некоторых полимеров

Полимер	Растворитель	Температура, °C	Молекулярная масса, $M \cdot 10^{-3}$	$K \cdot 10^4$, $M^3/\text{кг}$	α
1	2	3	4	5	6
Полиэтилен низкой плотности	Тетралин	120	50–1100	2,34	0,78
		130	3–110	5,1	0,725
		130	20–215	4,35	0,76
Полиэтилен высокой плотности	<i>n</i> -ксилол	75	1–76	1,35	0,63
		81	9–215	10,5	0,63
Полипропилен	Декалин	135	100–1000	1,0	0,80
Поливинилхлорид эмульсионный	Циклогексанон	25	19–150	0,204	0,56

Окончание табл. 3.3.1.1

1	2	3	4	5	6
Поливинилацетат, полученный полимеризацией в растворе	Ацетон	30	–	2,8	0,67
		20	68–680	1,74	0,70
		20	185–715	1,58	0,69
		20	–	7,15	0,62
Полистирол	Хлороформ толуол	20	68–680	1,58	0,74
		30	2–18	3,7	0,62
Полиметилметакрилат	Хлороформ	20	0,56–9,80	0,49	0,82
Полиизопрен (натуральный каучук)	Толуол	–	0,4–15,0	5,02	0,67
Поливиниловый спирт	Вода	30	0,44–1,10	5,9	0,67

3.3.2. Определение молекулярной массы поливинилового спирта вискозиметрическим методом

Молекулярную массу поливинилового спирта определяют вискозиметрическим методом так же, как и молекулярную массу полиметилметакрилата. В качестве растворителя для поливинилового спирта применяют дистиллированную воду. Измерения относительной вязкости растворов производят при 20°C. Среднечисловую молекулярную массу \overline{M}_n поливинилового спирта вычисляют по формуле

$$\overline{M}_n = \left(\frac{[\eta]}{k} \right)^{\frac{1}{\alpha}},$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость; $k = 8,87 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,62$.

Степень полимеризации n вычисляют по формуле

$$n = \frac{\overline{M}_n}{M_1},$$

где M_1 – молекулярная масса структурного звена поливинилового спирта, равная 44.

3.4. Определение степени полидисперсности полимеров методом турбидиметрического титрования

Метод дает возможность определить молекулярно-массовое распределение полимера. Сущность метода заключается в том, что при медленном равномерном добавлении осадителя к очень разбавленному раствору полимера (концентрация менее 0,01%) из раствора последовательно выделяются фракции полимера с постепенно уменьшающейся молекулярной массой. При соответствующем подборе условий титрования для

системы полимер–растворитель–осадитель полимер выделяется в виде устойчивой суспензии, а, точнее, коарцervата – насыщенного раствора набухшего полимера, диспергированного в жидкости, частицы которой имеют приблизительно одинаковый размер. При увеличении количества осадителя мутность и пропорциональная ей величина – оптическая плотность среды – увеличиваются до некоторого предела, при котором весь полимер выделен из раствора в виде суспензии. Предполагается, что оптическая плотность среды прямо пропорциональна количеству выделенного полимера. Между количеством полимера, его молекулярной массой и объемной долей осадителя существует определенная зависимость. Зависимость эта устанавливается предварительно для каждой системы полимер–растворитель–осадитель титрованием растворов 5-6 узких фракций полимера с известной молекулярной массой (калибровочная кривая). Результаты титрования представляют в виде кривой зависимости оптической плотности среды от объемной доли добавленного осадителя. Даже при отсутствии калибровочных данных по кривой турбидиметрического титрования можно оценить полидисперсность титруемого полимера. Крутой подъем кривой свойственен полимеру с узким распределением.

На мутность раствора влияют многие другие факторы, такие, как агрегация и коагуляция частиц, изменение набухаемости частиц полимера при изменении состава смеси растворитель–осадитель. Поэтому турбидиметрическое титрование дает только качественную картину молекулярно-массового распределения. Однако это бывает очень полезным для правильного подбора системы растворитель–осадитель при фракционировании обычными методами, для сравнительной оценки влияния условий синтеза или химических превращений полимера на характер кривой молекулярно-массового распределения. Достоинством метода является быстрота получения молекулярно-массового распределения, возможность установления массовых долей и молекулярной массы фракций без их выделения из раствора, а также возможность работы с очень малыми количествами полимера.

Порядок выполнения работы

Перед проведением турбидиметрического титрования устанавливают порог осаждения для данной системы. Для этого 50 см³ раствора полимера с концентрацией $C_0 = 0,1\%$ титруют осадителем – дистиллированной водой из бюретки до начала образования мути, не исчезающей при взбалтывании раствора (порог осаждения). Далее приготавливают смесь раствор полимера – осадитель для проведения турбидиметрического титрования. При этом на 50 см³ раствора полимера берут осадителя на 1÷1,5 см³ меньше объема, пошедшего на определение порога осаждения. Измеряют оптическую плотность, мутность полученного раствора полимера на фотоэлектроколориметре. Устройство прибора и порядок работы на нем описаны в инструкции к прибору. К полученной смеси добавляют по

0,2 см³ осадителя и после каждого добавления измеряют оптическую плотность полученной системы. Когда будет достигнуто постоянное значение оптической плотности, добавление осадителя прекращают, так как достигнут порог осаждения. Полученные данные сводят в табл. 3.4.1.

Т а б л и ц а 3.4.1

V_2	$V_1 + V_2$	Оптическая плотность и мутность раствора

Здесь V_1 – начальный объем осадителя; V_2 – добавляемый объем осадителя.

По полученным данным строят кривую турбидиметрического титрования – зависимость оптической плотности среды D от объемной доли добавляемого осадителя $V_1 + V_2$. Качественно оценивают полидисперсность титруемого полимера.

3.4.1. Определение молекулярно-массового распределения полиэтилена методом фракционирования

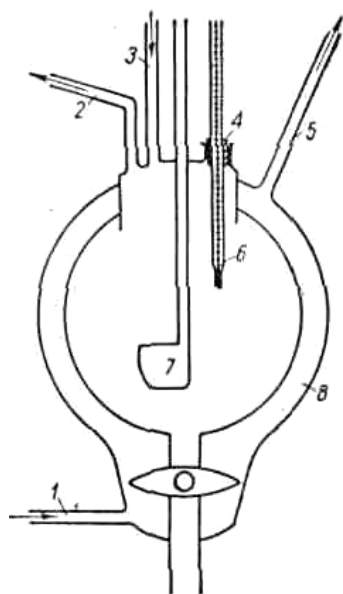


Рис. 3.4.1.1. Колба для проведения фракционирования полиэтилена:
1, 5 – трубки для ввода и вывода теплоносителя; 2, 3 – трубки для ввода и вывода азота; 4 – пробка; 6 – термометр; 7 – мешалка; 8 – теплоноситель

Метод основан на осаждении отдельных фракций полиэтилена с последовательно уменьшающимися молекулярными массами из раствора полимера в смеси тетралина с бензиловым спиртом при постепенном понижении температуры раствора. На рис. 3.4.1.1 представлена колба для проведения фракционирования полиэтилена.

Порядок выполнения работы

700 см³ смеси тетралина с бензиловым спиртом заливают в колбу, смесь нагревают до 150°C и вносят в нее 3,5 г полиэтилена. Навеску растворяют при перемешивании в течение 1÷1,5 часов до получения прозрачного раствора. Чтобы полиэтилен не разрушился, растворение ведут в потоке азота. Затем снижают температуру до появления мути. При явном помутнении раствора снижение температуры прекращают, выключают мешалку и дают возможность осевшей фракции всплыть наверх в течение 1,5÷2,5 часов. После этого раствор сливают в стакан, а оставшуюся в колбе фракцию полиэтилена растворяют в нагретом ксилоле, после чего медленно вливают в раствор этиловый спирт. В течение 10-15 минут в виде

белых хлопьев осаждается другая фракция полиэтилена. Осажденную фракцию отделяют фильтрованием через двойной бумажный фильтр, переносят в бюкс и сушат в вакуум-сушильном шкафу до постоянного веса. Слитый после отделения фракции раствор снова переносят в колбу, нагревают на 2-3°С выше температуры осаждения предыдущей фракции и повторяют проделанную выше операцию, получая следующую фракцию. Определяют характеристическую вязкость полученных фракций и строят интегральные и дифференциальные кривые распределения для определения степени полидисперсности полиэтилена.

3.4.2. Определение молекулярно-массового распределения полистирола хроматографическим методом

Метод основан на фракционированном разделении полимеров путем их последовательного растворения смесью, состоящей из растворителя и осадителя, при непрерывном увеличении количества растворителя. Фракционирование производится на специальной хроматографической колонке, заполненной кварцевым песком, которая в верхней части нагревается, а в нижней – охлаждается. При таких условиях полимер лучше разделяется на фракции благодаря последовательному растворению полимера при более высокой температуре и осаждению его при более низкой температуре. Из полимера вымываются фракции с постепенно увеличивающейся молекулярной массой. В результате фракционирования получают ряд фракций, различающихся по массовой доле и молекулярным массам.

На рис. 3.4.2.1 представлен прибор для хроматографического фракционирования полимеров.

Прибор состоит из хроматографической колонки, системы для создания градиента концентрации и блока для создания линейного градиента температуры. Хроматографическая колонка 9 представляет собой стеклянную трубку диаметром 35 мм, высотой 500 мм со шлифом 6 и краном 13. В нижнюю часть трубки впаян стеклянный фильтр №1. Колонка заполняется инертной насадкой.

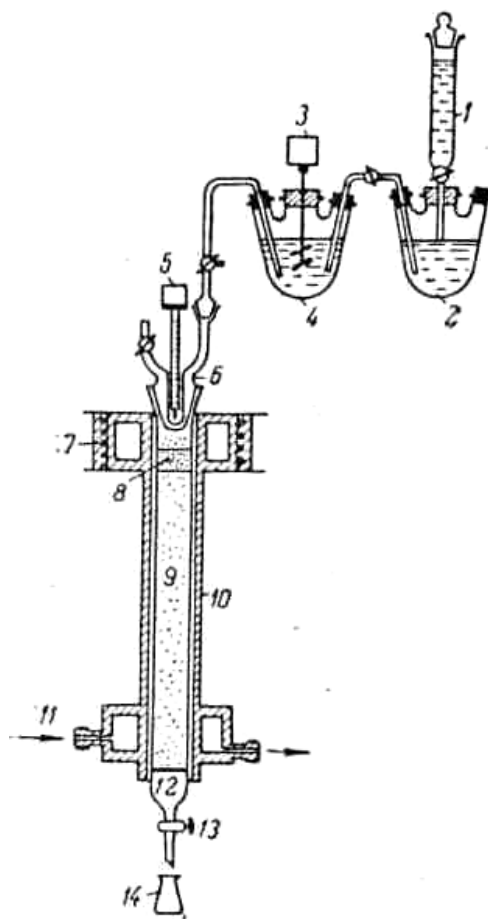


Рис. 3.4.2.1. Установка для хроматографического фракционирования полимеров

Система для создания градиента концентрации состоит из смесителя 4, сосуда для чистого растворителя 2, капельной воронки с делениями 1 и двух сифонов. В смеситель вливается осадитель или смесь осадителя с растворителем и постепенно добавляется растворитель из сосуда 2. Постоянный уровень растворителя в сосуде 2 поддерживается с помощью капельной воронки 1, заполненной чистым растворителем. Жидкость в смесителе перемешивается мешалкой 3. Скорость добавления растворителя из сосуда 2 в смеситель 4 и из смесителя в хроматографическую колонку регулируется краном 13. Для создания линейного градиента температуры колонка помещается в алюминиевый блок. Верхняя часть блока высотой 100 мм обогревается электропечью. Электропечь 7 размещена в специальных выступах рубашки 10. Контактный термометр 5 и реле поддерживают необходимую температуру в верхней части колонки. Нижняя часть блока охлаждается проточной водой до 10°C.

Для фракционирования полистирола в качестве насадки используется кварцевый песок с размером частиц 0,1÷0,2 мм. Перед фракционированием и загрузкой в колонку кварцевый песок кипятят 30÷50 минут в чистом растворителе, затем в осадителе, промывают спиртом и сушат. Кварцевый песок засыпают в колонку тонкой струей. Колонка при этом должна быть заполнена чистым осадителем – этиловым спиртом. К выбранной паре растворитель–осадитель предъявляются следующие требования: а) растворитель и осадитель не должны расслаиваться во всем интервале применяемых температур; б) температуры кипения растворителя и осадителя должны быть выше температуры в верхней части колонки на 15-20°C; в) растворимость полимера в зависимости от соотношения объемов растворителя и осадителя должна изменяться плавно.

Перед фракционированием полистирол должен быть очищен от примесей – остатков катализатора, инициатора, ингибитора, эмульгатора и других примесей. Для этого приготавливают ≈5% раствор полистирола в бензоле, профильтровывают через стеклянный фильтр №1 и выливают при непрерывном перемешивании в десятикратное по объему количество метанола CH_3OH . Выпавший осадок полистирола отфильтровывают через стеклянные фильтры №3 и №4 2-3 раза и сушат в вакуум-сушильном шкафу при температуре 60°C до постоянной массы.

Порядок выполнения фракционирования

Берут навеску переосажденного полистирола с точностью до 0,0002 г массой 2 г и растворяют в 25 см³ метилэтилкетона. Раствор смешивают в фарфоровой чашке с 80 г кварцевого песка, и растворитель выпаривают на водяной бане. Песок с нанесенным полистиролом просеивают, взвешивают, засыпают в колонку, в зону обогрева, а сверху засыпают тонким слоем песка толщиной 3÷5 мм. В смеситель наливают 300 см³ этанола (осадитель) и 200 см³ растворителя – метилэтилкетона. Первоначальное соот-

ношение метилэтилкетона и этанола C_2H_5OH в смесителе устанавливается по кривой турбидиметрического титрования раствора полистирола этанолом. Найденное таким методом соотношение растворителя и осадителя берется за первоначальное соотношение в смесителе. Включается обогрев и охлаждение колонки. Когда температура вверху колонки установится $60^\circ C$, а внизу колонки – $10^\circ C$, открывается кран 13 и устанавливается необходимая скорость вытекания раствора из колонки. Оптимальная скорость вытекания раствора подбирается опытным путем для каждой партии полистирола в зависимости от молекулярно-массового распределения.

Фракции объемом по 50 см^3 каждая отбираются в колбочки. Собирают не менее 15 фракций. Фракционирование считается законченным, когда капля раствора, вытекающая из колонки, не будет давать мути с этанолом. После окончания фракционирования растворы в колбочках выпаривают до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при $60^\circ C$. Определяют вязкость выделенных фракций. Так как молярная масса выделенных фракций мала, то растворы для определения вязкости готовят в тех же колбочках, в которых выделенные фракции высушивались до постоянной массы.

По данным измерения характеристической вязкости вычисляют средневязкостную молекулярную массу фракций полистирола по формуле

$$[\eta] = 1,23 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,72}.$$

Здесь $[\eta]$ – характеристическая вязкость раствора полистирола в бензоле при $20^\circ C$. Характеристическую вязкость определяют методом, изложенным в подразд. 3.4.1.

По полученным данным строят интегральную кривую молекулярно-массового распределения. Для построения интегральной кривой вычисляют значения массовых долей W_i и затем интегральных массовых долей W выделенных фракций. Массовые доли фракций в полистироле и в любом полимере вычисляют делением массы каждой фракции на сумму масс всех выделенных фракций. Например, масса первой фракции равна 0,0126, а масса всех выделенных фракций равна 2,1718. Массовая доля

первой фракции $W_1 = \frac{0,0126}{2,1718} = 0,0058$. Интегральные массовые доли W

вычисляют суммированием данной массовой доли фракции с последующими массовыми долями W_i . Например, массовая доля второй фракции равна 0,0315. Тогда интегральная массовая доля будет равна: $0,0315 + 0,0058 = 0,0373$.

Полученные экспериментальные данные записывают в таблицу, в которой фракции располагаются в порядке возрастания молекулярных масс. Данные таблицы наносят на график: по оси абсцисс откладывают молекулярные массы фракций, а по оси ординат – интегральные массовые доли фракций. Интегральную кривую молекулярно-массового распре-

деления строят в координатах $W = f(M \cdot 10^{-3})$ следующим образом: на оси абсцисс находят точку, соответствующую молекулярной массе наиболее низкомолекулярной фракции, и от нее проводят отрезок, параллельный оси ординат и равный интегральной массовой доле данной фракции. Затем от конца отрезка направо проводят прямую, параллельную оси абсцисс, до точки, соответствующей молекулярной массе следующей фракции. От этой точки вверх проводят вертикальный отрезок, длина которого равна массовой доле этой фракции, затем – направо – до точки, отвечающей молекулярной массе последующей более высокомолекулярной фракции, и далее вплоть до последней фракции с самой высокой молекулярной массой. Получается ступенчатая кривая, на которой число отдельных ступенек равно числу выделенных фракций. Через середины всех ступенек проводится плавная кривая, имеющая S-образный вид. При таком построении интегральной кривой предполагается, что все выделенные фракции являются монодисперсными, то есть каждая фракция состоит из молекул примерно одной и той же величины. В действительности выделенные фракции не являются вполне монодисперсными, а содержат молекулы как большего, так и меньшего размера по отношению к их средней молекулярной массе. Поэтому практически интегральную кривую молекулярно-массового распределения строят по средним значениям суммарных массовых долей, найденных опытным путем.

На дифференциальной кривой распределение молекулярных масс в полимере представляется в более наглядной форме. Дифференциальную кривую распределения строят следующим образом: на интегральную кривую наносят точки через равные небольшие интервалы молекулярных масс, например, через каждые 25000. Измеряют разность ординат между каждыми двумя соседними точками; каждое значение разности ΔW делят на величину интервала, то есть на $25000 - \frac{\Delta W}{\Delta M \cdot 10^6}$. Результаты

записывают в таблицу и строят дифференциальную кривую в координатах:

$\frac{\Delta W}{\Delta M \cdot 10^6} = f(M \cdot 10^{-3})$. Полученные значения $\frac{\Delta W}{\Delta M}$ наносят на график в

зависимости от средней молекулярной массы в каждом интервале. В большинстве случаев дифференциальная кривая имеет только один максимум и характеризуется его положением и шириной. Чем меньше ширина максимума, тем однороднее полимер. Для монодисперсного полимера вся дифференциальная кривая состоит из одного узкого пика. Метод фракционирования на колонке обнаруживает большую разрешающую способность в области низких и высоких значений молекулярных масс. Продолжительность фракционирования на хроматографической колонке составляет около 36 часов.

На рис. 3.4.2.2 представлены интегральная и дифференциальная кривые распределения полистирола.

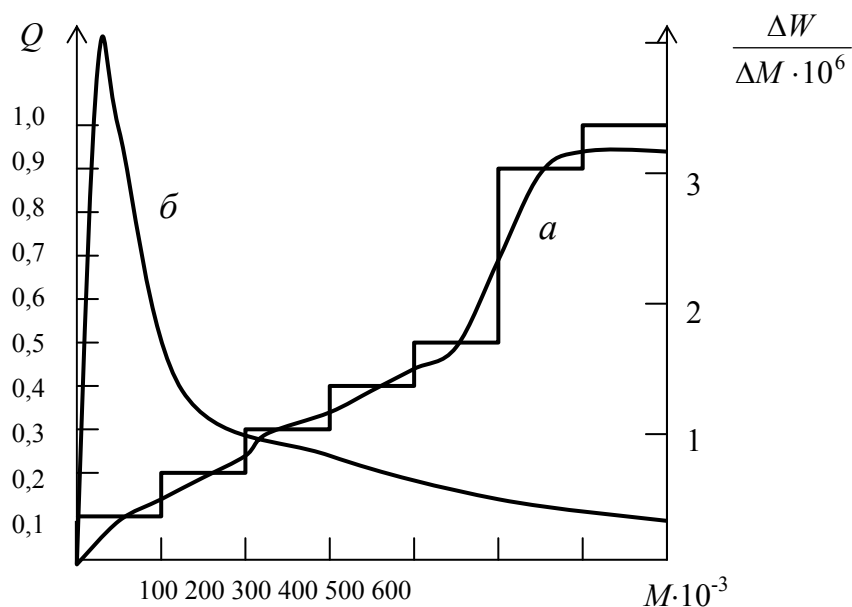


Рис. 3.4.2.2. Интегральная и дифференциальная кривые молекулярно-массового распределения полистирола:
a – интегральная кривая; *б* – дифференциальная кривая

3.5. Методы определения среднечисловой молекулярной массы, основанные на коллигативных свойствах растворов высокополимеров

К коллигативным свойствам относятся свойства, которые определяются числом молекул, находящихся в системе. Методы, основанные на этих свойствах, включают: а) эбуллиоскопию; б) криоскопию. Коллигативные свойства некоторых полимеров в растворе приведены в табл. 3.5.1.

Т а б л и ц а 3.5.1

Коллигативные свойства полимеров

Эффект	Эффект изменения свойства для полимеров различной молекулярной массы		
	$\bar{M}_n = 1000$	$\bar{M}_n = 5000$	$\bar{M}_n = 20000$
Повышение температуры кипения, °С	$2,5 \cdot 10^{-1}$ $3 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Понижение температуры замерзания, °С	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Понижение давления паров, мм рт.ст.	$8 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$

Оцениваемые эффекты пропорциональны молярной концентрации растворенного вещества. Среднечисловую молекулярную массу \overline{M}_n легко рассчитать, если известна весовая концентрация. Для каждого метода необходимо проводить измерения при нескольких концентрациях и экстраполировать на бесконечное разбавление.

3.5.1. Эбуллиоскопия

Метод базируется на различии между температурами кипения раствора и чистого растворителя. На основе эбуллиоскопических данных можно рассчитать среднечисловую молекулярную массу \overline{M}_n полидисперсных линейных полимеров по следующим формулам:

$$\Delta t_{\text{кип}}/C = K_9/\overline{M}_n + Bc + Cc^2 + \dots, \quad (1)$$

$$\Delta t_{\text{кип}}/C = K_9 \left(1/\overline{M}_n + A_2c + A_3c^2 + \dots \right), \quad (2)$$

$$\Delta t_{\text{кип}}/C = K_9/\overline{M}_n + \left(1 + \Gamma_2c + \Gamma_3c^2 + \dots \right). \quad (3)$$

$\Delta t_{\text{кип}}$ – повышение температуры кипения, °К; c – концентрация полимера; $\Delta t_{\text{кип}}/C$ – приведенное повышение температуры кипения; B , A_2 , Γ_2 и C , A_3 , Γ_3 – вириальные коэффициенты; K_9 – эбуллиоскопическая константа растворителя, рассчитываемая по уравнению

$$K_9 = RT_0^2 M_0 / \rho_p \Delta H_p, \quad (4)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T_0 – температура кипения растворителя, °К; M_0 – молекулярная масса растворителя; ρ_p – плотность растворителя; ΔH_p – теплота испарения растворителя.

Размерность эбуллиоскопической константы зависит от того, в каких единицах выражены все другие параметры: R , T_0 , M_0 , ρ_p , ΔH_p . Среднечисловая молекулярная масса \overline{M}_n определяется по графику зависимости: $\Delta t_{\text{кип}}/C = f(C)$.

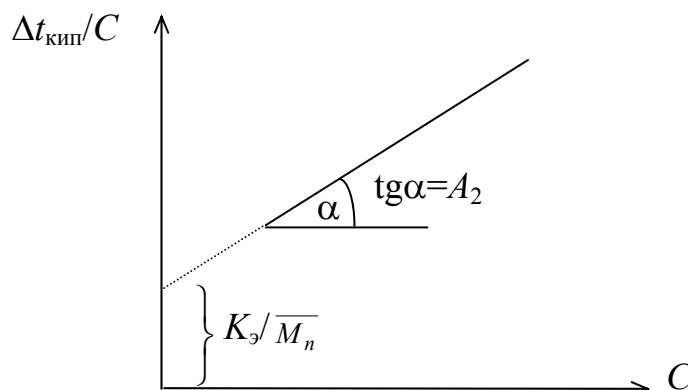


Рис. 3.5.1.1. Зависимость приведенного повышения температуры кипения от концентрации раствора полимера

По этому графику можно определить второй вириальный коэффициент A_2 , как тангенс угла наклона кривой зависимости $\Delta t_{\text{кип}}/C$ от концентрации C . В эбуллиоскопии второй вириальный коэффициент A_2 определяется также по формуле

$$A_2 = \frac{R \cdot T^2}{\rho_{\text{II}}^2 \cdot \Delta H_p} \left(\frac{1}{2} - \chi \right), \quad (5)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – термодинамическая температура, $^{\circ}\text{K}$; ρ_{II} – плотность полимера; ΔH_p – теплота испарения растворителя; χ – параметр взаимодействия Флори (растворителя и растворенного полимера).

Эбуллиоскопия применима для определения молекулярных масс вплоть до 50000 и даже 100000-170000. Для измерения температуры кипения растворителя и раствора полимера используются эбулиометры. Лимитирующим фактором в применении эбуллиоскопии для определения молекулярных масс полимеров является чувствительность измерения температуры.

3.5.2. Определение среднечисловой молекулярной массы полимеров эбуллиоскопическим методом

В этом методе молекулярную массу полимеров или олигомеров определяют по температурам кипения раствора и растворителя. Для определения температуры кипения используют эбулиоскоп Свентославского. На рис. 3.5.2.1 приведена схема этого прибора.

В сосуд 1 наливают жидкость и нагревают ее. Образующиеся пары уносят с собой жидкость по трубке 2 в широкую трубку 3, помещенную в пробирку 4. Жидкость тонкой струей должна стекать по термометру. В трубке 2 вся избыточная теплота, уносимая жидкостью вследствие ее перегрева, расходуется на превращение соответствующего количества жидкости в пар. Температура в трубке 3 точно отвечает температуре сосуществования пара с жидкостью при данном давлении. Пар конденсируется в холодильнике 5, а образовавшаяся жидкость по трубке 6 возвращается в сосуд 1.

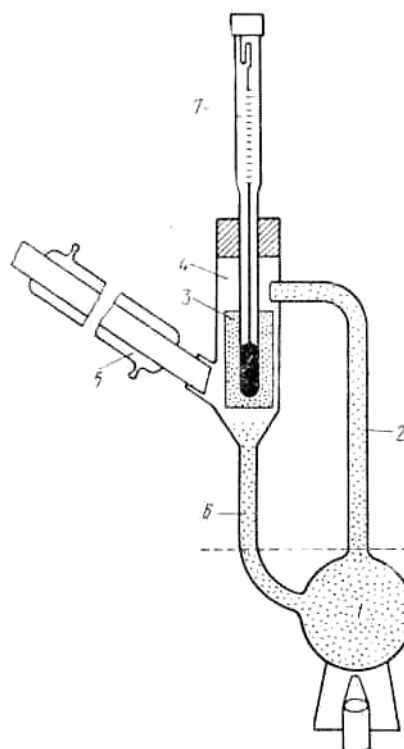


Рис. 3.5.2.1. Схема прибора для определения температуры кипения растворов

Порядок выполнения работы

В прибор наливают исследуемую жидкость так, чтобы ее уровень находился на 2 см выше шейки сосуда 1. Закрепляют прибор в штативе. В пробирку 4 вставляют на пробке предварительно установленный и вытертый фильтровальной бумагой термометр Бекмана 7. Пробка с термометром должна быть плотно вставлена в пробирку 4, а сам термометр не должен касаться стенок трубки 3. В холодильник 5 пускают воду и к прибору подставляют горелку. Жидкость нагревают при помощи маленькой горелки, дающей полукруглое пламя, охватывающее дно сосуда 1. Температуру кипения растворителя определяют 2-3 раза и берут среднее значение. После определения температуры кипения растворителя освобождают от него сосуд 1. Для определения молекулярной массы растворенного олигомера или полимера в чистый и сухой сосуд 1 вводят отвешенное количество растворителя. Количество растворителя необходимо брать около 30-40 см³, чтобы он заполнял объем шарика 1 и трубку 2 по высоте на 1 см. Для этого стакан или колбу с растворителем взвешивают на технических весах. Затем из стакана в прибор выливают некоторое количество растворителя. После этого вводят точно взвешенную на аналитических весах навеску исследуемого полимера. Из стакана добавляют нужное количество растворителя, которым следует смывать со стенок исследуемый полимер. Взвешивают стакан с оставшимся растворителем и по разности определяют количество введенного растворителя. Температуру кипения полученного таким образом раствора полимера известной концентрации определяют описанным выше способом.

Температуру кипения определяют для растворов полимеров нескольких концентраций. Полученные результаты помещают в табл. 3.5.2.1.

Т а б л и ц а 3.5.2.1

	Растворитель	Раствор
Температура кипения при данном давлении	1	1
	2	2
	3	3
Температура кипения при нормальных условиях	среднее	среднее
Повышение температуры кипения $\Delta t_{\text{кип}}$		

Для нескольких растворов полимеров рассчитывают $\Delta t_{\text{кип}}$ и приведенное повышение температуры кипения $\Delta t_{\text{кип}}/C$. Строят кривую зависимости $\Delta t_{\text{кип}}/C - C$ и определяют первый и второй вириальные коэффициенты по уравнениям (1, 2). Рассчитывают среднечисловую молекулярную массу полимера. Ниже приводятся эбуллиоскопические константы K , некоторых растворителей:

Растворитель	K_3
Вода	0,520
Этиловый спирт	1,20
Этиловый эфир	2,10
Бензол	2,60
Четыреххлористый углерод	5,00

Установка термометра Бекмана для эбуллиоскопии

Термометр Бекмана следует устанавливать так, чтобы температура кипения чистого растворителя соответствовала на шкале $2 \div 3^\circ\text{C}$. Для этого берут два стакана, один – с чистым растворителем, другой – с раствором произвольной, но достаточно высокой концентрации, и нагревают оба до кипения. После этого обычным термометром определяют температуру кипения чистого растворителя и раствора. Последняя на $2 \div 3^\circ\text{C}$ должна быть выше температуры кипения чистого растворителя. Термометр Бекмана приводят в горизонтальное положение и, слегка постукивая по его верхней части, подгоняют ртуть верхнего резервуара к верхнему концу капилляра, затем легким нагреванием рукой нижнего шарика термометра ртуть поднимают по капилляру и соединяют со ртутью верхнего резервуара. После этого, чтобы не разорвать ртуть, термометр осторожно ставят на 20 минут в стакан с кипящим раствором, укрепив его в штативе. Затем термометр вынимают из раствора и, держа его за середину шкалы, быстрым ударом по верхней части обрывают ртуть в верхнем резервуаре. Далее термометр ставят в стакан с кипящим чистым растворителем на 10–15 минут. Если температура кипения чистого растворителя будет соответствовать $2 \div 3^\circ$, то термометр готов для работы.

3.5.3. Криоскопия

Метод основан на различии между температурами замерзания раствора и чистого растворителя. Используя криоскопические данные, можно рассчитать среднечисловую молекулярную массу \overline{M}_n полидисперсного линейного полимера с помощью следующих уравнений:

$$\Delta t_{\text{зам}}/C = K_{\text{кр}}/\overline{M}_n + Bc + Cc^2 + \dots, \quad (1)$$

$$\Delta t_{\text{зам}}/C = K_{\text{кр}} \left(1/\overline{M}_n + A_2c + A_3c^2 + \dots \right), \quad (2)$$

$$\Delta t_{\text{зам}}/C = K_{\text{кр}}/\overline{M}_n \cdot \left(1 + \Gamma_2c + \Gamma_3c^2 + \dots \right). \quad (3)$$

где $\Delta t_{\text{зам}}$ – понижение температуры замерзания, $^\circ\text{K}$; c – концентрация полимера; $\Delta t_{\text{зам}}/C$ – приведенное понижение температуры замерзания; B , A_2 , Γ_2 и C , A_3 , Γ_3 – вириальные коэффициенты; $K_{\text{кр}}$ – криоскопическая константа растворителя.

Криоскопическая константа растворителя определяется по уравнению:

$$K_{кр} = -RT_S M_0 / \rho_p \Delta H_p, \quad (4)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T_S – температура замерзания растворителя, °К; M_0 – молекулярная масса растворителя; ρ_p – плотность растворителя; ΔH_p – теплота испарения растворителя.

Измеряется $\Delta t_{зам}$ для растворов нескольких концентраций и строится зависимость: $\Delta t_{зам}/C = f(C)$.

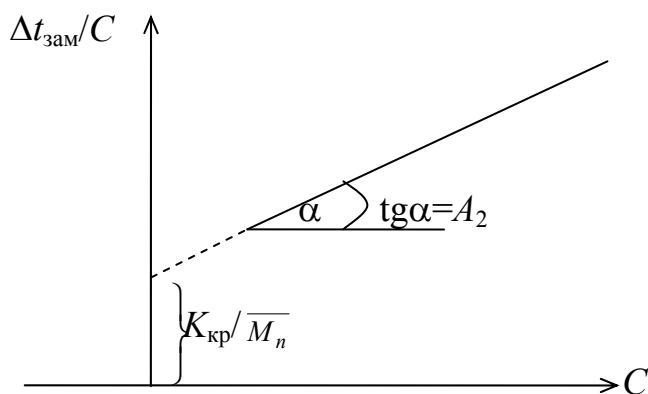


Рис. 3.5.3.1. Зависимость приведенного понижения температуры замерзания от концентрации полимера

\overline{M}_n рассчитывается по приведенному графику. По этому же графику рассчитывается и второй вириальный коэффициент A_2 как тангенс угла наклона кривой.

В криоскопии второй вириальный коэффициент A_2 определяется по уравнению:

$$A_2 = \frac{R \cdot T^2}{\rho_{II} \cdot \Delta H_p} \left(\frac{1}{2} - \chi \right), \quad (5)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – термодинамическая температура, °К; ρ_{II} – плотность полимера; ΔH_p – теплота кристаллизации растворителя; χ – параметр взаимодействия растворенного полимера и растворителя Флори.

Для криоскопических измерений используются криостаты, основной частью которых является трубка из стекла пирекс с воздушной рубашкой. Нижнюю часть криоскопической ячейки помещают в термостат, поддерживаемый при температуре на 1,5°К ниже температуры замерзания растворителя. Жидкость в криоскопической ячейке перемешивают с помощью латунной или магнитной мешалки.

3.5.4. Определение среднечисловой молекулярной массы полимеров и олигомеров криоскопическим методом

Определение молекулярной массы этим методом основано на понижении температуры замерзания растворителя при растворении в нем каких-либо веществ. Величина понижения температуры замерзания $\Delta t_{\text{зам}}$ пропорциональна концентрации растворенного вещества в растворе. Если количество растворенного вещества очень мало и отдельные молекулы его практически не взаимодействуют друг с другом и взаимодействуют только с растворителем, то каждая молекула полимера ведет себя в растворе как самостоятельная кинетическая единица. Если молекулы растворенного вещества не ассоциированы, то между концентрацией его C в растворе и величиной понижения температуры замерзания соблюдается прямая пропорциональная зависимость и отношение $\Delta t_{\text{зам}}/C$ (приведенное понижение температуры замерзания раствора) будет постоянным.

Высокомолекулярные соединения обладают склонностью к ассоциации, поэтому постоянство приведенного понижения температуры замерзания раствора соблюдается лишь при очень низких концентрациях растворов полимера (до 1%). Величина предельной концентрации зависит от молекулярной массы фракции и полярности макромолекул. Криоскопическим методом с применением термометра Бекмана можно исследовать лишь полимеры с молекулярной массой не более $2000 \div 2500$, так как при малой концентрации растворов высокомолекулярных фракций полимера величина $\Delta t_{\text{зам}}$ очень мала и не определима термометром Бекмана. Для криоскопических измерений применяют прибор Бекмана. На рис. 3.5.4.1 приведена схема прибора Бекмана.

Прибор состоит из стеклянной широкой пробирки 1 для растворителя, имеющей в верхней части отросток 2 для внесения растворяемого полимера. Пробирку закрывают корковой пробкой 3, в которую вставлен термометр Бекмана 4 и латунная мешалка 5. При помощи резиновой прокладки 6 пробирку помещают в воздушную стеклянную рубашку 7, которую погружают в криостат 8. Криостат представляет собой толстостенный стакан или металлическую баню, наполненную охлаждающей смесью (лед+соль), внутри которой установлена мешалка 9 и

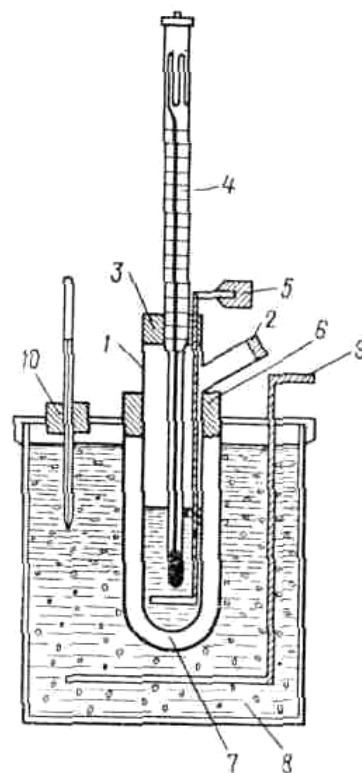


Рис. 3.5.4.1. Схема прибора Бекмана для определения температуры замерзания растворов

термометр 10. Температуру охлаждающей смеси поддерживают на 2-3°C ниже температуры кристаллизации растворителя.

Порядок выполнения работы

На технических весах взвешивают с точностью до 0,01 г пустую пробирку, затем пробирку с растворителем (25-35 см³). Собирают прибор и, непрерывно перемешивая растворитель в пробирке, следят за понижением температуры по термометру Бекмана. Вследствие переохлаждения растворителя температура вначале понижается и становится ниже температуры кристаллизации. Однако в результате выделения теплоты кристаллизации температура повышается и в процессе кристаллизации остается постоянной. Эта температура и будет температурой замерзания растворителя. Пробирку вынимают из прибора, расплавляют растворитель, нагревая пробирку в руках, и вновь проверяют температуру кристаллизации растворителя t_0 . На основании нескольких определений t_0 находят ее среднюю величину. На аналитических весах взвешивают около 0,05 г исследуемого полимера и опускают его в пробирку с растворителем. После растворения навески определяют температуру кристаллизации раствора полимера t_1 (концентрация раствора C_1). Затем в ту же пробирку помещают еще одну навеску исследуемого полимера (около 0,05 г). После растворения новой навески концентрация раствора повышается до величины C_2 , а температура кристаллизации понижается до t_2 . Такие определения повторяют три-четыре раза. Результаты определений заносят в табл. 3.5.4.1. На основании полученных экспериментальных данных рассчитывают величину понижения температуры замерзания раствора полимера, затем приведенное понижение температуры замерзания раствора $\Delta t_{\text{зам}}/C$, и строят кривую зависимости отношения $\Delta t_{\text{зам}}/C$ от величины C . По этой кривой устанавливают предел концентрации, до которого сохраняется прямолинейная зависимость между $\Delta t_{\text{зам}}/C$ и C , и при концентрациях, не превышающих этого предела, вычисляют молекулярную массу фракции полимера:

$$M_1 = \frac{K_{\text{кр}} \cdot q_1 \cdot 1000}{q_0 \cdot \Delta t_{\text{зам1}}}; \quad M_2 = \frac{K_{\text{кр}} \cdot q_2 \cdot 1000}{q_0 \cdot \Delta t_{\text{зам2}}}; \text{ и т.д.,}$$

где q_0 – масса растворителя, г; q_1, q_2, \dots – первая, вторая и т.д. навески полимера, г; t_0 – температура кристаллизации чистого растворителя.

Т а б л и ц а 3.5.4.1

Результаты криоскопических измерений

№ определения	Навеска исследуемого полимера, г	Концентрация раствора исследуемого полимера, %	Температура кристаллизации, °С	Величина понижения температуры замерзания $\Delta t_{\text{зам}}$
1	q_1	$\frac{q_1 \cdot 100}{q_0} = C_1$	t_1	$t_0 - t_1 = \Delta t_{\text{зам}1}$
2	$q_1 + \Delta q_1' = q_2$	$\frac{q_2 \cdot 100}{q_0} = C_2$	t_2	$t_0 - t_2 = \Delta t_{\text{зам}2}$
3	$q_2 + \Delta q_2'' = q_3$	$\frac{q_3 \cdot 100}{q_0} = C_3$	t_3	$t_0 - t_3 = \Delta t_{\text{зам}3}$
4	$q_3 + \Delta q_3''' = q_4$	$\frac{q_4 \cdot 100}{q_0} = C_4$	t_4	$t_0 - t_4 = \Delta t_{\text{зам}4}$

Из результатов вычислений находят среднее значение молекулярной массы полимера. $K_{\text{кр}}$ – криоскопическая константа, для разных растворителей различна:

Растворитель	$K_{\text{кр}}$
Вода	1,86
Фенол	7,3
Нитробензол	7,0
Камфора	40,0
Бензол	5,1
Уксусная кислота	3,9

3.6. Определение среднечисловой молекулярной массы полимеров методом анализа концевых групп

Анализ концевых групп применяется главным образом к линейным полимерам. Метод позволяет оценить их среднечисловую молекулярную массу \overline{M}_n . При этом надо учитывать, что: а) суммарное количество концевых групп вдвое больше числа полимерных молекул; б) если полимер содержит одну концевую функциональную группу, то число концевых групп этого типа совпадает с числом молекул полимера. Среднечисловая молекулярная масса рассчитывается по формуле:

$$\overline{M}_n = \frac{100 \cdot nE}{m} \text{ или } \overline{M}_n = n \cdot 10^6 / m, \quad (6)$$

где $n=1-2$ – число групп в микромолекулах, которые могут быть определены; m – концентрация концевых групп в микроэквивалентах на килограмм (СИ); E – молекулярная масса концевой группы.

Реакционная способность функциональных групп не зависит от молекулярной массы полимера, если молекулярная масса превышает несколько сотен грамм/моль. Практически верхний предел молекулярных масс, определяемых с помощью анализа концевых групп, составляет 50000. Наиболее распространенным способом анализа концевых групп является неводное потенциометрическое титрование, в меньшей степени применяется ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопия. Концевые группы можно определять также с помощью специфических реакций с радиоактивными реагентами, хромотропными веществами (красителями) или реагентами, содержащими такие элементы, которые отсутствуют в анализируемом полимере. В отдельных случаях анализ концевых групп позволяет оценить \overline{M}_n разветвленных полимеров, получаемых из полифункциональных мономеров. В этом случае \overline{M}_n можно рассчитать по формуле

$$\overline{M}_n = \frac{2 \cdot 10^6}{x - y}, \quad (7)$$

где x – суммарная концентрация концевых групп в микроэквивалентах на грамм (система CGS) или эквивалентах на килограмм (СИ); y – число точек ветвления в микроэквивалентах на грамм (CGS) или эквивалентах на килограмм (СИ).

Для обычного контрольного анализа должна быть известна природа концевых групп. В табл. 3.6.1 приведен тип концевых групп некоторых полимеров.

Т а б л и ц а 3.6.1

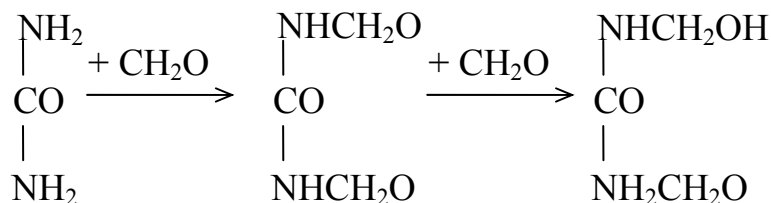
Типы концевых групп

Полимер	Тип концевых групп
Алифатические полиамиды	Аминные, карбоксильные
Ароматические полиамиды	Аминные
Сложные полиэфиры	Карбоксильные, гидроксильные
Полинитрилы	Нитрильные
Полиоксиалкиленгликоли и полиуретаны	Цианатные
Винильные полимеры	Ненасыщенные фрагменты инициатора или агентов передачи цепей и т.п.

3.6.1. Определение среднечисловой молекулярной массы мочевиноформальдегидной смолы

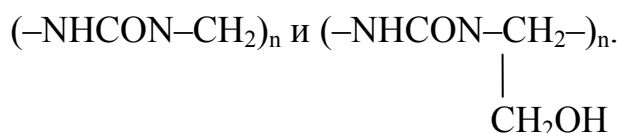
Мочевиноформальдегидный олигомер представляет собой вещество с низкой молекулярной массой, которое образуется при взаимодействии мочевины с формальдегидом. Характер и скорость взаимодействия мочевины с формальдегидом в водном растворе зависят от условий реакции. В присутствии щелочей и при избытке формальдегида из

мочевины образуются преимущественно метиллол- и диметиллолмочевина:



где CH_2OH – функциональные метилольные группы.

Метиллолмочевина, содержащая метилольные группы, растворяется в воде, образуя вязкие растворы. При нагревании таких растворов происходит конденсация молекул метиллолмочевины с отщеплением и образованием линейных макромолекул со звеньями:



Как видно из последней формулы, концевой группой мочевиноформальдегидного полимера является метилольная группа – CH_2OH . Следовательно, определение молекулярной массы мочевиноформальдегидного олигомера сводится к определению в нем содержания метилольных групп.

Определение метилольных групп основано на окислении их йодом в щелочной среде. Однако при этом происходит окисление и свободного формальдегида, имеющегося в олигомере. Поэтому сначала определяют содержание свободного формальдегида, а затем – метилольных групп.

а) Определение содержания свободного формальдегида.

Метод основан на взаимодействии свободного формальдегида в олигомере с кислым раствором сульфита натрия, с последующим титрованием избытка кислоты раствором щелочи.

Реагенты

Перхлорат магния $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ – 60%-й раствор.

Сульфит натрия – кислотный раствор.

Гидроксид натрия или калия – 0,1М раствор.

Тимолфталейн – 0,1%-й раствор.

Ход анализа.

Около 5 г образца, содержащего предположительно не более 0,3% свободного формальдегида, взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г и помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3 . В колбу приливают пипеткой 5 см^3 60%-го раствора перхлората магния, перемешивают, добавляют цилиндром при предполагаемом содержании свободного формальдегида не более 0,3% 100 см^3 дистиллированной воды и перемешивают до полного растворения навески (допускается слабая

муть). К содержимому колбы пипеткой приливают 20 см³ кислотного раствора Na₂SO₃, перемешивают и быстро титруют 0,1Н раствором NaOH или КОН в присутствии 5 капель тимолфталеина до появления бледно-голубой окраски. Параллельно проводят контрольный опыт. Содержание свободного формальдегида в процентах вычисляют по формуле

$$x_2 = \frac{(V_1 - V_2)0,003 \cdot 100}{m},$$

где V_1 и V_2 – объемы 0,1Н раствора NaOH, затраченного на титрование контрольного и рабочего растворов, соответственно, см³; 0,003 – количество формальдегида, соответствующее 1 см³ 0,1Н раствора NaOH, г; m – навеска образца, г, $m=1$ г.

б) Определение содержания метилольных групп.

Метод основан на окислении йодом в щелочной среде метилольных групп и свободного формальдегида до муравьинокислого натрия с последующим титрованием избытка йода раствором тиосульфата натрия Na₂S₂O₃. Из полученного суммарного содержания метилольных групп и свободного формальдегида вычитают содержание свободного формальдегида, найденное по реакции с сульфитом натрия.

Ход анализа.

Навеску анализируемой смеси (50-70%-го 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 см³ дистиллированной воды. Полностью растворяют навеску при перемешивании. Затем добавляют в колбу пипеткой 25 см³ 0,1Н раствора йода и цилиндром 10 см³ 1Н раствора NaOH или КОН. Перемешивают содержимое колбы и оставляют в темном месте на 10-15 минут, плотно закрыв колбу пробкой. Затем добавляют в колбу цилиндром 15 см³ 1Н раствора серной кислоты, перемешивают и через 5 минут титруют содержимое колбы 0,1Н раствором Na₂S₂O₃, добавляя в конце титрования раствор крахмала, и продолжают титрование до исчезновения синей окраски. Параллельно проводят контрольный опыт.

Содержание метилольных групп CH₂OH в процентах вычисляют по формуле: $x = x_1 - x_2$;

$$x_1 = \frac{(V_1 - V_2)0,0015 \cdot 100}{m},$$

где x_1 – суммарное содержание метилольных групп и свободного формальдегида в пересчете на формальдегид, найденное йодометрическим методом, %; x_2 – содержание свободного формальдегида в образце, найденное по реакции с Na₂SO₃, %; V_1 , V_2 – объемы 0,1Н раствора Na₂S₂O₃, пошедшие на титрование контрольного и рабочего растворов, соответ-

ственно, см³; 0,0015 – количество формальдегида, соответствующее 1 см³ 0,1N Na₂S₂O₃, г; m – навеска образца, г, $m=0,15$ г.

Среднечисловую молекулярную массу рассчитывают по формуле

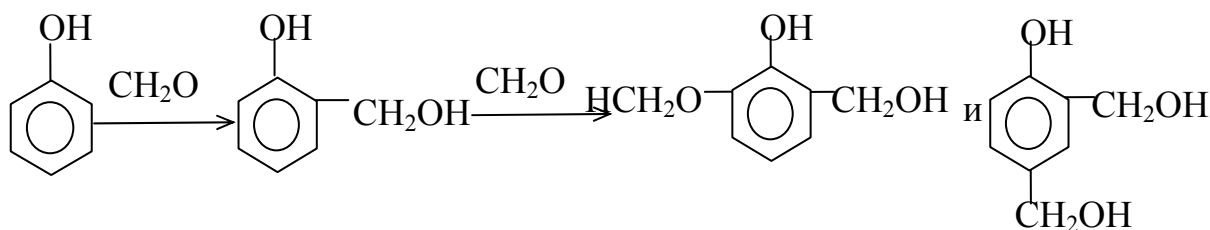
$$\overline{M}_n = \frac{100nE}{m}, \quad (8)$$

где n – число концевых групп на макромолекулу. В нашем случае $n=2$; E – молекулярная масса концевой группы; m – экспериментально найденное содержание концевых групп, %.

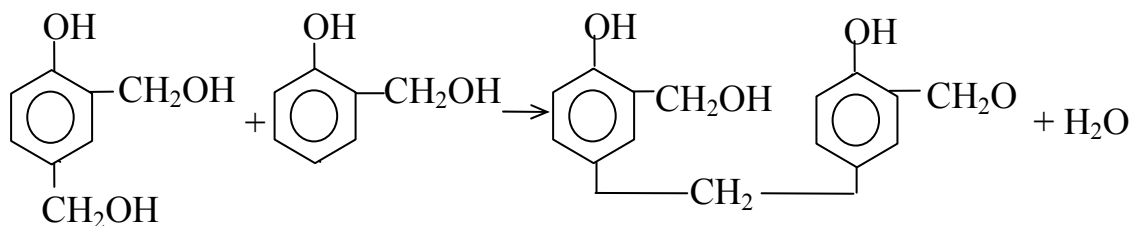
3.6.2. Определение среднечисловой молекулярной массы фенолоформальдегидной смолы

Фенолоформальдегидные олигомеры – это продукты поликонденсации фенолов с альдегидами. Наибольшее промышленное значение имеют продукты взаимодействия фенолов с формальдегидом в кислой или щелочной среде – фенолоформальдегидные смолы. При поликонденсации фенола с формальдегидом могут быть получены резольные (разветвленные) и новолачные (линейные) 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.

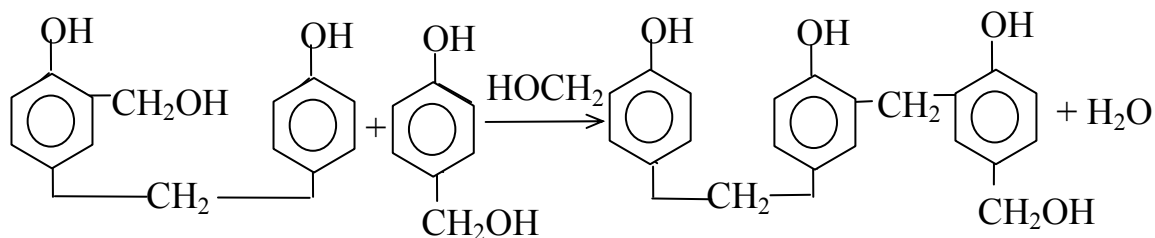
При получении резольных смол в начале поликонденсации образуется смесь фенолоспиртов :



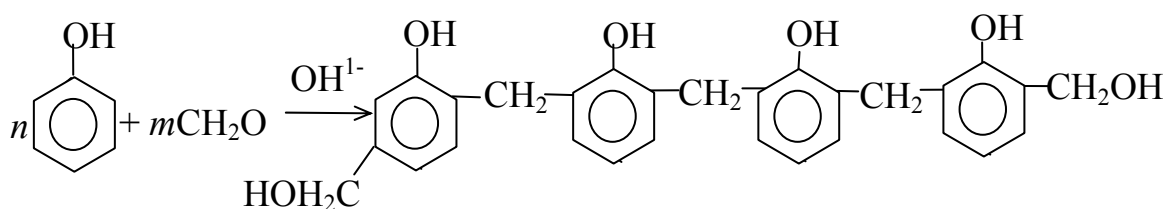
Фенолоспирты взаимодействуют между собой или с фенолом с образованием димеров:



Мономеры и димеры взаимодействуют дальше, образуя олигомеры более высокой степени поликонденсации:



Общее уравнение поликонденсации можно представить следующим образом:



Образующиеся олигомеры представляют собой смесь линейных и разветвленных полимергомологов, для которых характерно наличие реакционноспособных метилольных групп. Определение молекулярной массы фенолформальдегидной смолы, как и в случае мочевиноформальдегидного олигомера, сводится к определению в ней содержания метилольных групп, которое проводится по тем же методикам, что и в подразд. 3.6.1.

Среднечисловая молекулярная масса рассчитывается по формуле:

$$\overline{M}_n = \frac{100nE}{m}, \quad (9)$$

где $n=2$.

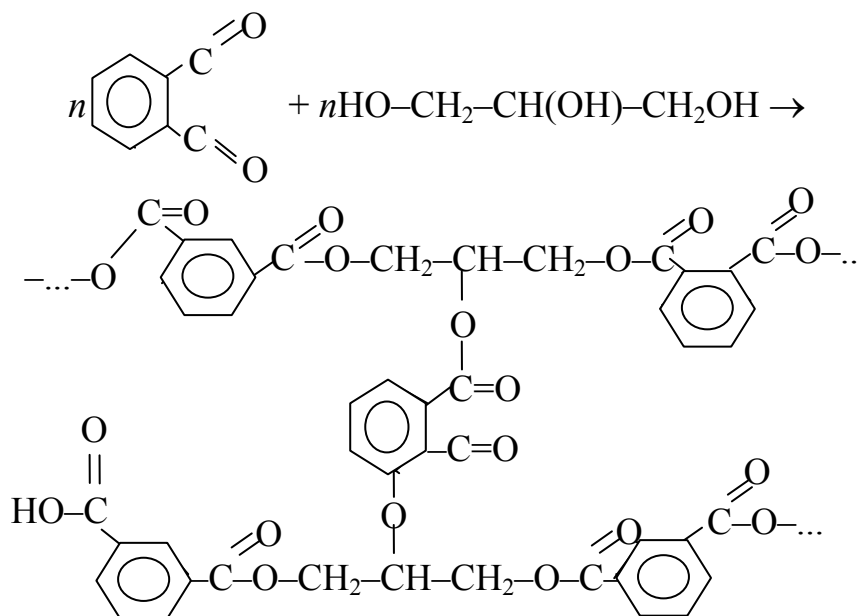
3.6.3. Определение среднечисловой молекулярной массы глифталевых смол

При конденсации дикарбоновых кислот с многоатомными спиртами получают полиэфиры:



При эквимольном соотношении исходных мономеров образующиеся полиэфиры содержат и карбоксильные, и гидроксильные концевые группы. При избытке одного из исходных компонентов получают полиэфиры либо с карбоксильными, либо с гидроксильными концевыми

группами. При конденсации фталевого ангидрида с глицерином образуется полиэфир фталевой кислоты и глицерина (глифталевая смола):



При избытке фталевого ангидрида смола содержит карбоксильные концевые группы. Содержание карбоксильных групп и кислотное число смолы определяют титрованием растворенной навески исследуемой смолы щелочью. Кислотное число характеризуется числом см^3 KOH, необходимым для нейтрализации карбоксильных групп, содержащихся в 1 г анализируемого полиэфира.

Реагенты.

Ацетон, х.ч. или ч.д.а.

KOH – спиртовой 1N раствор.

Фенолфталеин – 0,1%-й раствор.

Ход анализа.

Берут две навески глифталевой смолы (0,3-1,0 г), взвешенной с точностью до 0,0002 г, растворяют в 15-20 см^3 ацетона и после растворения титруют 0,1N раствором гидроксида калия KOH в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски. Из двух результатов титрования берут среднее значение. Параллельно ставят контрольный опыт. Кислотное число (К.Ч.) рассчитывают по формуле

$$\text{К.Ч.} = \frac{(V_1 - V_2) f 0,00561 \cdot 1000}{m}, \quad (10)$$

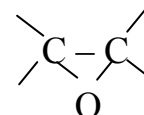
где V_1 – объем 0,1N раствора KOH, пошедший на титрование анализируемой пробы, см^3 ; V_2 – объем 0,1N раствора KOH, пошедший на титрование контрольной пробы, см^3 ; f – поправочный коэффициент для раствора KOH, отличного от 0,1N раствора; 0,00561 – титр 0,1N раствора KOH, $\text{г}/\text{см}^3$; m – навеска полиэфира, г.

Молекулярную массу полиэфира (глифталевой смолы) определяют по кислотному числу:

$$\bar{M} = 56,11 \cdot 1000 / \text{К.Ч.} \quad (11)$$

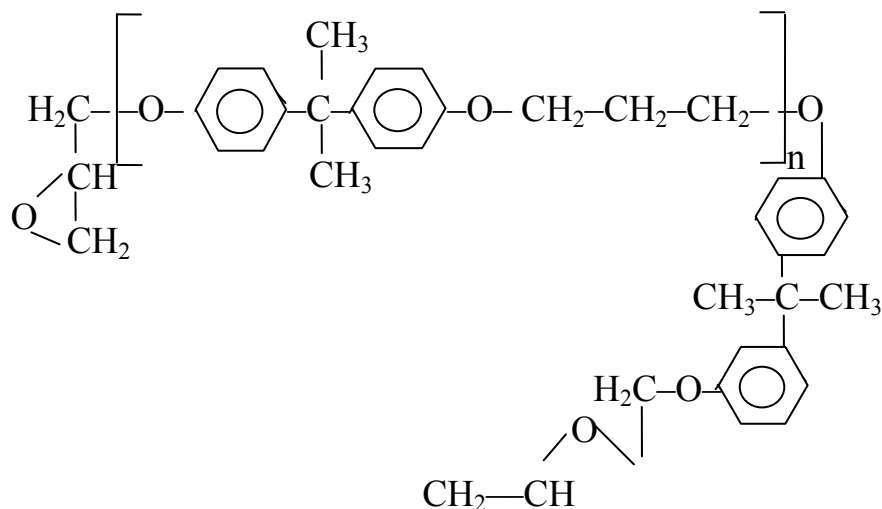
3.6.4. Определение среднечисловой молекулярной массы эпоксидной смолы по содержанию эпоксидных групп

Эпоксидные смолы – олигомеры, содержащие эпоксидные



или глицидиловые группы $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$, способные превращаться в

полимеры пространственного (сетчатого) строения. Эпоксидные группы могут находиться в алифатических циклах и 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 дифенилолпропаном, структуру которых можно представить следующей формулой



Вторичные гидроксильные группы 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. В зависимости от соотношения эпихлоргидрина и дифенилолпропана получают эпоксидные смолы с молекулярной массой

350-3500. Определяя содержание эпоксидных групп в смоле, можно рассчитать молекулярную массу конденсационного олигомера.

Реагенты.

Соляная кислота с плотностью $\rho=1,19$ г/см³.

Ацетон, х.ч. или ч.д.а.

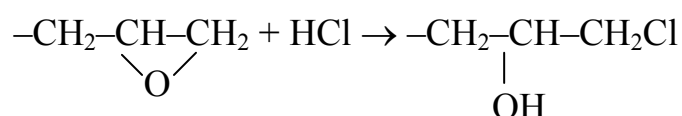
Метиловый красный, 0,1%-й спиртовой раствор.

Гидроксид натрия 0,1Н раствор.

Ацетоновый раствор соляной кислоты готовят смешением 1 см³ кислоты ($\rho=1,19$ г/см³) с 40 см³ ацетона.

Ход анализа.

Эпоксидные группы полимера определяют по реакции:



Метод основан на обратном титровании избытка соляной кислоты в ацетоновом растворе. Навеску анализируемой смолы 0,2-0,5г, взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в колбу емкостью 100 см³ с ацетоновым раствором соляной кислоты. Колбу закрывают пробкой. Смесь выдерживают 30 минут при комнатной температуре, после чего титруют раствором гидроксида натрия в присутствии метилового красного. Параллельно выполняют контрольный опыт. Содержание эпоксидных групп x в % вычисляют по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2)0,0043 \cdot 1000}{m} = \frac{(V_1 - V_2)0,43}{m}, \quad (12)$$

где V_1 и V_2 – объемы точно 0,1Н раствора NaOH, пошедшего на титрование контрольного V_1 и рабочего растворов V_2 , соответственно, см³; 0,0043 – количество эпоксидных групп, соответствующее 1 см³ 0,1Н раствора NaOH, г; m – навеска исследуемого образца эпоксидной смолы, г.

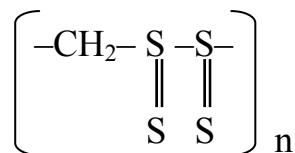
Среднечисловую молекулярную массу эпоксидной смолы определяют по содержанию эпоксидных групп:

$$\overline{M} = \frac{2 \cdot 43 \cdot 100}{x}, \quad (13)$$

где x – содержание эпоксидных групп в смоле, %.

3.6.5. Определение молекулярной массы полисульфидного каучука (тиокола)

Тиоколы получают по реакции поликонденсации дихлорпроизводных алкенов с полисульфидами щелочных металлов (Na_2S_4) с образованием полиалкиленсульфидов $[-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-]_n$ или полиалкилентетрасульфидов



Метод определения молекулярной массы тиокола основан на взаимодействии концевых тиокольных групп со слабым раствором йода, избыток которого определяют титрованием тиосульфатом натрия, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Реагенты.

Бензол.

Йод, 0,01Н раствор к КJ.

Тиосульфат натрия, 0,01Н раствор.

Крахмал.

Ход определения.

Берут точную навеску тиокола массой 0,2-0,3 г, помещают в коническую колбу, растворяют в 75 см³ бензола и добавляют 30-35 см³ 0,01Н раствора йода. Содержимое колбы сильно встряхивают и избыток йода оттитровывают 0,01Н раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала в качестве индикатора. Одновременно проводят контрольное титрование того же количества йода при добавлении 75 см³ бензола.

Молекулярную массу тиокола M рассчитывают по формуле

$$M = \frac{254m}{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,00127},$$

где m – навеска тиокола, г; 254 – молекулярная масса йода, г/моль; V_1 – объем 0,01Н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на контрольное титрование, см³; V_2 – объем 0,01Н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование навески тиокола, см³; 0,00127 – масса йода, соответствующая 1 см³ точно 0,01Н раствора тиосульфата натрия, г; K – поправочный коэффициент к 0,01Н раствору $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

3.7. Определение средней молекулярной массы поверхностно-активных веществ

3.7.1. Определение средней молекулярной массы анионоактивных веществ

Определение средней молекулярной массы анионоактивных веществ проводят с применением ионообменной смолы.

1. Принцип определения.

При прохождении алкилсульфатов, алкиларилсульфонатов, алкилсульфонатов через хроматографическую колонку с катионитом КУ-2 в водородной форме происходит обмен катиона на ион водорода, при этом соль переходит в соответствующую кислоту. Кислоту затем нейтрализуют титрованным раствором гидроксида натрия. По объему щелочи, пошедшему на титрование, и величине навески исследуемого анионоактивного вещества вычисляют его среднюю молекулярную массу. Содержание в исследуемом веществе примесей типа минеральных солей ведет к понижению истинной средней молекулярной массы, а содержание несulfированных и несulfируемых веществ и влаги – к повышению средней молекулярной массы. Поэтому исследуемое вещество должно быть сухим и очищенным от примесей.

2. Подготовка смолы.

Промышленная катионообменная смола КУ существует только в натриевой форме. Для определения средней молекулярной массы ПАВ применяют катионит только в водородной форме. Катионит из натриевой формы в водородную форму переводят обработкой его раствором соляной кислоты. Для этого собирают установку, состоящую из напорной склянки объемом 2 дм³ с нижним тубусом, соединенным со стеклянной трубкой, на конец которой надет резиновый шланг с винтовым зажимом, и делительной воронки объемом 500 см³. Напорную склянку помещают выше делительной воронки. В химический стакан вместимостью 500 см³ помещают 200 г катионита в натриевой форме, заливают дистиллированной водой и выдерживают в ней 24 часа. Далее катионит вместе с дистиллированной водой переносят в делительную воронку на слой из стеклянной ваты. Слой воды в воронке над катионитом должен быть не менее 4 см. В напорную склянку наливают 5%-й раствор соляной кислоты (на каждые 885 см³ дистиллированной воды прибавляют 115 см³ соляной кислоты с плотностью $\rho=1,19$ г/см³). Через катионит при открытом кране делительной воронки пропускают со скоростью 2-3 см³ в 1 минуту 5 объемов раствора соляной кислоты на 1 объем смолы. Скорость поступления и вытекания раствора из делительной воронки должна быть одинаковой. Далее в напорную склянку наливают 10%-й раствор соляной кислоты (700 см³ дистиллированной воды и 230 см³ соляной кислоты с плотностью $\rho=1,19$ г/см³). Пропускают со скоростью 1-2 см³ в 1 минуту 5

объемов раствора соляной кислоты на один объем катионита и определяют концентрацию поступающего и вытекающего из делительной воронки раствора соляной кислоты. Для этого 1,5÷2 часа раствора соляной кислоты титруют 0,5Н раствором NaOH или KOH с 2-3 каплями метилоранжа. Если концентрация поступающего и вытекающего растворов одинаковая, то катионит начинают промывать дистиллированной водой, которую пропускают через делительную воронку со скоростью 3÷5 см³ в 1 минуту. Если промывная вода становится нейтральной по метилоранжу, то промывание катионита прекращают.

Промытый катионит отделяют от воды и высушивают при комнатной температуре на фильтровальной бумаге. В полученной воздушносухой смоле определяют количество сухого вещества, высушивая 2÷3 г катионита в сушильном шкафу при 80°С. Содержание безводного катионита m_2 в процентах рассчитывают по формуле

$$m_2 = \frac{m_1 \cdot 100}{m_0},$$

где m_1 – масса катионита после высушивания, г; m_0 – навеска промытой воздушносухой смолы, г.

Приготовленный таким образом воздушносухой катионит хранят в сухой склянке с притертой пробкой.

3. Определение средней молекулярной массы.

Среднюю молекулярную массу анионоактивных веществ определяют на приборе, представленном на рис. 3.7.1.1.

Прибор состоит из бюретки объемом 50 см³ с нижним оттянутым концом, к которому посредством резиновой трубки присоединена оттянутая в капилляр стеклянная трубочка. Резиновую трубку зажимают винтовым зажимом. С колонкой при помощи резиновой трубки соединяют делительную воронку объемом 100 см³. Под колонкой помещают коническую колбу объемом 250 см³. Заполняют колонку на 50% ее объема этанолом и на дно ее помещают слой стеклянной ваты при помощи пинцета или стеклянной палочки. Стеклянная вата не должна содержать воздуха. В колонку помещают 7,5-10 г подготовленного, предварительно замоченного в этаноле катионита вместе со

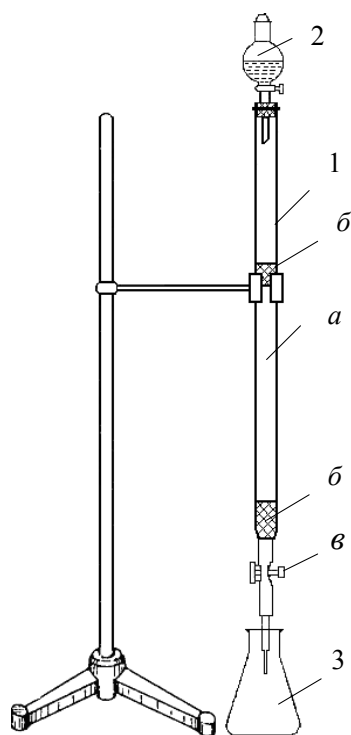


Рис. 3.7.1.1. Прибор для определения средней молекулярной массы анионоактивных веществ:
1 – бюретка объемом 50 см³ (а – катионит, б – слой стеклянной ваты, в – винтовой зажим);
2 – капельная воронка объемом 50 см³; 3 – колба объемом 250 см³

спиртом. Слой катионита в колонке должен быть равномерным и не содержать воздуха. На катионит в колонке помещают слой из стеклянной ваты. Высота слоя жидкости над слоем ваты должна быть не менее 4 см.

Взвешивают исследуемое вещество в химическом стакане с носиком в количестве от 1/220 до 1/175 части предполагаемой средней молекулярной массы. Если, например, предполагаемая молекулярная масса равна 300, то масса навески будет 1,4-1,7 г. Навеску растворяют в этаноле, переносят раствор в мерную колбу объемом 250 см³ и добавляют растворитель до метки. Отбирают пипеткой 25 см³ исследуемого раствора и помещают в делительную воронку на колонке. Раствор из воронки пропускают через катионит в колонке со скоростью 1,5÷2 см³ в 1 минуту. Скорость поступления раствора из воронки должна равняться скорости вытекания его из колонки, причем слой жидкости над смолой в колонке должен быть всегда высотой не менее 4 см. Когда через колонку пройдут 25 см³ исследуемого раствора, катионит в колонке промывают спиртом (три раза по 25 см³). В конце пропускания третьего объема промывной жидкости определяют в ней реакцию среды. Для этого на часовое стекло помещают 4-5 капель жидкости и добавляют 1 каплю раствора метилоранжа. Если реакция среды кислая, то пропускают еще 25 см³ этанола, и снова проверяют реакцию среды в промывной жидкости. Если промывная жидкость имеет нейтральную реакцию, то через колонку пропускают еще 25 см³ растворителя. Собранный фильтрат и промывные жидкости титруют 0,1Н раствором гидроксида натрия NaOH или KOH с 4-5 каплями метилового красного до появления желтой окраски. Определяют расход раствора NaOH на нейтрализацию растворителя, пошедшего на растворение пробы и на промывку катионита в колонке. Для этого берут 100 см³ этанола и титруют его из микробюретки 0,1Н раствором NaOH или KOH в присутствии 4 капель индикатора метилового красного до появления желтой окраски.

Среднюю молекулярную массу анионоактивных веществ рассчитывают по формуле

$$\bar{M} = \frac{m \cdot 1000}{(V - V_1) \cdot K},$$

где m – навеска исследуемого вещества, г; V – объем 0,1Н раствора NaOH или KOH, пошедший на титрование фильтрата и промывных жидкостей, см³; V_1 – объем 0,01Н раствора NaOH или KOH, пошедший на нейтрализацию растворителя, использованного при проведении испытания, см³.

Среднюю молекулярную массу вычисляют не менее чем из трех определений.

3.7.2. Определение средней молекулярной массы неионогенных веществ

Сухую и чистую пробирку размером 8×50 мм взвешивают на аналитических весах. В пробирку помещают около 50 мг пробы и точно взвешивают. Затем в пробирку добавляют 0,5 г камфоры и снова взвешивают. Содержимое пробирки быстро расплавляют на слабом пламени до прозрачной жидкости. Пробирку охлаждают и содержимое пробирки переносят на часовое стекло. Полученный продукт превращают в порошок и определяют температуру плавления в капиллярной трубке. Высота полученного продукта в капиллярной трубке не должна превышать 1 мм. Материал уплотняют при помощи маленькой капиллярной трубки. Определяют температуру плавления камфоры. По разнице в температурах плавления определяют понижение температуры плавления камфоры, обусловленное содержанием неионогенного поверхностно-активного вещества.

Среднюю молекулярную массу (\bar{M}) вычисляют по формуле

$$\bar{M} = \frac{(39,7 \cdot m \cdot 1000)}{\Delta t \cdot m_1},$$

где m – масса неионогенного вещества, г; m_1 – масса камфоры, г; Δt – понижение температуры плавления.

Глава IV. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ И ОЛИГОМЕРОВ

4.1. Принципы качественного анализа органических соединений

В качественном органическом анализе основной задачей является отнесение исследуемых веществ к определенному классу органических соединений, разделение смесей и идентификация выделенных веществ. Идентификация проводится с помощью качественных реакций на функциональные группы, определения физических констант и инструментальными методами. Качественный анализ органических соединений делится на органический элементный анализ, предназначенный для обнаружения элементов в органических соединениях, функциональный анализ – для обнаружения функциональных групп, и молекулярный – для идентификации отдельных органических веществ по особым свойствам молекул или по сочетанию данных элементного и функционального анализов и физических констант.

Специфические (дробные) реакции обнаружения в анализе органических соединений получили меньшее развитие, чем в анализе неорганических веществ. Большинство качественных реакций органических соединений являются цветными и сопровождаются получением цветных соединений. Цветные реакции применяются для обнаружения элементов, функциональных групп, отдельных видов молекул; на их основе созданы методы фотометрического определения органических соединений. Цветные реакции проводят как в водной, так и в неводной среде, при этом используются реагенты как органического, так и неорганического происхождения. Качественное обнаружение органических соединений, основанное на образовании осадков, используется реже. Для разделения смесей органических веществ наибольшее применение получили хроматографические методы, которые завершаются обнаружением индивидуальных веществ на хроматограммах.

При проведении анализа вещества необходимо руководствоваться следующими основными положениями.

1. Для анализа необходимо брать не более 5 г вещества. Из этого количества 1-2 г вещества необходимы для предварительных испытаний (см. ниже) и открытия функциональных групп. Еще 2 г требуются для идентификации, а остаток анализируемого вещества служит резервом для того, чтобы провести повторные опыты.

2. Для выявления помех, связанных с загрязнениями растворителей или реактивов, параллельно проводят контрольные опыты без анализируемого вещества.

3. Анализируемое вещество должно быть чистым, поэтому жидкие вещества перегоняют, а твердые вещества после испытания их на растворимость перекристаллизовывают до постоянной температуры плавления.

4.2. Элементный качественный анализ

Для ориентировочной идентификации полимеров проводят элементный качественный анализ на присутствие в исследуемом образце таких элементов, как углерод, водород, хлор, бром, кислород, фтор, азот, сера, фосфор, кремний и др. После разрушения полимера эти элементы дают качественные реакции, доказывающие их присутствие.

Для обнаружения перечисленных элементов полимер разлагают в колбе, наполненной кислородом, или сплавляют с металлическим натрием. Для этого в сухую пробирку помещают небольшую пробу исследуемого полимера и отжатый фильтровальной бумагой мелко нарезанный металлический натрий. Смесь осторожно нагревают на открытом пламени, а затем, когда вещество начнет обугливаться, нагревают пробирку до темно-красного каления. Раскаленную пробирку опускают в стаканчик с 10 см³ холодной дистиллированной воды, пробирка при этом растрескивается, и избыток натрия вступает в реакцию с водой. Данную операцию следует проводить очень осторожно. Образуется раствор, который фильтруют в пробирку. В полученном растворе определяют присутствие перечисленных элементов.

4.2.1. Реакция на углерод

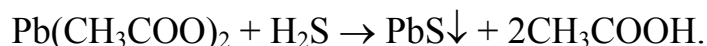
Углерод обнаруживают, окисляя органическое соединение триоксидом молибдена MoO₃.

Ход анализа.

Небольшое количество вещества помещают в тугоплавкую трубку, добавляют MoO₃, удаляют воздух и нагревают. Если исследуемое вещество углеродсодержащее, то MoO₃ восстанавливается до низших оксидов молибдена и образует молибденовую синь. В присутствии углерода смесь синееет.

4.2.2. Реакция на водород

Водород можно определить как по образованию воды, которая вызывает синее окрашивание безводного сульфата меди вследствие образования кристаллогидрата CuSO₄·5H₂O, так и при нагревании исследуемого полимера в присутствии расплавленной серы в пробирке из тугоплавкого стекла; при пиролизе полимера образуется сероводород, при пропускании которого через раствор ацетата свинца выделяется сульфид свинца черного цвета:



4.2.3. Реакция на кислород

Обнаружение кислорода во многих органических полимерах и соединениях основано на образовании кислородсодержащими соединениями с тиоцианатом железа (III) смешаннолигандных комплексов. Органические растворители, содержащие кислород (спирты, эфиры) экстрагируют из воды нейтральный комплекс $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$ и образуют с ним смешаннолигандные комплексы. При введении в такой растворитель любых органических соединений с кислородом роданид железа (III) вступает с ними в комплексообразование, образуя темно-окрашенные красные комплексы.

Реагенты.

Роданид железа (III), спиртовой раствор.

Хлороформ.

Ход анализа.

Реакцию обнаружения кислорода проводят капельным способом. Для этого полоску фильтровальной бумаги смачивают спиртовым раствором роданида железа (III) и высушивают. Образец исследуемого полимера разлагают, как сказано выше. Каплю исследуемого полученного после разложения образца полимера смешивают с каплей хлороформа и наносят на полоску бумаги с пятном. Если пятно роданида железа (III) приобретает красный цвет, значит, в исследуемом полимере есть кислород.

4.2.4. Реакция на серу

При нагревании серосодержащих полимеров с металлическим натрием образуется сульфид натрия Na_2S , который можно обнаружить нитропруссидом натрия, ацетатом свинца, по реакции йода с азидом натрия.

А) Реакция с нитропруссидом натрия.

Реагенты.

Нитропруссид натрия, 1%-й раствор.

Натрий металлический.

Ход анализа.

Навеску тонкоизмельченного полимера, содержащего серу, сплавляют с металлическим натрием, при этом сера переходит в сульфид натрия Na_2S . Плав охлаждают и добавляют в пробирку с плавом дистиллированную воду. Водную вытяжку сплава фильтруют. К фильтрату прибавляют несколько капель свежеприготовленного 1%-го раствора нитропрусида натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Появление фиолетовой окраски, переходящей в кроваво-красную, доказывает присутствие серы в исследуемом полимере.

Б) Реакция с ацетатом свинца.

Сульфид натрия с ацетатом свинца образует осадок PbS черного цвета.

Реагенты.

Ацетат свинца, насыщенный раствор.

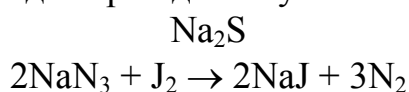
Уксусная кислота, разбавленный раствор.

Ход анализа.

Исследуемый раствор в пробирке подкисляют разбавленной уксусной кислотой. Небольшой кружок фильтровальной бумаги, смоченной двумя каплями ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$, помещают на отверстие пробирки. Бумагу прижимают к краям отверстия пробирки, и раствор кипятят несколько минут. Если бумага окрашивается в черный цвет, то это указывает на присутствие серы в исследуемом образце.

В) Реакция йода с азидом натрия.

В данном случае сульфид натрия действует как катализатор:



О наличии сульфида натрия судят по ослаблению или полному исчезновению окраски раствора, а также по образованию азота, который выделяется в виде мелких пузырьков.

Реагенты.

Раствор азиды натрия и йода: 3 г азиды натрия NaN_3 растворяют в 100 см³ 0,1Н раствора йода.

Ацетат кадмия, 20%-й раствор.

Уксусная кислота, 20%-й раствор.

Ход анализа.

К исследуемому раствору прибавляют по несколько капель 20%-го раствора ацетата кадмия и 20%-й уксусной кислоты и затем 3-5 капель йод-азидного раствора. При наличии ионов S^{2-} в исследуемом растворе наблюдается его обесцвечивание и выделение пузырьков азота.

Г) Реакция с серебром.

При нанесении нескольких капель исследуемого раствора на серебряную пластинку в присутствии серы образуется темное пятно.

4.2.5. Реакция на азот (реакция Лассеня)

Если исследуемый полимер содержит азот, то с металлическим натрием он образует цианид натрия, который с сульфатом железа (II) и хлоридом железа (III) в кислой среде образует берлинскую лазурь. Раствор при этом окрашивается в синий цвет.

Реагенты.

Натрий металлический (или калий металлический).

Сульфат железа (II), свеженасыщенный раствор.

Хлорид железа (III), насыщенный раствор.

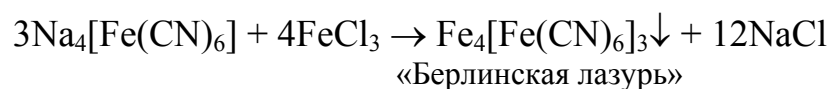
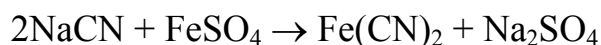
Серная кислота, 6Н раствор.

Ход анализа.

Берут равные количества по $\approx 0,1$ г исследуемого полимера и металлического натрия (калия), сплавляют в сухой пробирке на открытом пламени до получения однородного плава. При этом происходит разложение полимера и образование цианида натрия NaCN (или цианида калия KCN), который легко обнаружить по образованию берлинской лазури.

Смесь нагревают осторожно, так, чтобы образующиеся продукты разложения полимера успевали конденсироваться и стекать обратно на расплавленный натрий (или калий), а затем, когда вещество начнет обугливаться, нагревают пробирку до темно-красного каления. Раскаленную пробирку опускают в чашку или стаканчик с 10 см^3 холодной дистиллированной воды, пробирка при этом растрескивается и избыток натрия (или калия) вступает в реакцию с водой. Эту операцию проводят осторожно, в защитных очках, в вытяжном шкафу, так как при взаимодействии металлического натрия (калия) с водой может произойти взрыв. Полученный водный раствор фильтруют для удаления кусочков стекла и угля. В фильтрат прибавляют несколько кристалликов сульфата железа (II), несколько капель раствора хлорида железа (III). В пробирку по каплям добавляют 6Н серную кислоту. Пробирку оставляют стоять 2-3 минуты. Появление голубой окраски или выпадение осадка берлинской лазури указывает на присутствие азота. При малом содержании азота раствор окрашивается в синевато-зеленый цвет. Если раствор окрашивается в желтый цвет, то это указывает на отсутствие азота в исследуемом образце.

Реакции протекают по следующим уравнениям:



4.2.6. Реакция на хлор, бром и йод

Для обнаружения хлора, брома и йода существует несколько методов: реакция Бейльштейна, перевод связанного галогена в свободный галоген, получение галогенида щелочного металла с последующей реакцией с нитратом серебра и окислением азотистой кислотой (для йода).

А) Реакция Бейльштейна.

Небольшое количество исследуемого полимера сплавляют в ушке прокаленной медной проволоки. Если в исследуемом полимере есть галоген, то пламя окрашивается в зеленый цвет, который обусловлен образованием летучего галогенида меди.

Б) Получение галогенидов серебра.

Реагенты.

Серная кислота концентрированная.

Аммиак, разбавленный раствор.

Карбонат аммония.

Нитрит калия KNO_2 , водный раствор.

Крахмал.

Уксусная кислота.

Нитрат серебра, кристаллический.

Азотная кислота (1:2).

Тиосульфат натрия.

Небольшой кусочек исследуемого полимера помещают в пробирку с кристалликом нитрата серебра AgNO_3 , приливают 1-2 см³ концентрированной H_2SO_4 . Смесь нагревают до кипения. После полного разложения образца содержимое пробирки разбавляют дистиллированной водой. Если в исследуемом образце имеются галогены, то образуется осадок серебряных солей, которые отличаются друг от друга различной растворимостью в растворе аммиака и других растворителях. Хлорид серебра белого цвета AgCl полностью растворяется с образованием комплексного соединения $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, которое при прибавлении азотной кислоты HNO_3 разрушается и снова выпадает осадок AgCl . AgBr желтоватого цвета частично растворяется в аммиаке. AgI желтого цвета в растворе аммиака нерастворим, но растворим в растворе тиосульфата натрия. AgCl растворим также в растворах карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и в специальных буферных смесях, например, в смеси, содержащей 0,25 моль NH_4OH , 0,01 моль AgNO_3 и 0,25 моль KNO_3 . Осадок AgBr растворим в растворе тиосульфата натрия, но плохо растворим в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Поскольку осадки AgBr и AgI ведут себя одинаково в перечисленных растворителях, то йод обнаруживают с помощью азотистой кислоты HNO_2 . В кислой среде HNO_2 и ее соли нитриты окисляют ионы I^- до элементарного йода, который окрашивает раствор крахмала в синий цвет.

Ход анализа.

На фарфоровую пластинку помещают несколько капель исследуемого раствора, прибавляют к нему несколько капель крахмала, нитрита калия и уксусной кислоты. Синее окрашивание указывает на присутствие йода.

В) Перевод органически связанного галогена в свободный галоген.

При смешивании образца полимера, содержащего галоген, с карбонатом натрия Na_2CO_3 и прокаливании смеси образуется термически устойчивый галогенид натрия. При нагревании галогенида натрия с хромовой смесью выделяется соответствующий галоген, образующий с N,N -диметил- n -фенилендиамином краситель красно-фиолетового цвета.

Реагенты.

Карбонат натрия Na_2CO_3 .

Хромовая смесь – насыщенный раствор дихромата калия в серной кислоте. Раствор нагревают до исчезновения положительной реакции с индикаторной бумагой (необходимо полное удаление хлоридов, которые могут содержаться в дихромате калия или серной кислоте).

Индикаторная бумага. Полоски фильтровальной бумаги пропитывают насыщенным водным раствором N,N-диметил-*n*-фенилендиамина, сушат на воздухе и хранят в темном месте.

Ход анализа.

Вносят в пробирку 0,1 г карбоната натрия, сюда же помещают немного исследуемого полимера и прокаливают. Пробирку охлаждают и после охлаждения к плаву добавляют несколько капель хромовой смеси. Пробирку помещают в кипящую водяную баню и накрывают ее фильтровальной бумагой, пропитанной насыщенным водным раствором N,N-диметил-*n*-фенилендиамина. Появление на бумаге через 2-3 минуты красновато-фиолетового пятна указывает на присутствие галогенида натрия.

Г) Идентификация хлорсодержащих полимеров.

Поливинилхлорид и сополимеры винилиденхлорида с различными мономерами идентифицируют реакцией с пиридином в щелочной среде.

Реагенты.

Пиридин, х.ч.

Гидроксид калия, насыщенный раствор в метиловом спирте.

Ход анализа.

20 мг тонкоизмельченного образца нагревают с 1 см³ свежеперегнанного пиридина. Раствор охлаждают. После охлаждения в раствор добавляют 0,5 см³ насыщенного раствора КОН в метиловом спирте и наблюдают окраску. Поливинилиденхлорид и сополимеры винилиденхлорида дают темно-коричневое, а иногда – черное окрашивание; поливинилхлорид имеет более слабую окраску.

4.2.7. Реакция на кремний

При сплавлении исследуемого полимера с карбонатами щелочных металлов Na₂CO₃ или K₂CO₃ в платиновом тигле или со смесью карбонатов щелочных металлов и пероксида натрия в никелевом тигле образуются соли кремниевой кислоты, которую обнаруживают по адсорбции красителя.

Реагенты.

Карбонат натрия или калия.

Соляная кислота, разбавленная 1:1.

Уксусная кислота, 10%-й раствор.

Метиленовый голубой или малахитовый зеленый, 0,1%-й раствор.

Ход анализа.

Небольшое количество исследуемого полимера смешивают с 5-6-кратным количеством карбонатов натрия или калия и нагревают в платиновом тигле сначала на маленьком пламени горелки, а затем пламя увеличивают и нагревают до получения однородного плава. Плав обрабатывают раствором HCl (1:1). Полученный раствор переносят в фарфоровую чашку и выпаривают досуха. К остатку в чашке прибавляют несколько см³ разбавленной HCl. Нерастворившийся осадок отфильтровывают, промывают 1-2 раза дистиллированной водой, обливают на фильтре 0,1%-м раствором метиленового голубого в 10%-м растворе уксусной кислоты и затем снова промывают 1-2 раза водой. Вследствие адсорбции красителя остаток на фильтре окрашивается в интенсивно синий цвет, что доказывает присутствие кремниевой кислоты.

К полимерам, содержащим кремний, относятся различные полимеры эфиров ортокремниевой кислоты, а также композиции их с полиэфирными, карбамидными и другими смолами. При прокаливании кремнийорганические полимеры образуют кремнезем, полностью растворимый во фтористоводородной кислоте HF.

4.2.8. Реакция на фтор

Реагенты.

Натрий металлический.

Этиловый спирт, 96%-й.

Уксусная кислота, 50%-й раствор.

Хлорид кальция, насыщенный раствор.

Смесь 3 см³ 1%-го спиртового раствора ализарина и 2 см³ 0,4%-го раствора хлорида или нитрата циркония.

Ход анализа.

Небольшое количество полимера и кусочек металлического натрия вносят в пробирку. Смесь нагревают до полного сплавления и начала выделения паров натрия, после чего в пробирку помещают еще небольшое количество полимера и продолжают нагревать. Затем еще раз добавляют полимер и нагревают дно пробирки до темно-красного каления. Пробирку охлаждают и приливают 1 см³ этилового спирта для растворения остатка металлического натрия, после чего пробирку снова нагревают, а затем очень осторожно опускают ее в стаканчик с 10 см³ дистиллированной воды и раствор фильтруют. Фильтрат должен быть бесцветным. 4 см³ полученного раствора подкисляют уксусной кислотой, нагревают до кипения, охлаждают и приливают 2÷5 капель насыщенного раствора CaCl₂. Раствор оставляют на несколько часов. Если в исследуемом полимере есть фтор, то образуется студенистый осадок фторида кальция CaF₂.

Обнаружить присутствие фтора в исследуемом образце можно другим способом.

Берут около 2 см³ раствора и подкисляют уксусной кислотой, нагревают до кипения и охлаждают. Каплю этого раствора переносят на полоску реактивной циркониевоализариновой бумаги красного цвета. Если на красной бумаге образуется желтое пятно, то это указывает на присутствие фторсодержащего соединения. Циркониевоализариновую бумагу готовят следующим образом. Полоску фильтровальной бумаги погружают в раствор, приготовленный смешением 3 см³ 1%-го спиртового раствора ализарина и 2 см³ 0,4%-го раствора хлорида или нитрата циркония. Фильтровальная бумага окрашивается в красный цвет. Окрашенную фильтровальную бумагу высушивают и перед самым употреблением смачивают каплей 50%-го раствора уксусной кислоты. Если полимерное соединение содержит фтор и хлор, то его следует идентифицировать и по содержанию хлора. Фторсодержащие полимеры (фторопласт-3) следует идентифицировать по отношению к сухой перегонке и растворимости.

4.2.9. Реакция на фосфор

Для обнаружения фосфора в исследуемом полимере необходимо, чтобы фосфор полностью перешел в фосфорную кислоту, которую определяют по реакциям с молибдатом аммония или магниезальной смесью.

А) Реакция с молибдатом аммония (NH₄)₂MoO₄.

Реагенты.

Натрий металлический.

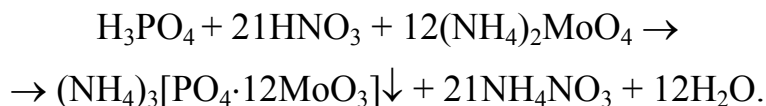
Азотная кислота с плотностью ρ=1,153 г/см³.

Нитрат аммония, NH₄NO₃, 34%-й раствор.

Молибдат аммония (NH₄)₂MoO₄, 3%-й раствор.

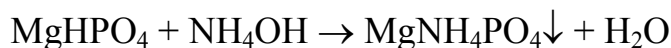
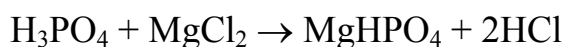
Ход анализа.

Равные количества по ≈ 0,1 г исследуемого полимера и металлического натрия (или калия) в сухой пробирке сплавляют на открытом пламени до получения однородного плава. Полученный плав растворяют в воде, раствор фильтруют, фильтрат подкисляют 20 см³ HNO₃ (ρ=1,153 г/см³), добавляют 30 см³ 34%-го раствора NH₄NO₃, нагревают до кипения. В другом стакане одновременно нагревают до кипения 120 см³ 3%-го водного раствора молибдата аммония и этот раствор тонкой струей вливают при постоянном перемешивании в стакан с пробой. Выделение желтого осадка указывает на наличие фосфора:



Б) Реакция с магниезальной смесью.

Хлорид магния выделяет в присутствии магниезальной смеси белый кристаллический осадок фосфата аммонийно-магниевой соли:



Реагенты.

Соляная кислота HCl, разбавленный раствор.

Магниезальная смесь: берут 55 г кристаллического хлорида магния MgCl₂ и 105 г хлорида аммония NH₄Cl, растворяют в воде и доводят объем до 1 дм³ водой, немного подкисленной HCl.

Гидроксид аммония NH₄OH, 2,5%-й раствор.

Хлорид аммония NH₄Cl, насыщенный раствор.

Ход анализа.

К щелочному раствору плава прибавляют до кислой реакции HCl, большой избыток магниезальной смеси, около 20 см³ насыщенного раствора NH₄Cl и нагревают до кипения. После этого медленно приливают при постоянном перемешивании 2,5%-й раствор NH₄OH до выделения белого осадка и избыток его – до появления запаха аммиака. Выпадение белого кристаллического осадка доказывает присутствие фосфора в исследуемом полимере.

4.2.10. Реакция на кремний в кремнийорганических соединениях

Реагенты.

Карбонат натрия, марки х.ч.

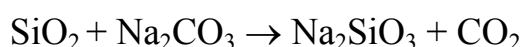
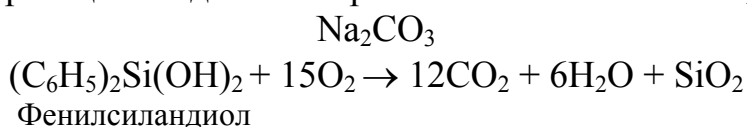
Молибдат аммония, раствор (5 г (NH₄)₂MoO₄, 100 см³ H₂O, 35 см³ концентрированной HNO₃).

Бензидин, 0,5%-й раствор в 10%-й уксусной кислоте.

Аммиак, концентрированный раствор.

Ход анализа.

Берут несколько капель исследуемого вещества, смешивают с небольшим количеством сухого карбоната натрия до состояния густого теста. Часть полученной смеси укрепляют в ушке платиновой проволоки и вносят в окислительную часть пламени горелки. Органическая часть смеси сгорает, а содержащая соединения кремния сплавляется с Na₂CO₃:



Полученный силикатно-карбонатный плав обрабатывают дистиллированной водой при нагревании на часовом стекле. 1 каплю полученного

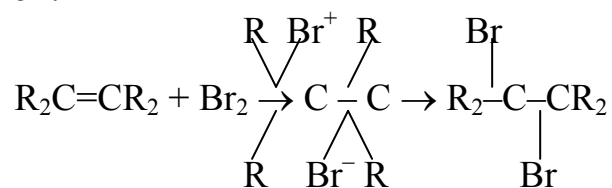
водного раствора и 1 каплю молибдата аммония помещают на листок беззольного фильтра, который нагревают над пламенем горелки или над электрической плиткой. После этого в центр пятна добавляют 2-3 капли раствора бензидина и фильтр помещают в пары аммиака. Если в исследуемом образце присутствует кремний, то через некоторое время появляется синее пятно образовавшейся молибденовой сини и продукта окисления бензидина, окрашенного в синий цвет.

4.3. Качественный анализ функциональных групп

Функциональные группы обладают практически одной и той же реакционной способностью при переходе от мономера к полимеру. Однако следует иметь в виду, что химические реакции функциональных групп полимеров ввиду их большой молекулярной массы и сложной структуры макромолекул имеют некоторые особенности, которые следует учитывать.

4.3.1. Определение двойной связи

Двойная связь – это алкенная функциональная группа $-C=C-$, которая присутствует во многих природных и синтетических материалах и продуктах (масла, жиры, каучуки, смолы и т.д.). Качественный анализ на присутствие алкенной функциональной группы в исследуемом полимере или сополимере основан на использовании разнообразных реакций присоединения по двойной углерод-углеродной связи. Чаще всего для обнаружения двойной связи используется реакция присоединения брома. Для реакции бромирования используют растворы брома в таких растворителях, как вода, уксусная кислота, хлороформ, четыреххлористый углерод. Положительной пробой на присутствие алкенной функциональной группы в исследуемом полимере можно считать только исчезновение окраски брома без выделения бромоводорода. В полярных растворителях, таких, как вода, метиловый спирт, уксусная кислота, присоединение брома к двойной связи протекает в две стадии: на первой стадии образуется бромониевый ион, на второй стадии этот ион присоединяет в транс-положение бромид-ион:

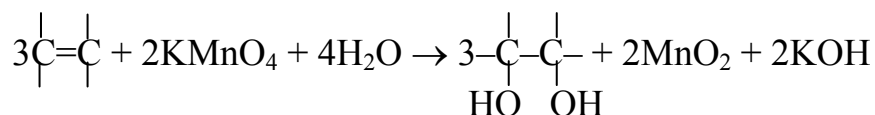


Скорость реакции зависит от природы заместителей. Метильная, фенильная группы стабилизируют бромониевый ион и увеличивают скорость реакции. Введение алкильной группы к атому углерода, связанному

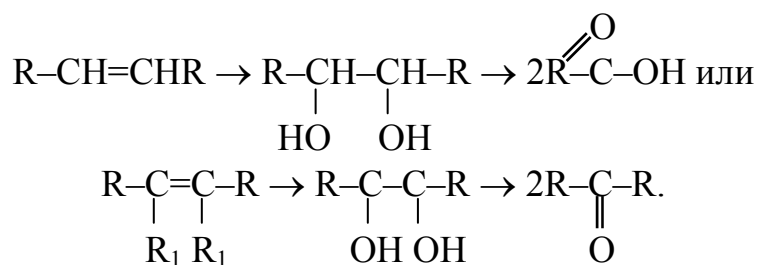
двойной связью, увеличивает скорость реакции бромирования, например, в растворе уксусной кислоты в 30-40 раз.

Другой характерной реакцией на алкенную функциональную группу является реакция окисления перманганатом калия KMnO_4 в слабощелочной среде. Реакция окисления алкенной функциональной группы KMnO_4 называется пробой Байера.

Реакция протекает по схеме:



При длительном нагревании происходит дальнейшее окисление, приводящее к разрыву химической связи в углеродной цепи, в результате чего образуются кислоты или кетоны:



Если исследуемый полимер или олигомер растворим в воде, то для проведения данной реакции в качестве растворителя используется вода. Для нерастворимых в воде исследуемых полимеров в качестве растворителей используется ацетон, диэтиловый эфир, этиловый спирт и др.

Реагенты.

Раствор брома, 1%-й водный раствор.

Уксусная кислота.

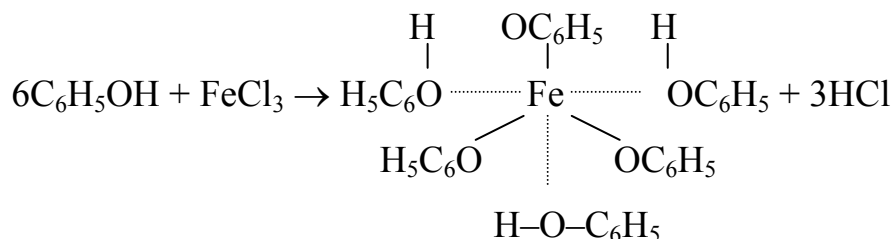
Ход анализа.

В пробирку помещают $0,1 \text{ см}^3$ или $0,1 \text{ г}$ исследуемого вещества, приливают 1 см^3 растворителя – уксусной кислоты и при непрерывном перемешивании добавляют по каплям водный раствор брома. Обесцвечивание бромной воды укажет на присутствие двойной связи в исследуемом полимере. В качестве растворителя можно использовать не только уксусную кислоту, но и четыреххлористый углерод.

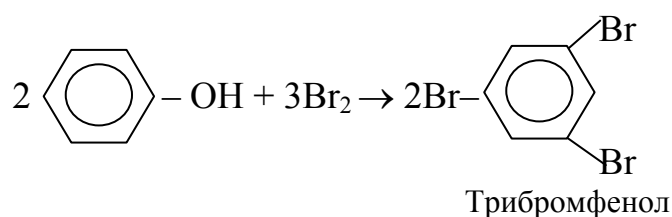
4.3.2. Определение гидроксильных групп, входящих в состав спиртов

Спиртовой гидроксил обнаруживают с помощью реакций этерификации или окисления. Этерификация спиртового гидроксила проводится ацетилирующей смесью, состоящей из уксусного ангидрида, пиридина и

образование, уменьшается, что приводит к образованию комплекса состава 1:1. В щелочной среде степень ионизации фенолов возрастает и количество лигандов – фенолят-ионов в комплексе возрастает. Реакция фенолов с раствором FeCl_3 протекает по схеме:



Обнаружить в исследуемом полимере фенольный гидроксил можно, используя реакцию бромирования. В качестве бромирующего агента используют бромную воду, раствор брома в бромиде калия или в четыреххлористом углероде. Фенолы обесцвечивают раствор бромирующего агента, образуя продукты замещения, которые выпадают в осадок или выделяются в виде масла. Бромирование протекает по схеме:



Реагенты.

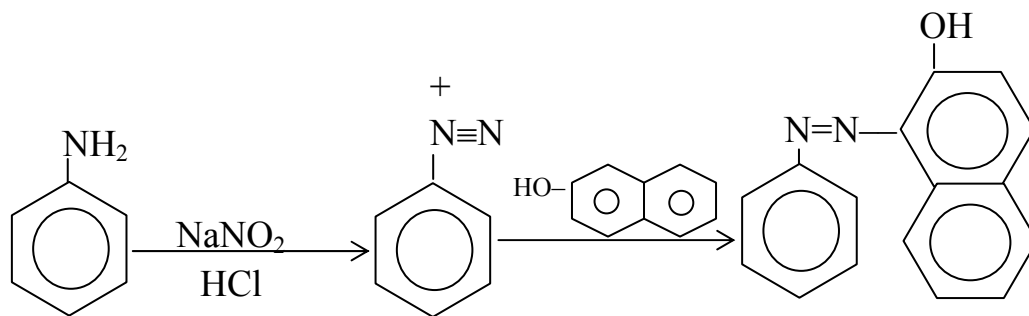
Хлорид железа (III) – 10%-й водный раствор.

Ход анализа.

В пробирку с небольшим количеством водного раствора исследуемого полимера ($\approx 1 \text{ см}^3$) добавляют 1 каплю 10%-го водного раствора FeCl_3 . Интенсивная фиолетовая окраска указывает на присутствие фенольного гидроксида.

4.3.4. Определение аминогруппы в полимерах, содержащих ароматические соединения

Аминогруппа, входящая в состав ароматического соединения, вступает в реакцию диазотирования и азосочетания. Диазотирование проводят нитритом натрия NaNO_2 в кислой среде. В качестве азосоставляющей используют какой-либо фенол, чаще всего β -нафтол:



Образующееся азосоединение имеет красный или вишнево-красный цвет.

Реагенты.

Нитрит натрия – солянокислый раствор.

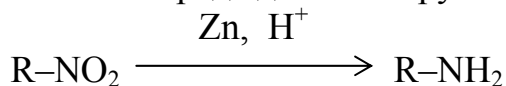
β-нафтол.

Ход анализа.

В пробирку с 1 см³ водного раствора исследуемого полимера добавляют каплю солянокислого раствора нитрита натрия, а затем β-нафтола. Появление красной окраски указывает на присутствие в исследуемом полимере ароматических аминогрупп.

4.3.5. Определение нитрогрупп, входящих в состав ароматических соединений

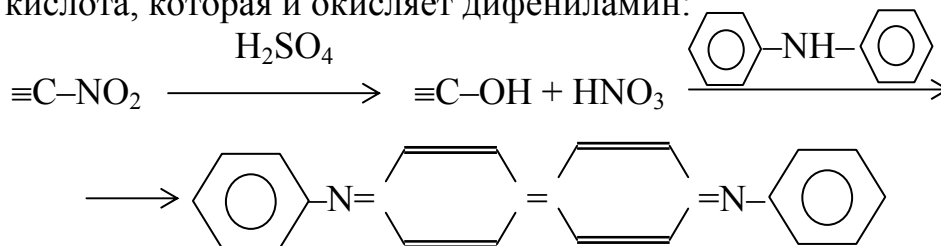
Ароматическая нитрогруппа обнаруживается после восстановления цинковой пылью в солянокислой среде до аминогруппы:



Образовавшуюся аминогруппу диазотируют и проводят реакцию азосочетания, как сказано выше.

4.3.6. Определение сложноэфирных нитрогрупп

Сложноэфирная нитрогруппа обнаруживается по реакции с дифениламином в концентрированной серной кислоте. При этом происходит разрушение органического соединения серной кислотой. Образуется азотная кислота, которая и окисляет дифениламин:



Синий цвет

Реагенты.

Серная кислота – концентрированная с плотностью $\rho=1,84$ г/см².

Дифениламин, раствор в концентрированной серной кислоте.

Ход анализа.

На часовое стекло капнуть каплю водного раствора исследуемого полимера и каплю раствора дифениламина. Синее окрашивание указывает на присутствие в исследуемом полимере сложноэфирных нитрогрупп

4.3.7. Определение сульфогрупп

Органические соединения, содержащие сульфогруппы, окисляют концентрированной азотной кислотой HNO₃ или смесью HNO₃ и HCl. Кислоты разрушают органические соединения, при этом образуются сульфаты, которые обнаруживают реакцией с солями бария.

Реагенты.

Азотная кислота – концентрированная или смесь HNO₃ + HCl (1:1).

Хлорид бария, насыщенный водный раствор.

Ход анализа.

В пробирку вносят небольшое количество (≈ 1 см³) исследуемого раствора, добавляют несколько капель концентрированной HNO₃ или смеси HNO₃ и HCl. Затем добавляют несколько капель хлорида бария. Появление белого осадка указывает на присутствие сульфогрупп в исследуемом полимере.

4.4. Качественный анализ мономеров

Если требуется идентифицировать полимер, то одним из ориентировочных видов анализа является обнаружение того или иного мономера, образующегося при деструкции полимера. Для разрушения берут небольшой кусочек исследуемого полимера, помещают в реторту из тугоплавкого стекла и нагревают в пламени горелки до образования кокса. Газообразные продукты деструкции поглощают дистиллированной водой и собирают в пробирку и определяют присутствие тех или иных мономеров.

4.4.1. Обнаружение альдегидов

4.4.1.1. Обнаружение формальдегида

Формальдегид обнаруживают по реакциям с хромотроповой кислотой или фуксинсернистой кислотой.

Реагенты.

Серная кислота с плотностью $\rho=1,84$ г/см³.

Хромотроповая кислота, 1 г кислоты растворяют в 100 см³ дистиллированной воды.

Ход анализа.

При нагревании формальдегида с хромотроповой кислотой в среде концентрированной серной кислоты появляется фиолетово-розовая окраска. К исследуемому раствору прибавляют 2 см³ концентрированной серной кислоты, перемешивают, добавляют 0,5 см³ хромотроповой кислоты и нагревают на водяной бане в течение 30 минут. Если есть формальдегид, то появляется яркая фиолетовая окраска.

4.4.1.2. Обнаружение уксусного альдегида

Уксусный альдегид открывают по реакции с пиперидином и нитропруссидом натрия.

Реагенты.

Смешивают равные объемы 20%-го раствора пиперидина и 5%-го водного раствора нитропруссида натрия. Используется только свежеприготовленная смесь.

Ход анализа.

Несколько капель раствора исследуемого полимера наносят на фильтровальную бумагу, после чего сюда же прибавляют одну каплю реагента. В присутствии ацетальдегида появляется синяя окраска. Определению мешает акролеин.

4.4.1.3. Обнаружение масляного и изомасляного альдегидов

Эти альдегиды открывают по образованию семикарбазона.

Реагенты.

Семикарбазид солянокислый.

Ацетат калия.

Этанол.

Ход анализа.

Смешивают семикарбазид солянокислый и ацетат калия и к этой смеси прибавляют раствор исследуемого полимера, а затем приливают этиловый спирт до тех пор, пока раствор не станет прозрачным. После этого несколько минут смесь взбалтывают. Затем смесь нагревают на водяной бане, выделяется семикарбазон, который очищают перекристаллизацией из метанола или этанола. Температура плавления масляного и изомасляного альдегидов 125°C.

4.4.1.4. Обнаружение фурфурола

Фурфурол открывают по реакции с анилином или с трихлоридом сурьмы.

Фурфурол реагирует с анилином или с ацетатом анилина, образуя красный осадок или раствор, окрашенный в красный цвет.

Реагенты.

Анилин, 10%-й раствор.

Уксусная кислота, 10%-й раствор.

Ход анализа.

Помещают в пробирку небольшое количество (1-2 см³) раствора исследуемого полимера и накрывают его кружком фильтровальной бумаги, пропитанной 10%-м раствором анилина в 10%-й уксусной кислоте. Бумагу прижимают к пробирке часовым стеклом и нагревают ее до 40°C. Сразу или после (в зависимости от содержания фурфурола) бумага окрашивается в розовый или красный цвет.

4.4.2. Обнаружение анилина

Анилин открывают по реакции с сульфатом меди или фурфуролом.

Реагенты.

Роданид аммония, 1%-й раствор.

Сульфат меди, 10%-й раствор.

Ход анализа.

К раствору исследуемого полимера прибавляют несколько см³ 1%-го роданида аммония NH₄SCN и несколько капель сульфата меди. Появление оливково-зеленого осадка указывает на присутствие анилина.

Если анилин открывают с помощью фурфурола, то растворяют в ледяной уксусной кислоте измельченный образец полимера и прибавляют 2-3 капли свежеприготовленного фурфурола. Если в исследуемом полимере есть анилин, то раствор окрашивается в интенсивный красный цвет.

4.4.3. Обнаружение карбоновых кислот

Образцы исследуемых полимеров омыляют спиртовым раствором гидроксида калия или подвергают гидролизу минеральной кислотой, и в полученных растворах открывают кислоты.

4.4.3.1. Обнаружение муравьиной кислоты

Муравьиную кислоту открывают по реакциям с анилином, гидросульфитом натрия или с резорцином и серной кислотой.

А) Реакция с анилином.

Реагенты.

Анилин.

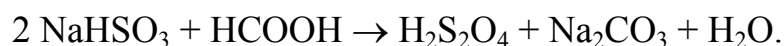
Петролейный эфир.

Ход анализа.

Исследуемый полимер подвергают пиролизу и из продуктов пиролиза экстрагируют диэтиловый эфир. К пробе диэтилового эфира добавляют двойной объем петролейного эфира и в избытке анилин. Если в исследуемом полимере есть муравьиная кислота, то выпадает белый кристаллический осадок – формиат анилина с $t_{пл}=64^{\circ}\text{C}$, хорошо растворимый в воде и постепенно превращающийся в форманилид, окрашенный в красноватый цвет.

Б) Реакция с гидросульфитом натрия NaHSO_3 .

Гидросульфат натрия образует с муравьиной кислотой гидросернистую кислоту желто-красного цвета:



$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ обесцвечивает водный раствор метиленового голубого (1:5000).

Реагенты.

Гидросульфит натрия.

Метиленовый голубой.

Ход анализа.

К пробе исследуемого полимера прибавляют немного дистиллированной воды и пять капель метиленового голубого. Нагревают до кипения и вливают 1-2 см³ 10%-го раствора гидросульфита натрия. При встряхивании раствор обесцвечивается.

4.4.3.2. Обнаружение уксусной кислоты

Уксусную кислоту открывают по реакции с хлоридом железа (III) или по образованию индиго.

А) Реакция с FeCl_3 .

Реагенты.

Хлорид железа (III).

Карбонат кальция CaCO_3 .

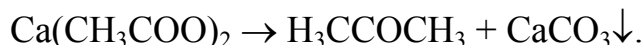
Нитрат цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

Ход анализа.

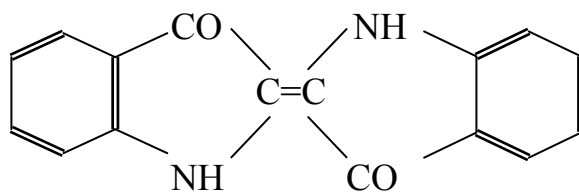
Перед проведением реакции с FeCl_3 исследуемый раствор нейтрализуют. Кислые растворы нейтрализуют нагреванием с CaCO_3 , а щелочные – нагреванием с избытком нитрата цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и последующим фильтрованием. Пробу нейтрализованного исследуемого раствора смешивают с раствором FeCl_3 . Образуется ацетат железа (III) $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ красно-бурого цвета.

Б) Реакция образования индиго.

Получают ацетат кальция и подвергают его сухой перегонке. При этом образуется ацетон:



Ацетоном действуют на щелочной раствор 0-нитробензальдегида. При этом образуется индиго:



Реагенты

0-нитробензальдегид в 2Н растворе гидроксида натрия.

Карбонат кальция CaCO₃.

Ход анализа.

Исследуемый раствор смешивают с карбонатом кальция в пробирке из тугоплавкого стекла и выпаривают досуха. Затем пробирку накрывают полоской фильтровальной бумаги, пропитанной свежеприготовленным насыщенным раствором 0-нитробензальдегида в 2Н растворе гидроксида натрия. Пробирку медленно нагревают. Выделяющийся ацетон окрашивает желтую бумагу в синий или сине-зеленый цвет.

4.4.3.3. Обнаружение масляной кислоты

Масляную кислоту открывают по запаху даже при сильном разбавлении (1:12500), а также по реакции образования ацетоуксусной кислоты.

Реагенты.

Пероксид водорода H₂O₂, 0,01%-й раствор.

Соль Мора. Растворяют 5 г соли Мора в 10 см³ 10%-го раствора H₂SO₄ и разбавляют водой до 100 см³.

Гидроксид натрия, 10%-й раствор.

Нитропруссид натрия, 5%-й раствор свежеприготовленный.

Ход анализа.

Берут пробу исследуемого раствора и добавляют немного воды, 0,01%-й раствор пероксида водорода и на каждые 0,01 г масляной кислоты 1 см³ раствора соли Мора (сульфата аммония–железа (II)). Пробу нагревают на водяной бане при температуре 70°C в течение 5 минут, прибавляют 6 капель раствора гидроксида натрия и 3 капли свежеприготовленного 5%-го раствора нитропрусида натрия. Раствор перемешивают и добавляют уксусной кислоты для подкисления. В зависимости от содержания масляной кислоты появляется окраска от розовой до интенсивно-красной.

4.4.3.4. Обнаружение многоосновных кислот

Многоосновные кислоты, в том числе и дикарбоновые, открывают по реакции с резорцином и концентрированной серной кислотой при нагревании, так как они образуют с ним красители типа флуоресцеина.

Реагенты.

Резорцин.

Серная кислота, концентрированная ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$).

Ход анализа.

Помещают в тигель 1 см^3 исследуемого раствора и испаряют его досуха. Затем добавляют немного возогнанного резорцина, несколько капель H_2SO_4 с плотностью $\rho=1,84 \text{ г/см}^3$ и смесь нагревают при 130°C на горелке с асбестовой сеткой в течение 5 минут. После тигель погружают в стакан с водой. Раствор подщелачивают гидроксидом натрия. В присутствии 0-дикарбоновых кислот возникает флуоресценция. В табл. 4.4.3.4.1 представлена окраска флуоресценции некоторых дикарбоновых кислот.

Т а б л и ц а 4.4.3.4.1

Окраска дикарбоновых кислот с резорцином

Кислота	Флуоресценция	
	В видимом свете	В ультрафиолетовом свете
Адипиновая	Темно-пурпуровая	—
Винная	Буро-красная	Яркая сине-зеленая
Изофталевая	Светло-желтая без зелени	—
Лимонная	Желтая	Небесно-голубая
Себациновая	Оранжево-красная с зеленью	—
Терефталевая	Оранжевая	—
Фталевая	Зелено-бурая	Светло-зеленая
Яблочная	Желтая	Светло-синяя
Янтарная	желтая	Изумрудно-зеленая

4.4.3.5. Обнаружение фумаровой кислоты

Фумаровую кислоту открывают по реакции с уксусным ангидридом и по образованию солей кадмия и меди.

А) Реакция с уксусным ангидридом.

Реагенты.

Пиридин.

Уксусный ангидрид.

Сульфат меди.

Ход анализа.

Исследуемый раствор выпаривают досуха и добавляют в пробирку 1 см^3 пиридина и $0,5 \text{ см}^3$ уксусного ангидрида. В присутствии фумаровой

кислоты исследуемый раствор окрашивается в красно-фиолетовый цвет, переходящий при нагревании в коричневый.

Б) Реакция образования соли меди.

Ход анализа.

Приготавливают реактив следующего состава: 4 см³ 10%-го раствора сульфата меди, 1 см³ пиридина и 5 см³ воды. К приготовленному реактиву добавляют пробу исследуемого раствора. В присутствии фумаровой кислоты образуются кристаллы зеленовато-синего цвета.

4.4.4. Обнаружение спиртов

Спирты, образующиеся при омылении полимеров, содержащих сложноэфирные группы, можно идентифицировать по показателю преломления, содержанию гидроксильных групп, по цветным реакциям и хроматографическим методом.

4.4.4.1. Обнаружение метанола

Метанол обнаруживают по реакции окисления до формальдегида и по реакциям с 8-оксихинолином ванадия или с ванилином.

Реакция окисления.

Метанол окисляется перманганатом калия до формальдегида:



Образовавшийся при окислении формальдегид определяют по реакциям с хромотроповой или фуксинсернистой кислотой.

Реагенты.

Серная кислота, 25%-й раствор.

Перманганат калия, 2%-й раствор.

Сульфит натрия, 5%-й раствор.

Фуксинсернистая кислота.

Хромотроповая кислота.

Ход анализа.

К пробе исследуемого раствора прибавляют 1 см³ раствора серной кислоты и 0,5 см³ раствора перманганата калия. Смесь взбалтывают и оставляют на 5 минут, затем прибавляют по каплям раствор сульфита натрия до полного обесцвечивания раствора. В этот раствор затем прибавляют 1 см³ фуксинсернистой кислоты и взбалтывают. В присутствии формальдегида, образовавшегося при окислении метанола, раствор окрашивается в сине-фиолетовый цвет.

4.4.4.2. Обнаружение этилового спирта

Этанол открывают по реакции с ванилином и по реакции образования йодоформа.

Реагенты.

Ванилин.

Серная кислота, концентрированная ($\rho=1,84$ г/см³).

Гидроксид калия, 1Н раствор.

Раствор йода. Растворяют 1,27 г йода и 1,65 г йодида калия в 100 см³ воды.

Ход анализа.

А) Реакция с ванилином.

1 г ванилина растворяют в 200 см³ концентрированной серной кислоты с плотностью $\rho=1,84$ г/см³ и смешивают 2 см³ этого раствора с 1 см³ исследуемого раствора.

Если в исследуемом растворе присутствует этанол, то раствор окрашивается в сине-зеленый или светло-зеленый цвет, бледнеющий при длительном стоянии.

Б) Реакция образования йодоформа.

К пробе исследуемого раствора прибавляют 5-10 см³ раствора гидроксида калия, 10 см³ раствора йода и нагревают до 50°C. Если в исследуемом растворе присутствует этанол, то через несколько минут выпадает желтый кристаллический осадок йодоформа, распознаваемый по характерному запаху с температурой плавления 120°C.

4.4.4.3. Обнаружение изопропанола

Изопропанол открывают по реакции с ванилином или по реакции с м-нитробензальдегидом.

Реакция с м-нитробензальдегидом

Реагенты.

Этанол.

м-Нитробензальдегид. Растворяют 0,2 г м-нитробензальдегида в 100 см³ концентрированной серной кислоты с плотностью $\rho=1,84$ г/см³.

Ход анализа.

Пробу исследуемого раствора смешивают с 2 см³ этилового спирта, прибавляют 10 см³ раствора м-нитробензальдегида и ставят на 1 минуту в горячую водяную баню. В присутствии изопропанола сначала появляется карминово-красное кольцо, затем при стоянии окрашивается весь слой серной кислоты.

4.4.4.4. Обнаружение н-пропанола

н-Пропиловый спирт открывают по реакции с ванилином и по реакции с о-нитробензальдегидом.

Реагенты.

Ванилин.

Серная кислота, концентрированная ($\rho=1,84$ г/см³).

о-Нитробензальдегид.

Бихромат калия. Растворяют 50 г $K_2Cr_2O_7$ в 28 см³ концентрированной серной кислоты с плотностью $\rho=1,84$ г/см³ и 300 см³ воды.

Гидроксид натрия, 2N раствор.

Ход анализа.

А) Реакция с ванилином.

Растворяют 1 г ванилина в 200 см³ концентрированной серной кислоты с плотностью $\rho=1,84$ г/см³, и смешивают 2 см³ этого раствора с 1 см³ исследуемого раствора. В присутствии пропанола появляется желтая окраска, темнеющая при добавлении первых капель воды и переходящая после прибавления 15 капель в пурпурно-красную.

б) Реакция с о-нитробензальдегидом.

Пробу исследуемого раствора кипятят с 2-8 каплями раствора $K_2Cr_2O_7$. Выпадает осадок. Отделяют прозрачный раствор от осадка и к раствору прибавляют несколько кристаллов о-нитробензальдегида и 1 см³ гидроксида натрия. В присутствии н-пропилового спирта раствор быстро окрашивается в винно-красный цвет с переходом через фиолетовый; затем образуются два слоя: верхний – темно-красный, медленно светлеющий, нижний – красно-коричневый.

4.4.4.5. Обнаружение н-бутилового спирта

н-Бутиловый спирт открывают по реакциям с ванилином, о-нитробензальдегидом или с п-диметиламинобензальдегидом, по реакции с 8-оксихинолином ванадия.

А) Реакция с 8-ортохиналином ванадия.

Реагенты.

8-оксихинолилат ванадия. 1 см³ раствора, содержащего 1 мг ванадия и 1 см³ 2,5%-го раствора 8-оксихинолина в 6%-й уксусной кислоте, встряхивают с 30 см³ бензола. Приготовленный раствор реагента годен в течение суток.

Ход анализа.

К пробе исследуемого водного или бензольного раствора добавляют несколько капель раствора реагента. Смесь нагревают на водяной бане при 60°C, периодически встряхивая. Через 2-8 минут раствор окрашивается в красный цвет. Растворы фенолов, кетонов, простых эфиров, тиоспиртов, аминов в этих условиях окрашиваются от зеленовато-серого до желтого цвета.

Б) Реакция с п-диметиламинобензальдегидом.

Реагенты.

п-Диметиламинобензальдегид. 5 г п-диметиламинобензальдегида растворяют в разбавленной серной кислоте (3 вес.ч. кислоты и 1 вес.ч. воды).

Ход анализа.

К пробе исследуемого раствора приливают 0,2 см³ раствора п-диметиламинобензальдегида, перемешивают и нагревают на кипящей водяной бане в течение 15 минут. н-Пропиловый спирт дает оранжево-коричневую окраску, н-бутиловый спирт – оранжевую, а спирты от С₆ до С₁₀ – вишнево-красную.

4.4.4.6. Обнаружение фурфурилового спирта

Фурфуроловый спирт открывают по реакциям с хлоридом сурьмы (III), фурфуролом или с серной кислотой.

А) Реакция с хлоридом сурьмы (III).

Реагенты.

Хлорид сурьмы (III). К 100 см³ хлороформа добавляют 30 г хлорида сурьмы (III), оставляют стоять некоторое время, а затем декантируют прозрачный раствор.

Ход анализа.

К нескольким каплям хлороформного раствора или суспензии образца в хлороформе добавляют 2 см³ хлорида сурьмы (III). При стоянии появляется характерная окраска. В присутствии фурфурилового спирта образуется грязно-лимонный осадок или красноватая жидкость, которая приобретает цвет от синего до пурпурного. Если в исследуемом растворе присутствуют производные фурана, то появляется зеленая, зеленовато-синяя, синяя окраска и темно-коричневый осадок. После стояния в течение нескольких часов жидкость становится желтовато-зеленой.

Б) Реакция с фурфуролом.

При подкислении фурфурилового спирта соляной кислотой в присутствии фурфурола он окрашивается в розово-фиолетовый цвет.

В) Реакция с серной кислотой.

Реагенты.

Серная кислота, концентрированная ($\rho=1,84$ г/см³).

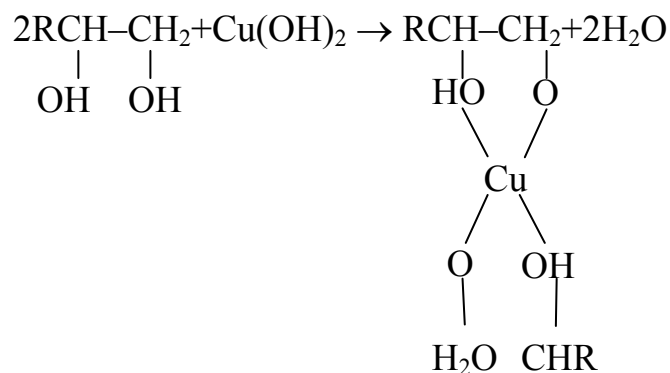
Уксусная кислота, ледяная.

Ход анализа.

При взаимодействии с серной кислотой фурфуроловый спирт образует продукт, окрашивающий раствор в желто-зеленый цвет. Пробу исследуемого раствора помещают в пробирку и приливают 3 см³ ледяной уксусной кислоты и при взбалтывании – 1 см³ концентрированной серной кислоты ($\rho=1,84$ г/см³). Через 10 минут появляется окраска раствора.

4.4.5. Обнаружение многоатомных спиртов

Многоатомные спирты открывают по реакциям с пирокатехином, пирогаллолом, водоотнимающими веществами. Многоатомные спирты, содержащие оксигруппы у соседних атомов углерода, с нерастворимыми основаниями образуют растворимые в воде ярко окрашенные хелатированные гликоляты. Например, гликолят меди окрашен в ярко-синий цвет:



В щелочной среде гликоляты устойчивы, в кислой – разлагаются.

А) Реакция с пирокатехином.

Реагенты.

Пирокатехин, 10%-й раствор, свежеприготовленный.

Серная кислота концентрированная ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$).

Ход анализа.

Помещают в пробирку 2-3 см³ исследуемого раствора, добавляют 3 см³ раствора пирокатехина и 6 см³ серной кислоты. Смесь нагревают 30 секунд и наблюдают появление окраски: розово-сиреневая – диэтиленгликоль, оранжево-красная – глицерин, темно-коричневая – триэтиленгликоль. В присутствии этиленгликоля раствор не окрашивается.

Б) Нагревание с гидросульфатом калия.

При нагревании с гидросульфатом калия глицерин превращается в акролеин, а этиленгликоль – в уксусный альдегид, которые могут быть открыты по образованию ими окрашенных соединений с водным раствором нитропруссид натрия, содержащим пиперидин или морфолин.

Реагенты.

Гидросульфат калия.

Реагентная смесь. Смешивают 5%-й раствор нитропруссид натрия и 20%-й раствор пиперидина или морфолина в соотношении 1:1.

Гидроксид натрия, 2N раствор.

Ход анализа.

Пробу исследуемого раствора смешивают в пробирке из тугоплавкого стекла с гидросульфатом калия. Пробирку накрывают фильтровальной бумагой, пропитанной реагентной смесью, и стеклянным колпачком. Пробирку нагревают. Альдегиды, образующиеся при нагревании, окрашивают бумагу в голубой цвет. При обработке бумаги 2N раствором

NaOH голубой цвет переходит в розовый. Глицерин можно открыть по его способности катализировать разложение щавелевой кислоты при 100-110°C с образованием диоксида углерода и муравьиной кислоты, которую можно открыть по обесцвечиванию бумаги, пропитанной раствором карбоната натрия и фенолфталеина.

4.4.5.1. Обнаружение этиленгликоля

Открытие этиленгликоля основано на реакции взаимодействия с йодной кислотой, в результате которой образуется формальдегид. Формальдегид затем обнаруживают по реакции с хромотроповой кислотой.

Реагенты.

Серная кислота, 50%-й раствор.

Периодат калия, 1,5%-й раствор. Периодат калия KJO_4 растворяют при нагревании в концентрированной серной кислоте, через 30 минут для восстановления периодата калия добавляют по каплям до исчезновения окраски йода насыщенный раствор сульфита нитрая (1 вес.ч. $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ растворяют при нагревании в 1 вес.ч. воды). Раствор годен в течение 3 суток.

Хромотроповая кислота.

Ход анализа.

К пробе исследуемого раствора прибавляют 0,5 см³ серной кислоты и 0,3 см³ раствора периодата калия. Далее с хромотроповой кислотой открывают формальдегид, как описано выше.

4.4.5.2. Обнаружение глицерина

Глицерин открывают по реакции образования глицерата меди.

Реагенты.

Сульфат меди, 5%-й раствор.

Гидроксид натрия, 5%-й раствор.

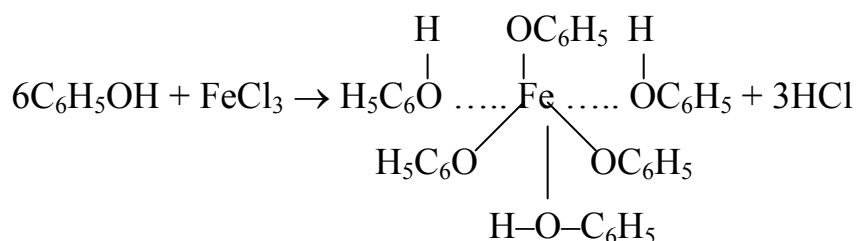
Ход анализа.

К 1 см³ раствора $CuSO_4$ приливают по каплям гидроксид натрия до образования осадка гидроксида меди (II) $Cu(OH)_2$. Сливают избыток жидкости с осадка, добавляют 1-2 см³ исследуемого раствора и взбалтывают. В присутствии глицерина образуется темно-синий раствор глицерата меди.

4.4.5.3. Обнаружение фенолов

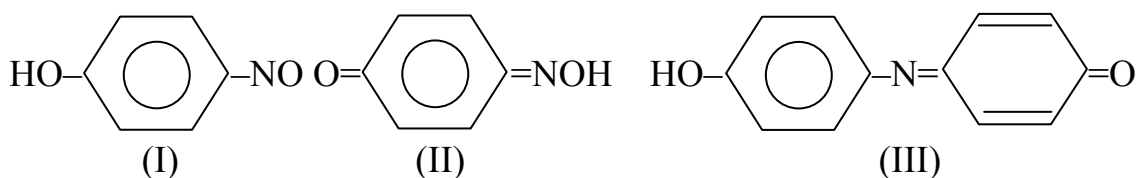
Качественный функциональный анализ фенолов основан на различных реакциях замещения атомов водорода гидроксильной группы или бензольного ядра. Продукты реакций выделяют в виде кристаллических соединений, либо подвергают дальнейшим преобразованиям до получения окрашенных веществ.

Фенолы идентифицируют при обработке их хлоридом железа (III). В качестве растворителя при проведении данной реакции используют дистиллированную воду, этиловый спирт, хлороформ, пиридин. Большая часть фенолов (фенол, крезолы, салициловая кислота) дает окраску с FeCl_3 от фиолетовой до синей или зеленую (β -нафтол, производные пирокатехина). Реакция фенолов с FeCl_3 протекает по схеме:



Фенолы вступают в реакцию замещения с бромом. В качестве бромлирующего агента используют бромную воду или раствор брома в четыреххлористом углероде или в бромиде калия. Фенолы обесцвечивают раствор бромлирующего агента, образуя при этом продукты замещения, которые выпадают в осадок или выделяются в виде масла.

Фенолы можно идентифицировать по реакции Либермана. Многие фенолы образуют с азотистой кислотой *p*-нитрозамещенные (I), которые изомеризуются в *p*-хиноидоксимы (II) и затем, конденсируясь с избытком фенола в присутствии концентрированной серной кислоты, переходят в индофенолы (III):



p-замещенные фенолы и нитрофенолы не реагируют с реагентом; эфиры фенолов дают интенсивное окрашивание.

А) Реакция с FeCl_3 .

Реагенты.

FeCl_3 , 10%-й раствор.

Ход анализа.

Образующийся при деструкции образца полимера фенол поглощается дистиллированной водой. Берут 1 см^3 полученного раствора и при встряхивании добавляют 1 каплю 10%-го раствора FeCl_3 . При наличии фенольного гидроксила появляется интенсивная окраска.

Б) Реакция Либермана.

Реагенты.

Нитрит натрия, NaNO_2 , 1%-й раствор в концентрированной серной кислоте, свежеприготовленный.

Гидроксид натрия, 4N раствор.

Ход анализа.

1 см³ исследуемого раствора выпаривают досуха, остаток обрабатывают несколькими каплями свежеприготовленного реагента и оставляют на несколько минут. Затем смесь разбавляют несколькими каплями воды. Смесь охлаждают и подщелачивают 4N раствором гидроксида натрия.

В присутствии фенола появляется синяя окраска, переходящая в красную, затем в зеленую.

4.4.6. Обнаружение мочевины (карбамида)

Мочевину открывают с помощью биуретовой реакции.

Реагенты.

Гидроксид натрия, 4N раствор.

Сульфат меди, разбавленный водный раствор.

Ход анализа.

Пробу исследуемого полимера расплавляют в пробирке из тугоплавкого стекла и нагревают до разложения. Пробирку охлаждают. После охлаждения в пробирку добавляют воду и фильтруют. Фильтрат подщелачивают 4N раствором гидроксида натрия и добавляют 1-2 капли разбавленного раствора сульфата меди CuSO₄. В присутствии мочевины появляется фиолетово-красное окрашивание.

4.4.7. Обнаружение углеводов

Углеводы открывают пробой Молиша или переводом их в фурфурол.

А) Проба Молиша.

Реагенты.

Этиловый спирт.

Серная кислота, концентрированная ($\rho=1,84$ г/см³).

α -нафтол, 10%-й раствор в хлороформе.

Гидроксид аммония, концентрированный раствор.

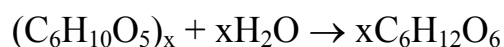
Ход анализа.

Берут 5 мг исследуемого образца, помещают в пробирку, добавляют 10 капель этилового спирта, 2 капли раствора α -нафтола и 1 см³ серной кислоты так, чтобы она медленно стекала по стенке наклонной пробирки и образовывала нижний слой, не смешивающийся с водным слоем.

Если в исследуемом образце присутствует углевод, то на границе раздела через несколько секунд появляется красное кольцо. При встряхивании или стоянии раствор становится темно-пурпурным. Смесь встряхивают, дают постоять 1-2 минуты и разбавляют 5 см³ холодной воды. В присутствии углеводов выпадает темно-фиолетовый осадок, который при добавлении избытка гидроксида аммония NH₄OH приобретает желтовато-коричневый цвет.

Б) Реакция перевода в фурфурол.

При нагревании с сильными минеральными кислотами или щавелевой кислотой углеводы подвергаются гидролизу:



Образуются моносахариды. При дальнейшем нагревании моносахариды теряют воду и частично превращаются в фурфурол и другие подобные ему альдегиды. Эти альдегиды летучи с паром, реагируют с анилином с образованием соединений, окрашенных в фиолетовый цвет.

Реагенты.

Анилин, 10%-й раствор в 10%-й уксусной кислоте.

Ортофосфорная кислота, сиропообразная.

Ход анализа.

В пробирку или тигель помещают немного твердого образца или выпаривают несколько капель исследуемого раствора. Добавляют несколько капель сиропообразной ортофосфорной кислоты и пробирку или тигель накрывают фильтровальной бумагой, пропитанной раствором анилина в уксусной кислоте. Бумагу прижимают часовым стеклом. Донышко пробирки или тигля осторожно нагревают 30-60 секунд над пламенем горелки, не допуская разбрызгивания смеси. В присутствии углеводов на бумаге появляется розовое или красное пятно.

4.5. Качественный анализ полимеров, применяемых в строительстве

Полимеры являются основной составляющей частью полимерных строительных материалов и определяют их свойства.

Для производства строительных материалов применяются полиэтилен, поливинилхлорид, полиметилметакрилат, полистирол, мочевиноформальдегидные, эпоксидные, полиэфирные и другие полимеры. Эти полимеры представляют собой композиции более или менее сложного состава, содержащие кроме основного вещества, пластификатор, наполнитель, стабилизатор, растворитель и другие добавки. Такие композиции подвергаются количественному разделению. Выделенные компоненты идентифицируют сначала качественно, а затем количественно.

4.5.1. Предварительные испытания

Определяют внешний вид исследуемого образца: форму, цвет, толщину, прозрачность и т.д. Исследуют поведение образца в пламени и по поведению его относят к тому или иному классу полимерных соединений. Для этого кусочек или полоску исследуемого образца помещают в

пламя горелки и наблюдают характер горения, цвет пламени, запах выделяющихся газов. В табл. 4.5.1.1 представлено поведение некоторых полимерных соединений в пламени.

Т а б л и ц а 4.5.1.1

Поведение полимерных соединений в пламени

Поведение в пламени	Цвет пламени и характер горения	Запах	Предполагаемое вещество
1	2	3	4
Горит после удаления из пламени, но загорается не сразу То же	Голубое с белой верхушкой, спокойное То же	Сильный, цветочно-плодовый Острый, вызывающий слезотечение	Полиметакрилаты Полиакрилаты
Загорается, но не обугливается, горит после удаления из пламени. Плавится легко	Почти не светящееся	Горелого парафина (свечи)	Полиэтилен и его гомологи
Горит после удаления из пламени	Голубое с белой верхушкой, спокойное	Жженого рога	Полиамидные смолы
Горит только в пламени горелки, обугливается. Плавится с разложением	Коптящее, у основания зеленое. После гашения белый дымок	Резкий запах хлороводорода	Поливинилхлорид
Горит после удаления из пламени. Обугливается, плавится	Пламя копящее, большое, яркое	Сладковатый, цветочный	Полистирол
Горит после удаления из пламени	Желтое	Испорченной рыбы	Анилино-формальдегидная смола
Горит после удаления из пламени	С желто-зеленой каймой, с искрами	Уксусной кислоты и жженой бумаги	Ацетилцеллюлоза
Горит после удаления из пламени	Яркое, белое, быстрое горение	Оксида азота	Нитроцеллюлоза
Горит после удаления из пламени	Спокойное	Формальдегида	Полиформальдегид
Горит после удаления из пламени	Спокойное	Резкий, раздражающий слизистую оболочку носа	Поливиниловый спирт
Горит после удаления из пламени	Коптящее	Жженой кости	Эпоксисмолы
Горит после удаления из пламени	Коптящее	Сладковатый	Полиэферы

Окончание табл. 4.5.1.1

1	2	3	4
Горит после удаления из пламени	Коптящее, у основания небольшая голубая кайма	Стирола и метилметакрилата	Сополимер стирола с метилметакрилатом
Не горит, сохраняет форму, частично обугливается	–	Фенола и формальдегида	Фенолоформальдегидная смола
Не горит, сохраняет форму, частично обугливается	–	Формальдегида и аммиака	Мочевино-формальдегидная смола
Не горит, сохраняет форму, частично обугливается	–	Рыбы	Меламино-формальдегидная смола

Выяснив поведение исследуемого образца в пламени горелки и получив некоторое представление о природе вещества, его подвергают сухой перегонке. Для этой цели пробирку с образцом постепенно нагревают на горелке и наблюдают, как изменяется вещество, отмечая при этом цвет паров, запах, характер обугливания. В табл. 4.5.1.2 представлено поведение некоторых полимерных соединений при сухой перегонке.

Т а б л и ц а 4.5.1.2

Поведение полимерных соединений при сухой перегонке

Отношение к сухой перегонке	Предполагаемое вещество
Плавится, выделяется мономер, на стенках пробирки конденсируется жидкость	Полиакрилаты, полиакрилонитрил, полиметакрилаты, полистирол, сополимеры стирола, полиизобутилен, полиолефины
Сублимируется, осаждаясь на холодных частях пробирки в виде белого воскового налета; резкий запах	Политетрафторэтилен, политрифторхлорэтилен
Сублимируется, осаждаясь на холодных частях пробирки в виде белых кристаллов	Полиамиды, полиэферы на основе фталевой или адипиновой кислот
Разлагается с выделением дыма, показывающего кислую реакцию с конго красной бумагой и положительную реакцию на хлор с AgNO_3	Полимеры и сополимеры на основе винилхлорида, полимеры и сополимеры на основе винилиденхлорида, хлорированный каучук, неопрен
Разлагается; запах жженой бумаги	Целлюлоза, целлофан
Разлагается с выделением оксидов азота; взрывает	Нитроцеллюлоза
Разлагается с выделением дыма, запах фенола	Феноло-формальдегидная и феноло-фурфурольная смолы; поликарбонаты, модифицированная феноло-формальдегидная смола
Разлагается с выделением сероводорода	Алкилполисульфиды
Разлагается с выделением дыма, содержащего жирные кислоты	Поливинилацетат, поливинилформиат, поливинилбутират, сополимеры винилацетата с винилпропианатом, сложные эфиры целлюлозы

4.5.2. Определение растворимости

Исследование растворимости полимера дает ряд очень важных данных о полярности молекул и наличии определенных функциональных групп. Определение растворимости позволяет найти способ разделения смеси веществ и способ очистки вещества. Растворимость полимеров целесообразно исследовать в таких растворителях:

- а) вода;
- б) диэтиловый эфир;
- в) гидроксид натрия, 5%-й раствор;
- г) гидрокарбонат натрия, 5%-й раствор;
- д) соляная кислота, 5%-й раствор;
- е) серная кислота, концентрированная;
- ж) спирт, бензол, уксусная кислота, петролейный эфир.

Полимеры по их различной растворимости в воде и эфире делятся на 4 группы:

- I – растворимые в воде, но не растворимые в эфире;
- II – растворимые в эфире, но не растворимые в воде;
- III – растворимые и в воде, и в эфире;
- IV – нерастворимые ни в воде, ни в эфире.

К первой (I) группе относятся вещества, в структуре которых имеются полярные группировки: сахара, соли, многоатомные спирты, аминспирты, карбоновые оксикислоты, двух- и многоосновные кислоты, алифатические аминокислоты, сульфокислоты.

Ко второй (II) группе относятся вещества, на физические свойства которых оказывает влияние неполярная часть молекулы. К ним относятся углеводороды, галогенопроизводные углеводородов, простые и сложные эфиры, высшие альдегиды и кетоны, высшие карбоновые кислоты, ароматические карбоновые кислоты, ангидриды кислот, высшие нитрилы и амиды кислот, фенолы, высшие амины, азопроизводные.

К третьей (III) группе относятся вещества, в молекулах которых влияние полярных и неполярных группировок примерно одинаково. К этим веществам относятся низшие алифатические спирты, низшие алифатические альдегиды и кетоны, низшие алифатические нитрилы, амиды кислот, оксимы, низшие циклические эфиры – диоксан, тетрагидрофуран, низшие и средние карбоновые кислоты, дикарбоновые кислоты, окси- и кетокислоты, многоатомные фенолы, алифатические амины, аминфенолы, пиридин и его гомологи.

К четвертой (IV) группе относятся все высококонденсированные углеводороды, высшие амиды кислот, антрахиноны, производные пурина, некоторые аминокислоты, высшие амины и сульфамиды.

При исследовании растворимости в основаниях и кислотах следует контролировать, не происходит ли какое-либо изменение вещества. Эти реакции особенно однозначно протекают у веществ II и IV групп растворимости. Вследствие солеобразования эти вещества становятся раствори-

мыми в воде. У веществ I и III групп растворимости, которые хорошо растворимы в воде, прежде всего, исследуют кислотность (рН) их раствора с помощью индикаторной бумаги.

В разбавленной соляной кислоте растворяются алифатические и ароматические амины. С увеличением числа арильных групп растворимость уменьшается.

В растворах гидроксида натрия и гидрокарбоната натрия растворяются сильно кислые вещества, такие, как карбоновые, сульфоновые и сульфиноновые кислоты, кислые фенолы (нитрофенолы, 4-оксикумарин и др.).

В растворе только гидроксида натрия растворимы фенолы, имиды, первичные алифатические нитросоединения, арилсульфамиды, оксимы, тиофенолы, меркаптаны. При реакции со щелочами органические основания выделяются из солей. Они или выпадают в виде кристаллов, или образуют с характерным запахом масла.

Жирные кислоты, в молекулах которых содержится более 12 атомов углерода, образуют со щелочами не прозрачные истинные растворы, а опалесцирующие "мыльные" растворы. Амфотерные органические соединения растворяются как в щелочах, так и в кислотах. К ним относятся аминокислоты, аминифенолы, аминосульфоновые и другие кислоты.

Растворение в концентрированной серной кислоте часто связано с химической реакцией, на протекание которой указывает выделение газа и разогревание. Проба с серной кислотой не дает однозначных выводов о строении исследуемого вещества, но часто дает ряд сведений, на основании которых можно сделать ценные заключения о дальнейшей обработке вещества: ненасыщенные соединения превращаются при этом в воднорастворимые эфиры серной кислоты; кислородсодержащие органические вещества, если углеводородный остаток содержит не более 9-12 атомов углерода, переходят в оксониевые соединения; спирты этерифицируются или дегидратируются, олефины могут полимеризоваться; некоторые углеводороды сульфурются; некоторые углеводороды окрашиваются.

Способность полимеров растворяться в тех или иных растворителях дает только ориентировочное представление о принадлежности исследуемого образца к определенному классу полимерных соединений. Определение растворимости полимеров необходимо производить при 20°C и при температуре кипения растворителя. При этом следует соблюдать одинаковые соотношения между количествами исследуемого вещества и растворителя. Определение растворимости проводят следующим образом. Исследуемый образец измельчают и около 0,01-0,1 г вещества помещают в пробирку, заливают 1-3 см³ растворителя и энергично взбалтывают.

Если образец не растворяется, то содержимое пробирки доводят до кипения и вновь взбалтывают. Если исследуемый образец полностью не растворяется, то количество растворителя берут в два раза больше и повторяют испытания в тех же условиях. В табл. 4.5.2.1 представлена растворимость полимерных соединений в различных органических растворителях.

Таблица 4.5.2.1

Растворимость некоторых полимерных соединений в различных растворителях

Наименование полимерных соединений	Растворимость														Примечания					
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15		16	17	18	19	20
1	Вода	Этанол	Ацетон	Дихлорэтан	Хлороформ	Четыреххлористый углерод	Бензол	Диэтиловый эфир	Петролейный эфир	Диоксан	Тетрагидрофуран	Циклогексанон	Метиленхлорид	Этилацетат	Пиридин	Уксусная кислота	Муравьиная кислота	Соляная кислота	Фенол	21
Полиэтилен	н.р.	н.р.	н.р.	р.*	р.*	р.*	р.*	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	...	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	Растворяется при нагревании
Полипропилен	н.р.	н.р.	н.р.	р.*	р.*	р.*	р.*	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	...	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	Растворяется в CS ₂ и углеводородах
Полиакрилонитрил	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	Растворяется в диметилцианамиде, диметилформамиде, тетраметилсульфоне
Поливинил-ацетат	н.р.	р.	р.	р.	р.	р.	р.	н.р.	н.р.	р.	...	р.	...	р.	р.	р.
Поливиниловый спирт	р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	При комнатной температуре растворяется в диэтилэтриамине и триэтилтетраамине. При нагревании растворяется в формамиде, диметилформамиде, этиленэтанолaminaх, этиленгликоле, глицерине
Поливинилиден-хлорид	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	р.	р.	ч.р.	н.р.	н.р.	р.*	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	Растворяется при нагревании
Полистирол	н.р.	н.р.	ч.р.	р.	р.	р.	р.	ч.р.	н.р.	р.	р.	н.р.	р.	ч.р.	р.*	н.р.	Растворяется при нагревании
Поливинилхлорид	н.р.	н.р.	н.р.	р.	н.р.	н.р.	ч.р.	н.р.	н.р.	р.	р.	р.	ч.р.	н.р.	р.*	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	Растворяется при нагревании

Окончание табл. 4.5.2.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
Полиметил- метакрилат	н.р.	н.р.	р.	р.	р.	н.р.	р.	н.р.	н.р.	р.	р.	р.	р.	р.	р.	р.		
	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.			н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	Растворяется при нагревании и под давлением, а также в толуоле, п-ксилоле и метилхлороформе. Триметилбензол растворяет при температуре ниже своей температуры кипения
Политетра- фторэтилен (фторопласт-4)	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	Стоек к действию различных агрессивных сред. При высокой температуре не изменяется под действием концентрированных HF и HNO ₃ , царской водки, озона, щелочей
	н.р.	н.р.	р.	р.	р.	р.	р.	н.р.	н.р.	р.	р.	р.	р.	р.	р.	р.	
Сополимер сти- рола с метилме- такрилатом	н.р.	н.р.	р.	р.	р.	р.	р.	н.р.	н.р.	р.	р.	р.	р.	р.	р.	р.	
	н.р.	н.р.	р.	р.	р.	р.	н.р.	н.р.	н.р.	р.	р.	р.	р.	р.	р.	р.	
Сополимер эти- лена с пропиленом	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	р.*	р.*	р.*	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	Растворяется при нагревании, а также в алифатических углеводородах (гексан. Пентан), ароматических углеводородах (циклогексан)
	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	р.*	р.*	р.*	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	

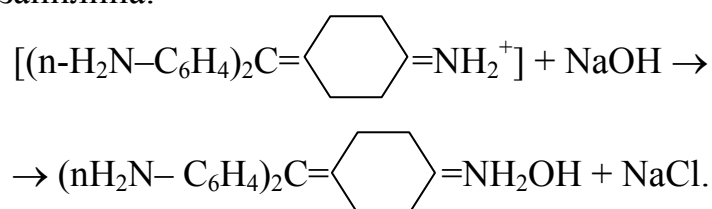
Чтобы исследовать растворимость в разбавленных растворах гидроксида натрия, гидрокарбоната натрия и соляной кислоты, смесь исследуемого вещества и соляной кислоты тщательно взбалтывают. Отделяют фильтрованием водный раствор от нерастворившегося соединения и нейтрализуют его. При нейтрализации следует наблюдать, выделяется ли обратно исходное вещество из раствора. Даже помутнение нейтрализованного фильтрата указывает на кислые или основные свойства исследуемого вещества. При растворении в растворе гидрокарбоната натрия следует обращать внимание на выделение диоксида углерода.

Если при комнатной температуре вещество не растворяется, то смесь надо нагреть до кипения. После короткого кипячения при пробах со щелочами и кислотами нужно установить, не изменилось ли вещество вследствие гидролиза или другой необратимой реакции. Если это произошло, то вещество выделяют и определяют температуру его плавления или кипения.

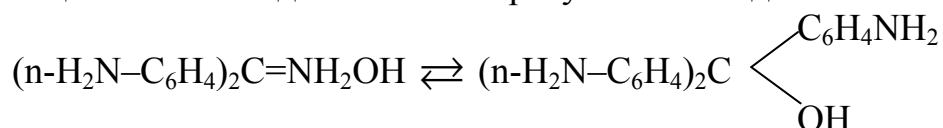
4.5.3. Реакция с п-фуксином

Для предварительного ориентировочного распознавания полимера очень чувствительной является реакция полимеров с фуксином. Эта реакция используется не только как качественная реакция на полимер, но и для обнаружения примесей, стабилизаторов и других добавок.

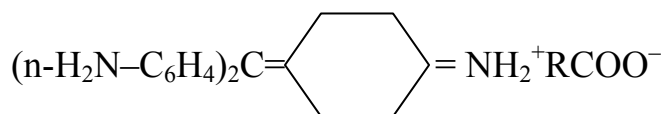
При взаимодействии полимеров со щелочным раствором фуксина одна группа полимеров окрашивается в розовый цвет, другая – остается без изменения. Щелочной раствор фуксина действует на полимеры следующим образом: п-фуксин, в молекуле которого имеется одно хиноидное кольцо и два бензольных кольца, реагирует со щелочью с образованием основания п-розанилина:



При избытке щелочи это соединение изомеризуется в псевдооснование:



Псевдооснование взаимодействует с кислотой с образованием кислотной формы п-розанилина, имеющего красно-фиолетовую окраску:



Полимеры, которые в условиях определения могут выделять кислоты или разлагаться с выделением кислоты, окрашиваются раствором фуксина в розовый цвет.

Реагенты.

n-розанилин, насыщенный раствор. Около 0,05 г кристаллического n-фуксина растворяют в 15 см³ дистиллированной воды и добавляют 10 см³ 2Н раствора гидроксида натрия. Через 10 минут выпадает осадок основания n-розанилина, который отфильтровывают. Бесцветный раствор есть насыщенный раствор этого основания с концентрацией около 0,1%. Его применяют для реакции. Реагент не теряет своих свойств в течение продолжительного времени. Осадок, оставшийся после фильтрования, используется впоследствии для приготовления новой порции раствора, растворяя его в 2Н растворе NaOH.

Ход анализа.

Берут небольшую пробу исследуемого полимера, помещают в пробирку с n-розанилином и кипятят 5 минут, после чего наблюдают окраску. В табл. 4.5.3.1 представлена окраска полимеров, полученная по реакции с n-фуксином.

Т а б л и ц а 4.5.3.1

Открытие полимеров по реакции с n-фуксином

Полимеры	Поведение в n-фуксине
1	2
Анилиноформальдегидные	Не растворяются и не окрашиваются
Карбаминоформальдегидные	Растворяются, не окрашивая раствор
Меламиноформальдегидные	Растворяются, не окрашивая раствор
Фенолоформальдегидные	Растворяются, окрашивая раствор в красно-фиолетовый или оранжевый цвет
Полиэтилен	Не растворяется и не окрашивается
Полипропилен	Не растворяется и не окрашивается
Полиизобутилен	Не растворяется и не окрашивается
Полимеры акриловой кислоты	Не растворяются, окрашиваются
Полимеры метакриловой кислоты	Не растворяются и не окрашиваются
Полистирол	Не растворяется и не окрашивается
Поливинилацетат	Не растворяется, окрашивается
Поливиниловый спирт	Не растворяется и не окрашивается
Поливинилацеталь	Не растворяется, окрашивается
Поливинилбутираль	Не растворяется, окрашивается
Поливинилхлорид	Не растворяется, окрашивается
Политетрафторэтилен	Не растворяется и не окрашивается
Политрифторхлорэтилен	Не растворяется и не окрашивается
Полиэтилен хлорированный	Не растворяется, окрашивается
Полиамиды – капрон	Не растворяется, окрашивается
Полиамиды на основе диамина с дикарбоновыми кислотами	Не растворяется, окрашивается

Окончание табл. 4.5.3.1

1	2
Полиуретаны на основе сложного эфира	Не растворяются, окрашиваются
Полиуретаны на основе простого эфира	Не растворяются и не окрашиваются
Полимеры эпоксидные на основе дифенилолпропана и эпихлоргидрина	Не растворяются, слабо окрашиваются
Полимеры эпоксидные на основе гликоля и эпихлоргидрина	Не растворяются и не окрашиваются
Полимеры эпоксидные на основе низкомолекулярных продуктов конденсации эпихлоргидрина	Не растворяются, вначале слабо окрашиваются, затем окраска исчезает
Поликарбонаты	Не растворяются и не окрашиваются
Полисульфоны	Не растворяются и не окрашиваются
Полиэфиры на основе гликоля и двухосновной кислоты	Не растворяются, окрашиваются
Полиформальдегид	Не растворяется и не окрашивается
Кремнийорганическая смола	Не растворяется и не окрашивается
Простые эфиры целлюлозы: а) метилцеллюлоза б) гидроцеллюлоза в) этилцеллюлоза	Не растворяется и не окрашивается Не растворяется и не окрашивается Не растворяется и не окрашивается
Сложные эфиры целлюлозы – – ацетилцеллюлоза – ацетобутиратцеллюлоза	Не растворяется, окрашивается Не растворяется, окрашивается

4.5.4. Проба Либермана – Шторха – Моравского

Для предварительного ориентировочного распознавания полимера используется реакция Либермана – Шторха – Моравского. Реакция заключается в следующем: на фарфоровую пластинку помещают небольшую пробу полимера, смачивают несколькими каплями уксусного ангидрида и прибавляют 1 каплю концентрированной серной кислоты ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$) так, чтобы она попала в жидкость. Отмечают возникшую окраску жидкости и поверхности полимера и наблюдают изменение окраски в течение 30 минут. В табл. 4.5.4.1 представлена окраска полимеров по реакции Либермана – Шторха – Моравского.

Т а б л и ц а 4.5.4.1

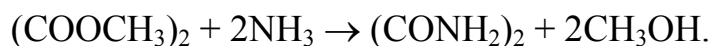
Окраска полимеров, полученная по реакции
Либермана – Шторха – Моравского

Полимеры	Окраска
1	2
Карбамидно-, казеино- и меламиноформальдегидные смолы, терпеновая смола, полиамиды, полиформальдегид, полистирол, полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, поликарбанаты, политетрафторэтилен, сополимеры винилхлорида с эфирами акриловой и метакриловой кислот, бутадиенитрильные сополимеры, ацетилцеллюлоза, ацетопропионат целлюлозы, ацетобутират целлюлозы, полисульфоны	Окраска не изменяется
Полиметилметакрилат	Медленно становится светло-коричневой
Поливинилиденхлорид	Медленно желтеет
Сополимеры винилхлорида с винилацетатом	Медленно зеленеет, синее и буреет
Поливинилбутирала, поливинилацетали	Оранжевая, переходящая в красную, затем в коричневую
Поливинилформали	Светло-зеленая, буреет
Поливиниловый спирт с низким содержанием ацетатных групп со средним содержанием ацетатных групп с большим содержанием ацетатных групп	Зеленая Коричневая, светло-зеленая Светло-коричневая, красно-коричневая Медленно зеленеет
Полиэфиры	Отрицательная, иногда коричневая
Эпоксидные	Розовая, переходящая в красную
Фенолоформальдегидные, фенолофурфурольные, фуриловые и резорциноформальдегидные	Слабо-розовая
Кумароноинденовые смолы – мягкие – со средней температурой размягчения – с высокой температурой размягчения, фенолокумароноинденовые – гидрированные	Красный цвет до пурпурно-красного, до зеленого или коричневого Оранжевая до кирпично-красной Багряно-красная, красно-коричневая, коричневая Светло-коричневая
Бутадиенстирольный каучук	Светло-голубая, серо-зеленая
Метилцеллюлоза с различным содержанием этоксильных групп	Оранжевая, коричневая, черная
Бензилцеллюлоза	Оранжевая, слабо-коричневая

4.6. Качественные реакции растворимых в воде полимеров

4.6.1. Полиакриламид

Нагревание полиакриламида $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CONH}_2)-]_n$ с диметилноксалатом и тиобарбитуровой кислотой приводит к образованию вещества красного цвета. Эту реакцию дают все азотсодержащие соединения, выделяющие аммиак при нагревании до 160°C . Выделяющийся аммиак с диметилноксалатом образует оксамид:



Оксамид $(\text{CONH}_2)_2$ при сухом нагревании с тиобарбитуровой кислотой образует вещество темно-красного цвета.

Реагенты.

Диметилноксалат.

Тиобарбитуровая кислота.

Ход анализа.

Берут небольшое количество твердого исследуемого полимера или остатка после его выпаривания и помещают в пробирку. В пробирку вносят несколько миллиграммов диметилноксалата и тиобарбитуровой кислоты. После этого пробирку нагревают на глицириновой бане при $130\div 160^\circ\text{C}$. Образование продукта красного цвета, устойчивого в течение $1\div 3$ минут, подтверждает, что исследуемый полимер – полиакриламид. Точно такую же положительную реакцию при нагревании с диметилноксалатом и тиобурбитуровой кислотой дает поливиниламин.

4.6.2. Сополимеры метакриламида и метакриловой кислоты

Сополимеры метакриламида $[-\text{CH}_2-(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CONH}_2)-]_n$ и метакриловой кислоты $[-\text{CH}_2-(\text{CH}_3)\text{C}(\text{COOH})-]_n$ открывают по реакциям с фуксином, с диметилноксалатом и тиобарбитуровой кислотой и по реакции Манно.

Реакция Манно.

Реагенты.

Азотная кислота с плотностью $\rho=1,40$ г/см³.

Цинковая пыль.

Ход анализа.

Пробу исследуемого образца диполимеризуют в пробирке, закрытой тампоном из фильтровальной бумаги. После деполимеризации бумагу со сконденсировавшимся мономером помещают в другую пробирку, прибавляют несколько см³ азотной кислоты и нагревают на слабом пламени, при этом появляется желтая окраска. Раствор охлаждают и после охлаждения к раствору прибавляют $\frac{1}{2}$ объема дистиллированной воды и затем цинковую пыль. Если в исследуемом образце есть метакрилат, то появляется синяя окраска. Краситель можно экстрагировать хлороформом.

При действии щелочного раствора фуксина образец растворяется и окрашивает раствор в розовый цвет. Положительную реакцию Манно дают и сополимеры метилметакрилата с метакриловой кислотой. При действии щелочного раствора фуксина образец растворяется и окрашивает раствор в розовый цвет.

4.6.3. Поливиниловый спирт

Поливиниловый спирт $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-]_n[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-]_n$ открывают пробой Либермана – Шторха – Моравского, реакцией с йодом, по реакции с бурой $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$ и по продукту пиролиза до уксусного альдегида.

А) Реакция с йодом.

Реагенты.

Соляная кислота HCl .

Йод, 0,1Н раствор йода в йодиде калия.

Ход анализа.

При приливании к водному раствору поливинилового спирта нескольких см³ раствора йода и подкислении этого раствора слегка соляной кислотой появляется синяя окраска, темнеющая при стоянии. Реакцию следует проводить при комнатной температуре, так как при нагревании окраска исчезает. В отсутствие соляной кислоты окраска зеленая.

Б) Открытие ацетальдегида в продуктах пиролиза поливинилового спирта.

При пиролизе поливинилового спирта выделяется уксусный альдегид, который можно обнаружить по реакции с нитропруссидом натрия или с о-нитробензальдегидом.

Реагенты.

Морфолин, 20%-й водный раствор.

Нитропруссид натрия, 5%-й водный раствор.

Раствор о-нитробензальдегида в 2Н растворе гидроксида натрия.

Соляная кислота, концентрированная.

Ход анализа.

1) Берут небольшую пробу исследуемого образца, помещают в пробирку, отверстие которой накрывают кружком влажной фильтровальной бумаги, пропитанной свежеприготовленной смесью равных по объему 20%-го водного раствора морфолина и 5%-го раствора нитропруссид натрия. Конец пробирки нагревают в пламени горелки до наступления заметного обугливания. Если в исследуемом образце присутствует уксусный альдегид, то бумага синее.

2) Помещают в реторту несколько миллилитров исследуемого образца, нагревают пламенем горелки с температурой 400°C. Узкую полоску фильтровальной бумаги смачивают свежеприготовленным раствором о-нитро-

бензальдегида в 2Н растворе NaOH и вносят ее в пары, выделяющиеся при пиролизе. Если в исследуемом образце присутствует ацетальдегид, то бумага окрашивается в синий цвет.

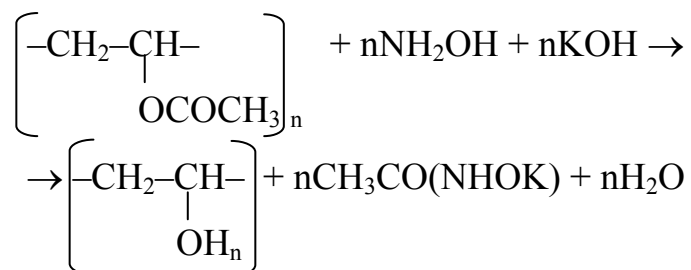
в) Реакция с бурой $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

К водному раствору исследуемого образца добавляют немного буры и 5 капель концентрированной соляной кислоты. Появляется интенсивное зеленое окрашивание.

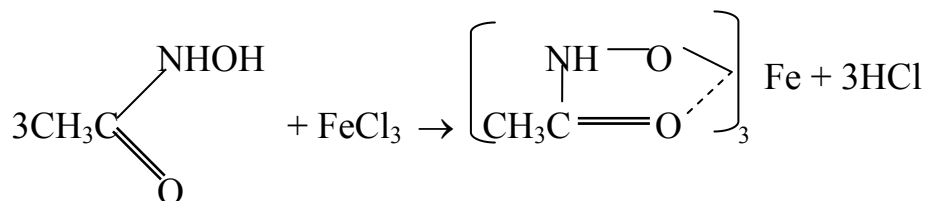
4.6.4. Сополимеры винилацетата и малеиновой кислоты

Сополимеры $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-]_n [-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}(\text{COOH})-]_m$ открывают по реакции с фуксином и по реакции образования солей железа с гидроксамовой кислотой.

Действуя на сложные эфиры карбоновых кислот гидрохлоридом гидроксиламина, можно перевести их в щелочные соли гидроксамовых кислот:



Образующаяся при подкислении свободная гидроксамовая кислота идентифицируется по реакции с хлоридом железа (III):



Реагенты.

Гидрохлорид гидроксиламина, насыщенный спиртовой раствор.

Гидроксид калия, 0,5Н спиртовой раствор.

Соляная кислота, 0,5Н раствор.

Хлорид железа (III), 1%-й раствор.

Ход анализа.

В пробирку помещают небольшую пробу полимера, прибавляют несколько капель насыщенного спиртового раствора гидрохлорида гидроксиламина и 1 см³ свежеприготовленного 0,5Н спиртового раствора KOH. Смесь нагревают до начала появления пузырьков газа. Смесь охлаждают, затем подкисляют 0,5Н раствором соляной кислоты и добавляют 1 каплю 1%-го раствора хлорида железа (III). Появляется интенсивное фиолетовое окрашивание.

4.6.5. Производные целлюлозы

Производные целлюлозы открывают пробамы Либермана – Шторха – Моравского, Молиша и по реакции гидролиза до фурфурола.

Реакция гидролиза до фурфурола.

Реагенты.

Серная кислота концентрированная ($\rho=1,84$ г/см³).

Ацетат анилина, 10%-й раствор в 10%-й уксусной кислоте.

Ход анализа.

В тигель помещают небольшую пробу исследуемого полимера или выпаривают досуха несколько капель исследуемого раствора. Добавляют в тигель одну каплю серной кислоты. Кружок фильтровальной бумаги смачивают раствором ацетата анилина и накрывают им тигель. Бумагу к тиглю прижимают часовым стеклом. Дно тигля осторожно нагревают в течение 1 минуты, не допуская разбрызгивания. Появившаяся окраска от розовой до красной указывает на положительную реакцию.

4.6.5.1. Метилцеллюлоза

Метилцеллюлозу $-\left[C_6H_7O_2(OH)_{3-n}(OCH_3)_n \right]_m$ открывают по реакциям с йодом и таннином. При нагревании водных растворов метилцеллюлоза выпадает в осадок. Растворы метилцеллюлозы с раствором йода в йодиде калия дают окраску от фиолетово-синей до коричневой. Добавление к раствору метилцеллюлозы даже 0,1%-го раствора таннина приводит к выпадению хлопьевидного осадка.

4.6.5.2. Карбоксиметилцеллюлоза

Карбоксиметилцеллюлозу $-\left[C_6H_7O_2(OH)_{3-n}(OCH_2)_n(COOH)_n \right]_m$ открывают реакцией со щелочным раствором фуксина, в котором исследуемый образец растворяется, окрашивая раствор в розовый цвет.

В табл. 4.6.5.2.1 и 4.6.5.2.2 представлены схемы идентификации водорастворимых полимеров.

Т а б л и ц а 4.6.5.2.1

Качественная реакция на азот

Положительная		Отрицательная	
Полиакриламид, поливиниламин, полиакролеиноксим, сополимер метакриламида и метакриловой кислоты		Поливиниловый спирт, сополимер метилметакрилата и метакриловой кислоты, сополимер винилацетата и малеиновой кислоты, метилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, полиэтиленоксид, полидиоксолан	
Проба со щелочным раствором фуксина			
Положительная		Отрицательная	
Сополимер метакриламида и метакриловой кислоты		Полиакриламид, поливиниламин, полиакролеиноксим	
По содержанию азота рассчитывают соотношение мономеров		По содержанию азота определяют тип полимера и подтверждают цветной реакцией	

Т а б л и ц а 4.6.5.2.1

Качественная реакция на углеводы

Положительная			Отрицательная			
Метилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, оксиэтилцеллюлоза			Поливиниловый спирт, сополимер метилметакрилата и метакриловой кислоты, сополимер винилацетата и малеиновой кислоты, полиэтиленоксид, полидиоксолан			
Проба с раствором таннина			Проба со щелочным раствором фуксина			
Положительная	Отрицательная		Положительная		Отрицательная	
Метилцеллюлоза	Карбоксиметилцеллюлоза, оксиэтилцеллюлоза		Сополимер метилметакрилата и метакриловой кислоты, сополимер винилацетата и малеиновой кислоты		Поливиниловый спирт, полиэтиленоксид, полидиоксолан	
Проба со щелочным раствором фуксина			Реакция Мано		Реакция на гидроксильные группы	
	Положительная	Отрицательная	Положительная	Отрицательная	Положительная	Отрицательная
	Карбоксиметилцеллюлоза	Оксиэтилцеллюлоза	Сополимер метилметакрилата и метакриловой кислоты	Сополимер винилацетата и малеиновой кислоты	Поливиниловый спирт	Полиэтиленоксид, полидиоксолан
						Определение элементного состава

4.7. Качественные реакции галогенсодержащих полимеров

Галогенсодержащие полимеры открывают по характерным реакциям на галогены, по реакции с фуксином, по реакции Либермана – Шторха – Моравского и по другим характерным реакциям.

А) Реакция с хлоруксусными кислотами.

Реагенты.

Монохлоруксусная или дихлоруксусная кислота.

Ход анализа.

Нагревают слабым пламенем горелки в пробирке столько монохлоруксусной или дихлоруксусной кислоты, чтобы образовалось 5 см³ расплава. На кончике шпателя вносят в расплав измельченную пробу полимера и смесь нагревают на слабом огне при энергичном встряхивании. Если через две минуты окраска не появляется, то реакция считается отрицательной. Окраска, возникающая при реакции, представлена в табл. 4.7.1.

Т а б л и ц а 4.7.1

Окраска галогенсодержащих виниловых полимеров
при реакции с хлоруксусными кислотами

Полимер	Окраска	
	В монохлоруксусной кислоте	В дихлоруксусной кислоте
1	2	3
Поливинилхлорид –[–CH ₂ –CH(Cl)–] _n	Синяя	Красновато-пурпурная
Перхлорвинил	Отсутствует	Отсутствует
Поливинилацетат –[–CH ₂ –CH(OCOCH ₃)–] _n	Красновато-пурпурная	Синевато-пурпурная
Сополимер винилхлорида с винилацетатом (60:40)	От каштановой до пур- пурной	От синей до пурпурной
Сополимер с винилацетатом и виниловым спиртом (90:4:6)	От каштановой до пур- пурной	От синей до пурпурной
Сополимер с винилацетатом и малеиновой кислотой (86:13:1)	От каштановой до пур- пурной	От синей до пурпурной
Сополимер с изопропилвини- ловым эфиром (80:20)	От каштановой до пур- пурной	От синей до пурпурной
Сополимер с винилацетатом и бутилакрилатом (1:1:1)	Слабая красная, затем синеватая	От синей до пурпурной
Поливинилметилэфир	Зеленая	От синей до пурпурной
Поливинилэтиловый эфир	Синевато-зеленая	Зеленовато-синяя
Поливинилдодециловый эфир	Зеленая	Зеленовато-синяя
Поливинилизопропиловый эфир	Синевато-зеленая	Зеленовато-синяя
Поливинилгексадециловый эфир	Зеленая	Зеленая
Поливинилоктадециловый эфир	Зеленая	Зеленая

Б) Реакция с пиридином.

Реагенты.

Пиридин.

Гидроксид натрия или калия, насыщенный метанольный раствор.

Ход анализа.

а) Вариант I.

Приготавливают 0,1%-й раствор исследуемого полимера в пиридине и прибавляют 0,5 см³ насыщенного матенольного раствора NaOH или KOH.

б) Вариант II.

Раствор полимера в пиридине нагревают до слабого кипения и прибавляют раствор KOH. Окраска, возникающая при реакции, представлена в табл. 4.7.2.

Т а б л и ц а 4.7.2

Окраска, возникающая при реакции галогенсодержащих виниловых полимеров с NaOH или KOH и пиридином

Полимер	Окраска	
	Вариант I	Вариант II
Поливинилхлорид $-\text{[-CH}_2\text{-CH(Cl)-]}_n$	Светло-коричневая	Коричневая до черной; при стоянии выпадает коричневый осадок
Поливинилиденхлорид $-\text{[-CH}_2\text{-CCl}_2\text{-]}_n$	Коричнево-черный осадок	—
Перхлорвинил	Желто-красный оса- док, переходящий в красно-коричневый	Желтая
Сополимеры винилхло- рида с винилиденхло- ридом	—	Коричневая до черной
Хлорированный полиэтилен	—	Слабо-желтая, через не- сколько часов корич- невая до черной
Полихлоропрен (неопрен) $-\text{[-CH}_2\text{-CCl=CH-CH}_2\text{-]}_n$	—	Слабо-желтая, через не- сколько часов корич- невая до черной

В) Реакция с морфолином.

Образец исследуемого полимера погружают в морфолин. Поливинилхлорид дает отрицательный результат, поливинилиденхлорид медленно темнеет и в течение нескольких часов морфолин становится непрозрачным и почти черным. Перхлорвинил растворяется в морфолине и дает прозрачный красно-коричневый раствор.

Г) Реакция Берчфилда.

Реакция Берчфилда используется для идентификации каучуков.

Исследуемый полимер подвергают термическому разложению, а продукты разложения улавливают в реактивных растворах.

Реагенты.

Раствор 1. Растворяют 0,5 г цитрата натрия, 1 г лимонной кислоты, 0,04 г тимолового синего и 0,12 г бромтимолового синего в 1 л этилового спирта и 210 см³ воды. Цвет раствора желтый. рН=4,7 при 25°С, плотность $\rho_{\text{ч}}^{25^{\circ}\text{C}}=0,850 \text{ г/см}^3$.

Раствор 2. Растворяют 2,0 г цитрата натрия и 0,01 г бромфенолового синего в 180 см³ этилового спирта и 380 см³ воды. Цвет раствора синефиолетовый. рН=8,4 при 25°С. Добавлением воды или спирта раствор доводят до требуемой плотности $\rho_{\text{ч}}^{25^{\circ}\text{C}}=0,890 \text{ г/см}^3$.

Раствор 1А.

2 г цитрата натрия, 0,2 г лимонной кислоты, 0,03 г ализаринового красного и 0,03 г тимолового синего растворяют в 500 см³ дистиллированной воды.

Раствор 2А.

1 г n-диметиламинобензальдегида и 0,01 г гидрохинина растворяют в 100 см³ абсолютного метилового спирта. К раствору добавляют 5 см³ концентрированной соляной кислоты и 10 см³ этиленгликоля. Добавлением метилового спирта или этиленгликоля доводят плотность раствора до требуемого значения $\rho_{\text{ч}}^{25^{\circ}\text{C}}=0,851 \text{ г/см}^3$.

Ход анализа.

Берут навеску массой 0,5 г измельченного полимера, помещают в пробирку, которую закрывают пробкой с отводной трубкой, и нагревают до начала разложения. Когда в трубке появится капля отгона, конец отводной трубки опускают в пробирку, содержащую 1,5÷2,0 см³ раствора 1 или 1А. Через 5÷10 секунд, когда в растворе соберется капля отгона, конец отводной трубки переносят в пробирку с раствором 2 или 2А, и снова собирают отгон. Когда температура пробирки станет такой же, как и в помещении, пробирку сильно встряхивают и определяют, будет ли капля масляного отгона плавать или тонуть, и какова окраска раствора. Так приближенно устанавливают плотность раствора. рН отгона определяют по изменению цвета первого и второго раствора. В табл. 4.7.3 представлена окраска растворов каучуков.

Т а б л и ц а 4.7.3

Окраска растворов каучуков

Реакция	Каучук						
	Бутил-каучук	Натуральный каучук	Натрий-бутадиеновый СКБ	Бутадиен-стирольный СКС	Бутадиен-нитрильный СКН	Хлорсодержащие СК	Тиокол
1	2	3	4	5	6	7	8
Проба Берч-филда: Раствор 1	Желтая, капля плавает	Желтая, капля тонет	Желтая, капля тонет	Желтая, капля тонет	Зеленая, капля тонет	Красная, капля тонет	Оранжевая, капля тонет
Раствор 2	Синяя, капля плавает	Синяя, капля плавает	Синяя, капля тонет	Синяя, капля тонет	Синяя, капля тонет	Желтая, капля тонет	Желто-зеленая, капля тонет
Раствор 1А	Оранжевая	Оранжевая	Оранжевая	Оранжевая	Фиолетовая	Малиновая	Оранжевая
Раствор 2А	Сиреневая, капля плавает	Лиловая, капля плавает	Сине-зеленая, капля тонет	Желто-зеленая, капля тонет	Вишневая, капля тонет	Темно-зеленая, капля тонет	Желтая, капля тонет

4.8. Качественные реакции полиуретанов

Полиуретаны $[-\text{CONH}-\text{R}-\text{NHCOO}-\text{R}'-\text{O}-]_n$ открывают по реакции с фуксином, пробой Либермана – Шторха – Моравского и другими характерными реакциями.

А) Реакция с п-диметиламинобензальдегидом.

Реагенты.

Ледяная уксусная кислота.

п-Диметиламинобензальдегид.

Ход анализа.

Пробу исследуемого полимера растворяют в $5 \div 10 \text{ см}^3$ ледяной уксусной кислоты при $18 \div 20^\circ\text{C}$ и прибавляют около 0,1 г п-диметиламинобензальдегида. Если исследуемый образец полиуретан, то через $20 \div 30$ минут появляется интенсивная желтая окраска. В случае, если исследуемый образец трудно растворим в ледяной уксусной кислоте, то растворение ведут при нагревании. Раствор охлаждают и прибавляют п-диметиламинобензальдегид.

Б) Реакция с нитритом натрия.

Реагенты.

Нитрит натрия, 1%-й водный раствор.

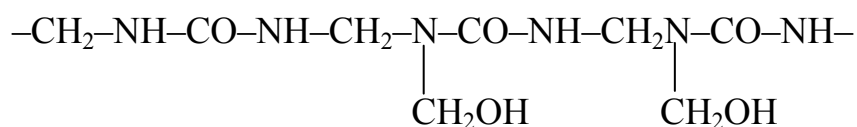
Ацетон.

Ход анализа.

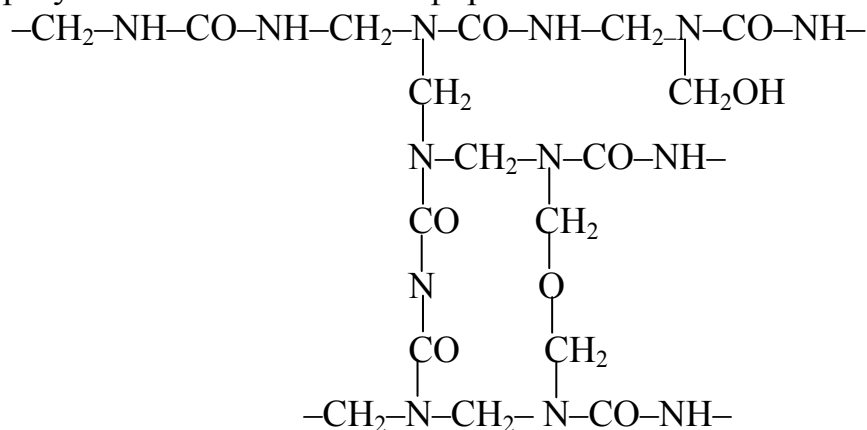
0,1 г исследуемого полимера помещают в пробирку. В пробирку вставляют на корковой пробке стеклянную трубку с внешним диаметром 4 мм, согнутую под прямым углом. Пробирку нагревают при легком встряхивании в голубой части пламени горелки. Происходит пиролиз образца, и из открытого конца стеклянной трубки начинают выходить пары. Этот конец трубки сразу же опускают в пробирку с 5 см³ ацетона так, чтобы он находился ниже поверхности жидкости. Летучие продукты образуют в ацетоне муть. При появлении мути разложение образца прекращают и встряхивают раствор. К раствору прибавляют 1 см³ 1%-го раствора нитрита натрия. Если исследуемый образец полиуретан, полученный на основе ароматических диизоцианатов, то появляется красновато-коричневая окраска.

4.9. Качественные реакции карбамидно-формальдегидных полимеров

Карбамидно-формальдегидные полимеры получают при взаимодействии карбамида (мочевины) с формальдегидом в кислой или щелочной среде. На первой стадии синтеза образуется полимер:



При нагревании полимер переходит в неплавкое и нерастворимое состояние, при этом выделяется вода и формальдегид, а между молекулами полимера образуются метиленовые и эфирные связи:



Карбамидно-формальдегидные смолы являются термореактивными полимерами. Открывают их по пробе Либермана – Шторха – Моравского и по другим реакциям.

А) Реакция с реактивом Несслера.

Реагенты.

Реактив Несслера.

Ход анализа.

Образец исследуемого полимера нагревают в пробирке. Появляется запах аммиака, пары которого пропускают в пробирку с реактивом Несслера. Образуется осадок красно-коричневого цвета $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{J}_3$ или появляется желтое окрашивание.

Б) Реакция с п-диметиламинобензальдегидом.

Реагенты.

Смесь ледяной уксусной кислоты с уксусным ангидридом в соотношении 3:10 по объему.

п-диметиламинобензальдегид.

Ход анализа.

Образец исследуемого полимера помещают в круглодонную колбу вместимостью 50 см^3 , приливают 10 см^3 смеси уксусной кислоты с уксусным ангидридом и прибавляют 0,015 г п-диметиламинобензальдегида. К колбе присоединяют воздушный холодильник, нагревают колбу и кипятят содержимое в течение 10 минут. В присутствии карбамидно-формальдегидного полимера появляется голубая или сине-зеленая окраска.

В) Реакция с нитратом ртути.

Реагенты.

Нитрат ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

Ход анализа.

Пробу тонкоизмельченного полимера осторожно нагревают в пробирке, в отверстие которой помещают кусочек фильтровальной бумаги, пропитанной раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Если исследуемый образец карбамидно-формальдегидный полимер, то фильтровальная бумага чернеет.

Г) Реакция с хлоридом меди (II) и гексацианоферратом (II) калия.

Реакция позволяет открывать тиокарбамидные полимеры в присутствии карбамидно- и меламиноформальдегидных полимеров, алкидных смол, поливиниловых, полистирольных и полиакриловых полимеров.

Реагенты.

Хлорид меди (II).

Реактивная бумага, насыщенная гексацианоферратом (II) калия.

Ход анализа.

Пробу исследуемого образца нагревают в кипящей воде в течение 2÷4 минут. Добавляют в пробирку хлорид меди и опять кипятят 2÷4 минуты. Берут одну каплю прозрачного раствора и помещают ее на реактивную бумагу, пропитанную гексацианоферратом (II) калия. Если в образце

присутствует тиокарбамид, то в центре капли появляется окраска от фиолетовой до синей, имеющей иногда коричневый оттенок.

4.10. Качественные реакции анилиноформальдегидных полимеров

Анилиноформальдегидные полимеры образуются при конденсации аминокбензильного спирта и диметиланилина. При конденсации анилина, фенола и формальдегида в щелочной или кислой средах образуются анилинофенолоформальдегидные полимеры.

Анилинофенолоформальдегидные полимеры открывают по характерным реакциям.

А) Анализ продуктов деструкции.

Образец исследуемого полимера подвергают деструкции и в продуктах деструкции определяют анилин, фенол и формальдегид, как сказано выше.

Б) Реакция с хлорамином Т.

Реагенты.

Серная кислота, 25%-й раствор.

Гидроксид натрия, 40%-й раствор.

Хлорамина Т, 4%-й раствор.

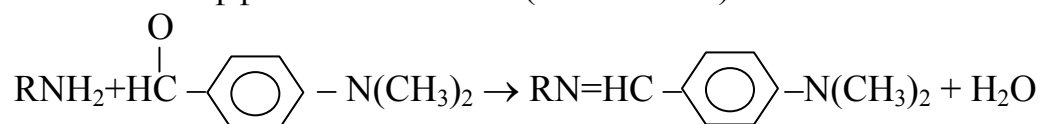
Фенол, 3%-й раствор.

Ход анализа.

В круглодонную колбу вместимостью 50 см³ помещают образец исследуемого полимера и приливают 10 см³ раствора H₂SO₄. К колбе присоединяют обратный воздушный холодильник и нагревают колбу в течение 30-40 минут. 2÷5 каплями раствора гидроксида натрия полученный раствор нейтрализуют так, чтобы оставалась слабокислая реакция на лакмус. В раствор прибавляют 1 см³ раствора хлорамина Т, 1 см³ фенола и 1÷2 см³ гидроксида натрия NaOH. Окрашивание раствора в синий цвет подтверждает наличие анилина в исследуемом полимере.

В) Реакция с п-диметиламинобензальдегидом.

Первичные амины конденсируются с п-диметиламинобензальдегидом с образованием Шиффовых оснований (азометинов):



Реагенты.

п-Диметиламинобензальдегид, бензольный раствор.

Эфир.

Ход анализа.

Образец исследуемого полимера подвергают деструкции и эфиром экстрагируют анализ из продуктов деструкции. Каплю насыщенного бен-

зольного раствора *n*-диметиламинобензальдегида помещают на фильтровальную бумагу, затем на нее наносят каплю исследуемого эфирного раствора. Фильтровальную бумагу выдерживают при 100⁰С в сушильном шкафу в течение 3 минут. Желтое пятно указывает на положительную реакцию.

4.11. Качественные реакции меламинаформальдегидных полимеров

Меламинаформальдегидные полимеры получают при взаимодействии меламина с формальдегидом. Полимер состоит из звеньев $[-O-CH_2-NH-R-]_n$, где R – остаток триазина.

Полимер образован не только за счет простых эфирных связей, но и за счет поперечных метиленовых.

Меламинаформальдегидные полимеры открывают пробой Либермана-Шторха-Моравского и другими реакциями.

Реакция образования гидрохлорида меламина.

Реагенты.

Соляная кислота, концентрированная ($\rho=1,19$ г/см³).

Тиосульфат натрия Na₂S₂O₃.

Пероксид водорода, 3%-й раствор.

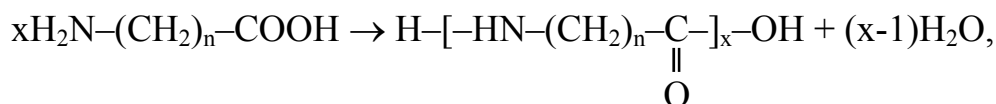
Индикаторная бумага конго.

Ход анализа.

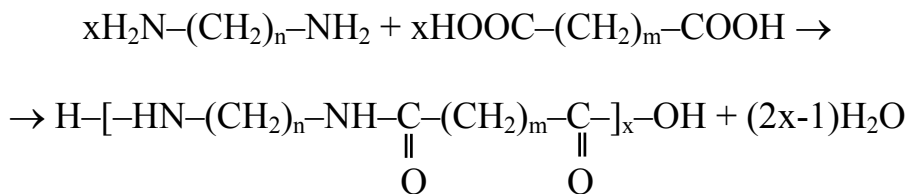
Небольшой образец исследуемого полимера помещают в пробирку и обрабатывают несколькими каплями соляной кислоты, и смесь постепенно нагревают на глицериновой бане до 190÷200⁰С. Нагревание ведут до тех пор, пока пары не перестанут окрашивать индикаторную бумагу конго в синий цвет. Оставшийся в пробирке остаток охлаждают и добавляют к нему несколько сотых грамма тиосульфата натрия. Отверстие пробирки накрывают кружком бумаги конго, смоченной 3%-м раствором пероксида водорода, и содержимое пробирки вновь нагревают на глицериновой бане до 160⁰С. Если на индикаторной бумаге появляется синяя окраска, то в исследуемом образце присутствует меламинаформальдегидная смола.

4.12. Качественные реакции полиамидов

Полиамиды – продукты конденсации аминокислот, их лактамов, а также диаминов с дикарбоновыми кислотами. Конденсация аминокислот протекает по схеме:



а поликонденсация диаминов с дикарбоновыми кислотами протекает по схеме:



Полиамиды обнаруживают по реакции с фуксином, пробой Либермана-Шторха-Моравского и другим реакциям.

А) Реакция пиролизата с *n*-диметиламинобензальдегидом.

Реагенты.

n-Диметиламинобензальдегид, 1%-й раствор в метаноле.

Соляная кислота концентрированная ($\rho=1,19 \text{ г/см}^3$).

Ход анализа.

Помещают в пробирку 0,1÷0,2 г исследуемого полимера и закрывают кусочком ваты. Пробирку с образцом нагревают на небольшом пламени горелки. Происходит разложение полимера (пиролиз). После того, как разложение закончится, пробирку охлаждают и переносят кусочек ваты в пробирку с 1%-м метанольным раствором *n*-диметиламинобензальдегида, подкисленного одной каплей концентрированной соляной кислоты. Появление красной окраски подтверждает, что исследуемый образец – полиамид.

Б) Реакция обнаружения кислот и диаминов в продуктах гидролиза полимера.

Реагенты.

Соляная кислота концентрированная ($\rho=1,19 \text{ г/см}^3$).

Активированный уголь.

Эфир.

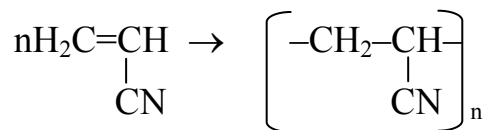
Спирт этиловый.

Ход анализа.

Образец исследуемого полимера помещают в круглодонную колбу с шлифованным обратным холодильником и приливают 10-кратное количество концентрированной соляной кислоты. Колбу соединяют с обратным холодильником и нагревают на песочной или водяной бане при кипении в течение 10÷12 часов. Происходит гидролиз полимера. Когда пройдет процесс гидролиза, темную жидкость кипятят несколько минут с активированным углем. Затем фильтруют, охлаждают и экстрагируют кислоту полимера эфиром. Производят перекристаллизацию кислоты из воды. После перекристаллизации кислоту идентифицируют по температуре плавления и качественным реакциям. Хлористоводородный раствор, который остался после экстрагирования, выпаривают на паровой бане, остаток растворяют в горячем спирте. Охлаждают спиртовой раствор. При охлаждении выделяются гидрохлориды или аминокислоты, которые идентифицируют по температуре плавления и по содержанию хлора.

4.13. Качественные реакции полиакрилонитрила

Полиакрилонитрил получают анионной полимеризацией акрилонитрила:



Полиакрилонитрил и его сополимеры открывают специфическими реакциями.

А) Пиролиз в расплавленной сере.

Реагенты.

Сера кристаллическая, марки х.ч.

Хлорид железа (III), концентрированный подкисленный раствор.

Ход анализа.

Небольшое количество образца помещают в пробирку и смешивают его в пробирке с несколькими сотыми грамма серы. Пробирку укрепляют в асбестовую пластинку, накрывают кружком фильтровальной бумаги, смоченным концентрированным подкисленным раствором хлорида железа (III). Пробирку нагревают сначала сверху, а затем сильно прогревают дно. Появление интенсивно окрашенного красного пятна указывает на присутствие полиакрилонитрила в исследуемом образце.

Б) Реакция со щелочью.

Реагенты.

Гидроксид натрия, 10%-й раствор.

Реактив Несслера.

Диметилформаид.

Ход анализа.

1) Образец исследуемого полимера помещают в пробирку, растворяют в диметилформаиде и приливают раствор гидроксида натрия до сильнощелочной реакции. Пробирку с содержимым нагревают. При нагревании акрилонитрильные полимеры окрашивают раствор в яркий оранжево-красный цвет.

2) К исследуемому образцу приливают 10%-й раствор NaOH. При нагревании образца, содержащего акрилонитрил, он становится красно-коричневым. Образующиеся при нагревании пары пропускают в пробирку с реактивом Несслера. Если исследуемый образец полиакрилонитрил, то образуется осадок красно-коричневого цвета или раствор окрашивается в желтый цвет ($\text{HgNH}_2\text{J} \cdot \text{HgJ}_2$).

В) Пиролиз с сульфатом железа (II).

Реагенты.

Гидроксид натрия, разбавленный раствор.

Сульфат железа (II).

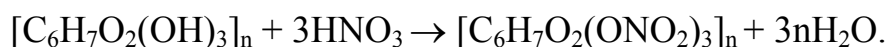
Соляная кислота, разбавленный раствор.

Ход анализа.

Исследуемый образец подвергают пиролизу. Пары и конденсат пропускают в пробирку с водой. Раствор подщелачивают разбавленным раствором гидроксида натрия, кипятят с небольшим количеством FeSO_4 и подкисляют разбавленным раствором соляной кислоты. Если раствор окрашивается в голубой или синий цвет, то исследуемый образец – полиакрилонитрил.

4.14. Качественные реакции нитроцеллюлозы

Нитроцеллюлоза – сложный эфир целлюлозы и азотной кислоты:



Для определения целлюлозы применяют пробу Молиша (см. "открытие углеводов") и другие реакции.

А) Реакция с дифениламином.

Реагенты.

Дифениламин.

Серная кислота, концентрированная ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$).

Ход анализа.

Растворяют несколько кристалликов дифениламина в $0,5 \text{ см}^3$ концентрированной серной кислоты. Каплю этого реактива наносят на исследуемый образец. Немедленное появление интенсивной синей окраски указывает на присутствие нитроцеллюлозы или смешанного эфира целлюлозы, содержащего нитратную группу.

Б) Реакция с ацетатом анилина.

Реагенты.

Фосфорная кислота, 85%-й раствор.

Анилин, 50%-й раствор в уксусной кислоте. Кислоту прибавляют к свежеперегнанному анилину, пока не исчезнет муть.

Ход анализа.

Образец исследуемого полимера помещают в пробирку, прибавляют несколько капель фосфорной кислоты, закрывают пробирку фильтровальной бумагой, смоченной ацетатом анилина, и нагревают до обугливания образца. Если исследуемый образец нитроцеллюлоза, то на фильтровальной бумаге появляется желтое пятно. Если исследуемый образец содержит целлюлозу или ее производные, то на фильтровальной бумаге появляется розовое пятно.

В) Реакция с реактивом Швейцера.

Реагенты.

Реактив Швейцера: растворяют 25 г кристаллогидрата сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в воде и осаждают его 8 г гидроксида натрия. Полученный

осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ отмывают от щелочи и растворяют в 20%-м растворе гидроксида аммония NH_4OH .

Ход анализа.

Исследуемый образец омыляют в щелочной среде. При омылении сложных эфиров целлюлозы выпадает осадок гидроцеллюлозы, нерастворимый в воде и органических растворителях. Осадок растворяется в реактиве Швейцера.

Г) Реакция с бензолом.

Реагенты.

Бензол.

Серная кислота, 93%-й раствор.

Этиловый спирт.

Ход анализа.

Образец исследуемого полимера помещают в пробирку, приливают $0,5 \text{ см}^3$ бензола и 1 см^3 93%-й серной кислоты. Пробирку с содержимым осторожно нагревают на водяной бане до появления интенсивной желтой окраски, быстро переходящей в красную. Содержимое пробирку немедленно охлаждают и осторожно прибавляют $0,5 \text{ см}^3$ этилового спирта. Если исследуемый образец содержит целлюлозу или ее производные, то на границе раздела двух жидкостей образуется голубое или зеленое кольцо. В присутствии этилцеллюлозы – фиолетовое кольцо.

Идентификация полимеров, содержащих азот, дается в табл. 4.14.1.

Т а б л и ц а 4.14.1

Идентификация полимеров, содержащих азот

Качественная проба со щелочным раствором фуксина положительная	
Полиуретаны на основе сложного эфира, полиамиды, полиакрилонитрил, сополимеры акрилонитрила, нитрат целлюлозы	
Идентификация по ИК-спектрам	
Полоса поглощения, см^{-1}	Полимеры
1250	Полиуретаны
1545, 1550, 1640, 2900, 3280	Полиамиды
2273	Полиакрилонитрил, сополимеры акрилонитрила
840, 1053, 1640	Нитрат целлюлозы
Качественная проба со щелочным раствором фуксина отрицательная	
Карбамидно-, меламино-, анилиноформальдегидные полимеры, полиимиды, полиуретаны на основе простого эфира	
Идентификация по ИК-спектрам	
Полоса поглощения, см^{-1}	Полимеры
1250, 1540, 1695	Полиуретаны на основе простого эфира
1546, 1550, 1640, 2900, 3280	Полиимиды
819, 1515, 3333	Анилиноформальдегидные полимеры
813, 1010, 3330	Метамино-, карбамидно-формальдегидные полимеры
Качественная реакция на карбамид	
Положительная	Отрицательная
Карбамидноформальдегидные полимеры	Меламиноформальдегидные полимеры

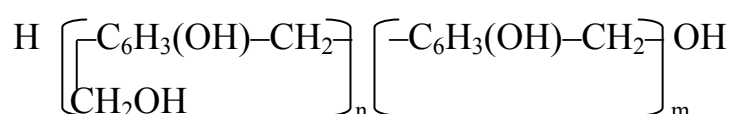
4.15. Качественные реакции фенолоальдегидных полимеров

Фенолоальдегидные полимеры получают при взаимодействии фенолов с альдегидами в присутствии кислых и щелочных катализаторов.

В зависимости от молярного соотношения фенола и альдегида, а также характера катализатора образуются новолачные (термопластичные) и резольные (терморезистивные) полимеры. Образование новолаков протекает по схеме:



При конденсации фенола с избытком формальдегида в присутствии оснований и кислот образуются резола общей формулы:



Полимеры на основе фенолов открывают по их поведению в пламени, по реакции с фуксином, пробой Либермана – Шторха – Моравского и другим реакциям.

А) Реакция с фталевым ангидридом.

Реагенты.

Фталевый ангидрид.

Серная кислота концентрированная ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$).

Гидроксид натрия, 10%-й раствор.

Ход анализа.

1 г полимера сплавляют с 1 г фталевого ангидрида и 3 каплями концентрированной серной кислоты до образования плава темно-коричневого цвета. Плав охлаждают, растворяют в воде и приливают к полученному раствору 10%-й раствор гидроксида натрия до щелочной реакции. Если исследуемый образец фенолформальдегидный полимер, то появляется красная окраска вследствие образования фенолфталеина.

Б) Реакция с серной кислотой.

Реагенты.

Серная кислота, концентрированная ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$).

Ход анализа.

Небольшое количество исследуемого полимера помещают в пробирку и растворяют в концентрированной серной кислоте. Появление интенсивной зеленой окраски подтверждает присутствие п-фенилфенолоформальдегидного полимера в исследуемом образце.

В) Реакция распознавания новолака и резола.

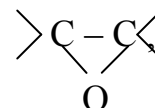
Ход анализа.

Исследуемый образец измельчают, помещают в тигель и в открытом тигле осторожно расплавляют или нагревают жидкий образец при

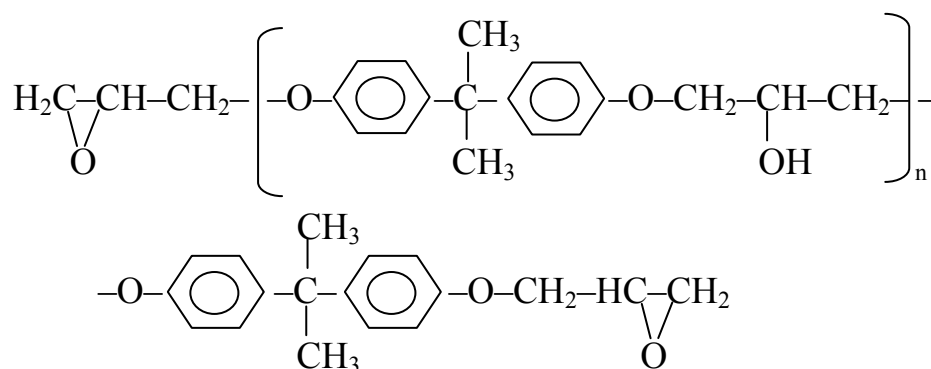
непрерывном помешивании. При температуре около 150°C резол в течение 5÷8 минут превращается в резиноподобную вязкую массу. Новолак при подобном испытании не изменяются, и его вязкость не повышается.

4.16. Качественные реакции эпоксидных полимеров

Эпоксидные полимеры получают при взаимодействии органических соединений, содержащих одну или более эпоксидных групп



с фенолами, аминами, органическими спиртами и кислотами. Наибольшее распространение получили эпоксидные полимеры, полученные поликонденсацией эпихлоргидрина с бис-фенолами:



Эпоксидные полимеры открывают по поведению в пламени, реакции с фуксином, пробой Либермана – Шторха – Моравского и другими реакциями.

А) Реакция с п-фенилендиамином.

Реагенты.

п-Фенилендиамин.

Ход анализа.

Растворяют 30 мг п-фенилендиамина в 8 см³ дистиллированной воды и вносят в раствор 0,5÷1,0 г исследуемого полимера. Раствор кипятят в течение 3 минут. Появление розовой окраски, которая усиливается после стояния в течение 12 часов при комнатной температуре, подтверждает присутствие эпоксидного полимера в исследуемом образце.

Б) Реакция образования ацетальдегида.

Реагенты.

Индикаторная бумага. Фильтровальную бумагу пропитывают смесью равных по объему 20%-го раствора морфолина и 5%-го раствора нитропруссид натрия.

Ход анализа.

Образец исследуемого полимера помещают в пробирку и нагревают на глицериновой бане до 240÷250°C. Открытый конец пробирки накрывают

кружком индикаторной бумаги. Если в образце есть ацетальдегид, то бумага окрашивается в синий цвет, пиролизическое отщепление альдегида при температуре ниже 250°C характерно только для эпоксидных полимеров.

В) Реакция Фукри.

Реагенты.

Серная кислота, концентрированная ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$).

Азотная кислота, 63%-я.

Гидроксид натрия, 1Н раствор.

Ход анализа.

Берут навеску исследуемого полимера массой 1 г, растворяют в 100 см³ концентрированной серной кислоты, добавляют 1 см³ азотной кислоты, встряхивают раствор и оставляют стоять на 5 минут. Затем в раствор вливают 100 см³ раствора гидроксида натрия. Появляется оранжевая окраска, если в исследуемом образце есть эпоксидный полимер.

Г) Проба с реактивом Дениже.

Реагенты.

Серная кислота концентрированная ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$).

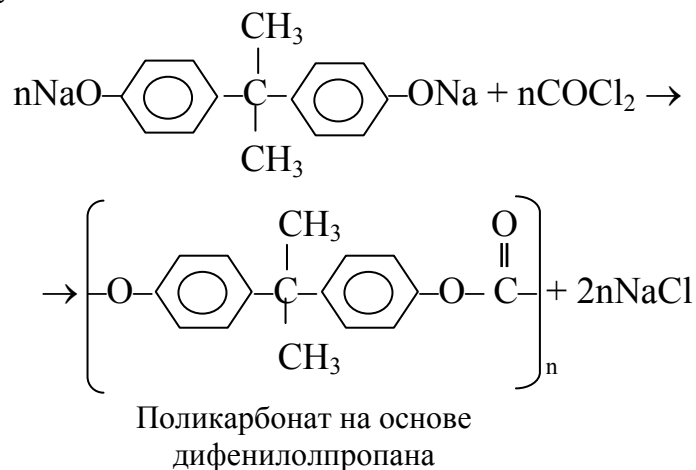
Реактив Дениже: 10 см³ концентрированной серной кислоты медленно вливают в колбу с 50 см³ дистиллированной воды и в этом горячем растворе растворяют 2,5 г оксида ртути (II).

Ход анализа.

Берут навеску исследуемого полимера массой 1 г, растворяют в 100 см³ концентрированной серной кислоты, добавляют 5 см³ реактива Дениже и встряхивают. Если исследуемый образец эпоксидный полимер, то в течение 30 минут образуется осадок оранжево-красного цвета.

4.17. Качественные реакции поликарбонатов

Поликарбонаты – это полиэфиры на основе ароматических диоксисоединений и угольной кислоты:



Поликарбонаты открывают по поведению в пламени, по реакции с фуксином, пробой Либермана – Шторха – Моравского и другим реакциям.

А) Реакция с *n*-диметиламинобензальдегидом.

Реагенты.

n-Диметиламинобензальдегид, 1%-й раствор в метиловом спирте.

Ход анализа.

Помещают в пробирку 0,1 г исследуемого образца. Пробирку закрывают кусочком ваты, а дно пробирки нагревают на небольшом пламени. При нагревании образец разлагается. После разложения образца вату переносят в пробирку с 1%-м раствором *n*-диметиламинобензальдегида в метиловом спирте. Если исследуемый образец – поликарбонат, то через 15 минут раствор становится зелено-синим. При подкислении раствора одной каплей соляной кислоты появляется глубокая синяя окраска, которая при стоянии исчезает.

Б) Реакция образования диоксида углерода.

Если подкислить продукты омыления поликарбоната, то выделяется диоксид углерода CO₂.

В) Реакция с хлороводородом.

Реагенты.

Хлороводород.

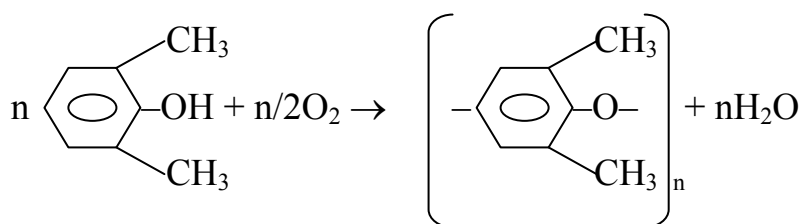
Метанол.

Ход анализа.

Образец исследуемого полимера подвергают пиролизу в пробирке, закрытой кусочком ваты. Кусочек ваты, содержащий пиролизат, вносят в пары хлороводорода. Если исследуемый образец – поликарбонат, то кусочек ваты краснеет. Краситель с трудом растворим в метаноле, и не дает тех реакций, которые получают в растворе *n*-диметиламинобензальдегида.

4.18. Качественные реакции полифениленоксидов

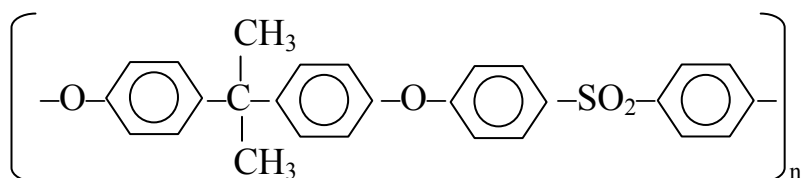
Полифениленоксиды получают по реакции окислительной дегидрополиконденсации 2,6-дизамещенных фенолов по схеме:



Полифениленоксиды открывают по продуктам деструкции, в которых открывают только фенол, так как в них альдегиды отсутствуют.

4.19. Качественные реакции полисульфонов

Получают поликонденсацией солей щелочного металла двухатомного фенола с ароматическим дигалогенсульфоном. Полимерные звенья полисульфонов содержат группу SO₂:



Полисульфоны открывают по качественной реакции продуктов деструкции на фенолы и по качественной реакции на серу.

В табл. 4.19.1 представлены специфические реакции и растворимость полимеров на основе фенола.

Таблица 4.19.1

Специфические реакции и растворимость полимеров на основе фенолов

Полимер	Проба Либермана – Шторха – Моравского	Проба Фокри	Проба с реактивом Дениже	Реакция на серу	Растворитель						
					Этанол	Кетон	Этил-ацетат	Метилен хлорид	Хлороформ	Хлорбензол	Диоксан
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Фенолформальдегидные	П	О	О	О	Р	Р	Р	НР	НР	НР	Р
Эпоксидные	П	П	П	О	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Поликарбонат	О	О	О	О	НР	НР	НР	Р	Р	Р	Р
Полисульфоны	О	О	О	П	НР	НР	НР	Р	Р	Р	Р
Полифениленоксиды	П	О	О	О	НР	НР	НР	Р	Р	Р	Р

Здесь: П–положительная; О–отрицательная; Р–растворим; НР–не растворим

Полимеры на основе фенолов идентифицируют по ИК-спектрам. В табл. 4.19.2 представлены полосы поглощения этих полимеров.

Идентификация по ИК-спектрам

Полосы поглощения, см ⁻¹	Полимеры
1042, 5000	Эпоксидные полимеры
760, 830, 920	Полимер, полученный на основе фенолоформальдегидных полимеров и эпихлоргидрина (реакция на фенол)
760, 830 3330, 5000	Смесь фенолоформальдегидного и эпоксидного полимеров (идентификация по цветным реакциям)
760, 830, 3330	Фенолоформальдегидные полимеры (идентификация по цветным реакциям)
Линии при 760, 830, 1042, 5000 – отсутствуют	Поликарбонаты, полисульфоны (идентификация по реакции на серу: положительная – полисульфоны)

4.20. Качественные реакции полиэфирных полимеров

Эти полимеры получают оликонденсацией гликолей или многоатомных спиртов с двухосновными кислотами или их ангидридами. В строительном производстве широкое применение нашли алкидные полимеры на основе фталевого ангидрида и глицерина:



Полиэфиры открывают по поведению в пламени, пробой Либермана – Шторха – Моравского, реакцией с фуксином и другими реакциями.

Открытие полиэфиров по определению кислот и гликолей.

Реагенты.

Бензол.

Гидроксид калия, 0,5Н раствор в абсолютном спирте.

Спирт этиловый, абсолютный.

Азотная кислота, концентрированная.

Соляная кислота, концентрированная.

Ход анализа.

Берут навеску полиэфира массой 2÷3 грамма, помещают в коническую колбу объемом 250 см³, приливают 10 см³ бензола, присоединяют к колбе обратный холодильник и нагревают на водяной бане до 40°C. Затем в колбу приливают 25÷50 см³ 0,5Н раствора гидроксида калия в абсолютном этиловом спирте и опять нагревают на кипящей водяной бане в течение 2 часов. При этом выпадают в осадок двухкалийевые соли двухосновных кислот. Охлаждают раствор до комнатной температуры и выделившиеся соли отфильтровывают через стеклянный тигель с пористой пластиной №3, промывают абсолютным этиловым спиртом, затем сушат при 60°C

сначала в сушильном шкафу, потом – в вакуум-эксикаторе. Фильтрат используют для идентификации гликолей.

Полученные калиевые соли растворяют до получения 2%-го водного раствора. К этому раствору для выделения кислот в чистом виде добавляют азотную кислоту до $\text{pH}=2,0$. Если при подкислении выпадает кристаллический осадок, то его также отфильтровывают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 через стеклянный тигель с пористой пластиной №3, сушат до постоянной массы при 80°C и идентифицируют кислоты, как описано выше. Фильтрат после отделения осадка разбавляют дистиллированной водой до метки, перемешивают и используют для идентификации и количественного определения других кислот.

Гликоли из фильтрата выделяют подкислением концентрированной соляной кислотой до слабо кислой реакции. Выделяется хлорид калия, который отфильтровывают, а из фильтрата удаляют этиловый спирт перегонкой в вакууме при $30\div 40^\circ\text{C}$.

В остатке идентифицируют гликоль с помощью качественных реакций, приведенных выше.

4.21. Качественные реакции поливинилацетата

Получают поливинилацетат $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-]_n$ полимеризацией винилацетата. Применение в строительстве нашли сополимеры винилацетата с винилхлоридом и эфирами малеиновой кислоты.

Поливинилацетат открывают по поведению в пламени, пробе Либермана – Шторха – Моравского, по реакции с фуксином и по другим реакциям.

А) Реакция получения поливинилового спирта.

Реагенты.

Гидроксид калия, спиртовой раствор разбавленный.

Ход анализа.

Пробу поливинилацетата омыляют в пробирке спиртовым раствором гидроксида калия при $18\div 20^\circ\text{C}$. Выделяется белый осадок поливинилового спирта, который открывают реакциями, изложенными выше.

Б) Реакция с гидроксидом калия.

Реагенты.

Гидроксид калия, спиртовой раствор разбавленный.

Серная кислота, концентрированная ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$).

Ход анализа.

Небольшой образец сополимеров винилацетата помещают в пробирку и омыляют спиртовым раствором гидроксида при $18\div 20^\circ\text{C}$. Образуется ацетат калия, при подкислении которого серной кислотой выделяется уксусная кислота, которую открывают по приведенным выше реакциям.

4.22. Качественные реакции эфиров акриловой и метакриловой кислот

Эфиры акриловой и метакриловой кислот получают полимеризацией мономеров. В строительном производстве наибольшее применение нашли полиметилакрилат, полиметилметакрилат, полибутилметакрилат и сополимеры метилметакрилата.

Полиакрилаты $[-CH_2-CH(COOH)-]_n$ и полиметилметакрилаты $[-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-]_n$ открывают по поведению в пламени, пробе Либермана – Шторха – Моравского, реакцией с фуксином и другими реакциями.

А) Реакция получения кислот и полиакрилатов.

1) Получение кислот и полиакрилатов.

Реагенты.

Этаноламин.

Спиртобензольная смесь 1:5.

Гидроксид калия, 0,5Н спиртовой раствор.

Серная кислота, разбавленная.

Соляная кислота, разбавленная.

Аммиак, 25%-й раствор.

Хлорид бария, насыщенный раствор.

Ход анализа.

Берут предварительно измельченную пробу исследуемого образца массой 0,5 г, помещают в круглодонную колбу вместимостью 250 см³, прибавляют 50 см³ спиртобензольной смеси, растворяют образец и после растворения добавляют 25 см³ 0,5Н спиртового раствора гидроксида калия. Соединяют колбу с обратным холодильником и нагревают на водяной бане. Если анализируют метиловый и этиловый эфиры полиакрилатов, то нагревают в течение 30 минут, если определяют бутиловый эфир полиакрилата, то нагревают в течение двух часов. В осадок выпадает калиевая соль полиакриловой кислоты. Осадок отделяют, растворяют в дистиллированной воде и нагревают. К раствору добавляют разбавленную серную или соляную кислоту. Вследствие выделения полиакриловой кислоты раствор мутнеет. К раствору добавляют аммиак, и он снова становится прозрачным. К раствору приливают хлорид бария. Образуется бариевая соль полиакриловой кислоты, выделяющаяся в виде хлопьев.

2) Определение полиметилметакрилатов.

Измельчают исследуемый полимер, берут навеску 0,3 г и помещают в круглодонную колбу, куда вливают из микробюретки 1 см³ этаноламина. Колбу соединяют с обратным холодильником, нагревают 1 час на водяной бане, затем 30 минут на песочной бане при 170°C. Колбу соединяют с прямым холодильником, и образовавшийся спирт отгоняют из реакционной смеси, определяют его количество и идентифицируют по темпе-

ратуре кипения, показателю преломления, плотности и цветным реакциям. Раствор, оставшийся после отгонки спирта, подкисляют разбавленной серной кислотой, затем всыпают цинковую пыль и нагревают. Появляется запах масляной кислоты.

Б) Реакция с фенилгидразином.

Деполимеризация полиакрилатов приводит к образованию мономера, который конденсируется с фенилгидразином с образованием пиразолидона. Пиразолидон окисляется в продукт, окрашенный в интенсивный синий цвет.

Реагенты.

Фенилгидразин.

Толуол.

Муравьиная кислота, 85%-я.

Пероксид водорода, 30%-й раствор.

Хлорид кальция.

Ход анализа.

Образец исследуемого полимера подвергают деполимеризации. К продуктам деполимеризации прибавляют несколько крупинок хлорида кальция. Через некоторое время их перегоняют. К дистилляту прибавляют небольшое количество фенилгидразина, 5 см³ толуола и нагревают в колбе с обратным холодильником в течение 30 минут. Раствор охлаждают. После охлаждения из колбы отбирают 1 см³ раствора, смешивают с 5 см³ 85%-й муравьиной кислоты и встряхивают смесь. К этому раствору прибавляют 1 каплю 30%-го раствора пероксида водорода и перемешивают. Если в растворе присутствует пиразолидин, образовавшийся из акрилового эфира, то появляется синяя окраска, постепенно переходящая в темно-зеленую, не исчезающую в течение нескольких часов.

4.23. Качественные реакции поливинилового спирта, содержащего ацетатные группы

Полимер получают при неполном омылении поливинилацетата. Поливиниловый спирт с ацетатными группами открывают по поведению в пламени, пробой Либермана – Шторха – Моравского, по реакции с фуксином. Поливиниловый спирт с ацетатными группами легко омыляется спиртовым раствором гидроксида калия. Определяют число омыления и рассчитывают содержание ацетатных групп.

4.24. Качественные реакции эфиров целлюлозы

Эфиры целлюлозы получают этерификацией целлюлозы соответствующим ангидридом или смесью ангидридов.

Наибольшее техническое применение из сложных эфиров целлюлозы нашли ацетат-, пропионат-, ацетобутират, ацетопропионобутират целлюлозы и оксиацетилцеллюлоза и нитроцеллюлоза.

Эфиры целлюлозы открывают по поведению в пламени, по реакции с фуксином, пробой Либермана – Шторха – Моравского и по другим реакциям.

А) Реакция с йодом.

Эфиры целлюлозы, кроме пропионатцеллюлозы, окрашиваются 0,01N раствором йода.

Б) Реакция с серной кислотой.

Данная реакция используется для открытия ацетобутиратцеллюлозы.

Реагенты.

Серная кислота, 25%-й раствор.

Ход анализа.

Измельченный образец помещают в пробирку и добавляют несколько капель 25%-го раствора серной кислоты. Пробирку нагревают. При нагревании выделяется масляная кислота, которую идентифицируют приведенными выше качественными реакциями для мономеров.

В) Поведение при нагревании.

Исследуемый образец помещают в пробирку и нагревают на пламени горелки. Результаты исследования приводятся в табл. 4.24.1.

Т а б л и ц а 4.24.1

Поведение эфиров целлюлозы в пламени

Целлюлоза и ее эфиры	Поведение в пламени
Ацетат целлюлозы	Плавится, разлагается, запах жженой бумаги и уксусной кислоты; растворим в хлороформе и нерастворим в этаноле
Ацетобутират целлюлозы	Плавится, разлагается; запах жженой бумаги, масляной и уксусной кислот; растворим в хлороформе и нерастворим в этиловом спирте
Этилцеллюлоза	Плавится, разлагается; запах жженой бумаги; растворима в этиловом эфире и нерастворима в этиленгликоле
Нитрат целлюлозы	Разлагается с образованием оксидов азота; растворим в смеси диэтилового эфира и этанола (1:1), нерастворим в бензоле
Карбоксиметилцеллюлоза	Обугливается без плавления, запах жженой бумаги; растворим в этиленгликоле, нерастворим в диэтиловом эфире

О к о н ч а н и е т а б л . 4.24.1

Метилцеллюлоза, гидроксиэтилцеллюлоза	Обугливается без плавления; запах жженой бумаги; растворим в этиленгликоле, нерастворим в диэтиловом спирте
Целлюлоза	Обугливается без плавления; запах жженой бумаги; растворима в реактиве Швейцера, нерастворима во всех обычных растворителях

Общим свойством полимеров, содержащих сложноэфирные группы, является разрушение сложной эфирной связи под действием гидроксидов щелочных металлов по реакции:



В табл. 4.24.2 представлена схема идентификации полимеров, содержащих сложноэфирные группы.

Т а б л и ц а 4.24.2

Идентификация полимеров, содержащих сложноэфирные группы

Омыляются спиртовым раствором КОН при 20°C	
Поливинилацетат, сополимеры винилацетата, поливиниловый спирт с ацетатными группами	
Качественная реакция на поливиниловый спирт	
Положительная	Отрицательная
Поливинилацетат, поливиниловый спирт с ацетатными группами	Сополимеры винилацетата с эфирами малеиновой кислоты и с ненасыщенными кислотами
Не омыляется спиртовым раствором КОН при 20°C	
Полимеры на основе многоосновных кислот и многоатомных спиртов, полимеры и сополимеры на основе эфиров акриловой и метакриловой кислот, сложные эфиры целлюлозы	
Омыляются при нагревании	Полиэфиры на основе многоосновных кислот и многоатомных спиртов, сложные эфиры целлюлозы
Не омыляются при нагревании	Полимеры и сополимеры на основе эфиров акриловой и метакриловой кислот
Идентификация по ИК-спектрам	
Полоса поглощения, см ⁻¹	Полимеры
700, 750	Сополимеры на основе эфиров акриловой и метакриловой кислот
Линии 700, 750 отсутствуют	Полимеры на основе эфиров акриловой и метакриловой кислот

4.25. Качественные реакции полимеров на основе простых эфиров

Высокомолекулярные соединения, содержащие в макромолекуле простую эфирную связь $-C-O-C-$, называются простыми полиэфирами. К ним относятся полиформальдегид, сополимеры формальдегида, простые эфиры поливинилового спирта, поливинилацетали, простые эфиры целлюлозы и другие.

4.25.1. Качественные реакции полиформальдегида

А) Поведение в пламени.

При внесении в пламя горелки образца полиформальдегида $[-CH_2O-]_n$ он горит с запахом формальдегида.

Б) Реакция со щелочью.

В отличие от сополимеров полиформальдегид разлагается при действии на него 20%-го раствора гидроксидов натрия или калия.

4.25.2. Качественные реакции простых эфиров поливинилового спирта

Простые эфиры поливинилового спирта: поливинилметилового эфира, поливинилэтилового эфира, поливинил-*n*-бутилового эфира и поливинилизобутилового эфира открывают пробой Либермана-Шторха-Моравского и по реакции с йодистоводородной кислотой.

4.25.3. Качественные реакции поливинилацеталей

Получают поливинилацетали гидролизом поливинилацетата до поливинилового спирта, который реагирует с соответствующим альдегидом.

Промышленное применение нашли поливинилформаль, поливинилэтилаль, поливинилбутираль и др.

Поливинилацетали открывают пробой Либермана – Шторха – Моравского, по реакции с йодом и действием кислот.

А) Реакция с йодом.

Реагенты.

Соляная кислота.

Серная кислота, 20%-й раствор.

Йод, 0,1Н раствор в йодиде калия.

Ход анализа.

Небольшое количество исследуемого образца растворяют в пробирке и к полученному раствору приливают несколько кубических сантиметров раствора йода. Раствор слегка подкисляют соляной кислотой. Через 30 с

наблюдают появление окраски. Чем больше свободных гидроксильных групп в ацетале, тем темнее окрашивается образец. Наблюдаемая окраска – желтая, зеленая – синяя – темно-синяя, почти черная.

Б) Реакция кислотного гидролиза.

К исследуемому образцу добавляют небольшое количество 20%-го раствора серной кислоты и кипятят. При кипячении выделяются альдегиды, которые собирают в приемник, охлажденный льдом. В отгоне определяют альдегиды по специфическим реакциям для альдегидов, как сказано выше.

4.25.4. Качественные реакции простых эфиров целлюлозы (этилцеллюлозы и бензилцеллюлозы)

Простые эфиры целлюлозы открывают по поведению в пламени, пробой Либермана – Шторха – Моравского и другим реакциям.

А) Проба Молиша.

Простые эфиры целлюлозы дают положительную пробу Молиша на углеводы (см. выше).

Б) Реакция с йодистоводородной кислотой и нитратом ртути (II) для определения алкоксильных групп.

Реагенты.

Йодистоводородная кислота с плотностью $\rho=1,7$ г/см³.

Нитрат ртути (II), концентрированный раствор.

Азотная кислота.

Ход анализа.

Наливают в две пробирки по 1,0÷1,5 см³ йодистоводородной кислоты. В одну пробирку помещают исследуемый образец и перемешивают содержимое в пробирке стеклянной палочкой. Сверху накрывают пробирки кусочками фильтровальной бумаги, смоченными концентрированным раствором нитрата ртути (II), сильно подкисленным азотной кислотой. Пробирки погружают на 1÷2 см в глицериновую баню. В баню опускают термометр и медленно нагревают. При определенной температуре бани, в зависимости от того, какие алкоксильные группы содержит исследуемый полимер, бумага над пробиркой с образцом окрашивается в желтый цвет, который медленно переходит в красный. Бумага над контрольной пробиркой остается бесцветной.

В) Реакция с йодистоводородной кислотой и нитратом серебра для определения бензильных групп в бензилцеллюлозе.

Реагенты.

Йодистоводородная кислота с плотностью $\rho=1,7$ г/см³.

Диоксид углерода.

Этиловый спирт, 95%-й раствор.

Нитрат серебра, спиртовой раствор.

Ход анализа.

Исследуемый образец помещают в колбу с обратным холодильником. Приливают йодистоводородную кислоту и нагревают колбу при постоянном взбалтывании в токе диоксида углерода. Медленно выливают жидкость из колбы на охлажденный льдом фильтр со стеклянной пористой пластиной №3 или №4. Образовавшийся йодистый бензил застывает в кристаллы, которые промывают охлажденной дистиллированной водой. Затем кристаллы йодистого бензила растворяют в 95%-м этаноле и прибавляют спиртовой раствор нитрата серебра. Образуется двойное соединение нитрата серебра, которое при нагревании разлагается на йодид и нитрат серебра. Йодид серебра выпадает в виде желтого осадка.

В табл. 4.25.4.1 представлена схема идентификации полимеров на основе простых эфиров.

Т а б л и ц а 4.25.4.1

Идентификация полимеров на основе простых эфиров

Реакция Малиша			
Положительная		Отрицательная	
Этил- и бензилцеллюлоза		Полиформальдегид, сополимеры с диоксаном, простые эфиры поливинилового спирта, поливинилацетали	
Растворение в метиленхлориде		Реакция с раствором йода	
Растворяется	Не растворяется	Отрицательная	Полиформальдегид, сополимеры формальдегида, простые эфиры поливинилового спирта
Этилцеллюлоза	Бензилцеллюлоза	Положительная	Поливинилацетали (идентификация по определению ацетальных групп)
		Растворение в ацетоне	
		Растворяются	Простые эфиры поливинилового спирта
		Не растворяются	Полиформальдегид, сополимеры формальдегида
		Растворение в концентрированном растворе щелочи	
		Растворяются	Полиформальдегид
		Не растворяются	Сополимеры формальдегида с диоксаном, оксидом этилена и другими эфирами

4.26. Качественные реакции полимеров на основе углеводородов

4.26.1. Качественные реакции полиэтилена

Полиэтилен $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$ получают из этилена в газовой фазе, в эмульсии или радикальной и координационной полимеризацией в растворителе. Выпускают три типа полиэтилена: высокого давления, среднего давления и низкого давления. Отличаются они между собой особенностями строения полимерной цепи. Полиэтилен открывают по поведению в пламени и по ИК-спектрам. Сополимеры этилена с пропиленом открывают только по поведению в пламени.

1. ИК-спектры полиэтилена.

В ИК-спектрах полиэтилена наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 2940, 1470, 1350 и 715 см^{-1} , характерные для цепи из групп $-\text{CH}_2-$. Похожие ИК-спектры имеют углеводороды с большой молекулярной массой и парафин, а также натуральный каучук и циклокаучук, но в ИК-спектрах этих полимеров отсутствует интенсивная полоса поглощения при 715 см^{-1} .

2. ИК-спектры сополимеров этилена с винилацетатом.

В ИК-спектрах сополимера этилена с винилацетатом присутствуют полосы поглощения, характерные для ацетатной группы при 1235 и 1020 см^{-1} (полоса C–O). Для сополимеров этилена с акриловыми соединениями полоса поглощения связи C–O расположена ближе к 1163 см^{-1} . Именно по этой полосе идентифицируют эти сополимеры.

3. ИК-спектры сополимеров этилена с акрилатами и малеатами.

Сополимеры этилена с акрилатами и малеатами имеют похожие ИК-спектры. ИК-спектры сополимеров этилена с метилакрилатом и диметилмалеатом различаются только по полосе поглощения при 830 см^{-1} . Спектры сополимеров этилена с этилакрилатом и диметилмалеатом различаются по форме полосы при 1176 см^{-1} , характерной для связи C=O. В ИК-спектрах сополимера этилена с акриловой кислотой присутствует полоса поглощения карбонильной группы при 1695 см^{-1} , широкая полоса поглощения гидроксильной группы при 2940 см^{-1} и слабые полосы в области 1250 и 950 см^{-1} .

4. ИК-спектры сополимеров этилена с пропиленом.

Характер ИК-спектров сополимеров этилена с пропиленом зависит от соотношения компонентов, но всегда присутствуют две полосы поглощения при 1150 и 720 см^{-1} , на соотношении которых основан количественный анализ сополимера этилена с пропиленом.

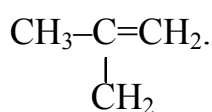
4.26.2. Качественные реакции полипропилена

Полипропилен $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-]_n$ получают стереоспецифической полимеризацией пропилена.

Полипропилен открывают по поведению в пламени и по ИК-спектрам. ИК-спектр полипропилена имеет четкие полосы поглощения средней интенсивности при 1163, 1000, 970 и 840 см^{-1} ; четкую и интенсивную полосу при 1370 см^{-1} и несколько слабых полос в интервале 1330÷770 см^{-1} .

4.26.3. Качественные реакции полиизобутилена

Полиизобутилен получают катионной полимеризацией изобутилена



Полиизобутилен и его сополимеры открывают по поведению в пламени и по характерным реакциям.

А) Реакция с *n*-диметиламинобензальдегидом.

Реагенты.

Индикаторная бумага. Фильтровальную бумагу пропитывают раствором, содержащим 3 г *n*-диметиламинобензальдегида и 0,5 г гидрохинона в 100 см^3 диэтилового эфира. Бумагу высушивают, разрезают на полоски и хранят в склянках из темного стекла. Перед использованием полоску бумаги смачивают раствором 30 г трихлоруксусной кислоты в 100 см^3 изопропанола.

Ход анализа.

Исследуемый образец помещают в пробирку и полоской фильтровальной бумаги закрывают отверстие пробирки. Пробирку нагревают таким образом, чтобы образовались плотные пары продуктов пиролиза образца. Нагревают пробирку до тех пор, пока не окрасится бумага. Пары полиизобутилена окрашивают бумагу, пропитанную *n*-диметиламинобензальдегидом, в лиловый цвет. Об окраске следует судить по стороне бумаги, обращенной внутрь пробирки.

Б) Реакция Берчфилда.

Испытание проводится так же, как и при открытии галогенсодержащих полимеров (разд. 4.7).

4.26.3.1. Соплимеры этилена с пропиленом

Соплимеры этилена с пропиленом открывают только по поведению в пламени (см. раздел 4.5.1).

4.26.3.2. Качественные реакции полистирола

Полистирол $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-]_n$ получают полимеризацией стирола. Полистирол и его сополимеры (полиметилстирол с акрилонитрилом, с синтетическими каучуками, с β -винилнафталином и др.) открывают по поведению в пламени и по характерным реакциям.

А) Реакция образования фенола.

При испарении стирола и его сополимеров с азотной кислотой образуются моонитробензольные соединения, которые при пиролизе выделяют фенол.

Реагенты.

Азотная кислота с плотностью $\rho=1,5 \text{ г/см}^3$.

Ход анализа.

Небольшую пробу исследуемого полимера помещают в пробирку и выпаривают досуха с 4 каплями дымящей азотной кислоты. Образовавшийся фенол открывают реактивом Миллона, по реакции Либермана (см. подразд. 4.4).

Б) Идентификация по ИК-спектрам.

Полистирол, сополимеры стирола с α -метилстиролом, β -винилнафталином, с аценафтиленом имеют в ИК-спектрах интенсивные полосы поглощения при $750\text{-}670 \text{ см}^{-1}$ и узкие полосы при 900 и 850 см^{-1} . Поли- α -метилстирол имеет интенсивные полосы поглощения только в области $750\text{-}670 \text{ см}^{-1}$. Для сополимеров стирола с бутадиеном характерны: полоса при 970 см^{-1} и интенсивные – при $750\text{-}670 \text{ см}^{-1}$.

4.27. Качественная реакция на кумароно-инденовые смолы

Реагенты.

Хлороформ.

Уксусная кислота, ледяная.

Бром, 10%-й раствор в хлороформе.

Ход анализа.

Берут навеску исследуемой смолы массой $0,1\text{-}0,5 \text{ г}$, растворяют в 10 см^3 хлороформа CHCl_3 , добавляют 1 см^3 ледяной уксусной кислоты и 1 см^3 10%-го раствора Br_2 в хлороформе. Пробирку с содержимым оставляют стоять $16\text{-}20$ часов. Окрашивание хлороформенного слоя в красный цвет является положительной реакцией на кумароно-инденовые смолы.

4.28. Качественный анализ поверхностно-активных веществ (ПАВ)

4.28.1. Определение класса ПАВ при помощи метиленового голубого

Анионоактивные ПАВ с метиленовым голубым образуют растворимые в хлороформе комплексы. Поэтому метод определения класса ПАВ основан на перераспределении красителя метиленового голубого в водно-хлороформенном слое при добавлении исследуемого вещества. Метиленовый голубой растворим в воде, но не растворим в хлороформе, поэтому при смешивании водного раствора этого красителя с хлороформом образуется два слоя, причем хлороформенный слой не окрашен. При прибавлении раствора анионоактивного ПАВ часть метиленового голубого связывается в комплекс, который растворяется в хлороформе, вследствие чего происходит перемещение голубой окраски из водного слоя в хлороформенный. Следует прибавлять такое количество анионоактивного вещества, при котором окраска обоих слоев была бы одинаковой. При дальнейшем прибавлении анионного ПАВ большое количество метиленового голубого будет переведено в комплекс и хлороформенный слой станет интенсивно окрашенным, а водный слой обесцветится. При добавлении катионных ПАВ комплекс анионоактивного вещества разрушается. При этом метиленовый голубой переходит в водный слой, а хлороформенный слой обесцвечивается. При добавлении неионогенных ПАВ, с которыми анионоактивные вещества не реагируют, перераспределения метиленового голубого не происходит.

Реагенты.

Метиленовый голубой (в 1 дм³ дистиллированной воды растворяют 0,03 г метиленового голубого, 12 г концентрированной серной кислоты и 50 г безводного сульфата натрия).

Хлороформ.

Анионоактивное вещество, 0,05%-й раствор.

Исследуемое анионоактивное вещество, 0,1%-й раствор.

Ход анализа.

В пробирку объемом 25 см³, закрывающуюся резиновой пробкой, наливают 8 см³ раствора метиленового голубого и 5 см³ хлороформа. Затем в эту пробирку по каплям прибавляют 0,05%-й раствор известного анионоактивного вещества. После каждой прибавленной порции пробирку энергично встряхивают. Далее пробирку оставляют стоять до разделения на два слоя. Голубая окраска, сосредоточенная в верхнем водном слое, постепенно переходит в хлороформенный слой. Раствор известного

анионоактивного вещества прибавляют до тех пор, пока окраска водного и хлороформенного слоев не станет одинаковой, голубой.

Затем сюда же прибавляют 2 см³ 0,1%-го раствора исследуемого вещества, пробирку энергично встряхивают и оставляют стоять до разделения содержимого пробирки на два слоя. Если синяя окраска хлороформенного слоя становится более интенсивной, то исследуемое вещество – анионоактивное. Если исследуемое вещество – катионоактивное, то наблюдается обратное явление. Если окраска обоих слоев не изменяется, то исследуемое вещество является неионогенным.

4.28.2. Определение анионоактивного вещества при помощи катионоактивного

К 10 см³ 1%-го водного раствора катионоактивного вещества прибавляют 10 см³ 1%-го водного раствора исследуемого вещества. Выпадение осадка или помутнение раствора указывает на присутствие анионоактивного вещества в растворе.

4.28.3. Определение катионоактивного вещества при помощи бромфенолового синего

Реагенты.

Соляная кислота, 0,1Н раствор.

Гидроксид натрия, 0,1Н раствор.

Бромфеноловый синий. Смешивают 7,5 см³ 0,2Н раствора ацетата натрия, 92,5 см³ 0,2Н раствора уксусной кислоты и 2 см³ 1%-го спиртового раствора бромфенолового синего. рН такого раствора должно лежать в пределах от 3,6 до 3,9.

Ход анализа.

Берут 10 см³ раствора бромфенолового синего, прибавляют 5 см³ примерно 1%-го раствора исследуемого вещества. Предварительно рН исследуемого раствора доводят при помощи 0,1Н раствора HCl или NaOH до 7. При указанных условиях катионоактивные вещества дают светло-голубую окраску. В присутствии смешанного индикатора бромфенолового синего и метилоранжа окраска четвертичных аммониевых соединений резко переходит от красно-коричневой к ярко-зеленой.

4.28.4. Определение неионогенных поверхностно-активных веществ

Реагенты.

Хлорид натрия (10 г на 100 см³).

Ход анализа.

Около 4 см³ прозрачного водного раствора исследуемого вещества нагревают в пробирке и наблюдают, не наступит ли помутнение при нагревании, которое исчезнет снова при охлаждении. Если при нагревании раствора помутнения не наблюдается, то к исследуемому раствору прибавляют 2 см³ раствора хлорида натрия, нагревают и снова наблюдают. Если в обоих случаях при нагревании происходит помутнение, которое исчезает при охлаждении, то это указывает на наличие неионогенного вещества в исследуемом образце.

4.29. Качественные реакции на поверхностно-активные вещества

А) Реакция со спиртовым раствором гидроксида калия (4 г КОН растворяют в 100 см³ 95%-го этилового спирта).

Реагенты.

Гидроксид калия (4 г КОН растворяют в 100 см³ 95%-го этилового спирта).

Соляная кислота, концентрированная.

Ход анализа.

С 10 каплями исследуемого вещества кипятят 5 см³ спиртового раствора КОН в течение 2 минут. Раствор охлаждают. После охлаждения добавляют 5 см³ дистиллированной воды и нейтрализуют раствор концентрированной соляной кислотой. Образование молочно-белой мути или осадка является положительной реакцией на сложные эфиры. Алкилсульфонаты также дают положительную реакцию.

Б) Реакция с хлороформом (х.ч.) и хлоридом алюминия.

Реагенты.

Хлороформ.

Хлорид алюминия.

Ход анализа.

Растворяют 5 капель исследуемого вещества в 2 см³ хлороформа и добавляют 1 г хлорида алюминия (безводного). Изменение окраски нерастворимого хлорида алюминия является признаком положительной реакции. В присутствии алкиларилсульфонатов и оксиэтилированных алкилфенолов $AlCl_3$ приобретает коричнево-красную окраску, в то время как раствор остается бесцветным.

В) Реакция с серной кислотой.

Реагенты.

Серная кислота, концентрированная.

Метиловый спирт.

Ход анализа.

Охлаждают в ледяной воде раствор исследуемого вещества в метиловом спирте. 0,5 см³ этого раствора приливают к 5 см³ концентрированной охлажденной серной кислоты. Возникает флуоресценция. Это является положительной реакцией на оксиэтилированные алкилфенолы и алкилнафтолы. При освещении ртутной лампой в присутствии оксиэтилированных алкилфенолов возникает болотно-зеленая, а в присутствии алкилнафтолов – свящаяся желто-зеленая флуоресценция.

Г) Реакция с таннином.

Реагенты.

Таннин, 5%-й водный раствор.

Ацетат натрия.

Ход анализа.

Приготавливают смесь 5%-го водного раствора таннина с рН=4,5 и ацетата натрия. В случае необходимости этот раствор фильтруют. Полученный раствор по каплям приливают к исследуемому раствору. Образование обильного молочно-белого осадка является положительной реакцией на полиэтиленгликоли с молекулярной массой от 392 и выше; на оксиэтилированные и сульфатированные соединения, третичные и четвертичные катионоактивные вещества.

Д) Реакция с бромной водой.

Реагенты.

Бромная вода, насыщенный раствор.

Ход анализа.

Прибавляют около 2 см³ исследуемого раствора к 5÷10 см³ дистиллированной воды, насыщенной на холоду бромом. Если через несколько минут образуется обильный желтый осадок, то в исследуемом растворе присутствуют третичные и четвертичные катионоактивные соединения, в том числе и оксиэтилированные, а также полиалкиленимины и продукты их присоединения к другим веществам.

Е) Реакция с йодом.

Реагенты.

Раствор йода, 0,1Н раствор в КJ.

Ход анализа.

К небольшому количеству 0,1Н раствора йода, содержащему 12,7 г йода и 25 г/л КJ, добавляют 2 см³ пробы исследуемого вещества. Образование через несколько минут осадка от оранжево-коричневого до черного цвета является положительной реакцией на полиэтиленгликоли с молекулярной массой 194 и выше, на все оксиэтилированные вещества, третичные и четвертичные катионоактивные вещества, полиэтиленимины.

Ж) Реакция с гетерополикислотами (кремневольфрамовой, фосфорновольфрамовой, фосфорномолибденовой).

Реагенты.

Кремневольфрамвая кислота, 5%-й водный раствор.

Фосфорновольфрамвая кислота, 5%-й водный раствор.

Фосфорномолибденовая кислота, 5%-й водный раствор.

Гидроксид натрия.

Ход анализа.

Приготавливают 5%-й водный раствор одной из кислот, доводят раствором гидроксида натрия рН раствора до 4–5.

К полученному раствору прибавляют несколько см³ исследуемого раствора. Образование обильного белого осадка является положительной реакцией на все третичные и четвертичные, в том числе оксиэтилированные, соединения катионоактивного характера, а также на полиалкиленимины и продукты их присоединения к другим веществам.

4.30. Определение ККМ в растворах ПАВ по изменению электропроводности

Цель работы: измерить электропроводность растворов ПАВ различной концентрации и установить зависимость удельной и эквивалентной электропроводности от концентрации ПАВ, определить ККМ.

Измерения электропроводности следует проводить с помощью кондуктометра К I-4

Ход работы

Порядок измерений электропроводности

1. Включить в сеть рабочий прибор. Прогреть 20 мин.
2. Соединить электроды измерительной ячейки с зажимами прибора, предварительно влив в ячейку 50 мл 0,024 н раствора КСl.
3. Произвести отсчет значений сопротивления раствора КСl.
4. Рассчитать константу ячейки по формуле

$$K = \alpha \cdot R_0,$$

где R_0 – сопротивление раствора КСl, α – удельная электропроводность этого же раствора при температуре опыта.

Таблица 5.8.1.1.1

$t^{\circ}\text{C}$	$\kappa, \text{ом}^{-1}, \text{см}^{-1}$	$t^{\circ}\text{C}$	$\kappa, \text{ом}^{-1}, \text{см}^{-1}$
15	0,00224	21	0,00255
16	0,00229	22	0,00261
17	0,00234	23	0,00266
18	0,00240	24	0,00271
19	0,00245	25	0,00277
20	0,00250		

5. Ячейку тщательно промыть дистиллированной водой. В сосуд ввести такой же объем раствора ионогенного ПАВ, чтобы электроды были полностью погружены в него. Измерить сопротивление, затем извлечь пипеткой половину объема заключенного в сосуд раствора и добавить столько же воды, перемешать и измерить сопротивление полученного раствора.

Таким же образом последовательно разбавить раствор и измерить сопротивление 8-10 раз.

6. Рассчитать значения удельной κ и эквивалентной λ электропроводность по формулам:

$$\kappa = K/R_x; \lambda = \kappa \cdot (1000/c).$$

7. Результаты измерений записать в виде таблицы:

№	Концентрация C , г-экв/дм ³	R , ом	$\kappa, \text{ом}^{-1}, \text{см}^{-1}$	λ , см ² /(ом·г-экв)

Построить зависимость $\lambda=f(c)$; $\kappa=f(\lg c)$; определить ККМ исследуемого раствора по точке перегиба зависимости $\lambda=f(c)$ или $\kappa=f(\lg c)$.

Глава V. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СОСТАВА ПОЛИМЕРОВ

5.1. Метрология количественного химического анализа

Задачей химического анализа полимеров является не только установление их качественного состава, но и определение количества вещества n , измеряемого в моль. Моль – это количество вещества, содержащее столько же частиц (молекул, ионов, атомов), сколько их содержится в 0,012 г изотопно чистого углерода ^{12}C .

Это так называемое число Авогадро N_A , равное $6,02045 \cdot 10^{23}$ частиц. Число Авогадро не следует отождествлять ни с массой, ни с объемом, ни с другими характеристиками вещества. Это просто число частиц составляющих вещество. Производной величиной количества вещества n является концентрация C , представляющая собой количества вещества в единице объема V :

$$C = \frac{n}{V}, \text{ моль/дм}^3.$$

Поскольку количество вещества, это число частиц его в определенном объеме, то прямые, непосредственные измерения химических величин невозможны. Однако существует множество физических величин доступных прямым измерениям и являющихся функцией количества (содержания) вещества: одной из физических величин, пропорциональных количеству вещества, является его масса m :

$$m = Mn,$$

где M – коэффициент пропорциональности, есть молярная масса вещества M .

В титриметрическом (объемном) методе анализа при титровании количество определяемого вещества связано с объемом стандартного раствора титруемого вещества V_T концентрации C_T :

$$V_T = \frac{n}{C_T}.$$

Основной закон светопоглощения устанавливает связь между оптической плотностью D и концентрацией светопоглощающего вещества:

$$D = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

Уравнение Нернста устанавливает связь между концентрацией ионов водорода H^+ и электродным потенциалом:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{H}^+}.$$

Практически любая физическая величина при тех или иных методах может быть связанной с содержанием, то есть концентрацией вещества, и может быть использована для его определения. Такая физическая величина называется аналитическим сигналом y .

Функциональную связь между аналитическим сигналом и концентрацией вещества представляют в виде уравнения:

$$y=f(c).$$

Функция f , связывающая концентрацию (содержание) и аналитический сигнал называется градуировочной функцией. Определение содержания вещества состоит в следующем:

1. Установление градуировочной функции f ;
2. Измерение аналитического сигнала анализируемого образца полимера;
3. Нахождение по величине y с помощью функции f содержания определяемого компонента C .

Все измерения химических величин являются косвенными, основанными на использовании градуировочной функции.

По способу количественных определений различают безэталонные и эталонные методы анализа. Безэталонные методы основаны на строгих закономерностях, формульное выражение которых позволяет пересчитать интенсивность измеренного аналитического сигнала непосредственно в количество определяемого вещества. Каждое аналитическое определение представляет собой систему сложных процессов, в которых невозможно теоретически учесть влияние каждого из многочисленных факторов на результат анализа. Поэтому безэталонных методов мало и в основном применяются эталоны в виде образцов веществ или материалов с точно известным содержанием определяемого элемента или вещества. При проведении анализа измеряют определяемое вещество исследуемого образца полимера и эталона, сравнивают полученные данные и по известному содержанию элемента в эталоне рассчитывают содержание этого элемента в анализируемом образце. Эталоны могут быть изготовлены промышленным способом (стандартные образцы) или приготавливаются в лаборатории непосредственно перед проведением анализа (образцы сравнения). Если в качестве стандартных образцов применяют химически чистые вещества, в которых содержатся примесей менее 0,05%, то они назначаются стандартными веществами.

При работе по методу градуировочной функции с помощью стандартных веществ или стандартных образцов получают ряд образцов или растворов, содержащих различные, но точно известные количества определяемого элемента.

Этот ряд называют стандартной серией. Затем проводят анализ стандартной серии и строят градуированный график. Затем измеряют интен-

сивность аналитического сигнала и по градуировочному графику определяют массу или концентрацию искомого элемента.

Метод стандартов или сравнения, как и метод стандартных добавок применимы только для линейной градуировочной функции.

Чтобы провести химический анализ, необходимо знать точный вид градуировочной функции, то есть знать не только общую форму описывающего ее уравнения, но и конкретные значения ее параметров. Некоторые методы анализа имеют точный вид градуировочной функции, известный из теории. Таким методом анализа является гравиметрия, в котором аналитическим сигналом является масса: $m = M \cdot n$ – молярная масса вещества известна с высокой точностью. Гравиметрия не нуждается в экспериментальном определении градуировочной функции, поэтому является абсолютным методом анализа. Абсолютные методы анализа не требуют градуировки. Однако в химическом анализе полимеров более распространены случаи, когда из теории известен только общий вид градуировочной функции, а ее параметры либо заранее неизвестны, либо известны только ориентировочно, с точностью, не удовлетворяющим требованиям к результатам анализа. В таких случаях градуировочную функцию устанавливают экспериментально, непосредственно перед проведением анализа, поскольку она может сильно зависеть от условий. Такие методы называются относительными, а опытное построение градуировочной функции – градуировкой. Относительные методы анализа требуют обязательной градуировки. Поскольку относительных методов анализа большинство, то градуировка является важной составной частью любого химического анализа. Для осуществления градуировки необходим набор образцов с надежно установленным содержанием определяемого элемента. Как показано ранее такие образцы называются образцами сравнения (ОС), из которых следует выделить стандартные образцы сравнения (СОС). Этот специально приготовленный материал, состав которого надежно установлен и юридически удостоверен. Это означает, что каждый СОС имеет официальный паспорт или аттестат, выданный уполномоченным органом системы Госстандарта, отраслевой метрологической службой, в котором содержатся данные о его составе – содержании всех макроэлементов и важнейших микрокомпонентов. Во многих определенных законодательством случаях, при официальной аттестации новой методики применения стандартного образца (СО) обязательно.

Величины аналитических сигналов в сильной степени зависят от условий измерения. Поэтому процесс градуировки должен проводиться в максимально точном соответствии условий градуировки с условиями последующего анализа образца. Это значит, что как градуировка, так и анализ должны проводиться на одном и том же приборе, при одних и тех же значениях инструментальных параметров, а временной интервал между градуировкой и анализом должен быть как можно меньше. Если на

величины аналитических сигналов оказывает влияние матрица образца или его физическое состояние, то ОС, используемые для градуировки, должны быть как можно ближе к анализируемому образцу с точки зрения этих параметров. Применяются и специальные приемы градуировки, которые обеспечивают максимальную адекватность условий градуировки условиям анализа.

5.1.1. Способы градуировки

5.1.1.1. Способ внешних стандартов

Это способ обычной градуировки или способ «градуировочного графика». В этом способе берут ряд ОС с содержанием определяемого компонента C_1, C_2, \dots, C_n , проводят с ними все необходимые согласно методике аналитические определения и измеряют их аналитические сигналы (y_1, y_2, \dots, y_n) соответственно. По полученным парам экспериментальных значений (C_i, y_i) строят зависимость y от C и аппроксимируют ее подходящей алгебраической функцией или строят график, как показано на рис. 5.1.1.1.

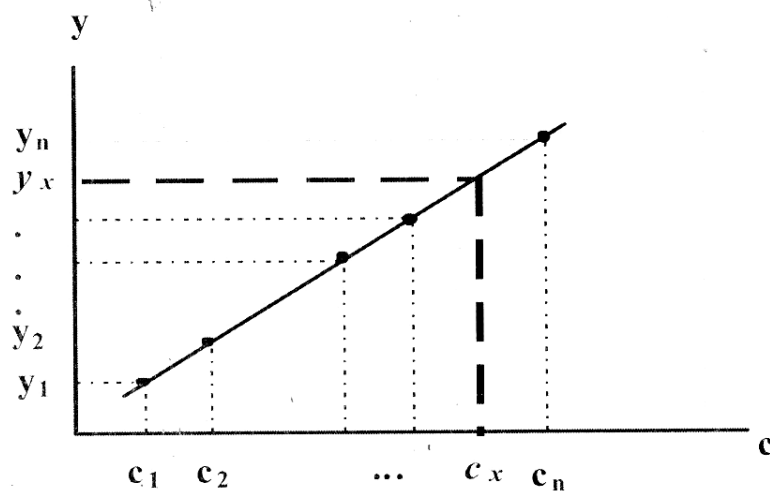


Рис. 5.1.1.1. Градуировка и определение содержания по способу внешних стандартов

После построения градуировочной кривой анализируют неизвестный образец, измеряют его аналитический сигнал y_x и с использованием градуировочной функции находят графически соответствующее ему значение C_x .

В случае линейной градуировочной функции, описываемой уравнением $y=kc+b$, неизвестное содержание находят по формуле

$$C = \frac{y_x - b}{k}.$$

Величина b представляет собой значение аналитического сигнала при нулевой концентрации определяемого компонента и называется фоновым значением сигнала. Фоновое значение сигнала играет важную роль при оценке чувствительной методики. Способ внешних стандартов упрощают, сокращая число ОС до двух и этот способ называется способом ограничивающих растворов; если же число ОС ограничивают до одного, то способ называется способом одного стандарта. В способе ограничивающих растворов линейный характер градуировочной функции постулируют заранее и экспериментально проверяют, а ОС подбирают так, чтобы $C_1 < C_x < C_2$.

В этом случае

$$C_x = C_1 + \frac{(y_x - y_1)}{(y_2 - y_1)}(C_2 - C_1).$$

Если C_1 и C_2 достаточно близки к C_x , то способ ограничивающих растворов дает более точные результаты, чем полный вариант способов внешних стандартов.

В способе одного стандарта предполагают не линейный, а прямо пропорциональный вид градуировочной функции $y=kx$ (без свободного члена, что означает, что фоновый сигнал отсутствует). В этом случае

$$C_x = \frac{y_x}{y_1} C_1.$$

В любом варианте способа внешних стандартов ОС готовят и применяют отдельно от анализируемого образца, отсюда и название способа.

5.1.2. Погрешности измерений. Точность и ее составляющие

Большое количество факторов оказывают воздействие на любой процесс измерения, поэтому результаты измерения оказываются искаженными. Отличие результата измерения от истинного значения измеряемой величины называется погрешностью. Любой результат измерения содержит погрешность, вследствие чего точное значение измеряемой величины никогда не может быть установлено. Однако некоторый диапазон значений, в пределах которого может с той или иной степенью достоверности находится истинное значение измеряемой величины указать, возможно. Этот диапазон называется неопределенностью результата измерения. Оценка неопределенности результатов химического анализа является важной задачей химической метрологии. В суммарную неопределенность результата измерения вносят вклад погрешности двух разных типов. Например, в результате неоднократного измерения некоторой величины получено значение X^* , отличающееся от истинного значения X^0 .

Это показано на рис. 5.1.2.1.

Повторное несколько раз измерение приводит к различным возможным вариантам взаимного расположения серии измеренных значений и

истинного значения, показанных на рис. 5.2.2.1 (б и в). В случае «б» имеет место смещение всей серии данных и ее среднего относительно истинного значения. Соответствующая составляющая неопределенности называется систематической погрешностью. Во втором случае «в» наблюдается разброс данных относительно среднего значения из результатов измерения. Такая составляющая неопределенности называется случайной погрешностью. В реальном проведенном химическом анализе мы имеем систематические и случайные погрешности. Происхождение систематических и случайных погрешностей связано с различной природой факторов, воздействующих на измерительный процесс. Факторы мало изменяющиеся от измерения к измерению вызывают систематические погрешности, а быстро изменяющиеся факторы – случайные погрешности.

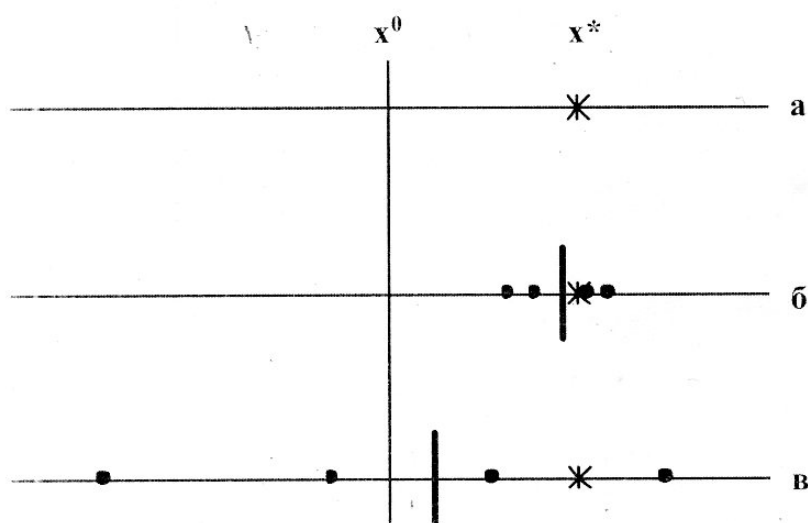


Рис. 5.1.2.1. Иллюстрация понятий систематическая и случайная ошибка (погрешность)

С понятиями систематической и случайной погрешностей связаны два важных метрологических понятия – правильность и воспроизводимость.

Правильность – это качество результатов измерения или измерительной процедуры в целом, характеризующее малость систематической погрешности. Воспроизводимость – это качество, характеризующее малость случайной погрешности. Другими словами, правильность результатов – это их несмещенность, а воспроизводимость – их стабильность.

Общее понятие, характеризующее малость любой как систематической, так и случайной погрешности, называется точностью. Если для полученных результатов мала как систематическая, так и случайная ошибка, то такие результаты измерения точные.

Таким образом, правильность и воспроизводимость – это составляющие точности и поэтому называются точностными характеристиками.

Вследствие того, что воспроизводимость характеризует степень рассеивания данных относительно среднего значения, для оценки воспроизводимости необходимо вычислить среднее \bar{x} из серии результатов параллельных измерений x_1, x_2, \dots, x_n :

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{n-1}^n x_i}{n-1}.$$

В серии результатов измерений, должны отсутствовать промахи, представляющие собой отдельные значения, резко отличающиеся от остальных. Для этого путем детального изучения условий эксперимента проверить серию данных на наличие промахов и при их обнаружении исключить из рассмотрения.

В качестве меры разброса относительно среднего значения используют дисперсию:

$$V(x) = S^2(x) = \frac{\sum_{n-1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}.$$

Производная от дисперсии величина называется абсолютным стандартным отклонением:

$$S_i(x) = \sqrt{\vartheta(x)} = \sqrt{\frac{\sum_{n-1}^n (x_i - \bar{x})}{n-1}}.$$

Относительное стандартное отклонение определяется выражением:

$$S_i(x) = \frac{S(x)}{\bar{x}}.$$

Величина знаменателя в выражении для дисперсии называется числом степеней свободы дисперсии $S^2(x)$.

В химическом анализе для характеристики воспроизводимости используют не дисперсию, а абсолютное, а чаще относительное стандартное отклонение. В практическом плане это удобно, так как размерности $S(x)$ и x совпадают, поэтому абсолютное стандартное отклонение можно непосредственно сопоставлять с результатами анализа. Величина $S_i(x)$ – безразмерная и потому наглядная. С помощью относительных стандартных отклонений можно сравнивать между собой воспроизводимости не только конкретных данных, но и различных методик и методов в целом.

В химическом анализе наилучшие воспроизводимости характерны для классических химических методов анализа – гравиметрии и титриметрии. В оптимальных условиях типичные величины x_i для них составляют порядка $n \cdot 10^{-3}$ (десятые доли процента). Любые величины S_i приводимые для методик, являются лишь ориентировочными и относятся только к оптимальным условиям их выполнения.

5.1.3. Интервальная оценка случайной погрешности

Вклад случайной погрешности в общую неопределенность результата измерения оценивают с помощью методов теории вероятностей и математической статистики. При наличии случайной погрешности одна и та же величина X при каждом последующем измерении приобретает новое непрогнозируемое значение. Такие величины называются случайными. Случайными являются не только отдельные результаты измерений x_i и средние \bar{x} , а также дисперсии $S^2(x)$ и все производные от них величины. Поэтому \bar{x} является лишь приближенной оценкой результата измерения. Однако, используя \bar{x} и $S^2(x)$ можно оценить диапазон значений, в котором с заданной вероятностью P может находиться результат. Вероятность P называется доверительной вероятностью, а соответствующий ей интервал – доверительным интервалом.

Строгий расчет границ доверительного интервала возможен в предположении, что случайная величина подчиняется некоторому известному закону распределения, характеризует относительную долю, или частоту, или вероятность появления тех или иных значений случайной величины при ее многократном воспроизведении.

Математическое выражение закона распределения случайной величины – есть функция распределения (функция плотности вероятности) $P(x)$. Для результатов химического анализа, характерна колоколообразная симметричная функция распределения как показано на рис 5.1.3.1.

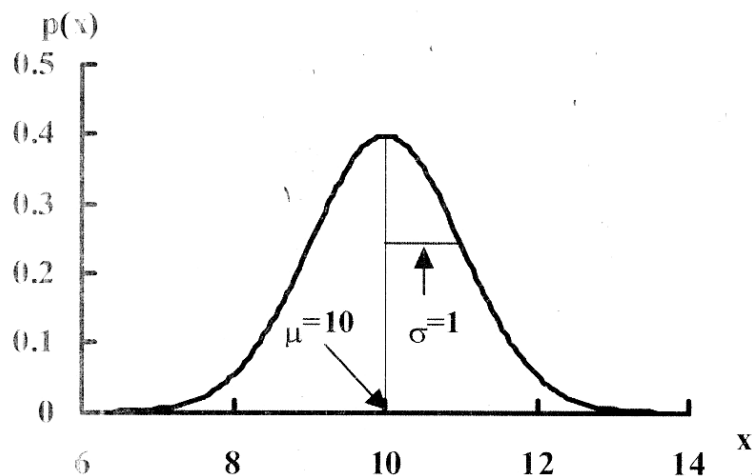


Рис. 5.1.3.1. Функция нормального распределения случайной величины X с $\mu=10$ и $\sigma=1$

Законы распределения результатов химического анализа удовлетворительно аппроксимирует функцией нормального или гауссова распределения:

$$P(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot l\left(\frac{\sigma - \mu}{2\sigma^2}\right),$$

где μ и σ – параметры функции $P(x)$; μ – положение максимума кривой, то есть значение результата анализа; σ – ширина «колокола» или воспроизводимость результатов анализа.

Среднее x является приближенным значением μ , а стандартное отклонение $s(x)$ – приближенное значение σ . Чем больше объем экспериментальных данных, тем точнее эти приближения или чем больше число параллельных измерений n , тем больше число степеней свободы f .

Если случайная величина x подчинена нормальному закону распределения, то ее доверительный интервал определяется уравнением:

$$x \pm t(P, f) \cdot s(x).$$

Ширина доверительного интервала нормально распределенной случайной величины пропорциональна величине ее стандартного отклонения; численные значения коэффициентов пропорциональности были рассчитаны английским математиком Стьюдентом и называются поэтому коэффициентами Стьюдента. Коэффициенты Стьюдента зависят от двух параметров: доверительной вероятности P и числа степеней свободы f , соответствующего стандартному отклонению $s(x)$.

Причины зависимости t от P очевидна; чем выше доверительная вероятность, тем шире должен быть доверительный интервал с тем, чтобы можно было гарантировать попадание в него значения величины x . Поэтому с увеличением значения P значения t возрастают. Зависимость t от f объясняется следующим образом. Поскольку $s(x)$ – величина случайная, то в силу случайных причин ее значение может оказаться заниженным. В этом случае и доверительный интервал окажется более узким и попадание в него значения величины x не может быть гарантировано с заданной доверительной вероятностью. Чтобы этого не произошло, доверительный интервал следует расширить, увеличить значение t тем больше, чем менее надежно известно значение s , то есть чем меньше число степеней свободы. Поэтому с уменьшением f величины t возрастают. Это показано в табл. 5.1.3.1

Коэффициенты Стьюдента для различных чисел степеней свободы f и значений доверительной вероятности P .

Если единичные значения x имеют нормальное распределение, то и среднее \bar{x} тоже имеет нормальное распределение. И формулу Стьюдента для расчета доверительного интервала можно записать и для среднего:

$$\bar{x} \pm t(P, f) \cdot s(x). \quad (16)$$

Т а б л и ц а 5.1.3.1

Коэффициенты Стьюдента

f	$P=0,90$	$P=0,95$	$P=0,99$
1	6,31	12,71	6,66
2	2,92	4,30	9,93
3	2,35	3,18	5,84
4	2,13	2,78	4,60
5	2,02	2,57	4,03
6	1,94	2,45	3,71
7	1,90	2,37	3,50
8	1,86	2,31	3,36
9	1,83	2,26	3,25
10	1,81	2,23	3,17
11	1,80	2,20	3,11
12	1,78	2,18	3,06
13	1,77	2,16	3,01
14	1,76	2,15	2,98
15	1,75	2,13	2,95
16	1,75	2,12	2,92
17	1,74	2,11	2,90
18	1,73	2,10	2,88
19	1,73	2,09	2,86
20	1,73	2,09	2,85
30	1,70	2,04	2,75
40	1,68	2,02	2,71
60	1,67	2,00	2,66
∞	1,65	1,96	2,58

Величина $s(\bar{x})$ меньше, чем $s(x)$ (среднее точнее единичного). Для серии из n значений $s(\bar{x})=s(x)/\sqrt{n}$. Доверительный интервал для величины, рассчитанной из серии n параллельных изменений рассчитывается по уравнению:

$$\bar{x} \pm \frac{t(P, f) \cdot s(x)}{\sqrt{n}}.$$

где $f=n-1$, а \bar{x} и $s(x)$ рассчитывают по ранее приведенным формулам.

При расчете доверительного интервала важным является вопрос о выборе доверительной вероятности P . При малых значениях P выводы являются недостаточно надежными. Значения P , близкие к 1, также брать нецелесообразно, так как доверительные интервалы оказываются слишком широкими, и мало информативными. Для химико-аналитических задач оптимальным значением P является 0,95. Величина доверительного интервала позволяет охарактеризовать только случайную составляющую неопределенности. Для оценки воспроизводимости не надо иметь ничего кроме серии параллельных результатов измерений. Для оценки правильности измерения необходимо сравнение результата с истинным значением. Такое значение никогда не может быть известно. Однако вместо истинного значения можно использовать любое значение. Систематическая погрешность которого пренебрежимо мала. Если при этом и случайная погрешность пренебрежимо мала, то такое значение можно считать константой, то есть точной величиной и постулировать в качестве истинной величины. Величина, принимаемая за истинное значение, называется действительной величиной a .

Для получения информации о действительном значении содержания определяемого компонента в анализируемом образце существуют следующие способы:

1. Данные независимого анализа. Образец полимера анализируют повторно и используют для этого методику, о которой не известно, что она содержит систематической погрешности; и эта методика должна принадлежать к другому методу и не содержать общих операций пробоподготовки.

2. Способ «введено-найденно». В этом случае аналитик сам готовит для анализа образец с известным содержанием определяемого компонента. Результат «найденно» сравнивают с заданным содержанием «введено».

3. Использование стандартных образцов (СО). Выбирают подходящий СО, а данные о содержании определяемого компонента берут из паспорта СО.

Любой результат измерения представляет собой случайную величину. Численное различие двух результатов может быть вызвано случайными причинами и не говорит о том, что эти результаты действительно разные. Например, на титрование 20 см³ исследуемого раствора пошло 7,35 и 7,39 см³ титранта, то из этого не следует, что они имеют разный состав, так как случайная погрешность объемов титранта составляет несколько сотых сантиметров см³.

Такое различие случайных величин, которое обуславливается только случайными причинами, называется незначимым. Если две величины различаются незначимо, то их можно рассматривать как два приближенных. Значимое, то есть превышающее уровень случайных погрешностей, различие, указывает на то, что измеренные величины

представляют собой два разных результата, Граница, отделяющая значимые различия от незначимых, называется критической величиной a .

Критическая величина рассчитывается с помощью методов теории вероятностей. Задача сравнения результатов химического анализа состоит в том, чтобы выяснить, являются ли различия между ними значимыми. Сравнивать данные химического анализа следует не по обычным арифметическим правилам, а применять специальные приемы, которые называются статистическими тестами или критериями проверки статистических гипотез.

Проверяемый результат является средним значением из нескольких параллельных определений и представляет собой случайную величину x . Результат, используемый для сравнения является точной величиной, то есть константой. Это может быть тогда, когда случайная погрешность результата, используемого для сравнения, намного меньше, чем проверяемого, то есть пренебрежимо мала. В способе «введено-найденно» заданное содержание определяемого компонента известно значительно точнее, чем найденное. В СО паспортное значение содержания, также является точной величиной. Задача сравнения данных с математической точки зрения сводится к проверке значимости отличия случайной величины x от константы a . Доверительный интервал для среднего значения характеризует неопределенность значения x , обусловленную его случайной погрешностью. Если величина a входит в этот доверительный интервал, то различия между x и a незначимо.

Если величина a в этот интервал не входит, различие между x и a значимо. Полуширина доверительного интервала, равная $\frac{t(P, f) \cdot s(x)}{\sqrt{n}}$, является критической величиной для разности $|\bar{x} - a|$, различие является значимым, если:

$$|\bar{x} - a| > \frac{t(P, f) \cdot s(x)}{\sqrt{n}}.$$

Приведенное выражение эквивалентно другому выражению:

$$\frac{|\bar{x} - a|}{s(x)} \sqrt{n} > t(P, f).$$

Последнее выражение есть простой тест Стьюдента.

Величина, стоящая в левой части выражения, характеризуют степень различия между x и a с учетом случайной погрешности $s(x)$. Она называется тестовой статистикой для сравнимых значений. Коэффициент Стьюдента, стоящий в правой части выражения, непосредственно является

критической величиной. Для проверки значимости различия между x и a можно вычислить тестовую статистику и сравнить ее с критическим значением, то есть табличным значением коэффициента Стьюдента. Если тестовая статистика превосходит критическое значение, то различия между сравниваемыми величинами значимо. В химическом анализе тест Стьюдента следует применять всегда, когда возникает задача сравнения результатов анализа с каким либо значением, которое можно считать точной величиной. Если необходимо сравнить два результата анализа одного и того же образца, но полученные разными методами и оба результата содержат сравнимые между собой случайные погрешности, то в таком случае нельзя ни один из результатов считать точной величиной, а значит, и применять простой тест Стьюдента. В этом случае задача сводится к установлению значимости различия между двумя средними значениями \bar{x}_1 и \bar{x}_2 . Для установления значимости различия используют модифицированный тест Стьюдента, который существует в точном и приближенном вариантах. Когда дисперсии соответствующих величин $S_1^2=S^2(x)$ и $S_2^2=S^2(x_2)$ различаются не значимо, то применяют точный вариант. При значимом различии S_1^2 и S_2^2 применяют приближение Уэлча. В точном варианте модифицированного теста Стьюдента тестовая статистика вычисляется как:

$$\varepsilon = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\bar{s}(x)} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}.$$

По способу вычисления она очень похожа на тестовую статистику простого теста.

В приведенной выше формуле n_1 и n_2 числа параллельных значений, из которых рассчитаны величины \bar{x}_1 и \bar{x}_2 , а $\bar{s}(x)$ – среднее стандартное отклонение, вычисляемое по формуле.:

$$\bar{s}(x) = \sqrt{\bar{s}^2(x)} = \sqrt{\frac{f_1 S_1^2 + f_2 S_2^2}{f_1 + f_2}}, \quad)$$

где f_1 и f_2 – числа степеней свободы соответствующих дисперсий, равны $(n_1 - 1)$ и $(n_2 - 1)$. Критическим значением служит коэффициент Стьюдента $t(P, f)$ для выбранной доверительной вероятности P , равной 0,95 и числа степеней свободы:

$$f = f_1 + f_2 = n_1 + n_2 - 2.$$

Следовательно, значимое различие между \bar{x}_1 и \bar{x}_2 имеет место тогда, когда:

$$\frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\bar{s}(x)} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} > t(P, f = n_1 + n_2 - 2).$$

В приближении Уэлча тестовая статистика вычисляется по уравнению:

$$\varepsilon = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}}.$$

Критическим значениям служит коэффициент Стьюдента $t(P, f)$. В этом случае число степеней свободы вычисляется по уравнению:

$$f = \frac{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}{\frac{(s_1^2/n_1)^2}{n_1 - 1} + \frac{(s_2^2/n_2)^2}{n_2 - 1}}$$

и округляется до ближайшего целого числа.

Как и среднее значения \bar{x} дисперсии s^2 также представляют собой случайные величины, поэтому их сравнение тоже следует проводить, используя соответствующие статистические тесты. Тест для сравнения двух дисперсий был предложен английским ученым Фишером. В тесте Фишера тестовой статистикой служит отношение большей дисперсии к меньшей:

$$\varepsilon = \frac{S_1^2}{S_2^2}.$$

Необходимо, чтобы $s_1^2 \geq s_2^2$, а $\xi \geq 1$ в противном случае индексы следует поменять местами. Критическим значением служит специальный коэффициент Фишера $F(P_1, f_1, f_2)$, который зависит от трех параметров: доверительной вероятности P_2 и чисел степеней свободы f_1 и f_2 дисперсий s_1^2 и s_2^2 , соответственно. Значения коэффициентов Фишера для стандартной доверительной вероятности $P=0,95$ приведены в табл. 5.1.3.2.

Таблица 5.1.3.2

f_2	$f_2=1$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	20	50	∞
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	248	252	254
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,36	19,37	19,38	19,39	19,41	19,44	19,47	19,50
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,88	8,84	8,81	8,78	8,74	8,66	8,58	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,80	5,70	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,78	4,74	4,68	4,56	4,44	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,87	3,75	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,63	3,57	3,44	3,32	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,34	3,28	3,15	3,03	2,93
9	5,12	4,26	3,89	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,13	3,07	2,93	2,80	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,97	2,91	2,77	2,64	2,54
12	4,75	3,88	3,49	3,26	3,11	3,00	2,92	2,85	2,80	2,76	2,69	2,54	2,41	2,30
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,12	1,96	1,84
50	4,04	3,19	2,80	2,57	2,41	2,30	2,23	2,14	2,08	2,04	1,96	1,80	1,61	1,45
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,57	1,36	1,00

Если отношение дисперсий меньше, чем соответствующее значение $F(P_1, f_1, f_2)$, то это означает, что различие между s_1^2 и s_2^2 назначимо-воспроизводимость обеих серий одинакова и можно считать, что дисперсии однородны. В этом случае можно вычислить среднюю дисперсию s^2 по формуле и пользоваться ею как общей характеристикой воспроизводимости обеих серий. Число степеней свободы этой дисперсии равно f_1-f_2 . Если дисперсии не однородны, то вычислять среднюю дисперсию лишено смысла. Тест Фишера предназначен только для сравнения воспроизводимостей результатов, но не самих результатов, то есть средних. Делать выводы о различии средних значений, наличие в той или иной серии данных систематической погрешности, различиях в составе образцов на основании теста Фишера недопустимо. Для сравнения средних значений после теста Фишера следует применять ту или иную разновидность теста Стьюдента.

5.1.4. Исключение сомнительного результата из малой выборки $q_{\text{тест}}$ (ку)-тест

Прежде, чем проводить обработку данных, следует выяснить, содержатся ли в них промахи и если содержатся, то исключить их из рассмотрения. Для выявления промахов служит статистический тест, который называется Q-тестом. Q-тест заключается в следующем. В качестве возможного промаха рассматривают одно из крайних значений x_1 или x_n то, которое дальше отстоит от соседнего значения, то есть для которого больше разность x_2-x_1 или x_n-x_{n-1} . Обычно эту разность обозначают W_1 . Размах всей серии, то есть разность между максимальным и минимальным значением x_n-x_1 обозначают W_0 . Тестовой статистикой является отношение:

$$\xi = \frac{W_1}{W_0}.$$

Величина ξ находится в пределах от 0 до 1.

Чем дальше отстоит «подозрительное» значение от основной массы данных, тем выше вероятность того, что это промах и тем больше величина ξ . Критической величиной является табличное значение Q-коэффициента $Q(P, n)$, зависящее от доверительной вероятности и общего числа данных в серии. Если тестовая статистика превышает критическую величину, то есть $\xi > Q$, то соответствующее значение считают промахом и из серии данных исключают. Следует далее проверить на наличие промахов оставшиеся данные. При использовании Q-теста вместо стандартной доверительной вероятности $P=0,95$ используют значение $P=0,90$. Наиболее достоверные результаты получаются при $n=5-7$.

В табл. 5.1.4.1 представлены Q-коэффициенты для $P=0,90$ и различных значений n .

Т а б л и ц а 5.1.4.1

n	Q	n	Q
3	0.94	7	0.51
4	0.76	8	0.47
5	0.64	9	0.44
6	0.56	10	0.41

Кроме проверки правильности результатов анализа, основанной на их сравнении с независимыми данными при помощи статистических тестов, существуют специальные приемы, которые позволяют выявить и существенно снизить систематическую погрешность. Одним из таких приемов является способ выравнивания размера пробы. В этом случае для анализа берут серию проб различного размера, например, несколько аликвот разного размера, и исследуют зависимость содержания вещества от размера пробы. Если данная методика анализа содержит систематическую погрешность, которая постоянна и не зависит от размера пробы, то погрешность такого типа называется аддитивной. Влияние аддитивной погрешности состоит в том, что она увеличивает или уменьшает измеряемое значение аналитического сигнала на одну и ту же постоянную величину.

Однако систематическая погрешность не всегда является аддитивной. Существуют погрешности, величина которых прямо пропорциональна размеру пробы или содержанию определяемого вещества, такие погрешности называются мультипликативными. Они увеличивают, но чаще уменьшают значение аналитического сигнала в одно и то же число раз, то есть математические погрешности описанный способ выявить не может и никакой зависимости $C_{изм}$ от объема V не наблюдается. Мультипликативные систематические погрешности можно уменьшить с помощью специального способа градуировки, который называется способом добавок. Целью способа добавок является обеспечение максимально точного соответствия условий градуировки и определения. При использовании способа добавок эти две операции совмещаются: известные содержания определяемого компонента вводят как добавка непосредственно в анализируемый раствор и представляют градуированную функцию в виде графика зависимости аналитического сигнала от концентрации добавки ОС. Содержание компонента в анализируемом растворе находят путем экстраполяции полученной зависимости на нулевые значения аналитического сигнала. В этом случае даже при наличии мультипликативной погрешности, то есть изменения тангенса угла наклона градуировочного графика, получается правильный результат. Однако устранить аддитивную систематическую погрешность способ добавок устранить не может. Одним из важных приемов повышения правильности результатов анализа явля-

ется релятивизация, то есть проведение отдельных аналитических операций в как можно более идентичных и строго контролируемых условиях с тем, чтобы возможные систематические погрешности взаимно скомпенсировались. Например, если показания аналитических весов содержат систематическую погрешность, то следует на одних и тех же весах в течение как можно более короткого времени взвесить сначала стаканчик с навеской, затем пустой стаканчик и найти массу навески по разности. Для отбора аликвот ОС и анализируемого раствора следует пользоваться одной и той же мерной посудой. Проведение пробы, не содержащей определяемого компонента, через все стадии анализа называется контрольным опытом. Контрольный опыт также служит релятивизации.

Рандомизация – одна из приемов повышения правильности, который заключается в варьировании условий анализа случайным образом в широких пределах. Рандомизация – это способ превращения систематической погрешности, в случайную. Например, если каждая пипетка содержит свою систематическую погрешность объема, то для выполнения серии параллельных анализов образца можно отобрать каждую аликвоту новой пипеткой. При этом погрешность объема, применительно к каждой отдельной пипетке являющаяся систематической, по отношению ко всему множеству пипеток становится случайной, а среднее значение объема оказывается ближе к истинному, чем полученное при использовании только одной пипеткой. В наиболее сложных случаях, когда систематические погрешности невозможно скомпенсировать, а причины и природа их неизвестны, рандомизация оказывается более эффективным и единственно возможным способом повышения правильности. На рис. 5.1.4.1 представлена рандомизация химических измерений.

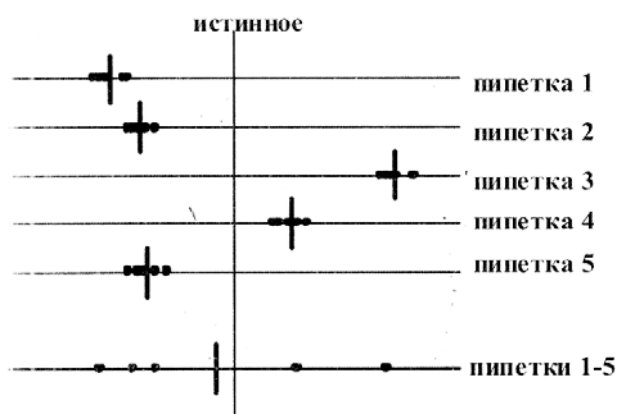


Рис. 5.1.4.1 Рандомизация химических измерений.

Верхние строки – результаты, полученные при отборе аликвот одной и той же пипеткой, нижняя – разными пипетками.
Точки – единичные результаты, вертикальные отрезки – средние значения

5.1.5. Неопределенность результатов косвенных измерений

Все результаты химического анализа являются косвенно измеряемыми величинами. Косвенно измеряемую величину «у» можно представить как функцию своих аргументов – экспериментально измеряемых величин x_1, x_2, \dots, x_n :

$$y=f(x_1, x_2, \dots, x_n).$$

Если неопределенности значений аргументов $s^2(x_1), s^2(x_2), \dots, s^2(x_n)$ известны, а все аргументы независимы друг от друга, то неопределенность величины рассчитывают по уравнению

$$S^2(x) = \left(\frac{\partial d}{\partial x_1}\right)^2 \cdot S^2(x_1) + \left(\frac{\partial d}{\partial x_2}\right)^2 \cdot S^2(x_2) + \dots + \left(\frac{\partial d}{\partial x_n}\right)^2 \cdot S^2(x_n)$$

Последнее выражение называется законом распространения неопределенностей. Это наиболее важное соотношение, позволяющее оценить неопределенность косвенно измеряемой величины в тех случаях, когда проведение ее повторных измерений невозможно или нецелесообразно.

5.1.6. Чувствительность и селективность анализа

Точность результатов анализа, а конкретно правильность и воспроизводимость изменяются в зависимости от состава образца. При уменьшении содержания определяемого компонента и при увеличении содержания посторонних компонентов точностные характеристики правильность, воспроизводимость, непрерывно ухудшаются и с какого то момента определение, а затем и обнаружение компонента оказывается невозможным. Работоспособность методики в таких случаях характеризуют два важных понятия химической метрологии – чувствительность и селективность.

Чувствительность – это такое качество методики, которое характеризует возможность определения или обнаружения вещества в области его малых содержаний. Селективность или избирательность-это качество методики, позволяющее определить или обнаружить вещество в присутствии посторонних компонентов. Численной характеристикой чувствительности служит коэффициент чувствительности S . Он определяется как производная x аналитического сигнала по концентрации определяемого компонента.

$$S = \frac{dy}{dc}.$$

Если градуировочная функция линейна ($y=kx+b$), то коэффициент чувствительности – это тангенс угла наклона градуировочной прямой k .

Чем выше коэффициент чувствительности, тем меньше содержания вещества соответствует одной и той же величине аналитического сигнала и тем выше при прочих равных условиях чувствительность методики в целом. Тем не менее использование величины S для описания чувствительности имеет недостатки:

1. коэффициент чувствительности величина размерная, поэтому сопоставлять коэффициенты для принципиально различающихся природой аналитического сигнала методов невозможно;

2. сопоставление S даже одинаковой размерности имеет смысл только при одинаковой точности измерения аналитических сигналов. Эта точность может меняться от методики к методике. Поэтому для характеристики чувствительности используют еще две величины: пределом обнаружения и нижней границей определяемых содержаний.

Предел обнаружения (C_{\min}) – это наименьшее содержание вещества, которое может быть обнаружено данной методикой с заданной степенью достоверности.

Предел обнаружения характеризует методику с точки зрения возможностей качественного анализа. Предел обнаружения C_{\min} соответствует минимальному аналитическому сигналу y_{\min} значимо превышающему сигнал фона y_0 , то есть аналитический сигнал при $C=0$. Величины аналитических сигналов для малых концентраций часто не подчиняются нормальному распределению, и для оценки значимости различия между сигналами вместо критерия Стьюдента применяют упрощенный критерий:

$$\frac{y - y_0}{s_0} > 3,$$

где $S_0 = S(y_0)$ – стандартное отклонение фонового сигнала. Если оно известно достаточно надежно, то упрощенный критерий обеспечивает доверительную вероятность $P=0,95$ и при отклонениях распределения сигналов от нормального. Таким образом, $y_{\min} = y_0 + 3S_0$. Если градуировочная функция линейна, то подставив это уравнение в уравнение градуировочной функции $y = Sc + y_0$. Получаем выражение для предела обнаружения:

$$C_{\min} = \frac{3S_0}{S}.$$

Из последнего выражения следует, что предел обнаружения зависит не только от коэффициента чувствительности S , но и от S_0 , то есть точности измерения аналитических сигналов. Чем она выше, тем меньше S_0 и C_{\min} , тем при прочих равных условиях, выше чувствительность. Величина предела обнаружения C_{\min} имеет одну и ту же размерность концентрации независимо от природы аналитического сигнала. Для характеристики возможностей методики с точки зрения количественного анализа исполь-

зуется величина, которая называется нижней границей определяемых содержаний C_n . Это минимальное содержание компонента, которое можно определить с заданной степенью точности, характеризуемой предельно допустимой величиной относительного стандартного отклонения $S_2(C)_{\max}$. При этом $C_n > C_{\min}$. Для нахождения C_n следует определить ряд значений $S_2(C)$, при различных концентрациях и по полученным значениям построить экспериментальную зависимость относительного отклонения $S_2(C)$ от C , имеющей вид убывающей кривой, близкой к гиперболе, и найти концентрацию, начиная с которой величины $S_2(C)$ становятся меньше, чем заданное предельное значение $S_2(C)_{\max}$, что противоречит здравому смыслу. Вследствие этого существуют и другие упрощенные способы оценки C_n . Часто принимают величину C_n равной $K \cdot C_{\min}$, где коэффициент K выбирают равным 2 или 3. Ввиду неоднозначности оценки C_n , эту величину используют редко в химическом анализе.

Характеристикой селективности служит коэффициент селективности K_{ij} . Это безразмерная величина, равная отношению коэффициентов чувствительности двух градуировочных функций: для постороннего компонента j и определяемого компонента i :

$$K_{ij} = \frac{S_j}{S_i}.$$

Чем меньше мешающее влияние со стороны компонента i , тем меньше величина S_i , тем ниже коэффициент селективности K_{ij} и тем выше селективность. Коэффициент селективности – это коэффициент мешающего влияния. Другим способом описания селективности является указание предельного и мешающего компонента, например 1:100, при котором еще возможно определение с заданной точностью.

5.2. Разделение полимерных композиций

Полимеры, используемые при производстве строительных материалов и изделий, наряду с основным веществом содержат пластификатор, наполнитель, стабилизатор, краситель. Поэтому перед количественным определением содержания элементов, мономеров, функциональных групп их подвергают разделению.

5.2.1. Выделение наполнителя

Берут навеску тонкоизмельченного анализируемого полимера массой 1÷2 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г, обрабатывают 50-100 см³ растворителя – дихлорэтана, или тетрагидрофурана, или метиленхлорида,

или ацетона. Растворение производят при комнатной температуре или нагревании на водяной бане.

Полученный раствор вместе с осадком наполнителя количественно переносят во взвешенный стаканчик для центрифугирования и центрифугируют раствор до его полного просветления. Отцентрифугированный раствор осторожно сливают с наполнителя. Наполнитель несколько раз промывают растворителем; после каждой промывки центрифугируют, а прозрачный промывной раствор приливают к основному раствору. Отмытый от полимерного соединения наполнитель высушивают до постоянной массы в сушильном шкафу при 80°C, взвешивают и рассчитывают в процентах к взятой навеске.

5.2.2. Выделение пластификатора

Берут 4-5 г измельченного полимера, взвешенного с точностью до 0,01 г, подвергают экстракции в аппарате Сокслета легколетучим растворителем, растворяющим пластификатор и не растворяющим полимер. Таким растворителем является диэтиловый или петролейный эфир. Экстракцию пластификатора проводят на водяной бане в течение 20-50 часов в зависимости от рода исследуемого полимера. Пленки экстрагируют в течение 20 часов, а твердые полимеры – в течение 50 часов. После окончания экстракции растворитель отгоняют, а остаток в колбе количественно переносят во взвешенный бюкс, и высушивают до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу. Количество пластификатора рассчитывают в процентах к взятой навеске. Выделенный пластификатор идентифицируют по внешнему виду, плотности, показателю преломления, качественным реакциям на азот, серу, хлор и другие элементы, фенол, фталаты, себацинаты, адипаты, числу омыления. Кроме того, пластификаторы идентифицируют по кислотам и спиртам, входящим в состав пластификатора. Пластификаторы идентифицируют по инфракрасным и ультрафиолетовым спектрам поглощения.

5.2.3. Выделение полимерного соединения

После отделения наполнителя, пластификатора и других добавок полученный раствор полимера по каплям вливают в осадитель, например, спирт, серный или петролейный эфир, воду. Растворитель и осадитель предварительно подбирают. Для лучшего осаждения полимера берут количество осадителя в 5-6 раз больше по отношению к растворителю. Высадившийся полимер фильтруют через воронку Бюхнера, промывают несколько раз осадителем, высушивают в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы при 80°C, взвешивают и рассчитывают в процентах к взятой навеске. В выделенном полимере и сополимере кроме предвари-

тельного качественного анализа, для более полной характеристики и подтверждения предполагаемого состава проводят количественное определение элементного состава и функциональных групп.

5.2. 4. Определение содержания углерода и водорода по методу Либиха – Прегля

Определение углерода и водорода основано на сожжении полимера до диоксида углерода CO_2 и воды и последующем определении этих соединений. При определении углерода и водорода в термостойких полимерах образуются углеродистые остатки, что приводит к занижению результатов анализа. Поэтому в зону сожжения вводят оксид свинца PbO .

Реагенты.

Кварц дробленый. Приготавливают из кварцевого стекла, который 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. При проведении анализа дробленый кварц должен быть всегда свежим.

Оксид свинца марки ч.д.а. Препарат насыпают в кварцевый контейнер, заполняя его на $2/3$ объема, и прогревают контейнер в течение $15 \div 20$ минут в печи типа МАГ-6Р при $600-650^\circ\text{C}$. Дают остыть в токе кислорода. *Прокаленный оксид свинца хранят в кислороде.*

Ход анализа.

Анализ проводят на установке, представленной на рис. 5.2.4.1.

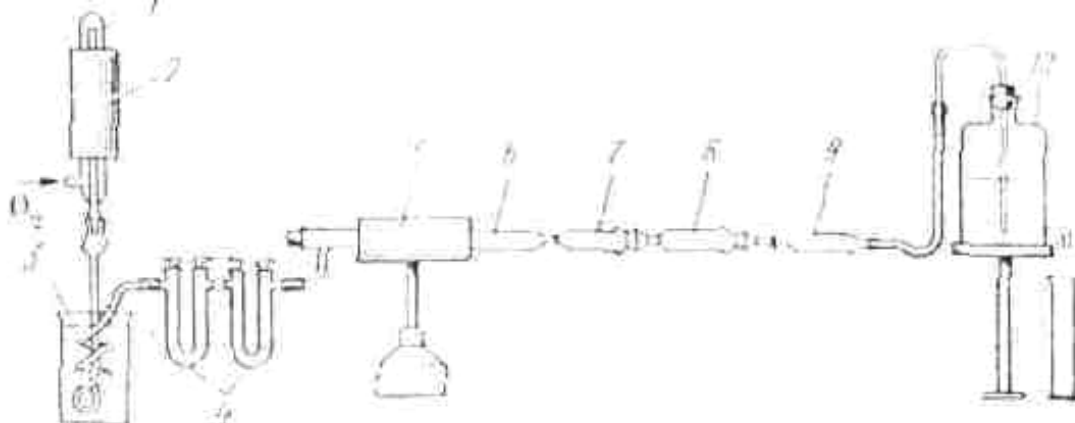


Рис. 5.2.4.1

В платиновую лодочку берут навеску исследуемого полимера массой 4-10 мг, засыпают $90 \div 100$ мг оксида свинца так, чтобы покрылась вся навеска. Дробленый кварц (отсев №2) насыпают поверх оксида свинца. Заполненную таким образом лодочку помещают в контейнер, в котором находится слой дробленого кварца (отсев №1) толщиной 7-10 мм. Вся зона расположения лодочки с навеской должна быть полностью заполнена дробленым кварцем. Необходимо следить, чтобы лодочка не перево-

рачивалась, и исследуемый образец не высыпался из нее. При помощи подвижной печи МАГ-6Р исследуемое вещество поджигают, и оно должно гореть в контейнере. Если сожжение идет бурно, то печь отодвигают назад и вновь приближают к навеске.

Когда горение навески закончится, печь надвигают на контейнер на 2-3 минуты. Затем отодвигают к окислительной зоне, дают контейнеру немного остыть и прокаливают повторно. Прокаливание повторяют два раза по три минуты, в промежутках контейнер охлаждают по 2 минуты. Сожжение исследуемого полимера продолжается в течение 25÷45 минут. Расплав оксида свинца не должен выходить за пределы лодочки и контейнер должен быть чистым. Контейнер охлаждают в трубке в течение 8-10 минут, после чего поглотительные аппараты взвешивают.

Содержание углерода (X) и водорода (X_1) в процентах рассчитывают по формулам:

$$X = m_1 \frac{K_1}{m}; \quad X_1 = m_2 \frac{K_2}{m},$$

где m_1 , m_2 – масса CO_2 и H_2O соответственно, мг; K_1 , K_2 – пересчетные коэффициенты; m – навеска исследуемого полимера, мг.

После выполнения анализа контейнер и лодочку очищают, для чего лодочку погружают в смесь соляной и азотной кислот (1:1) и оставляют на ночь. После этого её промывают, сушат и прокаливают. Контейнер протирают ватным тампоном и прокаливают.

5.2.5. Определение содержания азота по методу Кьельдаля

По этому методу азот исследуемого органического вещества превращают в аммиак, который количественно оттитровывают кислотой.

Реагенты.

Серная кислота концентрированная с плотностью $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$.

Катализатор, состоящий из 150 г безводного сульфата калия, 5 г металлического селена, 10 г оксида ртути.

Гидроксид натрия, 48%-й раствор.

Тиосульфат натрия, 44%-й раствор.

Цинк гранулированный.

Борная кислота, 4%-й раствор.

Смешанный индикатор, состоящий из 5 частей 0,1%-го спиртового раствора бромкрезолового зеленого и 1 части 0,1%-го спиртового раствора метилового красного.

Хлорная кислота, 0,05N раствор.

Ход анализа.

Взвешивают с точностью до 0,0002 г и в зависимости от содержания азота 0,2-1,0 г исследуемого полимера помещают в длинногорлую кругло-

донную колбу Кьельдаля из тугоплавкого стекла вместимостью 500 см³, прибавляют 5 г катализатора и 25 см³ концентрированной серной кислоты. В течение 6 часов содержимое колбы нагревают в вытяжном шкафу. Колбу затем охлаждают и осторожно прибавляют 250 см³ дистиллированной воды, снова охлаждают и осторожно по стенкам приливают 65 см³ предварительно охлажденного раствора гидроксида натрия так, чтобы этот раствор находился на дне склянки, прибавляют 20 см³ тиосульфата натрия. Для предотвращения вспенивания во время перегонки добавляют гранулированный цинк. Около половины содержимого колбы Кьельдаля перегоняют в колбу, содержащую 50 см³ раствора борной кислоты, затем прибавляют 0,5 см³ смешанного индикатора. Перегонка длится 45-60 минут. После перегонки титруют образец и контрольный раствор 0,05Н раствором хлорной кислоты НСlO₄ до появления желто-зеленой окраски.

Содержание (X) общего азота в процентах рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0007}{m} \cdot 100 = 0,07 \frac{(V_1 - V_2)}{m},$$

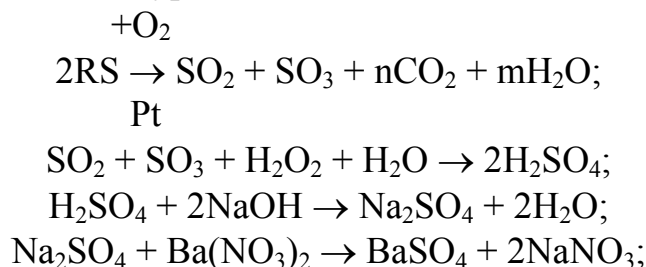
где 0,0007 – количество азота в г, соответствующее 1 см³ 0,05Н НСlO₄; V₁ – объем кислоты, пошедший на титрование исследуемого образца, см³; V₂ – объем кислоты, пошедший на титрование контрольного раствора; m – навеска образца, г.

Этим методом определяют общее содержание азота в полиакрилонитриле и его сополимерах.

5.2.6. Определение содержания серы по методу Шёнигера

Метод основан на сжигании органического полимера в колбе, заполненной кислородом, в присутствии платинового катализатора. Продукты сгорания окисляются пероксидом водорода. Образуется сульфат-ион SO₄²⁻, который оттитровывают нитратом бария со смешанным индикатором – торон-метиленовым голубым.

Реакции протекают по уравнениям:



где R – углеводородный полимерный радикал.

Реагенты.

Нитрат бария, 0,02Н раствор.

Сульфат калия, марки х.ч.

Кислород.

Уксусная кислота ледяная (х.ч.), раствор 1:1.

Метиленовый голубой, 0,0125%-й раствор.

Гидроксид натрия, 10%-й раствор.

Пероксид водорода, 3%-й раствор.

Этиловый спирт-ректификат.

Торон, 0,2%-й раствор.

Фенолфталеин, 1%-й спиртовой раствор.

Ход анализа.

Берут навеску измельченного твердого полимера массой 3-20 мг, высыпают на середину фильтра и завертывают в «пакетик» так, как изложено в разделе «определение хлора и брома». Пакетик с навеской зажимают в платиновую сетку, при этом узкий длинный конец фильтровальной бумаги должен быть обращен кверху. Платиновую сетку внизу загибают, и образец надежно удерживается и обеспечивается полное сжигание.

В колбу наливают 5 см³ 2-3%-го раствора пероксида водорода H₂O₂, наполняют кислородом и проводят сжигание. После сжигания содержимое колбы встряхивают в течение 5÷10 минут до полного исчезновения тумана в колбе. После этого открывают колбу, пробку и платиновую сетку промывают дистиллированной водой над колбой, раствор переносят в коническую колбу вместимостью 100-150 см³ и упаривают до 5 см³. Содержимое колбы нейтрализуют по фенолфталеину 10%-м раствором NaOH. Затем колбу охлаждают, добавляют 2 см³ раствора уксусной кислоты, 20 см³ этилового спирта, 3 капли раствора торона, 3 капли метиленового голубого и титруют раствором Ba(NO₃)₂ до появления розового окрашивания. В таких же условиях проводят контрольный опыт. Содержание (X) серы в процентах вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,32066 \cdot 100}{m},$$

где V_1 – объем 0,02N Ba(NO₃)₂, пошедший на титрование анализируемой пробы, см³; V_2 – объем 0,02N Ba(NO₃)₂, пошедший на титрование контрольной пробы, см³; K – поправочный коэффициент 0,02N раствора Ba(NO₃)₂; m – навеска исследуемого полимера, г.

Поправочный коэффициент 0,02N раствора Ba(NO₃)₂ K определяют по K₂SO₄.

Для этого растворяют 3÷5 мг K₂SO₄ в 5 см³ дистиллированной воды, добавляют 2 см³ раствора уксусной кислоты, 20 см³ этанола, 3 капли раствора торона и 3 капли метиленового голубого и титруют раствором Ba(NO₃)₂ до появления розового окрашивания.

Поправочный коэффициент K 0,02Н раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ вычисляют по формуле

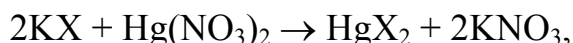
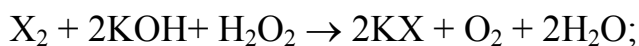
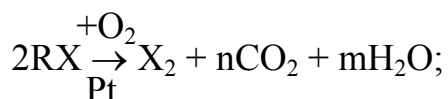
$$K = \frac{m}{1,7426 \cdot V},$$

где m – навеска K_2SO_4 , г; V – объем 0,02Н раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, пошедший на титрование, см^3 ; 1,7426 – количество K_2SO_4 , соответствующее 1 см^3 точно 0,02Н раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, мг.

5.2.7. Определение содержания хлора и брома по методу Шёнигера

Метод основан на окислении органического вещества сжиганием его в атмосфере кислорода в колбе в присутствии платинового катализатора. Продукты сгорания адсорбируются щелочью, и образовавшиеся галогениды определяются меркуриметрическим титрованием с дифенилкарбазоном в качестве индикатора.

Реакции протекают по уравнениям:



здесь R – углеводородный радикал; X – хлор или бром.

Реагенты.

Гидроксид калия, 2Н раствор.

Азотная кислота, концентрированная, и 0,5Н раствор.

Кислород.

Пероксид водорода, 30%-й раствор.

Нитрат ртути, 0,01Н раствор.

Ход анализа.

Анализ проводят в конической колбе вместимостью 250 см^3 , снабженной притертой стеклянной пробкой, в которую впаяна платиновая проводочка, оканчивающаяся маленькой платиновой сеткой (см. рис. 5.2.7.1).

Платиновая сетка должна находиться в центре колбы. В колбу наливают 10 см^3 дистиллированной воды, 1 см^3 2Н раствора гидроксида калия, 3 капли пероксида водорода. Жидкость не должна касаться платиновой сетки. Берут навеску около 0,2 г исследуемого полимера в порошкообразном состоянии, помещают на кусок беззольной фильтровальной бумаги и заворачивают ее в бумагу. Кусок бумаги должен быть вырезан так, чтобы при заворачивании в него навески получился небольшой конец длиной 15-20 мм. Вынимают из колбы пробку и фильтровальную бумагу с навеской вещества вставляют в платиновую сетку и заполняют колбу кислородом. Затем поджигают выступающий из сетки конец бумаги и

быстро вставляют крышку в горло колбы. Исследуемое вещество и фильтровальная бумага сгорают ярким пламенем. При этом пробку колбы придерживают, чтобы нагретый газ ее не вытолкнул. После сгорания вещества колбу с раствором гидроксида калия несколько раз встряхивают, открывают, пробку и платиновую сетку промывают дистиллированной водой над колбой. Для разложения пероксида водорода содержимое колбы кипятят в течение 5 минут, затем охлаждают, подкисляют 0,5Н раствором азотной кислоты до $\text{pH}=2,3-2,5$.

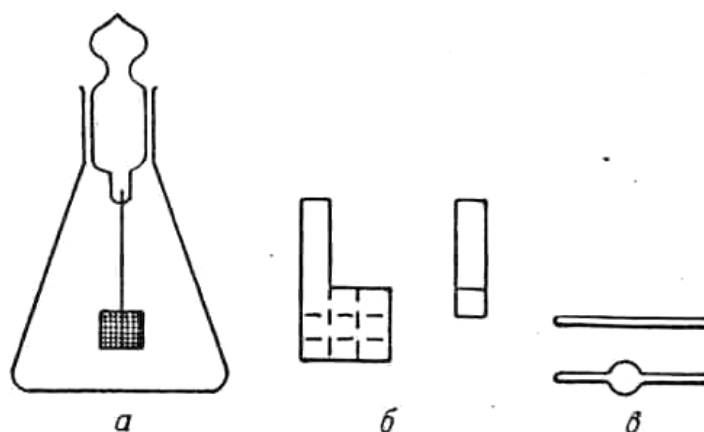


Рис. 5.2.7.1. Коническая колба вместимостью 250 см³, снабженной притертой стеклянной пробкой, в которую впаяна платиновая проволочка, оканчивающаяся маленькой платиновой сеткой

Каждый раз для свежеприготовленных растворов гидроксида калия и азотной кислоты устанавливают их соотношение по фенолфталеину и дают 0,5 см³ избытка HNO_3 . Общий объем жидкости в колбе перед титрованием должен составлять 30÷35 см³. Титрование проводят 0,01Н раствором нитрата ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ из микробюретки в присутствии 2-3 капель раствора индикатора дифенилкарбазона до бледно-розового окрашивания.

В аналогичных условиях проводят контрольный опыт с применяемыми реагентами, но без навески.

Содержание (X) хлора или брома в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot c \cdot 100}{m},$$

где V_1 – объем 0,01Н раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, пошедший на титрование анализируемой пробы, см³; V_2 – объем 0,01Н раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, пошедший на титрование контрольной пробы, см³; K – поправочный коэффициент 0,01Н раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; c – количество галогена, соответствующее 1 см³ точно 0,01Н раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, равное для хлора – 0,35457, для брома – 0,7992, мг; m – навеска анализируемого полимера.

Поправочный коэффициент K 0,01Н раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ определяют по NaCl . Для этого 3-5 мг NaCl растворяют в 35 см³ дистиллированной воды,

добавляют 0,5 см³ 0,5Н раствора HNO₃, 2-3 капли раствора дифенилкарбазона и титруют раствором Hg(NO₃)₂ до бледно-розового окрашивания.

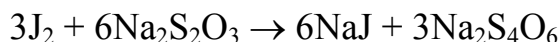
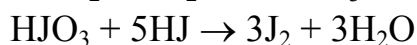
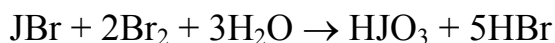
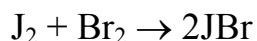
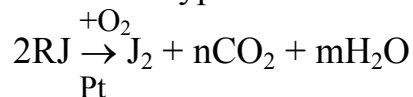
Коэффициент *K* рассчитывают по формуле

$$K = \frac{m}{V \cdot 0,5845},$$

где *m* – навеска NaCl, мг; *V* – объем 0,01Н раствора Hg(NO₃)₂, пошедший на титрование; 0,5845 – количество NaCl, соответствующее 1 см³ точно 0,01Н раствора Hg(NO₃)₂, мг.

5.2.8. Определение содержания йода по методу Шёнигера

Метод основан на сжигании исследуемого органического вещества по методу Шёнигера с последующим окислением образующегося при сжигании йода бромом до йодноватой кислоты, которая определяется йодометрически. Реакции протекают по уравнениям:



Реагенты.

Бром, марки х.ч., не содержащий йода.

Гидроксид калия, 2Н раствор.

Йодид калия, 10%-й раствор, не содержащий йода.

Муравьиная кислота, 80-100%-я.

Серная кислота, 10%-й раствор.

Кислород.

Крахмал, 0,25%-й раствор.

Тиосульфат натрия, 0,02Н раствор.

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

Ход анализа.

Сжигание проводят так же, как и при определении хлора и брома. В качестве поглотительной жидкости применяют 10 см³ дистиллированной воды и 1 см³ 2Н раствора КОН, без пероксида водорода.

После поглощения продуктов сжигания пробу окисляют 2-3 каплями брома, предварительно растворенного в 1÷2 см³ 10%-го раствора ацетата натрия CH₃COONa в ледяной уксусной кислоте. Содержимое колбы встряхивают и оставляют на 2-3 минуты, затем к раствору добавляют 4-6 капель

муравьиной кислоты для разрушения избытка брома до исчезновения запаха брома и обесцвечивания. Сначала раствор взбалтывают и после 3-минутного стояния добавляют 2 см³ раствора серной кислоты, 2 см³ йодида калия, закрывают пробкой и оставляют на холоде со льдом в течение 5 минут для полного выделения йода. Выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия, прибавляя к концу титрования крахмал. В точно таких же условиях проводят контрольный опыт с применяемыми реагентами, сжигая фильтр без навески.

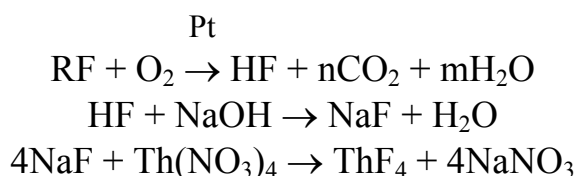
Содержание (X) йода в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,4230 \cdot 100}{m},$$

где V_1 – объем раствора Na₂S₂O₃, пошедший на титрование исследуемой пробы, см³; V_2 – объем раствора Na₂S₂O₃, пошедший на титрование контрольной пробы, см³; K – поправочный коэффициент 0,02Н раствора Na₂S₂O₃; 0,4230 – количество йода, соответствующее 1 см³ точно 0,02Н раствора Na₂S₂O₃, мг; m – навеска исследуемого вещества, г.

5.2.9. Определение содержания фтора по методу Шёнигера

Определение основано на сжигании образца в колбе с кислородом в присутствии платинового катализатора. Продукты сгорания поглощаются водой, при этом образуется фтористоводородная кислота HF, которая оттитровывается азотнокислым торием с натриевой солью ализаринсульфо-кислоты (ализариновый красный S) в качестве индикатора. Содержание фтора определяют по калибровочному графику, который строят после сжигания различных навесок полимера, содержащего фтор. Реакции протекают по уравнениям:



R – углеводородный полимерный радикал.

Реагенты.

Кислород.

Соляная кислота х.ч., 0,05Н и 1Н растворы.

Гидроксид натрия х.ч., 0,05Н раствор.

Фторсодержащий полимер.

Нитрат тория, 0,01Н и 0,05Н растворы.

Ализариновый красный S, 0,05%-й раствор.

Капилляры для взятия навески жидкостей.

Колба коническая для сжигания.

Колба коническая из кварцевого стекла объемом 100 см³.

Колбы мерные объемом 1 дм³ и 100 см³.

Микробюретка на 10 см³ с ценой деления 0,02 см³.

Пипетки на 1 и 25 см³.

Трубка для взятия навесок твердых веществ.

Фильтры беззольные.

Буферный раствор: 75 см³ 1Н раствора HCl наливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, добавляют 20 см³ 0,01Н раствора нитрата тория и доводят объём дистиллированной водой до метки. Хранят буферный раствор в кварцевой колбе.

Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика сжигают серию навесок фторосодержащего полимера с таким расчетом, чтобы содержание фтора в каждой навеске последовательно увеличивалось от 0,3 до 1,2 мг. Необходимое количество точек для построения калибровочного графика должно быть равно 6-8. Навеску твердого полимера массой 3-20 мг (в зависимости от ожидаемого содержания фтора) берут по разности в трубке для взвешивания, высыпают на середину фильтра и аккуратно завертывают в пакетик так, чтобы выступал конец фильтровальной бумаги. «Пакетик» с навеской зажимают в платиновую сетку, при этом узкий длинный конец фильтровальной бумаги должен быть обращен кверху. Платиновую сетку снизу загибают, вследствие чего образец надежно удерживается и обеспечивается полное сжигание. В колбу наливают 10 см³ дистиллированной воды и наполняют кислородом. Выступающий конец фильтровальной бумаги «пакетика» поджигают и быстро закрывают колбу пробкой. Платиновая сетка с образцом прикреплена к пробке. Сжигание производят в течение 15-20 с, при этом пробку необходимо плотно прижимать рукой во избежание выталкивания ее образующимися газами. Содержимое колбы после сжигания встряхивают в течение 5-10 минут до полного исчезновения тумана в колбе. После поглощения продуктов сжигания колбу открывают, пробку и платиновую сетку тщательно промывают дистиллированной водой над колбой, раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят дистиллированной водой до метки. В коническую кварцевую колбу емкостью 100 см³ отбирают аликвотную часть раствора и доводят водой до ≈50 см³, добавляют 0,3 см³ раствора ализаринового красного S и нейтрализуют раствором NaOH до появления розовой окраски. Затем добавляют 1-2 капли 0,05Н раствора HCl до изменения окраски раствора в желтую. К нейтральному раствору добавляют 0,5 см³ буферного раствора и титруют 0,05Н раствором нитрата тория до розового окрашивания. По полученным данным строят калибровочный график, откладывая на оси абсцисс количество фтора, содержащееся в титруемой навеске (мг), а по

оси ординат – количество 0,05N раствора нитрата тория, пошедшее на титрование.

Ход анализа.

Навеску исследуемого полимера берут с таким расчетом, чтобы в титруемом растворе содержалось 0,5-0,7 мг фтора. Сжигание навески и титрование проводят так же, как и при построении калибровочного графика. Содержание (X) фтора в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{a \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot V},$$

где a – количество фтора в титруемой пробе, найденное по калибровочному графику; V – количество раствора, взятое для титрования, см³; m – навеска исследуемого полимера.

Определение фтора можно проводить в присутствии азота, серы и хлора. Фосфор и бор мешают определению.

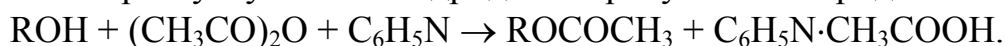
5.2.10. Определение содержания кремния

Содержание кремния определяют одновременно с углеродом и водородом в быстром токе кислорода в пустой кварцевой трубке для разложения. При этом используется та же установка, что и для определения углерода и водорода. Берут точную навеску исследуемого полимера массой 4÷10 мг, помещают в кварцевый стаканчик, в который добавляют 50÷200 мг катализатора – оксида хрома Cr₂O₃ на асбесте. Катализатор должен заполнять стаканчик на 4/5 его объема и лежать неплотными рыхлыми слоями. Стаканчик помещают в кварцевую трубку для сожжения. Исследуемое вещество подвергают почти без доступа кислорода быстрому пиролитическому разложению при 850-900°С. Пары вещества попадают на раскаленный катализатор и разлагаются на нем без образования карбида кремния. После сожжения навески взвешивают аппараты для поглощения воды и диоксида углерода. Затем взвешивают стаканчик с образовавшимся в нем диоксидом кремния. По привесу в стаканчике рассчитывают содержание кремния.

5.3. Количественное определение функциональных групп

5.3.1. Определение содержания гидроксильных групп

Для определения гидроксильных групп в полимере применяют метод ацетилирования, который основан на взаимодействии гидроксильных групп полимера с уксусным ангидридом в присутствии пиридина:



При добавлении воды соль пиридина с уксусной кислотой подвергается гидролизу с выделением свободной уксусной кислоты. Выделившаяся уксусная кислота оттитровывается раствором гидроксида натрия вместе с уксусной кислотой, которая образовалась из избытка уксусного ангидрида.

Реагенты.

Смесь: уксусный ангидрид 10 в.ч. и 90 в.ч. пиридина.

Гидроксид натрия, 0,5Н раствор.

Фенолфталеин, 0,1%-й спиртовой раствор.

Ход анализа.

Берут навеску тонко измельченного полимера массой $0,1 \div 0,3$ г с точностью до $0,0002$ г, помещают в круглодонную колбу вместимостью 250 см^3 и приливают 10 см^3 смеси уксусного ангидрида и пиридина. Колбу соединяют с пришлифованным не шариковым обратным холодильником и нагревают, поддерживая слабое кипение, на песочной бане в течение 2 часов. Колбу охлаждают и через верх холодильника в колбу прибавляют 50 см^3 дистиллированной воды и титруют выделившуюся свободную уксусную кислоту 0,5Н раствором NaOH в присутствии фенолфталеина.

Параллельно проводят контрольный опыт.

Содержание (X) гидроксильных групп в процентах рассчитывают по формуле

$$X = \frac{0,0085 \cdot (V_1 - V_2)}{m} \cdot 100,$$

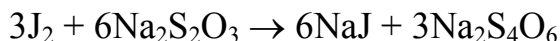
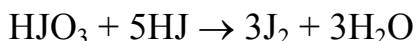
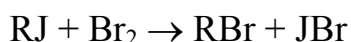
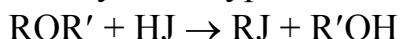
где V_1 – объём точно 0,5Н раствора NaOH, израсходованного на титрование контрольного раствора, см^3 ; V_2 – объём точно 0,5Н раствора NaOH, израсходованного на титрование исследуемого раствора, см^3 ; m – навеска полимера, г; 0,0085 – количество OH-групп, соответствующее 1 см^3 точно 0,5Н раствора NaOH, г.

5.3.2. Определение содержания алкоксильных групп

Алкоксильные группы в полимерах и сополимерах определяют методом Фибика, который основан на расщеплении анализируемого полимера концентрированной йодистоводородной кислотой с плотностью $\rho = 1,77 \text{ г/см}^3$ с образованием йодистого алкила. Йодистый алкил отгоняют от реакционной смеси в токе азота или диоксида углерода, а затем поглощают раствором брома в уксусной кислоте, к которому добавлен ацетат калия или натрия CH_3COONa . Йодистый алкил присоединяет бром и даёт неустойчивый йоддибромид, который распадается на бромид и бромистый алкил. Бромид в присутствии ацетата калия или натрия окисляется бромом до иодноватой кислоты. Избыток брома разлагают муравьиной кислотой, после чего к раствору добавляют иодид калия и

серную кислоту. Выделяется йод, который титруют тиосульфатом натрия в присутствии крахмала.

Реакции протекают по следующим уравнениям:

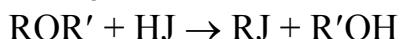
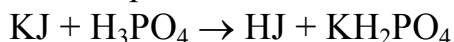


Реагенты.

Промывная смесь. Представляет собой взвесь красного фосфора в воде. 50-60 г красного фосфора заливают 200÷250 см³ 15%-го раствора аммиака и нагревают на кипящей водяной бане в течение 30 минут. Затем фосфор отфильтровывают на воронке Бюхнера с помощью водоструйного насоса и промывают горячей водой до нейтральной реакции по метилоранжу. Осадок обезвоживают спиртом, сушат на воздухе и хранят в склянке с притертой пробкой. Для приготовления взвеси красного фосфора в воде в колбу помещают 10 г высушенного фосфора и вливают 20 см³ воды. Перед использованием воду сливают, наливают новую порцию воды, энергично перемешивают и через 20 минут взвесь вливают в промывной сосуд.

Йодистоводородная кислота HI. Кислоту кипятят 4-5 часов в колбе с обратным холодильником и небольшим количеством фосфора и перегоняют из колбы с дефлегматором в потоке инертного газа, собирая фракцию, кипящую в пределах 125÷127°C.

Вместо йодистоводородной кислоты можно использовать смесь йодида калия и ортофосфорной кислоты, при нагревании которой образуется йодистоводородная кислота, активно воздействующая на алкоксильную группу анализируемого полимера:



Йодид калия, 10%-й раствор.

Тиосульфат натрия, 0,1N раствор

Серная кислота, 10%-й раствор.

Ацетат натрия, 10%-й раствор.

Муравьиная кислота, х.ч.

Фенол.

Установка для анализа состоит из реакционной колбы объемом 20-25 см³, соединенной при помощи шлифа с промывным сосудом, в который через воронку вводят промывную смесь – поглотитель паров йода и йодистоводородной кислоты. Промывной сосуд соединяют шлифом с поглотителем, а поглотитель – с пробкой. Все шлифы должны быть смочены водой. В поглотитель наливают 10-12 см³ 10%-го раствора

ацетата натрия в ледяной уксусной кислоте и 20 капель брома, а в пробирку – 10 см³ муравьиной кислоты для улавливания паров брома.

Ход анализа.

Навеску исследуемого полимера массой 0,0500 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещают в реакционную колбу, сюда же вводят 1-1,5 см³ расплавленного фенола и нагревают до растворения или набухания полимера. Колбу охлаждают и в уже охлажденную колбу вносят 0,2 г сухого красного фосфора, необходимого для равномерного кипения жидкости, и 5 см³ свежеперегнанной йодистоводородной кислоты. Шлифы смачивают водой и соединяют. Через реакционную колбу пропускают газ (азот или диоксид углерода СО₂) со скоростью один пузырек в одну секунду. Содержимое колбы нагревают в течение 30 минут до 140÷150°С (на глицериновой бане) и поддерживают эту температуру в течение двух часов. Затем нагревание прекращают. Снимают поглотитель и содержимое прибора многократно ополаскивают водой и количественно переносят в коническую колбу вместимостью 500 см³ с притертой пробкой. Предварительно в эту же колбу наливают 10 см³ 10%-го раствора ацетата натрия и 50 см³ дистиллированной воды. Общий объем жидкости в колбе должен составлять 150 см³. К смеси при перемешивании по каплям добавляют муравьиную кислоту до обесцвечивания раствора. К обесцвеченному раствору добавляют несколько капель индикатора метилового красного. При этом розовая окраска раствора не должна исчезать. Если она исчезает, то добавляют ещё муравьиной кислоты и несколько капель метилового красного. Затем к раствору прибавляют 5 см³ 10%-й серной кислоты, 15 см³ 10%-го раствора КJ и оставляют в темном месте на 10 минут. После этого добавляют ещё 100 см³ воды. Выделяется йод. Выделившийся йод титруют 0,1Н раствором тиосульфата натрия с крахмалом в качестве индикатора. Параллельно титруют контрольную пробу.

Содержание (X) алкоксильных групп в процентах вычисляют по формуле

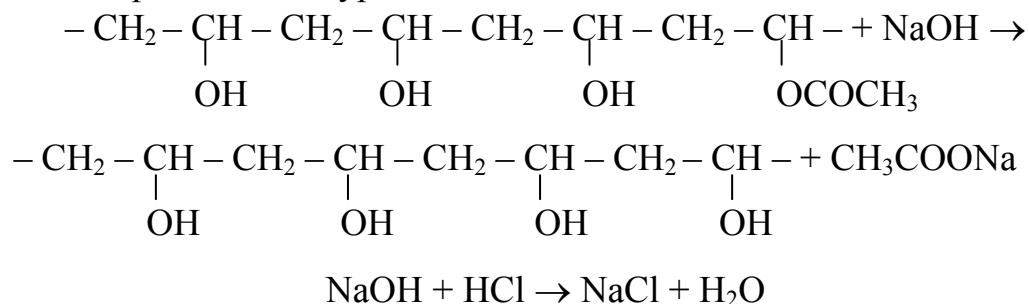
$$X = \frac{(V_2 - V_1) \cdot m_1}{m} \cdot 100,$$

где V_1 и V_2 – объёмы точно 0,1Н раствора NaOH, пошедшего на титрование контрольного и исследуемого растворов, см³; m_1 – количество алкоксильных групп, соответствующее 1 см³ 0,1Н раствора тиосульфата натрия, равное для ОСН₃ – 0,000517 г, для ОС₂Н₅ – 0,00045 г, для ОС₃Н₇ – 0,000983 г; m – навеска полимера, г.

5.3.3. Определение содержания ацетатных групп в поливиниловоом спирте

Определение основано на щелочном омылении ацетатных групп с последующим оттитровыванием избытка щелочи кислотой.

Реакции протекают по уравнениям:



Реагенты.

Соляная кислота, 0,1Н и 0,5Н растворы.

Гидроксид натрия, 0,1Н и 0,5Н растворы.

Фенолфталеин, 1%-й спиртовой раствор.

Ход анализа.

А) При содержании ацетатных групп не менее 1%.

Навеску поливинилового спирта (высушенного до постоянной массы под инфракрасной лампой), взвешенную с точностью до 0,0002 г, массой 1,5 г или 2-3 г раствора поливинилового спирта помещают в колбу и растворяют в 70÷80 см³ дистиллированной воды. Если поливиниловый спирт сухой, то растворение проводят при нагревании с обратным холодильником. Растворы поливинилового спирта нейтрализуют 0,1Н раствором NaOH в присутствии фенолфталеина после чего вливают из бюретки 20 см³ 0,5Н раствора NaOH и кипятят с обратным холодильником в течение 30 минут. После кипячения растворы поливинилового спирта охлаждают и оттитровывают в присутствии фенолфталеина или потенциометрически 0,5Н раствором соляной кислоты. Параллельно проводят контрольный опыт.

Содержание (X) ацетатных групп в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,0295}{m} \cdot 100,$$

где V_1 – объём 0,5Н раствора HCl, пошедший на титрование контрольной пробы, см³; V_2 – объём 0,5Н раствора HCl, пошедший на титрование анализируемой пробы, см³; K – поправочный коэффициент 0,5Н раствора HCl; 0,0295 – количество ацетатных групп, соответствующее 1 см³ точно 0,5Н раствора HCl; m – навеска поливинилового спирта (сухого или раствора), г.

Б) При содержании ацетатных групп менее 1%.

Навеску поливинилового спирта, взвешенную с точностью до 0,0002 г, массой 2,5 г помещают в колбу с обратным холодильником, вливают 50 см³ дистиллированной воды и растворяют навеску при нагревании. Колбу охлаждают и содержимое колбы титруют 0,1 Н раствором NaOH с индикатором фенолфталеином до появления первого розового окрашивания. Затем прибавляют 5 см³ 0,5Н раствора NaOH, и кипятят раствор в течение 30 минут. Затем колбу охлаждают и избыток NaOH оттитровывают 0,1Н раствором HCl. Параллельно проводят контрольный опыт.

Содержание (X) ацетатных групп в процентах вычисляют по формуле

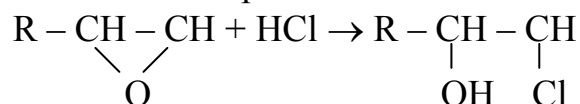
$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,0059}{m} \cdot 100,$$

где 0,0059 – количество ацетатных групп, соответствующее 1 см³ точно 0,1Н раствора HCl, г.

Значения остальных величин те же, что и в пункте А).

5.3.4. Определение содержания эпоксидных групп в эпоксидных полимерах

Количественное определение эпоксигрупп в полимерах основано на реакции их с соляной кислотой в среде диоксана или ацетона:



Реагенты.

Ацетон.

Соляная кислота, раствор в ацетоне (раствор готовят смешиванием 5 см³ концентрированной соляной кислоты в 200 см³ ацетона).

Гидроксид натрия, 0,1Н раствор.

Фенолфталеин, 0,1%-й спиртовой раствор.

Ход анализа.

Точно взвешенную навеску полимера массой 0,2-0,3 г помещают в колбу с притертой пробкой, приливают 30 см³ ацетона, закрывают пробкой и выдерживают, периодически встряхивая колбу, при комнатной температуре до полного растворения полимера. Затем в колбу добавляют 10 см³ раствора соляной кислоты в ацетоне и, закрыв пробкой, выдерживают 30 минут. Избыток соляной кислоты оттитровывают 0,1Н раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина.

В аналогичных условиях проводят контрольный опыт без навески полимера.

Содержание (X) эпоксидных групп в процентах вычисляют по формуле

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

где V_1 – объём 0,1Н раствора NaOH, пошедший на титрование контрольного образца, см³; V_2 – объём 0,1Н раствора NaOH, пошедший на титрование полимера, см³; K – поправочный коэффициент к 0,1Н раствору NaOH; 0,0043 – содержание эпокси групп, соответствующее 1 см³ точно 0,1Н раствора NaOH; m – навеска полимера, г.

5.3.5. Определение содержания винильных групп в полиэтилене методом ИК-спектроскопии

Метод основан на измерении интенсивности полосы поглощения при 909 см⁻¹, характерной для винильной группы С – Н (внеплоскостное колебание при – С = С – связи).

Реагенты.

н-Гептен-1.

н-Октан.

Ход анализа.

1. Построение калибровочного графика.

Приготавливают эталонные растворы н-гептена-1 в н-октане, содержащие 1,0; 2,0; 3,0 и 4,0% н-гептена-1. Снимают по инструкции к ИК-спектрометру спектры этих растворов в области 850÷950 см⁻¹ по отношению к н-октану.

Толщина слоя раствора $l=0,100$ мм в кювете с окнами из хлорида натрия NaCl. Определяют оптическую плотность полосы поглощения 909 см⁻¹ в максимуме $D_{909 \text{ см}^{-1}}$ (рис. 5.8.5.1).

Для каждого эталонного раствора берут среднее значение из трех измерений. При ширине щели прибора 0,300 мм в зависимости от содержания н-гептена в н-октане в % оптическая плотность $D_{909 \text{ см}^{-1}}$ имеет значения:

1,0	– 0,207
2,0	– 0,408
3,0	– 0,609
4,0	– 0,780

По полученным значениям $D_{909 \text{ см}^{-1}}$ определяют величину молярного коэффициента экстинкции ε по формуле

$$\varepsilon = \frac{1}{C \cdot l} \lg \frac{J_0}{J}, \quad (1)$$

где C – концентрация, моль/л; l – толщина слоя раствора, см; J_0 – интенсивность света, падающая на образец; J – интенсивность света, прошедшего через образец.

$$\lg \frac{J_0}{J} = \frac{D}{2,303}. \quad (2)$$

Определяют ε для каждого эталонного раствора и берут среднее значение.

По значению молярного коэффициента экстинкции определяют содержание винильных групп в исследуемом образце:

$$C = \frac{1}{\varepsilon} \lg \frac{J_0}{J}. \quad (3)$$

Содержание (X) винильных групп удобнее выражать их числом, приходящимся на 1000 атомов углерода:

$$X = \frac{D_{909 \text{ см}^{-1}}}{l} \cdot A, \quad (4)$$

где l – толщина слоя раствора, см; $D_{909 \text{ см}^{-1}}$

– оптическая плотность полосы поглощения

при 909 см^{-1} ; A – постоянный коэффициент, рассчитываемый по формуле

$$A = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{M}{\rho} \cdot \frac{10^3}{2,303}, \quad (5)$$

где ε – молярный коэффициент экстинкции (погашения); M – молекулярная масса – CH_2 – группы; ρ – плотность полиэтилена, г/см^3 ; 2,303 – модуль перехода от натуральных логарифмов к десятичным.

Наряду с формулами (4) и (5) для определения содержания винильных групп можно пользоваться калибровочным графиком, построенным в

координатах $f(x) = \frac{D_{909 \text{ см}^{-1}}}{l, \text{ мм}}$ (рис. 5.3.5.1).

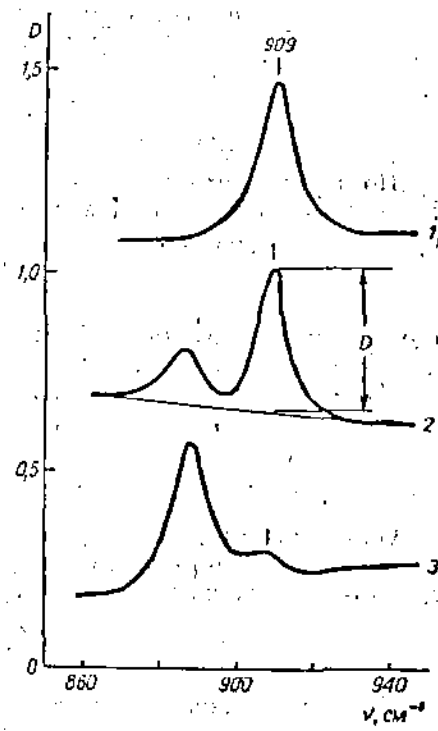


Рис. 5.3.5.1. ИК-спектры полиэтилена и н-гептена-1 в области $850 \div 950 \text{ см}^{-1}$:

1 – 2% раствор н-гептена-1 в н-октане, $l = 0,100 \text{ мм}$;

2 – полиэтилен низкого давления, $l = 0,500 \text{ мм}$;

3 – полиэтилен высокого давления, $l = 0,500 \text{ мм}$.

Призма из NaCl, ширина щели прибора 0,300 мм

2. Определение содержания винильных групп.

Образцы для анализа готовят в виде пленок толщиной 0,4-0,8 мм путем горячего прессования из порошка или гранул при 140-150°C и удельном давлении 100-250 кгс/см². В пресс-форму вкладывают ограничитель в виде кольца соответствующей толщины. Навеску образца полиэтилена рассчитывают по формуле

$$m = \pi \cdot r^2 \cdot \rho \cdot l, \quad (6)$$

где r – внутренний радиус ограничительного кольца, см; ρ – плотность полиэтилена, г/см³; l – толщина образца, см.

Толщину образца определяют микрометром.

Образец зажимают между окнами из хлорида натрия, помещают в инфракрасную термодювету, в термодювету сравнения помещают окно из NaCl, включают обогрев и постепенно доводят температуру в обеих дюветах до 140-150°C. Снимают ИК-спектр исследуемого образца. Определяют значение $D_{909 \text{ см}^{-1}}$ в максимуме, как показано

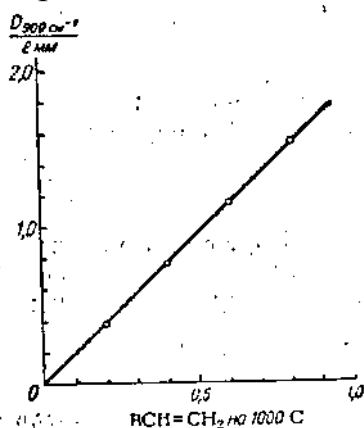


Рис. 5.3.5.2. Калибровочный график для определения содержания винильных групп в полиэтилене: Призма из NaCl, ширина щели прибора 0,300 мм; эффективная спектральная ширина щели 4,8 см⁻¹ при $\nu + 909 \text{ см}^{-1}$

на рис. 5.3.5.1. В полученное значение вводят поправку на уширение полосы при плавлении, численно равной увеличению полуширины полосы. Берут среднее значение из трех измерений и определяют величину отношения оптической плотности $D_{909 \text{ см}^{-1}}$ к толщине образца l (мм). По формуле или по калибровочному графику определяют содержание винильных групп в исследуемом образце. Метод позволяет определять содержание винильных групп от 0,03 и выше на 1000

атомов углерода. Относительная ошибка определения 5÷8%.

5.3.6. Определение содержания гидроксильных групп в олиго- и полиэпоксидах

Определение основано на реакции ацетилирования. Количество выделившейся при ацетилировании воды определяют реактивом Фишера.

Реагенты.

Пиридин.

Ацетилирующая смесь (смесь из 200 см³ ледяной уксусной кислоты, 35 см³ бензола и 5 см³ концентрированной серной кислоты нагревают в колбе, снабженной термометром, дефлегматором и ловушкой Дина-

Старка. Смесь кипятят в течение 4-4,5 часов, затем отгоняют бензол до температуры 115°C).

Реактив Фишера (в сухую склянку из темного стекла вносят 200 см³ пиридина, растворяют в нем 100 г йода и добавляют 600 см³ метанола. Склянку закрывают и оставляют на двое суток. Затем склянку взвешивают и помещают в банку со льдом, а через раствор пропускают диоксид серы из баллона до увеличения массы на 45÷50 г. Приготовленный реактив Фишера выдерживают перед использованием не менее недели. Раствор должен быть защищен от влаги).

Ход анализа.

Взвешивают навеску исследуемого полимера массой 0,5÷1,0 г (с предварительно определенной влажностью с помощью реактива Фишера), помещают в коническую колбу вместимостью 150 см³, приливают 5 см³ ацетилирующего раствора, закрывают пробкой и выдерживают в термостате 1,5÷2,0 часа при 80÷90°C. Параллельно проводят контрольный опыт.

Колбу охлаждают и вводят в нее 5 см³ пиридина, перемешивают раствор и титруют реактивом Фишера. Содержание (X) гидроксильных групп в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{0,944(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 100}{m \cdot 1000} - W = \frac{0,944(V_1 - V_2) \cdot K}{m} - W,$$

где V_1 – объём реактива Фишера, пошедший на титрование исследуемого раствора, см³; V_2 – объём реактива Фишера, пошедший на титрование контрольного раствора, см³; K – водный эквивалент реактива Фишера, г/см³; 0,944 – отношение молекулярных масс гидроксильной группы и воды; W – влажность полимера в пересчете на гидроксильные группы в %, рассчитанная по формуле

$$W = 0,944y;$$

здесь y – массовая доля воды в %.

5.3.7. Определение кислотного числа полимеров

Кислотное число указывает на содержание свободных кислот в полимерах. Выражается кислотное число в миллиграммах гидроксида калия или натрия, необходимого для нейтрализации свободных кислот, содержащихся в 1 г анализируемого полимера. Метод основан на нейтрализации свободных кислот спиртовым раствором щелочи. Если вещества, в которых определяется кислотное число, плохо растворимо в спирте, то их растворяют в спиртобензольной или спиртоэфирной смеси (1:1).

Реагенты.

Спирт этиловый или спиртобензольная или спиртоэфирная смесь (1:1).

Спиртовый 0,1N раствор гидроксида калия или натрия.

Фенолфталеин, 0,2%-й спиртовой раствор.

Ход анализа.

В коническую колбу вместимостью 100-150 см³ с пришлифованной пробкой помещают навеску полимера, взятую с точностью до 0,0002 г, навеску берут в зависимости от предполагаемого значения кислотного числа. Приливают 20-25 см³ растворителя, закрывают колбу пробкой и растворяют навеску при периодическом перемешивании. Затем к исследуемому раствору прибавляют три-четыре капли фенолфталеина и титруют 0,1Н раствором гидроксида калия или натрия до появления розовой окраски. Точно в таких же условиях проводят контрольный опыт.

Кислотное число (в мг NaOH или KOH/г) вычисляют по формуле

$$\text{К. ч.} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot 0,0056}{m} \cdot 1000,$$

где 0,0056 – количество гидроксида калия, содержащееся в 1 см³ точно 0,1Н раствора KOH, г; V_1 – объем 0,1Н раствора KOH, пошедший на титрование контрольного раствора, см³; V_2 – объем 0,1Н раствора KOH, пошедший на титрование исследуемого раствора, см³; m – навеска исследуемого полимера, г.

5.3.8. Определение эфирного числа полимеров

Количественное содержание эфирных звеньев в исследуемом полимере определяют с помощью эфирного числа или числа омыления. Число омыления выражают в миллиграммах гидроксида калия, необходимого для омыления 1 г эфира.

Реагенты.

Гидроксид калия, 0,5Н спиртовой раствор.

Соляная кислота, 0,5Н раствор.

Растворитель, этиловый спирт или спиртобензольная, или спиртоэфирная смесь (1).

Фенолфталеин, 0,2%-й спиртовой раствор.

Ход анализа.

Исследуемый полимер измельчают, измельченную пробу взвешивают с точностью до 0,0002 г. Взвешенную навеску помещают в колбу, приливают растворитель, а также 25-50 см³ 0,5Н спиртового раствора гидроксида калия и соединяют колбу с обратным холодильником. Содержимое колбы нагревают в течение 2-3 часов на водяной бане. Затем раствор охлаждают и титруют 0,5Н раствором соляной кислоты в присутствии нескольких капель фенолфталеина до исчезновения окраски. Аналогично проводят контрольный опыт.

Эфирное число (Э.ч.) (в мг КОН/г) рассчитывают по формуле

$$\text{Э.ч.} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,028}{m} \cdot 1000,$$

где 0,028 – количество КОН, содержащееся в 1 см³ точно 0,5Н раствора КОН, г; V_1 – количество 0,5Н раствора НСl, пошедшее на титрование контрольного раствора, см³; V_2 – количество 0,5Н раствора НСl, пошедшее на титрование исследуемого раствора, см³; m – навеска исследуемого полимера, г.

5.3.9. Определение йодного числа полимеров

Йодное число показывает, сколько граммов йода присоединяется при известных условиях к 100 г исследуемого полимера. На холоду йод без катализатора с трудом присоединяется по месту двойной связи, поэтому в качестве реагента используется монохлорид или монобромид йода. Все методы определения йодного числа могут давать заниженные значения вследствие таких явлений, как уменьшение поглощения йода в случае сопряженных двойных связей или при пространственных затруднениях из-за объемных заместителей. Протекающие реакции замещения также могут занижать результаты анализа. При анализе сложных смесей необходимо иметь в виду, что йодные числа зависят от условий реакции: а) от природы растворителя; б) от температуры и времени реакции; в) от интенсивности освещения. Если исследуются полимеры, то для определения йодного числа используется метод Вийса. Метод основан на присоединении йода по месту двойной связи полимера при взаимодействии с раствором хлористого йода, с последующим определением избытка хлористого йода титрованием 0,1Н раствором тиосульфата натрия.

Реагенты.

Растворитель – четыреххлористый углерод ССl₄.

Йодид калия, 10%-й раствор.

Тиосульфат натрия Na₂S₂O₃, 0,1Н раствор.

Крахмал, 0,5%-й раствор.

Раствор Вийса: в мерной колбе вместимостью 1 дм³ растворяют 8 г треххлористого или однохлористого йода и 9 г металлического йода в 300 см³ четыреххлористого углерода и 700 см³ ледяной уксусной кислоты. Раствор фильтруют в склянку из темного стекла и хранят в темном месте. Реагент используют только через три дня после его приготовления.

Ход анализа.

Берут навеску исследуемого полимера массой 10 г. Навеску взвешивают с точностью до 0,01 г и вносят ее в мерную колбу вместимостью 250 см³. Сюда же приливают 200 см³ четыреххлористого углерода и оставляют до полного растворения полимера. Содержимое колбы периодически перемешивают. Затем добавляют ССl₄ до метки и взбалтывают. В

коническую колбу вместимостью 500 см³ с пришлифованной пробкой вливают пипетками 50 см³ приготовленного раствора полимера и 10 см³ раствора Вийса. Пробку смачивают раствором йодида калия и закрывают ею колбу. Колбу помещают в темное место на 15 минут, затем добавляют 15 см³ 1%-го раствора йодида калия и 100 см³ дистиллированной воды. Раствор перемешивают и титруют 0,1Н раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце титрования 0,5%-й раствор крахмала. Точно в таких же условиях проводят контрольный опыт.

Йодное число (И.ч.) рассчитывают по формуле

$$\text{И.ч.} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,01269}{m} \cdot 100,$$

где 0,01269 – количество йода, соответствующее 1 см³ 0,1Н раствора Na₂S₂O₃, г; V₁ и V₂ – объемы точно 0,1Н раствора Na₂S₂O₃, пошедшие на титрование контрольного и исследуемого растворов, см³; m – навеска исследуемого полимера, г.

5.3.10. Определение бромного числа полимеров

Бромное число показывает, сколько граммов брома может присоединиться к 100 г вещества. Реакция присоединения брома используется для обнаружения двойных связей в непредельных соединениях.

Реагенты.

Бром, 0,1Н раствор.

Йодид калия, 10%-й раствор.

Тиосульфат натрия Na₂S₂O₃, 0,1Н раствор.

Крахмал, раствор.

Ход анализа.

Берут навеску исследуемого вещества массой около 0,2 г, взвешенную с точностью до 0,02 г, помещают в коническую колбу с притертой пробкой и приливают 25 см³ 0,1Н раствора брома. Колбу плотно закрывают и оставляют в темном месте на 30 минут. Затем в колбу добавляют 10 см³ 10%-го раствора йодида калия, перемешивают и титруют выделившийся йод 0,1Н раствором Na₂S₂O₃. Перед концом титрования прибавляют раствор крахмала и титруют йод до исчезновения синей окраски раствора. Аналогично проводят контрольный опыт.

Бромное число в г брома на 100 г вещества вычисляют по формуле

$$\text{Б.ч.} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,008}{m} \cdot 100,$$

где 0,008 – масса брома, соответствующая 1 см³ точно 0,1Н раствора Na₂S₂O₃, г; V₁ – объем 0,1Н раствора Na₂S₂O₃, пошедший на титрование

контрольного раствора, см³; V_2 – объем 0,1Н раствора Na₂S₂O₃, пошедший на титрование навески исследуемого полимера, см³; K – поправочный коэффициент к 0,1Н раствору Na₂S₂O₃; m – навеска исследуемого полимера, г.

5.3.11. Определение нитритного числа полимеров

Нитритное число равно количеству граммов нитрита натрия NaNO₂, соответствующему 1000 г испытуемого вещества. По нитритному числу легко вычислить процентное содержание амина в исследуемом полимере. Зная количество NaNO₂, соответствующее 1000 г 100%-го вещества и нитритное число исследуемого полимера (Н.ч.), вычисляют содержание амина в исследуемом полимере или олигомере в % по формул:

$$m = 100 \cdot \frac{(N.ч.)_X}{(N.ч.)_{100}};$$

5.4. Количественный анализ мономеров в полимерах

5.4.1. Определение общего содержания формальдегида в полиамидах

Реагенты.

Серная кислота концентрированная ($\rho=1,84$ г/см³).

Сульфит натрия, 1Н раствор.

Соляная кислота, 0,5Н раствор.

Фенолфталеин.

Ход анализа.

Берут навеску образца массой около 3 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещают в колбу вместимостью 250 см³, прибавляют 80 см³ дистиллированной воды и 2 см³ концентрированной серной кислоты. Колбу соединяют с обратным холодильником и нагревают 2 часа на водяной бане. Затем колбу охлаждают, прибавляют раствор сульфита натрия и оставляют на 1,5 часа при температуре 60°C. Колбу снова охлаждают и титруют 0,5Н раствором соляной кислоты с фенолфталеином. В аналогичных условиях проводят контрольный опыт.

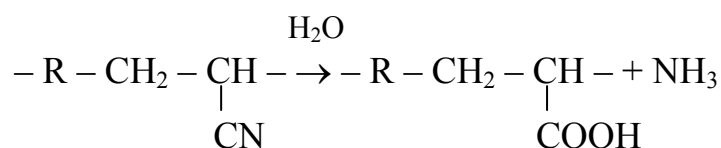
Общее содержание (X) формальдегида в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V_2 - V_1) \cdot 0,015}{m} \cdot 100 = 1,5 \cdot \frac{(V_2 - V_1)}{m},$$

где V_1 – объём соляной кислоты, пошедший на титрование контрольной пробы, см^3 ; V_2 – объём соляной кислоты, пошедший на титрование анализируемой пробы, см^3 ; 0,015 – количество формальдегида, соответствующее 1 см^3 0,5Н раствора HCl; m – навеска образца, г.

5.4.2. Определение содержания акрилонитрила в полиакрилонитриле и его сополимерах

При действии серной кислоты на сополимеры полиакрилонитрила нитрильные группы превращаются в карбоксильные и выделяется аммиак:



Образовавшийся аммиак отгоняют и определяют.

Реагенты.

Серная кислота, 50%-й раствор.

Борная кислота, 2%-й раствор.

Гидроксид натрия, 40%-й раствор.

Метиловый красный, 0,1%-й спиртовой раствор

Соляная кислота, 0,1Н раствор.

Ход анализа.

0,2÷0,5 г сополимера полиакрилонитрила помещают в колбу вместимостью 250 см^3 и прибавляют 50 см^3 серной кислоты. Колбу соединяют с обратным холодильником и оставляют стоять на 2 часа. Затем содержимое колбы переносят в дистилляционную колбу Кьельдаля и приливают 80 см^3 раствора гидроксида натрия. Перегоняют 100-150 см^3 в колбу со 100 см^3 раствора борной кислоты и метилового красного. Содержимое колбы титруют раствором соляной кислоты. В аналогичных условиях проводят контрольный опыт.

Содержание (X) акрилонитрила в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0053}{m} \cdot 100 = 0,53 \cdot \frac{(V_1 - V_2)}{m},$$

где 0,0053 – количество акрилонитрила, соответствующее 1 см^3 точно 0,1Н раствора соляной кислоты, г; V_1 – объём соляной кислоты, пошедший на титрование анализируемой пробы, см^3 ; V_2 – объём соляной кислоты, пошедший на титрование контрольной пробы, см^3 ; m – навеска исследуемого полимера, г.

5.4.3. Определение содержания карбамида в карбамидно-формальдегидных полимерах

При действии анилина карбамидно-формальдегидные полимеры разрушаются с образованием дифенилкарбамида.

Реагенты.

Анилин.

Этиловый спирт.

Ход анализа.

Берут около 2 г полимера, взвешенного с точностью до 0,1 г, помещают в круглодонную колбу с десятикратным количеством анилина, соединяют колбу с обратным холодильником и нагревают на песчаной бане 2 часа. Когда лакмусовая бумага в верхней части холодильника перестанет синеть вследствие окончания реакции и прекращения выделения аммиака, содержимое колбы охлаждают. Выделяются кристаллы дифенилкарбамида, которые отфильтровывают через стеклянный фильтр с пористой пластинкой №3 и промывают 3-4 раза этанолом, охлажденным льдом, порциями по 10 см³. Кристаллы высушивают при 100°С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Содержание (X) карбамида в процентах вычисляют по формуле:

$$X = \frac{60,05 \cdot m_1}{212,25 \cdot m} \cdot 100 = 28,3 \frac{m_1}{m},$$

где m_1 – масса осадка, г; m – масса навески, г; 60,05 – молярная масса карбамида, г/моль; 212,25 – молярная масса дифенилкарбамида, г/моль.

5.4.4. Определение содержания меламина в меламино-формальдегидных полимерах

Под действием фосфорной кислоты меламино-формальдегидный полимер разлагается с образованием циануровой кислоты и формальдегида.

Реагенты.

Фосфорная кислота, 45%-й раствор.

Аммиак, 10%-й раствор.

Ход анализа.

Берут навеску полимера массой 2-3 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещают в колбу вместимостью 100 см³, снабженную капельной воронкой. Из воронки в колбу вливают 50 см³ фосфорной кислоты и через холодильник, соединенный с колбой, отгоняют выделившийся формальдегид. Объем жидкости в колбе поддерживают в процессе гидролиза постоянным, приливая воду из капельной воронки. Гидролиз проводят 12÷15 часов до отрицательной реакции на формальдегид. После этого содержимое колбы охлаждают, циануровая кислота выпадает в виде игл, ее

отфильтровывают через стеклянный фильтр с пористой пластинкой №3, промывают 3-4 раза холодной водой, высушивают при 100°C до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Содержание (X) меламина в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{126,13m_1}{129,08m} \cdot 100 = 97,71 \frac{m_1}{m},$$

где m_1 – масса циануровой кислоты, г; m – масса полимера, г; 126,13 – молярная масса меламина $C_3H_6N_6$, г/моль; 129,08 – молярная масса циануровой кислоты, г/моль.

5.4.5. Определение содержания свободного фенола в полимерах

Свободный фенол, содержащийся в полимерах, придает им токсичность и влияет на интенсивность процесса старения. Поэтому содержание свободного фенола в полимерах нежелательно.

Реагенты.

Соляная кислота, концентрированная с $\rho=1,19$ г/см³.

Йодид калия, 10%-й раствор.

Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$, 0,1Н раствор.

Этиловый спирт- ректификат.

Бромная вода – насыщенный раствор.

Бромид-бромат калия, 0,1Н раствор (растворяют 30 г KBr и 5,6 г $KBrO_3$ в 1000 см³ дистиллированной воды).

Ход анализа.

Взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г навеску полимера массой 1,0-1,5 г и растворяют в 20 см³ этанола. Полученный раствор помещают в предварительно взвешенную с точностью до 0,0002 г круглодонную колбу Вюрца. Затем колбу доливают 100 см³ дистиллированной воды и устанавливают ее на штатив для отгонки свободного фенола. Установка для отгонки фенола состоит из круглодонной колбы Вюрца, нисходящего холодильника длиной 700-800 мм и мерной колбы вместимостью 1000 см³ для дистиллята.

Свободный фенол отгоняется с острым водяным паром и собирается вместе с дистиллятом в мерной колбе. Отгонка ведется с такой скоростью, чтобы в течение 50 минут отгонялось около 500 см³ дистиллята. Отгонку заканчивают тогда, когда в пробе дистиллята с бромной водой не оказывается мути. После окончания отгонки дистиллят в мерной колбе доливают дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. С помощью бюретки отбирают 100 см³ полученного дистиллята, переносят его в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 250 см³ и приливают в колбу 50 см³ раствора бромид-бромата калия и 5 см³ соляной кислоты. Коническую колбу с содержимым помещают в темное место, и

оставляют там в течение 15 минут. Затем в колбу добавляют 15 см³ раствора йодида калия и после перемешивания опять ставят колбу в темное место на 10 минут. Далее содержимое колбы титруют 0,1Н раствором Na₂S₂O₃ в присутствии крахмала в качестве индикатора. Параллельно проводят контрольный опыт с теми же реагентами, но без навески полимера. Содержание (X) свободного фенола в процентах вычисляют по формуле

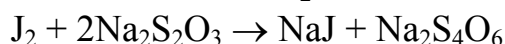
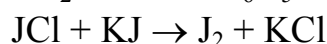
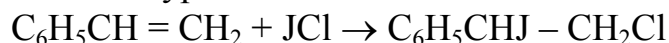
$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,001568 \cdot 1000 \cdot 100}{m \cdot 100},$$

где 0,001568 – количество фенола, соответствующее 1 см³ точно 0,1Н раствора Na₂S₂O₃, г; V₁ – объем 0,1Н раствора Na₂S₂O₃, пошедший на титрование контрольной пробы, см³; V₂ – объем 0,1Н раствора Na₂S₂O₃, пошедший на титрование анализируемой пробы, см³; m – навеска полимера, г.

5.4.6. Определение содержания стирола в полистироле по методу Вийса

Метод основан на присоединении галогенов по методу двойной связи стирола и других непредельных соединений при взаимодействии с раствором однохлористого йода с последующим йодометрическим окончанием.

Реакции протекают по уравнению:



Реагенты.

Йодид калия, 10%-й раствор.

Крахмал растворимый, 0,5%-й раствор.

Тиосульфат натрия, 0,1Н раствор.

Раствор Вийса: в мерной колбе вместимостью 1 дм³ растворяют 8 г треххлористого или однохлористого йода и 9 г металлического йода в 300 см³ четыреххлористого углерода и 700 см³ ледяной уксусной кислоты. Раствор фильтруют в склянку из темного стекла и хранят в темном месте. Реагентом можно пользоваться только через три дня после его приготовления.

Четыреххлористый углерод CCl₄.

Ход анализа.

Взвешивают с точностью до 0,01 г навеску полистирола массой около 10 г, вносят в мерную колбу, приливают 150-200 см³ CCl₄ и оставляют до растворения полимера при периодическом перемешивании. Затем добав-

ляют CCl_4 до метки и взбалтывают. В коническую колбу отмеряют 50 см^3 приготовленного раствора полимера и 10 см^3 раствора Вийса.

Колбу закрывают пробкой, смоченной раствором йодида калия, и помещают в темное место на 15 минут. Затем добавляют 15 см^3 раствора КJ и 100 см^3 дистиллированной воды. Содержимое колбы перемешивают и титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, добавляя к концу титрования раствор крахмала. Параллельно в таких же условиях проводят контрольный опыт. Продолжительность определения около трех часов.

Содержание (X) стирола и непредельных соединений, считая на стирол, в полимере в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,0052 \cdot 100 \cdot 250}{m \cdot 50},$$

где V_1 – объем $0,1\text{Н}$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на титрование анализируемой пробы, см^3 ; V_2 – объем $0,1\text{Н}$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на титрование контрольной пробы, см^3 ; K – поправочный коэффициент $0,1\text{Н}$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; m – навеска полимера, г.

5.4.7. Определение содержания стирола в полистироле и сополимерах на основе стирола методом некомпенсационного потенциометрического титрования

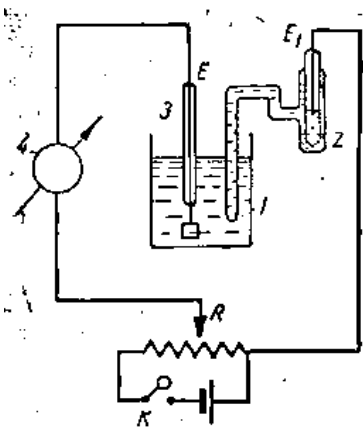


Рис. 5.4.7.1. Электрическая схема установки для некомпенсационного потенциометрического титрования:

- 1 – сосуд для титрования;
- 2 – каломельный электрод;
- 3 – платиновый электрод;
- 4 – микроамперметр;
- R – переменное сопротивление; K – ключ

При некомпенсационном потенциометрическом методе титрования измеряемый элемент, состоящий из титруемого раствора и погруженной в него пары электродов, через переменное сопротивление присоединяют к полюсам чувствительного измерительного прибора – гальванометра, микроамперметра, милливольтметра (рис. 5.4.7.1).

На рис. 5.4.7.2 представлена схема установки для некомпенсационного потенциометрического титрования.

Реагенты.

Бензол, толуол, четыреххлористый углерод, диметилформамид.

Бром, $0,1\text{Н}$ раствор в ледяной уксусной кислоте.

Водно-спиртовая смесь (3:2 по объему).

Спирт этиловый – ректификат или спирт метиловый.

Ход анализа.

В предварительно взвешенную с точностью до 0,0002 г колбу помещают 0,8-1,0 г полистирола, пенополистирола или сополимера и колбу вновь взвешивают. Сливают в колбу 10 см³ четыреххлористого углерода ССl₄ или бензола, дихлорэтана, толуола, диметилформамида в зависимости от растворимости анализируемого образца. Колбу с содержимым устанавливают на магнитную мешалку и перемешивают до полного растворения навески. При перемешивании прибавляют порциями по 15 см³ водно-спиртовую смесь, а затем спирт (20 см³), и осаждают полимер или сополимер. Содержимое колбы фильтруют через тонкий слой ваты в стакан. Осадок промывают 35 см³ водно-спиртовой смеси и титруют раствором брома из микробюретки. Титрант приливают по каплям при непрерывном перемешивании титруемого раствора. В точке эквивалентности возникает скачок потенциала индикаторного электрода, и стрелка гальванометра резко отклоняется.

Содержание (X) стирола или суммы мономеров в процентах, считая на стирол, вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot K \cdot 0,0052 \cdot 100}{m},$$

где V – объем 0,1Н раствора брома, пошедший на титрование анализируемого раствора, см³; K – поправочный коэффициент 0,1Н раствора брома; 0,0052 – количество стирола или суммы мономеров, считая на стирол, соответствующее 1 см³ точно 0,1Н раствора брома, г; m – навеска полимера или сополимера, г.

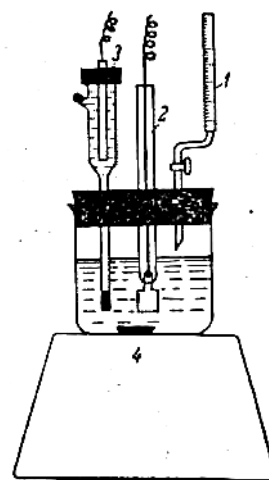


Рис. 5.4.7.2. Схема установки для некомпенсационного потенциометрического титрования:
1 – бюретка;
2 – платиновый электрод;
3 – каломельный электрод;
4 – магнитная мешалка

5.4.8. Определение содержания эфиров акриловой и метакриловой кислот в сополимерах метилметакрилата со стиролом и акрилонитрилом

Метод основан на присоединении брома по месту двойной связи мономеров с последующим йодометрическим титрованием.

Стирол определяют методом некомпенсационного потенциометрического титрования раствором брома в ледяной уксусной кислоте. Содержание эфира акриловой и метакриловой кислоты вычисляют по разности.

Реагенты.

Соляная кислота, 20%-й раствор.

Йодид калия, 10%-й раствор.

Тиосульфат натрия Na₂S₂O₃, 0,1 Н раствор.

Дихлорэтан.

Метиловый спирт.

Бромхлор, раствор (2,78 г KBr и 3,96 г KBrO₃ растворяют в воде в мерной колбе емкостью 1 дм³ 20%-го раствора HCl и доводят водой до метки).

Крахмал растворимый, 0,5%-й раствор.

Ход анализа.

Взвешенную с точностью до 0,0002 г навеску сополимера массой 1 г вносят в плоскодонную колбу вместимостью 250 см³ и приливают 20 см³ дихлорэтана для растворения навески. После ее растворения вливают 20 см³ метилового спирта, из микробюретки добавляют 10 см³ бромхлора, 5 см³ соляной кислоты и после тщательного перемешивания колбу помещают в темное место на 1 час. Затем в колбу приливают 10 см³ раствора KJ и выделившийся йод оттитровывают раствором Na₂S₂O₃ при интенсивном встряхивании, приливая к концу титрования раствор крахмала.

Параллельно в таких же условиях проводят контрольный опыт.

Содержание (X) эфира акриловой или метакриловой кислот в процентах, вычисляют по формуле

$$X = \left[\frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,0052 \cdot 100}{m} - A \right] \cdot \frac{M}{104},$$

где V_1 – объем 0,1N раствора Na₂S₂O₃, пошедший на титрование контрольной пробы, см³; V_2 – объем 0,1N раствора Na₂S₂O₃, пошедший на титрование анализируемой пробы, см³; K – поправочный коэффициент 0,1N раствора Na₂S₂O₃; 0,0052 – количество стирола, соответствующее 1 см³ точно 0,1N раствора Na₂S₂O₃, г; m – навеска сополимера, г; A – содержание стирола, найденное методом некомпенсационного потенциометрического титрования, %; M – молекулярная масса эфира акриловой или метакриловой кислоты.

5.4.9. Определение состава сополимера винилхлорида с винилацетатом

5.4.9.1. Определение содержания связанного винилхлорида

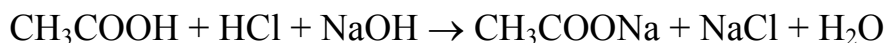
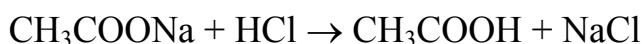
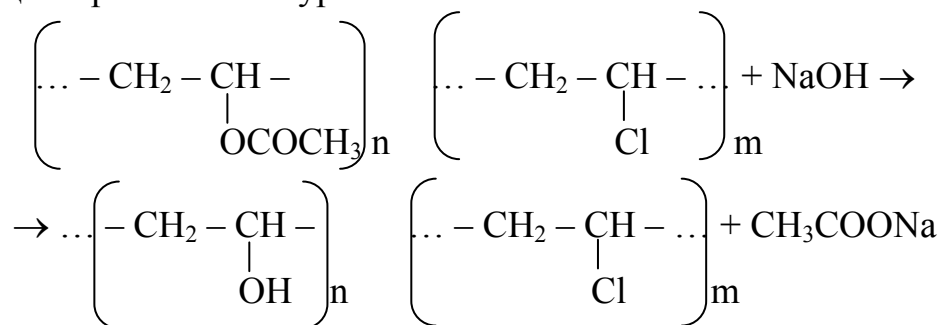
Метод основан на сжигании навески сополимера в колбе, наполненной кислородом (метод Шёнигера) в присутствии платинового катализатора. Продукты сжигания адсорбируются щелочным раствором, и образовавшиеся соли определяются меркуриметрическим титрованием с дифенилкарбазоном в качестве индикатора. Анализ проводят аналогично определению содержания хлора и брома.

5.4.9.2. Определение содержания связанного винилацетата

Метод основан на омылении сополимера щелочным раствором с последующим разложением соляной кислотой, образовавшейся в резуль-

тате омыления соли уксусной кислоты. Выделившуюся уксусную кислоту и избыточное количество соляной кислоты титруют кондуктометрически раствором щелочи.

Реакции протекают по уравнениям:



Реагенты.

Ацетон, марки х.ч.

Соляная кислота, 0,1Н раствор.

Гидроксид натрия, 0,1Н спиртовой раствор.

Ход анализа.

Взвешивают с точностью до 0,0002 г навеску сополимера массой 0,1÷0,3 г (в зависимости от предполагаемого содержания винилацетата) и отмеряют 25 см³ ацетона. Все это помещают в колбу. Колбу с содержимым нагревают на водяной бане до растворения навески. Затем в горячий раствор вносят пипеткой 15÷20 см³ спиртового раствора гидроксида натрия NaOH. К колбе присоединяют обратный холодильник, помещают колбу в кипящую водяную баню и кипятят 5 минут с момента закипания. Затем колбу отсоединяют от холодильника и в горячий раствор вводят пипеткой 15÷20 см³ раствора HCl, тщательно перемешивают и охлаждают. К раствору добавляют 50÷75 см³ дистиллированной воды и фильтруют для освобождения от смолистого осадка через вату в плоскодонную колбу. Колбу с воронкой и осадком промывают дистиллированной водой, присоединяя раствор к основному фильтрату, и титруют кондуктометрически 0,1Н раствором NaOH. Для этого в сосуд для титрования помещают исследуемый раствор до полного погружения платиновых электродов. Исследуемый раствор при необходимости предварительно разбавляют дистиллированной водой. При титровании смеси органической CH₃COOH и минеральной HCl кислот разбавление исследуемого раствора водой производят до установления стрелки прибора в правой части шкалы.

Если электропроводность исследуемого раствора велика, то к нему добавляют хорошо смешивающийся с водой растворитель (ацетон, спирт). В случае малой электропроводности раствора к нему добавляют электролит (KCl, NaCl и др.). Титрованный 0,1Н раствор щелочи вводят в испы-

туемый раствор из микробюретки по 0,1 см³ или по 0,5 см³ (при больших концентрациях раствора) при непрерывном перемешивании раствора. После каждого последовательного добавления 0,1Н раствора NaOH записывают показание прибора. Строят график зависимости: показания прибора откладывают на оси ординат, а объем титрованного 0,1Н раствора NaOH – по оси абсцисс, точка пересечения этих линий является точкой эквивалентности.

Содержание (X) винилацетата в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot K \cdot 0,0086 \cdot 100}{m},$$

где V – объем 0,1Н раствора NaOH, пошедший на титрование уксусной кислоты, см³; K – поправочный коэффициент 0,1Н раствора NaOH; 0,0086 – количество винилацетата, соответствующее 1 см³ точно 0,1Н раствора NaOH, г; m – навеска исследуемого сополимера, г.

5.5. Количественный анализ поверхностно-активных веществ

5.5.1. Определение содержания анионоактивных веществ

Метод основан на титровании анионоактивного вещества стандартным раствором катионоактивного вещества Nyamine 1622. В качестве индикатора используется смесь катионоактивного красителя Dimidium Bromide и анионоактивного красителя Disulphine Blue. Титрование проводят в двухфазной водно-хлороформенной системе. Анионоактивное вещество образует соль с катионным красителем, которая растворяется в хлороформенном слое, окрашивая его в красно-розовый цвет. В конце титрования катион Nyamine вытесняет катион Dimidium из растворенной в хлороформе соли и хлороформенный слой теряет розовую окраску по мере перехода красителя в водную фазу. Прибавленный избыток Nyamine'a образует соль с анионным красителем Disulphine Blue, которая растворяется в хлороформенном слое, окрашивая его в голубой цвет.

Реагенты.

Лаурилсульфат натрия, 0,004М раствор (взвешивают точно от 1,14 до 1,16 г лаурилсульфата и растворяют в 200 см³ дистиллированной воды. Переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и доводят объем до метки дистиллированной водой).

Стандартный раствор Nyamine 1622, 0,004М раствор (взвешивают от 1,75 до 1,85 г Nyamine 1622 и растворяют в дистиллированной воде. Переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Молекулярная масса Nyamine 1622 после удаления одной молекулы воды высушиванием равна 448, поэтому для приготовления 1 дм³ 0,004М раствора требуется 1,792 г Nyamine 1622).

Смешанный индикатор, исходный раствор (взвешивают $0,500 \pm 0,005$ г Dimidium Bromide в стакан вместимостью 50 см^3 . Затем взвешивают $0,250 \pm 0,005$ г Disulphine Blue в другой такой же стакан. В каждый стакан добавляют от 20 до 30 см^3 горячего 10%-го по объему этилового спирта в воде. Перешивают до полного растворения и переносят раствор в мерную колбу объемом 250 см^3 . Споласкивают стаканы водным раствором этилового спирта, сливают эту жидкость в мерную колбу и доводят объем раствора до метки).

Кислый индикатор, раствор (помещают 200 см^3 дистиллированной воды и 20 см^3 раствора смешанного индикатора в мерную колбу вместимостью 500 см^3 , а затем 20 см^3 2,5М раствора серной кислоты, перемешивают и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Хранят раствор в темном месте).

Хлороформ, марки х.ч.

Серная кислота, 2,5М раствор (к 300 см^3 дистиллированной воды осторожно тонкой струей при помешивании прибавляют 134 см^3 концентрированной серной кислоты и разбавляют раствор дистиллированной водой до 1 дм^3).

Фенолфталеин, раствор (растворяют 1 г фенолфталеина в 50 см^3 этанола и добавляют 50 см^3 дистиллированной воды при постоянном перемешивании. Если образуется осадок, то раствор фильтруют).

Серная кислота, 1Н раствор.

Гидроксид натрия, 1Н раствор.

Ход анализа.

Точно взвешивают пробу анализируемого вещества, содержащую около 1 миллиэквивалентов анионоактивного вещества. Для более точного определения массы навески можно воспользоваться данными табл. 5.5.1.1.

Т а б л и ц а 5.5.1.1

Величина навески в зависимости от содержания анионоактивного вещества в пробе

Содержание анионоактивного вещества в пробе, %	Величина навески, г	Содержание анионоактивного вещества в пробе, %	Величина навески, г
15	2,35	60	0,60
30	1,18	80	0,45
45	0,79	100	0,36

Таблица составлена из расчета, что молекулярная масса анионоактивного вещества равна 360.

Навеску растворяют в дистиллированной воде. Добавляют несколько капель фенолфталеина. В зависимости от реакции среды раствор нейтрализуют до появления слабо-розовой окраски или раствором гидроксида

натрия, или раствором серной кислоты. Раствор переносят в мерную колбу объемом 250 см³ и доводят раствор до метки. Раствор хорошо перемешивают. Пипеткой отбирают 20 см³ полученного раствора и помещают в колбу вместимостью 200 см³, добавляют 10 см³ дистиллированной воды, 15 см³ хлороформа и 10 см³ раствора кислого индикатора. Полученный раствор титруют раствором Нуамине 1622.

Содержание (X) анионоактивного вещества в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot C_M \cdot 250 \cdot M \cdot 100}{20 \cdot 1000 \cdot m} = \frac{1,2 \cdot V \cdot C_M \cdot M}{m},$$

где V – объем раствора Нуамине 1622, пошедший на титрование 20 см³ раствора пробы, см³; C_M – молярная концентрация Нуамине 1622, г/моль; M – молекулярная масса анионоактивного вещества, г; m – навеска исследуемого вещества, г.

5.5.2. Определение содержания неионогенных веществ в разбавленных растворах

Метод основан на измерении изменения оптической плотности D при $\lambda=490$ нм разбавленных растворов дихлорфлуоресцеина в уксусной кислоте, обусловленного содержанием в них небольшого количества неионогенного вещества типа полиэтиленгликолевого эфира нонилфенола. Метод пригоден для определения содержания этого соединения в пределах от 0,2 до 3 мг. Перед определением D строят калибровочный график.

Реагенты.

Уксусная кислота, ледяная.

Ацетат натрия.

Диэтиловый эфир.

Кобальттиоцианат аммония.

Роданид аммония.

Хлороформ.

Хлорид калия.

Ход анализа.

1. Построение калибровочного графика.

Взвешивают 100 мг дихлорфлуоресцеина и растворяют в 30 см³ ледяной уксусной кислоты. При необходимости раствор подогревают. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу объемом 50 см³ и доводят до метки ледяной уксусной кислотой. Пипеткой отбирают 2,5 см³ этого раствора и переносят в мерную колбу объемом 500 см³, содержащую 1,532 г ацетата натрия, растворенного в 450 см³ дистиллированной воды, и доводят объем раствора до метки. Раствор устойчив 24 часа. Пипеткой отбирают 25 см³ этого раствора и переносят в мерные колбы

вместимостью 50 см³, содержащие известное количество (от 0,2 до 3 мг) полиэтиленгликолевого эфира нонилфенола.

Каждый раствор разбавляют дистиллированной водой до метки и измеряют оптическую плотность каждого раствора при $\lambda=490$ нм по сравнению с дистиллированной водой.

По полученным данным строят калибровочный график в координатах $D = f(c)$, где c – концентрация полиэтиленгликолевого эфира нонилфенола.

2. Определение содержания полиэтиленгликолевого эфира нонилфенола в неизвестном растворе.

К пробе исследуемого раствора добавляют 25 см³ раствора дихлорфлуоресцеина, разбавляют дистиллированной водой до 50 см³ и измеряют оптическую плотность D . По калибровочному графику определяют содержание полиэтиленгликолевого эфира нонилфенола в исследуемой пробе. Для определения очень небольших количеств неионогенных веществ исследуемую пробу непрерывно экстрагируют эфиром в специальном аппарате, в который предварительно помещают 100 см³ исследуемой пробы и 1 г хлорида калия KCl. После экстракции отгоняют эфир и к остатку добавляют 5 см³ кобальттиоцианата аммония, который приготавливают растворением 15 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 100 г NH_4CNS в 500 см³ дистиллированной воды. Затем несколько раз экстрагируют хлороформом. Общее количество хлороформенного раствора должно быть 15 см³. Измеряют на спектрофотометре оптическую плотность этого раствора при $\lambda=620$ нм и содержание неионогенного вещества определяют по калибровочному графику. Исследуемый раствор должен быть нейтральным, а неионогенное вещество должно содержать не менее 6 моль окиси этилена.

5.5.3. Определение содержания полиэтиленгликолей в неионогенных веществах экстракцией их бутанолом

Метод основан на экстракции бутанолом неионогенного вещества из водного раствора. Полиэтиленгликоли остаются в водной фазе. Для определения содержания полиэтиленгликолей используется прибор, представленный на рис. 5.5.3.1.

Реагенты.

Бутанол.

Ход анализа.

Взвешивают с точностью до 0,0002 г навеску неионогенного вещества массой 5 г, растворяют в 40 см³ горячей дистиллированной воды и переносят в экстрактор. Экстрактор соединяют с холодильником Либиха длиной 30 см, в колбу наливают 200 см³ бутанола, соединяют ее с экстрактором и нагревают. Экстракцию проводят в течение 2,5 часов от начала кипения бутанола.

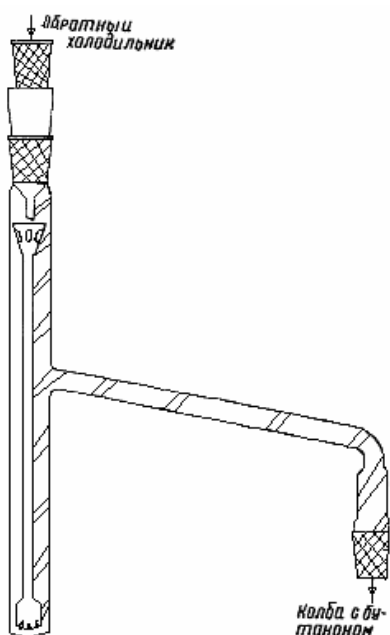


Рис. 5.5.3.1. Прибор для определения полиэтиленгликолей

После экстракции систему охлаждают до температуры 30÷40°C и раствор из экстрактора переносят в делительную воронку. После разделения слоев в делительной воронке нижний водный слой сливают в фарфоровую чашку, выпаривают и остаток высушивают в сушильном шкафу при 105°C до постоянной массы.

Содержание (X) полиэтиленгликолей в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 100,$$

где m_1 – масса сухого остатка, г; m – навеска исследуемого вещества, г.

5.5.4. Определение содержания 1- и 2-нафталинсульфокислот в сульфомассе суперпластификатора С-3 методом тонкослойной хроматографии

Для определения содержания 1- и 2-нафталинсульфокислот используют метод тонкослойной хроматографии (ТСХ). Натриевые соли 1- и 2-нафталинсульфокислот обладают различной хроматографической подвижностью на силикагеле при элюировании (вымывании) 20-25%-м раствором ацетата натрия. Хроматографическая подвижность R_f обусловлена соотношением энергии адсорбции исследуемого компонента на твердой фазе и энергии его растворения в жидкой фазе.

Мерой этой скорости и является хроматографическая подвижность:

$$R_f = \frac{l_s}{l_{ж.ф}},$$

где l_s – расстояние, пройденное центром зоны адсорбированного вещества; $l_{ж.ф}$ – расстояние от старта, пройденное фронтом жидкой фазы относительно твердой.

Хроматографическая подвижность R_f , определенная при неизменном составе и полярности твердой неподвижной фазы и жидкой подвижной фазы является постоянной и характеристической величиной. Для определения содержания названных выше кислот необходимо построение калибровочного графика.

Построение калибровочного графика.

Для построения такого графика приготавливают стандартный раствор смеси чистых натриевых солей 1- и 2-нафталинсульфокилот (НСК). Взвешивают с точностью до 0,0002 г обоих НСК. Навески переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, растворяют, доводят объем до метки водой и перемешивают. По 2, 5, 10, 15 см³ приготовленного раствора пипетками переносят в мерные колбы вместимостью 25 см³, доводят объем до метки водой и перемешивают. Получают серию калибровочных растворов. Отбирают шприцом по 10 мкл каждого раствора и наносят этот объем по 1 мкл в один ряд друг за другом на хроматографическую пластинку (алюминиевая фольга, покрытая слоем силикагеля с флуоресцирующей добавкой), как показано на рис. 5.5.4.1.

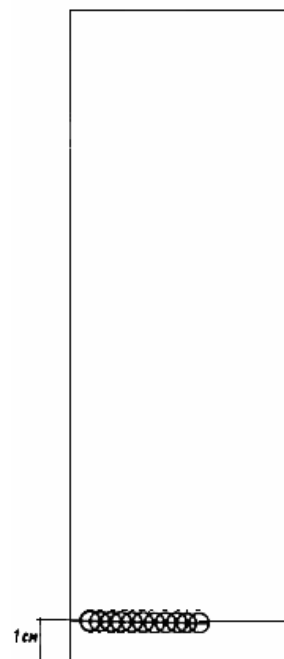


Рис. 5.5.4.1. Нанесение образцов на хроматографическую пластинку

Хроматографическую пластинку сушат в сушильном шкафу при 50-60°C в течение двух минут или 40 минут на воздухе. Пластинку устанавливают наклонно в хроматографическую камеру так, чтобы пятна не были погружены в элюэнт – 20÷25%-й раствор CH₃COONa. Когда фронт растворителя достигнет верхнего края пластинки, ее вынимают, подсушивают в течение 40 минут на воздухе и наблюдают свечение в УФ-лучах. Для этого используют ультрахемископ или другой УФ-излучатель. На хроматограмме появляются фиолетовые пятна. Пятно с $R_f=0,72$ соответствует натриевой соли 1-НСК. Натриевая соль 2-НСК проявляется в виде широкой полосы, начинающейся со старта (рис. 5.5.4.2).

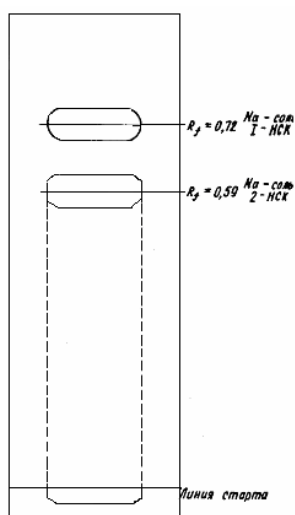


Рис. 5.5.4.2. Хроматограмма разделения Na-солей 1- и 2-НСК

Карандашом обводят пятна, вырезают участки пластинки с пятнами, переносят в стаканчики объемом 50 см³ и приливают пипеткой 10 см³ воды. Стеклопалочкой с резинкой на конце снимают слой силикагеля и перемешивают в

течение 3 минут, переводя соли 1- и 2-НСК в раствор. Растворы фильтруют через бумажные фильтры непосредственно в кювету УФ-спектрофотометра. Первые две порции по 1-1,5 см³ отбрасывают. Измеряют оптическую плотность D калибровочных растворов в кюветах толщиной $l=1$ см при длине волны $\lambda=275$ нм относительно воды. По полученным данным строят калибровочный график в координатах $D = f(c)$ (c – количество натриевой соли НСК в измеряемом объеме). На рис. 5.5.4.3 представлен калибровочный график.

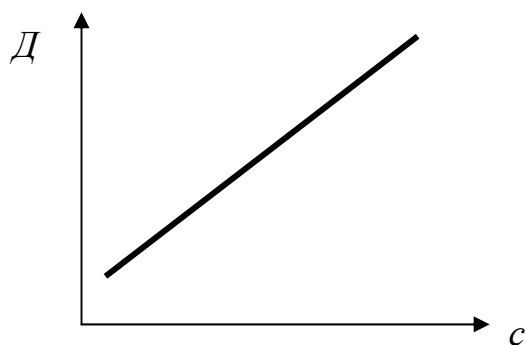


Рис. 5.5.4.3. Калибровочный график

2. Проведение испытания.

После сульфирования нафталина взвешивают с точностью 0,01 г 10÷12 г сульфомассы и нейтрализуют 10%-м раствором гидроксида натрия до pH=7,5-8,5 по pH-метру или по универсальной индикаторной бумаге. Нейтрализованную сульфомассу переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют немного воды, растворяют и перемешивают. Получают раствор *A*. Пипеткой переносят 20 см³ раствора *A* в другую мерную колбу объемом 100 см³, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Получают раствор *B*. 10 мкл раствора *B* шприцом наносят на флуоресцентную хроматографическую пластинку по 1 мкл в один ряд друг за другом. Пластинку сушат, обрабатывают 20-25%-м раствором CH₃COONa в хроматографической камере и снова сушат. В УФ-лучах наблюдают расположение пятен, отмечают их границы и вырезают. Пятно с $R_f=0,72$ – Na-соль 1-НСК. Если концентрация Na-соли 2-НСК велика, то она проявляется в виде широкой полосы, начинающейся со стартовой линии. Если концентрация Na-соли 2-НСК низкая, то $R_f=0,59$. Вырезанные пятна обрабатывают 10 см³ воды, снимают слой силикагеля и фильтруют прямо в кюветы. Отбрасывают первые две порции и определяют оптическую плотность растворов. Все операции проделывают так же, как и при построении калибровочного графика. По калибровочному графику находят количества натриевых солей 1- и 2-НСК в сульфомассе.

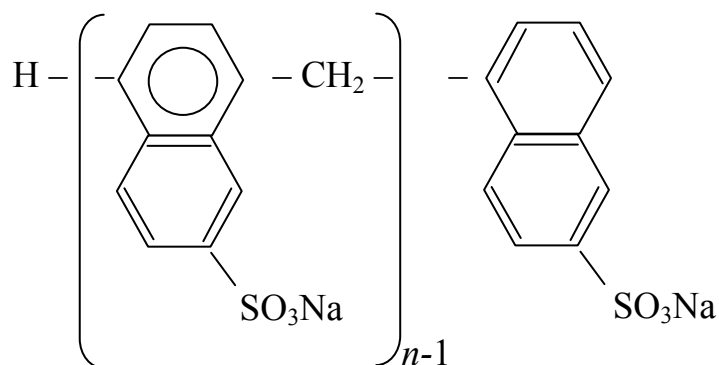
Расчет массовой доли в процентах 1- и 2-НСК в сульфомассе производят по формуле

$$\text{НСК} = \frac{c \cdot 100 \cdot 100 \cdot 208}{m \cdot 0,01 \cdot 230 \cdot 20} \cdot 100,$$

где НСК – массовая доля 1- и 2-нафталинсульфокислоты в сульфомассе, %; c – количество Na-соли НСК, найденное по калибровочному графику, г; m – навеска сульфомассы, г; 208 – молекулярная масса НСК; 230 – молекулярная масса натриевых солей НСК.

5.5.5. Определение содержания полиэтиленполинафталинсульфонатов в суперпластификаторе С-3 гравиметрическим методом

Общая формула полиметиленаполинафталинсульфонатов имеет вид:



где $n \geq 2$.

В основу гравиметрического метода определения полиметиленаполинафталинсульфонатов, являющихся активным веществом в суперпластификаторе С-3, положено образование нерастворимого соединения при взаимодействии их с дифенилгуанидином. Содержание активного вещества в суперпластификаторе С-3 рассчитывают по массе нерастворимого продукта реакции.

Реагенты.

Дифенилгуанидин.

Кислота уксусная.

Хлорид кальция плавленный.

Ход анализа.

Взвешивают с точностью до 0,01 г 3 г дифенилгуанидина и растворяют в 40 см³ уксусной кислоты. Взвешивают с точностью до 0,0002 г 5 г суперпластификатора С-3, помещают его в мерную колбу вместимостью на 100 см³, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают. Пипеткой 25 см³ полученного раствора переносят в стакан объемом 150 см³, добавляют воды до объема 100 см³ и 1 см³ уксусной кислоты. Из бюретки при перемешивании прибавляют 14 см³ раствора дифенилгуани-

дина. Выпадает осадок, который оставляют стоять для созревания на 7-8 часов. Затем осадок фильтруют через стеклянный с пористой пластинкой тигель, предварительно промытый уксусной кислотой, водой и высушенный до постоянной массы при 105-110°C. Чтобы осадок не забивал фильтрующую пластинку, на дно тигля помещают прокладку из асбестового волокна. Осадок на фильтре промывают водой до нейтральной реакции (проба с синей лакмусовой бумагой). Тигель с осадком обмывают водой снаружи и помещают на часовом стекле в сушильный шкаф на 2-3 часа при 105-110°C. Затем тигель охлаждают в эксикаторе, заполненном хлоридом кальция. Охлажденный тигель взвешивают с точностью до 0,0002 г. Высушивают тигель с осадком до постоянной массы.

Содержание (X) полиметиленаполинафталинсульфонатов в суперпластификаторе С-3 в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{472,4 \cdot (m_1 - m_2) \cdot 100 \cdot 100}{850 \cdot 25 \cdot m_0 \cdot (100 - W)},$$

где 472,4 – условная молекулярная масса полиметиленаполинафталинсульфонатов; m_1 – масса тигля с осадком, г; m_2 – собственная масса тигля, г; m_0 – навеска суперпластификатора С-3, г; 850 – молекулярная масса дифенилгуанидиновой соли полиметиленаполинафталинсульфонатов; W – содержание воды в суперпластификаторе, %.

5.6. Количественный анализ продуктов переработки нефти и каменного угля

5.6.1. Количественное определение группового состава битумов методом адсорбционной хроматографии

Групповой состав битумов определяют методом адсорбционной хроматографии. В качестве адсорбента применяют силикагель, который перед испытанием промывают горячей дистиллированной водой, меняя ее до тех пор, пока она не станет совершенно прозрачной, и на поверхности ее не перестанут появляться хлопья или мелкие частички. Затем воду сливают и отсасывают ее остаток на воронке Бюхнера, используя вакуумный насос. Далее силикагель помещают в фарфоровые чашки и выдерживают в сушильном шкафу в течение 6 часов при температуре $(150 \pm 5)^\circ\text{C}$. После подготовки силикагель хранят в закрытой склянке.

Берут на аналитических весах навеску исследуемого битума массой 3-5 г с точностью до 0,0002 г. Навеску помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляют к битуму 6-10 см³ бензола, соединяют колбу с обратным холодильником и на песчаной бане растворяют битум в бензоле. После растворения навески содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры и небольшими порциями при постоянном

перемешивании добавляют 40-кратное количество по отношению к навеске петролейного эфира – фракцию по температуре кипения 45°C. Колбу с содержимым ставят в темное место на 24 часа для осаждения асфальтенов. Осажденные асфальтены отфильтровывают через двойной фильтр, предварительно доведенный до постоянной массы. Асфальтены с фильтра смывают, растворяя их в горячем бензоле, в коническую колбу. Бензол из раствора асфальтенов отгоняют на песчаной бане до объема 10 см³. Колбу с асфальтенами охлаждают и доливают в нее небольшими порциями при постоянном перемешивании 150 см³ петролейного эфира – фракция по температуре кипения 45°C, для повторного осаждения асфальтенов, так как однократное осаждение не дает полного их отделения. Через 24 часа асфальтены отфильтровывают через тот же фильтр и промывают петролейным эфиром до полного извлечения углеводов и смол. Осадок асфальтенов на фильтре растворяют и смывают горячим бензолом в колбу. Бензол отгоняют, а асфальтены высушивают до постоянной массы при температуре (150±5)°C. Определяют содержание асфальтенов в процентах к массе взятой навески битума. Фильтр нагревают и доводят до постоянной массы. Приращение массы фильтра дает содержание карбенов, карбоидов и механических примесей. После отделения асфальтенов, карбоидов и карбенов подготавливают хроматографическую адсорбционную колонку. В нижнюю часть колонки кладут кусочек ваты и помещают около 200 г подготовленного силикагеля, уплотняя его постукиванием по колонке двумя резиновыми грушами. В колонку заливают 250 см³ петролейного эфира (фракция с температурой кипения 40-70°C при полном отсутствии углеводов), чтобы смочить силикагель по всей высоте колонки. Из раствора углеводов и смол в петролейном эфире отгоняют почти досуха растворитель. Затем добавляют в колбу 25 см³ петролейного эфира (фракция $t_k=40-70^\circ\text{C}$ при полном отсутствии ароматических углеводов). После адсорбции чистого растворителя на силикагеле раствор углеводов и масел переносят по частям в колонку. Углеводы и масла битума распределяются в колонке в соответствии с их адсорбционной способностью. Затем адсорбированные на силикагеле масла и смолы десорбируют различными растворителями и смесями растворителей. Их подают в адсорбционную колонку в следующем порядке:

- 1) петролейный эфир (фракция по $t_{\text{кип}}=40-70^\circ\text{C}$) – 200 см³;
- 2) смесь той же фракции петролейного эфира (95%) и 5% бензола – 200 см³;
- 3) смесь петролейного эфира (90%) и 10% бензола – 200 см³;
- 4) смесь петролейного эфира (85%) и 15% бензола – 200 см³;
- 5) смесь петролейного эфира (80%) и 20% бензола – 200 см³;
- 6) смесь петролейного эфира (75%) и 25% бензола – 200 см³;

7) смесь петролейного эфира (70%) и 30% бензола – 200 см³;

8) бензол – 600 см³;

9) спиртобензол, взятый в соотношении 1:1 до стекания бесцветных капель.

Скорость прохождения растворителей через колонку регулируют краном в нижней части колонки так, чтобы выходила 1 капля растворителя в секунду. По мере прохождения растворителей в отдельные колбы объемом 50 и 150 см³ отбирают фракции. Если на силикагеле появляются черные кольца, то это свидетельствует о прохождении спиртобензольных смол. Прекращение десорбции определяют по стеканию из колонки бесцветных капель спиртобензола.

Из выделенных фракций отгоняют растворитель на песчаной бане, колбы с фракциями высушивают до постоянной массы в термостате при температуре (150±5)°С, охлаждают в эксикаторе в течение суток и взвешивают.

Рассчитывают суммарное содержание (X) каждой фракции в процентах по массе к первоначальной навеске:

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 100,$$

где m_1 – суммарная масса фракций с пределами показателя преломления, характерными для определенной группы углеводородов, г; m – масса навески битума, г.

Предварительно в каждой колбе определяют показатель преломления продукта в соответствии с инструкцией к рефрактометру. По показателю преломления определяют принадлежность каждой фракции к той или иной группе углеводородов.

Записывают результаты определения группового состава битума по форме:

Битум	№ образ-ца	Групповой состав битума, %							
		Карбены и карбоиды	Асфальтены	смолы		масла			
				Бензольные	Спиртобензольные	Парафинонафтеновые	Легкие ароматические	Среднеароматические	Тяжелые ароматические

5.6.2. Определение содержания свободного углерода в каменноугольном дегте, пеке и масле

Свободный углерод в каменноугольном масле и дегте обуславливает их вязкость, а в пеке – хрупкость.

Реагенты.

Бензол.

Ход анализа.

Берут навеску исследуемого материала на аналитических весах массой 2 г с точностью до 0,0001 г и помещают ее в предварительно высушенную и взвешенную коническую колбу объемом 75-100 см³. Подготавливают фильтр для фильтрования. Для этого складывают вместе два плотных беззольных фильтра диаметром 8-13 см, промывают их растворителем и помещают в вытяжной шкаф, где растворитель испаряется. Фильтры помещают в открытый стеклянный бюкс и выдерживают их до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре (100-110)°С. Затем фильтры охлаждают в эксикаторе, бюкс закрывают крышкой и взвешивают на аналитических весах. В колбу наливают 50 см³ холодного бензола. Исследуемый материал (пек, деготь, масло) растворяется в бензоле. После растворения бензольный раствор сливают по стеклянной палочке в коническую колбу через подготовленный и уложенный в стеклянную воронку двойной фильтр. Фильтр должен занимать $\frac{3}{4}$ высоты воронки. Остаток в колбе смывают чистым бензолом и промывают фильтр и колбу горячим бензолом. Горячий бензол от промывания колбы опять сливают через фильтр. Промывают фильтр до тех пор, пока проходящий через него бензол не будет совершенно прозрачным. Вставляют в колбу обратный холодильник, закрывают плотно корковой пробкой и нагревают бензол в колбе на водяной бане с электрическим обогревом. Фильтры с остатком помещают в открытый стеклянный бюкс, а последний – в вытяжной шкаф для испарения бензола. Фильтры высушивают в термостате при (100-110)°С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и, закрыв крышкой, взвешивают бюкс на аналитических весах. Содержание (X) свободного углерода в процентах по массе рассчитывают по формуле

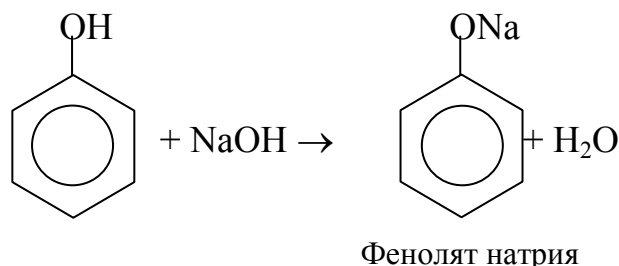
$$X = \frac{m_3 - m_2}{m_1} \cdot 100,$$

где m_1 – навеска пека, дегтя или масла, взятых для исследования, г; m_2 – масса закрытого бюкса с фильтрами до испытания, г; m_3 – масса бюкса с фильтрами и остатком после испытания, г.

5.6.3. Определение содержания фенола в каменноугольном дегте

Ароматические углеводороды – фенол и нафталин, содержащиеся в каменноугольном дегте, отрицательно влияют на его свойства и структуру, поэтому содержание этих вредных примесей в дорожных каменноугольных дегтях ограничивают.

Определение содержания фенола основано на реакции взаимодействия фенола с гидроксидом натрия с образованием фенолята натрия, хорошо растворимого в воде:



Реагенты.

Гидроксид натрия, 10%-й раствор.

Ход анализа.

Фенол определяют в средней фракции (170-270)°С и пересчитывают на общее количество дегтя. Деготь подвергают перегонке и отбирают 25 см² средней фракции. В чистый мерный цилиндр вместимостью 50-100 см³ делениями через 0,5 см³ наливают точно по 25 см³ 10%-го раствора гидроксида натрия марки «х.ч.», нагретого на водяной бане до 50°С, и затем средней фракции дегтя, нагретой также до 50°С. Цилиндр закрывают притертой пробкой, сильно встряхивают в течение 5 минут и помещают в сушильный шкаф с температурой 50°С для четкого разделения фенолята натрия С₆Н₅ОНа (нижний слой) и свободное от фенолов масло (верхний слой). Цилиндр в сушильном шкафу выдерживают в течение 15 минут. Объем фенола определяют по разности объемов образовавшегося фенолята натрия и 10%-го гидроксида натрия. При объеме средней фракции 25 см³ содержание (X) фенолов в дегте в процентах по массе вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V_{\text{Na}} - 25) \cdot d_0 \cdot P_M}{25d_1} \cdot 100,$$

где V_{Na} – объем фенолята натрия, см³; P_M – содержание средней фракции в дегте в процентах по массе; d_0 – плотность исследуемого дегтя, г/см³; d_1 – плотность средней фракции дегтя, г/см³.

При объеме средней фракции <25 см³ содержание (X) фенола в дегте в процентах по массе рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(V_{\text{Na}} - V_0) \cdot d_0 \cdot P_M}{V_0 \cdot d_1} \cdot 100,$$

где V_0 – объемы взятых для определения средней фракции и раствора гидроксида натрия.

5.6.4. Определение содержания нафталина в каменноугольном дегте

Определение основано на свойстве нафталина выкристаллизовываться при 15°C.

Ход анализа.

Колбу объемом 100 см³ высушивают и взвешивают на аналитических весах. Заливают в нее среднюю фракцию, оставшуюся после выделения фенола. Наполненную колбу вновь взвешивают и подогревают до полного растворения содержащегося во фракции нафталина. Далее колбу с фракцией помещают в водяную ванну, охлаждают до 15°C и выдерживают при этой температуре 30 минут для выкристаллизовывания нафталина.

Выкристаллизовавшийся нафталин отделяют от масла фильтрованием через бумажный фильтр, уложенный в воронку Бюхнера. Воронка также должна иметь температуру 15°C. Фильтрование следует производить с помощью водоструйного насоса. Нафталин с фильтра переносят на пористую фарфоровую тарелку и отжимают шпателем оставшееся масло. На аналитических весах взвешивают стеклянную чашечку и переносят в нее нафталин, освобожденный от масла, снова взвешивают чашечку с нафталином и по разности масс определяют содержание нафталина в граммах.

Содержание (X) нафталина в дегте в процентах по массе рассчитывают по формуле

$$X = \frac{P_{\text{Н}}(25 - V_{\text{Ф}}) \cdot P_{\text{М}}}{P_{\text{М-Ф}} \cdot 25P_{\text{Д}}} \cdot 100,$$

где $P_{\text{Н}}$ – масса отделенного нафталина, г; $V_{\text{Ф}}$ – объем выделенных фенолов, см³; $P_{\text{М}}$ – масса средней фракции, полученной в результате перегонки, г; $P_{\text{М-Ф}}$ – масса средней фракции дегтя, взятой для определения нафталина, и свободной от фенола, г; $P_{\text{Д}}$ – навеска дегтя, взятая для перегонки, г.

Если объем средней фракции, полученной в результате перегонки, меньше 25 см³, то содержание (X) нафталина в дегте в процентах по массе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{P_{\text{Н}}(V_1 - V_{\text{Ф}}) \cdot P_{\text{М}}}{P_{\text{М-Ф}} \cdot V_1 \cdot P_{\text{Д}}} \cdot 100,$$

где V_1 – объем средней фракции, взятой для определения содержания фенолов, см³.

5.7. Количественный анализ древесины

5.7.1 Получение обессмоленной древесины

Обессмоливание древесины применяют в качестве предварительной обработки перед определением в древесине целлюлозы, лигнина и других компонентов. Наилучшим растворителем для предварительного обессмоливания древесины является спиртотолуольная смесь (1:2). В американском стандартном методе ANSI/ASTMD 1105 рекомендуется экстрагирование последовательное, сначала спиртотолуольной смесью (1:2), а затем 95%-м этанолом и горячей водой. Обработку горячей водой следует применять только для древесных пород, богатых таннинами. Богатыми таннинами являются следующие породы деревьев: ива (в коре 8-12%); дуб (5-16%); сибирская лиственница (6-17%); сосна (23-38%), кора сосны (2,2-4,3%); еловая кора (3,4-16,1%). После предварительного экстрагирования обессмоленную древесину подсушивают на воздухе в виде тонкого слоя на фильтровальной бумаге и хранят в закрытой банке. При проведении последующих анализов влажность обессмоленной древесины определяют в отдельных пробах.

Ход определения

Образец древесных опилок в достаточном количестве обрабатывают в аппарате Сокслета необходимой вместимости спиртотолуольной смесью (1:2), представленного на рис. 5.7.1.

Аппарат Сокслета состоит из колбы для растворителя 1 вместимостью 250 см³, насадки для экстрагирования Сокслета 2 вместимостью 100 см³ с сифонной трубкой 3 и обратного холодильника 4. Все части аппарата соединены шлифами. Высокая эффективность экстрагирования обеспечивается многократным чередованием сливов растворителя через сифон и наполнений насадки для экстрагирования свежим растворителем.

Навеску воздушно-сухих опилок массой около 2...5 г помещают в гильзу, свернутую из фильтровальной бумаги. Гильзу с опилками помещают в насадку для экстрагирования 3 (см. рис. 5.7.1). Уровень опилок в гильзе должен быть на 1...1,5 см ниже

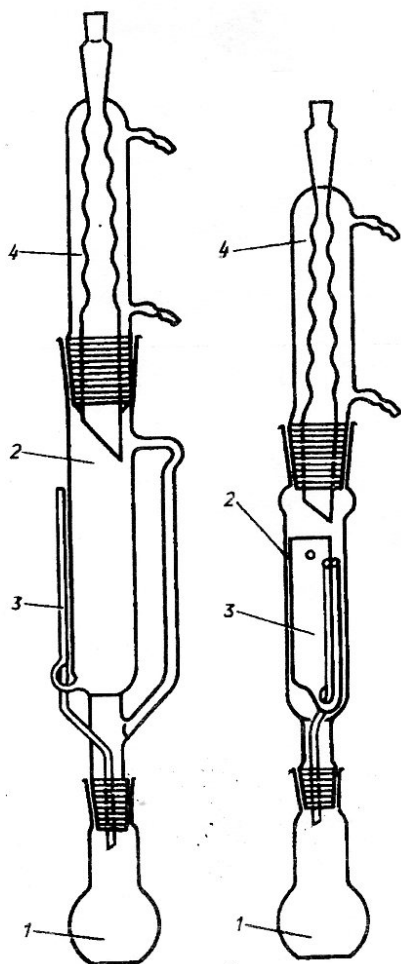


Рис. 5.7.1. Аппарат Сокслета:
1 – колба; 2 – насадки для экстрагирования;
3 – вставной стеклянный вкладыш вместимостью 25 или 50 см³; 4 – обратный холодильник

уровня сифонной трубки. В колбу наливают 150 см³ спирто-толуольной смеси (1:2). Собирают аппарат и ставят его на водяную или песчаную баню. Температуру бани регулирует в зависимости от применяемого растворителя. Экстрагирование проводят в течении 6...8 часов при энергичном кипении растворителя. Сливы через сифонную трубку необходимо производить через каждые 10 мин. Затем аппарат снимают с бани, отсоединяют насадку от колбы и холодильника. Экстракт (раствор) переливают в высушенную до постоянной массы колбу и отгоняют растворитель на водяной или песчаной бане через прямой холодильник. Все части установки для отгонки растворителя должны быть соединены шлифами. После отгонки растворителя колбу со смолой (смесь смоляных и высших жирных насыщенных и ненасыщенных кислот, жиров, воска и неомыляемые фитостерины) сушат в сушильном шкафу при температуре 103±2°С до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю экстрактивных веществ, % к абсолютно сухой древесине, рассчитывают по формуле

$$E = \frac{m_1 - m}{g} \cdot 100,$$

где m_1 – масса колбы со смолой, г; m – масса пустой колбы, г; g – масса навески абсолютно сухой древесины, г.

По полученному результату рассчитывают коэффициент экстрагирования:

$$K_3 = \frac{100 - E}{100}.$$

Во избежание химических изменений смолы колбу со смолой лучше сушить в вакуумном сушильном шкафу при температуре 60°С.

При очень низком содержании экстрактивных веществ в древесине массу навески можно увеличить до 10...20 г с использованием аппарата Сокслета большей вместимости. После экстрагирования смол оставшуюся древесину сушат на воздухе в виде тонкого слоя на фильтровальной бумаге до полного удаления спирто-толуольной смеси. Далее воздушно сухие опилки помещают в коническую колбу вместимостью 1 дм³ и обрабатывают последовательно тремя порциями по 1 дм³ горячей дистиллированной водой с температурой около 100°С, каждый раз в течении 1 часа на кипящей водяной бане. Колба должна быть полностью погружена в воду. По окончании третьей обработки древесину отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 500 см³ горячей дистиллированной водой и сушат на воздухе.

5.7.2 Определение веществ в древесине, растворимых в холодной воде

Холодная вода извлекает из древесины танины, красители, камеди, моносахариды, гликозиды.

Ход анализа

Навеску воздушно-сухих опилок массой около 2 г помещают в стеклянный стакан вместимостью 400 см³ и заливают мерным цилиндром 300 см³ дистиллированной воды с температурой 23±2°С. Смесь выдерживают при этой температуре в водяном термостате в течение 48 часов при периодическом перемешивании. Затем опилки отфильтровывают на высушенном до постоянной массы стеклянном пористом фильтре с отсосом, смывая опилки из стакана на фильтр дистиллированной водой. Фильтр с опилками сушат в сушильном шкафу при температуре 103±2°С до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю веществ, растворимых в холодной воде, % к абсолютно сухой древесине, рассчитывают по уменьшению массы древесины:

$$E = \frac{g - (m_1 - m)}{g} \cdot 100,$$

где m_1 – масса фильтра с остатком древесины, г; m – масса пустого фильтра, г; g – масса абсолютно сухой навески древесины, г.

5.7.3 Определение веществ в древесине, растворимых в горячей воде

Горячая вода в дополнение к веществам, экстрагируемым холодной водой, извлекает растворимые в воде пектиновые вещества и полисахариды (крахмал, арабиногалактин).

Ход анализа

Навеску воздушно-сухих опилок массой около 2 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³ и заливают мерным цилиндром 100 см³ дистиллированной воды. К колбе присоединяют обратный холодильник и помещают ее в кипящую водяную баню, причем уровень воды в бане должен быть несколько выше уровня воды в колбе. В процессе экстрагирования постоянный уровень воды в бане необходимо поддерживать доливанием кипящей воды. Экстрагирование проводят в течение 3 часов. Затем опилки отфильтровывают на высушенном до постоянной массы стеклянном пористом фильтре с отсосом, смывая опилки из колбы на фильтр горячей дистиллированной водой. Фильтр с опилками сушат до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 103±2°С и взвешивают.

Массовую долю веществ, растворимых в горячей воде, в % по отношению к абсолютно сухой древесине рассчитывают по формуле

$$E = \frac{g - (m_1 - m)}{g} \cdot 100,$$

где m_1 – масса фильтра с остатком древесины, г; m – масса пустого фильтра, г; g – масса абсолютно сухой навески древесины, г.

5.7.4 Определение танинов в древесине

Таннины (дубильные вещества) – это природные полифенольные соединения с молекулярной массой от 500 до 3000, способные образовывать прочные связи с белками и превращать сырую кожу в дубленую. Таннины присутствуют в коре многих древесных пород и могут находиться в ядровой части древесных пород. Гидролизуемые таннины – это сложные эфиры моносахаридов, главным образом глюкозы, и фенолкарбоновых кислот: галловой, дигалловой, эллаговой и других. Гидролизуемые таннины включают галлотаннины и эллаготаннины конденсированными таннинами являются полигидроксифенольные соединения – производные флаванолов, флавандиолов и гидроксистильбенов.

Таннины экстрагируют из древесины или коры водой при температуре 80...120°C (оптимальная температура 90°C, а также водными растворами ацетона или этанола (1:1) при комнатной температуре. Экстракты кроме танинов содержат вещества, включающие сахара, полисахара, фенольные соединения, минеральные соли. Эти вещества являются нетаннинами. Определение танинов в водных экстрактах проводят, используя способность танинов образовывать цветные реакции с солями железа (зеленое или синее окрашивание), а также образовывать осадок или муть с желатиной.

Из-за сложной природы танинов, достаточно совершенные методы количественного анализа отсутствуют. Адсорбция танинов белками кожи или полиамидом обуславливается образованием водородных связей между полифенолами и кетоимидными группировками полиамидов. В практике кожевенной продукции применяют эмпирические методы оценки экстрактов для характеристики их дубящих веществ, основанные на определении массы танинов, фиксируемых хромовым кожным порошком в стандартных условиях. Однако этот метод обладает существенными недостатками: кожный порошок адсорбирует не только таннины, но и полисахариды, полиурониды, так как порошок имеет большую поверхность адсорбции и повышенную реакционную способность. Поэтому кожный порошок заменяют синтетическим полиамидом-поликапроамидом.

Вследствие эмпирической основы и трудоемкости стандартных методов с применением кожного порошка, используют другие методы, такие как гравиметрические, титриметрические, фотоколориметрические, спектрофотометрические и хроматографические методы. В гравиметрических и титриметрических методах используют химические реакции таннинов, такие как их конденсация с формальдегидом, реакция окисления и др. В фотоколориметрии проводят прямое измерение окраски водных растворов таннинов. В УФ-спектроскопии измеряют оптическую плотность растворов таннина при длинах волн 280 и 203 нм. В этих методах необходима градуировка по водным растворам таннинов, в которых определена их концентрация каким-либо другим способом. Эталонные растворы таннинов получить очень трудно. Спектроскопические исследования таннинов показывают, что максимум поглощения таннинов различного строения лежит при разных длинах волн и коэффициенты поглощения значительно различаются, вследствие чего для экстрактов из древесины и коры различных пород необходимо строить свои градуировочные графики.

Для разделения и определения таннинов используют хроматографические колонки, заполненные поликапроамидом и др. адсорбентами с последующим элюированием, используется также тонкослойная хроматография.

5.7.4.1 Определение таннинов титриметрическим методом

Ход анализа

Метод определения основан на реакции окисления таннинов водным раствором перманганата калия KMnO_4 с индикатором индигосульфокислотой.

Навеску древесных опилок или измельченной коры массой около 2 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³ и заливают 50 см³ кипящей дистиллированной воды. К колбе присоединяют обратный холодильник и нагревают колбу на кипящей водяной бане в течение 30 минут при частом перемешивании. После 30-минутного кипячения содержимому колбы дают отстояться в течение 2...3 минут, после чего экстракт фильтруют через стеклянную конусообразную воронку с бумажным фильтром в мерную колбу объемом 250 см³. Попавшие на фильтр частицы исследуемого сырья смывают новой порцией (50 см³) горячей дистиллированной воды обратно в коническую колбу и снова, как и выше нагревают. Экстрагирование горячей водой по 30 минут повторяют еще 2...3 раза до отрицательной реакции раствора на таннины с железоаммонийными квасцами. Для этого на полоску фильтровальной бумаги наносят каплю раствора железоаммонийных квасцов и каплю экстракта таннина. Затем полоску бумаги подсушивают над электрической плиткой.

Отсутствие зеленого окрашивания указывает на полноту экстрагирования танинов.

Экстракт в мерной колбе охлаждают, доводят объем до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают. Пипеткой отбирают пробу экстракта 5 см³ помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляют 150 см³ дистиллированной воды, 5 см³ индикатора-раствора индигосульфокислоты и титруют при постоянном перемешивании раствором перманганата калия концентрацией 0,1 моль/дм³ ($\frac{1}{5}$ KMnO₄) до перехода окраски из темно-синей в золотисто-желтую. Параллельно проводят контрольное титрование, используя вместо экстракта 5 см³ дистиллированной воды.

Массовую долю танинов, % к абсолютно сухой древесине или коре, рассчитывают по формуле

$$T = \frac{(a - b) \cdot 250 \cdot 0,004157}{g \cdot v} \cdot 100,$$

где a – расход раствора перманганата калия концентрацией 0,1 моль/дм³ на титрование рабочей пробы, см³; b – расход раствора перманганата калия концентрацией 0,1 моль/дм³ при контрольном титровании, см³; v – объем пробы разбавленного экстракта, взятый на титрование, см³; $v=5$ см³; g – масса навески абсолютно сухой древесины или коры, г; 0,004157 – масса танинов, соответствующая 1 см³ раствора перманганата калия концентрацией 0,1 моль/дм³.

5.7.4.2 Приготовление индикатора индигосульфокислоты

Растворяют 1г индигокармина в 25 см³ концентрированной серной кислоты с плотностью $\rho=1,83 \dots 1,84$ г/см³ при тщательном перемешивании. Затем добавляют еще 25 см³ концентрированной серной кислоты H₂SO₄, перемешивают и осторожно при перемешивании вливают полученный раствор индигосульфокислоты в мерную колбу на 1000см³ и доливают дистиллированной водой до метки. После охлаждения раствор в колбе доводят до метки дистиллированной водой.

5.7.5. Определение лигнина с 72%-й серной кислотой в модификации Комарова

Под лигнином понимают ту часть обессмоленной древесины, которая остается в виде остатка после гидролиза полисахаридов холоцеллюлозы. Лигнин – это сложный сетчатый ароматический полимер, входящий в состав древесины и других растений, продукт биосинтеза. С химической точки зрения лигнин понятие условное и обобщающее. Лигнины

получаемые из разных растений отличаются друг от друга по химическому составу. Молекула лигнина неопределенно велика и имеет много разнообразных функциональных групп; общей структурной единицей всех видов лигнина является фенолпропан (C_9H_{10}), и различия связаны с разным содержанием функциональных групп. Лигнин получается в результате поликонденсации нескольких монолигнолов – коричных спиртов: паракумарового, конеферилового, синапового др. Лигнин расположен в клеточных стенках и межклеточном пространстве древесины, скрепляет целлюлозные волокна и определяет механическую прочность стволов и стеблей, а также обеспечивает герметичность клеточных стенок для воды и питательных веществ). Концентрированные минеральные кислоты изменяют лигнин химически, вследствие реакций гидролитической деструкции простых эфирных связей и конденсации, но выделенный препарат кислотного лигнина по количеству более или менее соответствует его содержанию в древесине.

Оборудование и посуда:

Колба коническая (50 и 500 см³);

Холодильник обратный;

Баня водяная

Фильтр стеклянный (класс ПОР 160);

Шкаф сушильный

Плитка электрическая

Весы аналитические.

Реагенты

Кислота серная 72%-я (H_2SO_4)

Дистиллированная вода

Опилки древесные

Ход анализа

Навеску воздушно-сухих обессмоленных опилок массой около 1 г (точная навеска) помещают в коническую колбу вместимостью 50 см³ с притертой пробкой. К навеске добавляют 15 см³ 72%-й H_2SO_4 и выдерживают в термосе при температуре 24-25°C в течение 2,5 часов при осторожном периодическом перемешивании во избежание образования комков. Затем смесь лигнина с кислотой переносят в коническую колбу вместимостью 500 см³, смывая лигнин 200 см³ дистиллированной воды. Разбавленную смесь кипятят с обратным холодильником на электроплитке (слабое кипение) в течение 1 часа. Частицам лигнина дают укрупниться и осесть. Затем лигнин отфильтровывают на стеклянном пористом фильтре, высушенном до постоянной массы. Начинают фильтрование без отсоса. Сначала на фильтр сливают отстоявшуюся жидкость, а затем начинают переносить осадок. Окончательно переносят осадок лигнина из колбы с помощью горячей воды, добавляя ее порциями при промывке. При замедлении фильтрования подключают водоструйный насос, но на фильтре

следует оставлять небольшой слой воды перед каждой новой порцией фильтруемой жидкости. После промывки от кислоты (по индикатору метилоранжу) отсасывают жидкость полностью.

Фильтр с лигнином сушат в сушильном шкафу при температуре $103 \pm 2^\circ\text{C}$ до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю лигнина L , % к абсолютно-сухой исходной (необессмоленной) древесине рассчитывают по формуле

$$L = \frac{m_1 - m}{g} \cdot K_3 \cdot 100,$$

где m_1 – масса фильтра с лигнином, г; m – масса пустого фильтра, г; g – масса абсолютно сухой навески обессмоленной древесины, г; K_3 – коэффициент экстрагирования органическим растворителем.

Разность между результатами двух параллельных опытов не должна превышать 0,5%.

5.7.6 Определение целлюлозы в древесине азотно-спиртовым методом (методом Кюршнера)

Целлюлоза (клетчатка) – растительный полисахарид, содержащийся в древесине и других растениях. Основной компонент растительных клеток, обладает большой механической прочностью и выполняет роль опорного материала деревьев и других растений. Древесина содержит 50-70% целлюлозы. Структурной единицей целлюлозы является β -D-глюкопираноза. Глюкопиранозные остатки связаны между собой β -1,4-глюкозидными связями. Макромолекулярная цепь целлюлозы линейна, не имеет разветвлений. В ней содержится 2500...12000 глюкозных звеньев, что соответствует молекулярной массе от 40000 до 1...2 млн. Строго линейное строение макромолекулы способствует образованию водородных связей внутри цепи и между соседними цепями. Такая упаковка полимерных цепей обеспечивает высокую механическую прочность, волокнистость, нерастворимость в воде и химическую инертность. Это делает целлюлозу прекрасным материалом для построения клеточных стенок целлюлозы.

Предлагаемый для определения целлюлозы метод основан на обработке древесины азотно-спиртовым раствором. Лигнин при этом нитруется и частично окисляется. Продукты нитрования и окисления лигнина растворяются в этиловом спирте. Гемичеселлюлозы гидролизуются на 65-75%. Под действием азотной кислоты в спиртовой среде происходит окислительная деструкция целлюлозы, при этом степень полимеризации (СП) целлюлозы понижается и в результате этанолиза целлюлоза частично аморфизируется. Предварительного экстрагирования органическими растворителями не требуется, так как экстрактивные вещества удаляются этанолом в ходе обработки.

Оборудование и посуда:

Колба коническая (250 см³);
Холодильник обратный;
Баня водяная;
Фильтр стеклянный (класс ПОР 160);
Колба Бунзена;
Шкаф сушильный;
Весы аналитические.

Реагенты:

Кислота азотная с $\rho=1,4$ г/см³;
Дистиллированная вода;
Спирт этиловый 95%-й;
Опилки древесные.

Перед анализом в вытяжном шкафу готовят азотно-спиртовую смесь в соотношении 1:4. При перемешивании осторожно приливают один объем азотной кислоты с $\rho=1,4$ г/см³ к четырем объемам 95%-го этилового спирта. Смесь переливают в колбу с притертой пробкой; смесь долго не хранится.

Ход анализа

Навеску воздушно-сухих опилок около 1 г помещают в коническую колбу на 250 см³ и добавляют в нее мерным цилиндром 25 см³ азотно-спиртовой смеси. К колбе присоединяют обратный холодильник и кипятят опилки со смесью на водяной бане в течение 1 часа, не допуская бурного кипения смеси. После окончания кипения опилкам дают осесть; осторожно сливают жидкость через высушенный до постоянной массы стеклянный фильтр (можно пользоваться промежуточным фильтром). Попавшие на фильтр опилки смывают обратно в колбу, добавляя в колбу 25 см³ свежей азотно-спиртовой смеси, снова кипятят с обратным холодильником в течение одного часа. Такую обработку проводят 3-4 раза. После третьей обработки делают пробу на полноту делигнификации.

Признаком конца делигнификации является отсутствие красного окрашивания под действием на пробу целлюлозы (несколько волокон) солянокислого раствора флороглюцина, присутствие лигнина обнаруживается по оранжево-желтому окрашиванию. После последней обработки целлюлозу отфильтровывают на высушенном до постоянной массы пористом стеклянном фильтре с отсосом, промывая 10 см³ свежего раствора, а затем горячей водой. Отмывку от кислоты проверяют по индикатору метилоранжу, нанося каплю раствора на целлюлозу – присутствию кислоты появляется красноватый оттенок. При отсутствии цвета индикатор смывают водой. Фильтр с целлюлозой сушат при температуре $103\pm 2^\circ\text{C}$ до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю «сырой» целлюлозы (С, %) к абсолютно сухой древесине рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m_1 - m}{g} \cdot 100,$$

где m_1 – масса фильтра с целлюлозой, г; m – масса пустого фильтра, г; g – масса абсолютно сухой навески древесины, г;

Для расчета массовой доли чистой целлюлозы вносят поправку на остаточные пентозаны; массовую долю «сырой» целлюлозы умножают на поправочный коэффициент:

$$C = C^1 \frac{100 - P}{100},$$

где P – массовая доля остаточных пентозанов в целлюлозе, %; P – для хвойных пород – 5÷6%; для лиственных – 9-10%.

Расхождения между результатами 2-х измерений – 1%.

5.7.7. Определение степени полимеризации целлюлозы вискозиметрическим методом

Величина макромолекулы целлюлозы характеризуется степенью полимеризации (СП). В основе метода определения СП лежит измерение вязкости раствора целлюлозы в кадоксене.

Оборудование и посуда:

Колба (30...40 см³);

Пипетка (10 см³)

Фильтр Шотта (ПОР 100);

Вискозиметр Оствальда;

Термостат – аквариум;

Холодильник;

Секундомер;

Аналитические весы.

Реагенты:

Воздушно – сухая целлюлоза;

Раствор кадоксена.

Ход определения.

Для определения СП целлюлозы применяют раствор кадоксена, содержащий 4,8±0,1% кадмия Cd и 27,9±0,2% этилендиамина (ЭД). Плотность раствора кадоксена составляет 1,060÷1,070 г/см³. Определение вязкости осуществляют на вискозиметре Оствальда с внутренним диаметром 0,73 мм.

В сухую колбу вместимостью 30-40 см³, взвешенную на аналитических весах, помещают 0,0060 г абсолютно сухой измельченной целлюлозы и туда же приливают пипеткой кадоксен в количестве 8-9 см³. Колбу с

суспензией взвешивают на аналитических весах. Концентрацию раствора целлюлозы рассчитывают по формуле

$$C = \frac{g \cdot \rho \cdot 100}{P},$$

где g – масса абсолютно сухой целлюлозы, г; ρ – плотность кадоксена, г; P – масса растворителя, г.

Колбу со смесью целлюлозы и кадоксена сначала встряхивают в течение 15 минут при комнатной температуре; затем колбу выдерживают на холоде при 0°C в течение 2 часов, периодически встряхивая. Полноту растворения устанавливают визуально путем просмотра колбы в проходящем свете. После кондиционирования при комнатной температуре при наличии примесей нецеллюлозного характера, раствор фильтруют через фильтр Шотта №1. Сначала определяют время истечения растворителя. Для этого в вискозиметр наливают с помощью пипетки $8-9 \text{ см}^3$ исходного раствора кадоксена. Вискозиметр термостатируют в термостате – аквариуме при температуре 20°C в течение 15-20 мин и с помощью секундомера измеряют время истечения растворителя. Проводят 3-4 измерения времени истечения и вычисляют среднее значение. Вискозиметр промывают и сушат, затем пипеткой заливают $8-9 \text{ см}^3$ отфильтрованного раствора целлюлозы в кадоксене и определяют время истечения раствора аналогично определению времени истечения растворителя. По полученным данным рассчитывают относительную вязкость раствора целлюлозы:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\tau}{\tau_0},$$

где τ – время истечения раствора, с; τ_0 – время истечения растворителя, с.

Далее рассчитывают удельную вязкость раствора:

$$\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1.$$

Характеристическое число вязкости $[\eta]$ рассчитывают по формуле Хаггинса, которую используют для быстрых измерений в промышленных условиях:

$$\eta_{\text{уд}}/C = [\eta] - [\eta]^2 \cdot K' \cdot C_1,$$

где K – константа Хаггинса, равная $\text{tg}\alpha/[\eta]^2$; $\text{tg}\alpha$ – угол наклона прямой $\eta_{\text{уд}}/C + f(c)$; c – концентрация целлюлозы в растворе.

Для случая целлюлозы в кадоксене $K^1=0,5$, а $[\eta]$ рассчитывают по формуле

$$[\eta] = \frac{-1 + \sqrt{1 + 2\eta_{\text{уд}}}}{c}.$$

Среднюю степень полимеризации (СП) целлюлозы рассчитывают логарифмированием уравнения Марка – Куна – Хаувинка:

$$[\eta] = K' \cdot \text{СП}^a$$

K^1 – вязкостно-молекулярная константа; a – показатель формы макромолекул целлюлозы в данном растворителе; СП – степень полимеризации целлюлозы.

Для растворов целлюлозы в кадоксене $K^1=7,1 \cdot 10^{-3}$; $a=0,9$. С учетом выше сказанного формула для расчета СП принимает вид:

$$\text{СП} = 10^{\frac{\lg[\eta] + 2,147}{0,9}}.$$

5.8. ИК-Фурье-спектроскопия для исследования древесины и ее производных

Изложенные ранее ИК–спектры органических веществ, силикатов воды, регистрировались на диспергирующих приборах, оборудованных призмами и дифракционными решетками. В 80-х гг. XX века появились ИК-Фурье-спектрометры, возможность которых шире. Для исследования древесины и ее производных используются ИК-Фурье-спектрометры, в которых с образцом взаимодействует интерферирующая волна в отличие от дисперсионных спектрометров, в которых энергия взаимодействия находится в строго определенном диапазоне длин волн. Интерферирующая волна генерируется в интерферометре Майкельсона. Параллельный пучок света из инфракрасного источника направляется в интерферометр Майкельсона, где он попадает на разделитель – полупрозрачное зеркало, изготовленное из KBr или (Cs) и покрытое тонким слоем германия, – расщепляется на два луча. Один луч отражается от фиксированного зеркала, другой отражается от движущегося. После отражения от зеркала лучи соединяются и образуют реконструированный пучок, который является результатом интерференции волн. Интерферирующий световой пучок проходит через образец, взаимодействует с ним и изменяется. Далее луч попадает на детектор, где сигналы переводятся в цифровой формат и хранятся в ЭВМ. Полный ИК-спектр может быть получен уже после одного цикла движения зеркала с помощью быстрого преобразования Фурье. Проводится несколько сканирований образца, что улучшает отношение сигнал/шум. После каждого сканирования рассчитывается средняя интерферограмма. Интерферограмма является функцией сигнала от времени двух лучей интерферометра. Затем интерферограмма подвергается дальнейшей обработке (фазовая коррекция, аподизация),

которая необходима для компенсации инструментальных артефактов. Преобразование Фурье является процедурой, с помощью которой сигнал переводится из временной области в область частот, где он функция частоты согласно формуле

$$y(x) = \int_{-x}^{+x} A \cdot (\tilde{\vartheta}) \exp(+2\pi i \tilde{\vartheta} x) dx$$

где x – разность хода, $A(x)$ – интерферограмма; $\tilde{\vartheta}$ = любое волновое число; $y(x)$ – спектр

На рис. 5.8.1 представлена принципиальная схема Фурье-интерферометра.

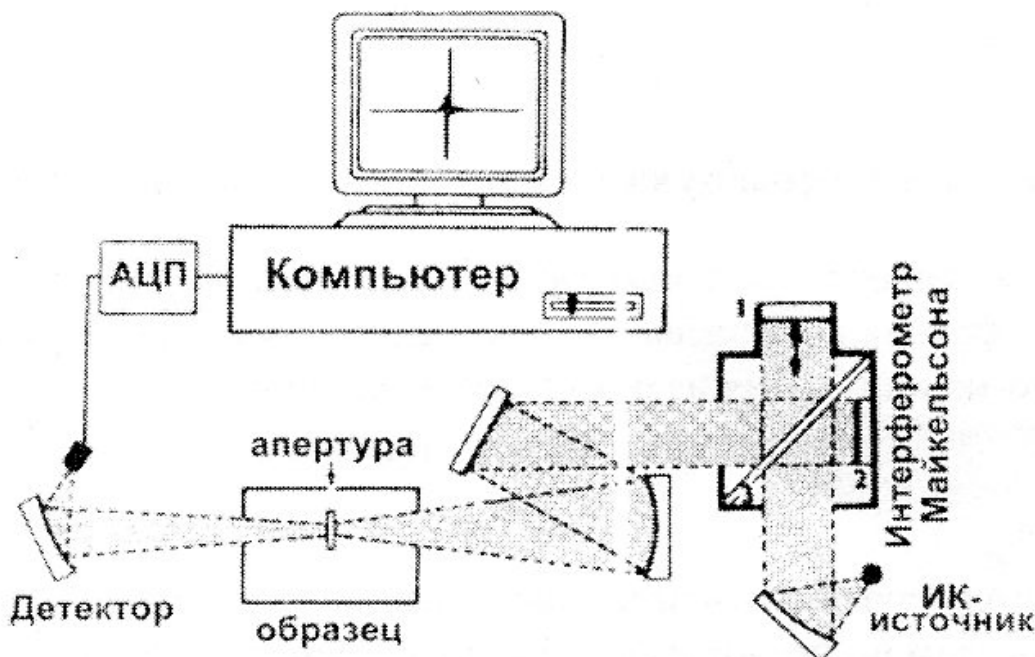


Рис. 5.8.1. Принципиальная схема Фурье-интерферометра:
1 – движущееся зеркало; 2 – неподвижное зеркало; 3 – разделитель луча

Достоинством Фурье-интерферометров является быстрота съемки спектра и высокое отношение сигнал/шум.

В обычном ИК-спектрометре свет фокусируется на щель, и изображение этой щели проектируется на детектор. Хорошее разрешение достигается только при очень узкой щели, так как только в этом случае на детектор попадает узкая область спектра. Такое уменьшение полной энергии, проходящей через детектор, требует применения усилителей сигнала с высоким коэффициентом усиления и с большим уровнем шумов. В Фурье-спектрометрах используются параллельные пучки и не требуются щели, вследствие чего вся энергия проходит через прибор и не требует усиления. Разрешающая способность определяется только длиной хода

зеркала. Разрешающая способность обычного ИК-спектрометра зависит от угла, под которым расположены решетка или призма к световому пучку, и меняется с чистотой. Разрешающая же способность Фурье-спектрометра постоянна по всему диапазону.

5.8.1. ИК-спектры древесины и лигнина

ИК-спектр древесины включает в себя сумму полос поглощения отдельных ее компонентов, а также полосы, характеризующие связи, существующие между макромолекулами целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз. В зависимости от метода выделения спектры компонентов значительно отличаются друг от друга. Лигнин при выделении подвергается окислению, конденсации и другим процессам. Полисахариды при выделении подвергаются гидролизу, что ведет к уменьшению молекулярной массы и степени кристалличности. Кроме того, при выделении лигнина каким-либо растворителем, например диоксаном, этиловым спиртом, выделяется осколок макромолекулы лигнина, который не характеризует весь набор функциональных групп и связей, имеющих в полимере-лигнине.

Все препараты лигнина делятся на 2 типа: гваяцильные и гваяцилсирингильные. Иногда выделяют и третий тип: гидроксифенилгваяцилсирингильный.

Лигнин имеет аморфную структуру и сложное строение мономерных единиц, поэтому только некоторые полосы могут быть соотнесены с помощью теории групп и интерпретация ИК-спектров лигнина является эмпирической. В табл. 5.8.1.1.2 приведены данные по соотношению полос ИК-спектра такого лигнина [3].

Т а б л и ц а 5.8.1.1.2

Полосы поглощения лигнина лиственной древесины

Положение полосы, см ⁻¹	Отнесение полос поглощения
1	2
3460-3412(C ₁)	ОН- валентное колебание (вовлеченные в водородную связь ОН-группы, широкая полоса)
3000-2842	СН- валентное колебание в метильных и метиленовых группах (две четко выраженные полосы при 2945см ⁻¹ (ср.) и ~2850см ⁻¹ (сл.)
1738-1709, (ср.)	С=О- валентные колебания в неконъюгированных кетонах, карбонилах и в сложноэфирных группах (часто углеводов остатков); конъюгированные: альдегиды и карбоновые кислоты поглощают ниже 1700 см ⁻¹

Продолжение табл. 5.8.1.1.2

1	2
1675-1655 (ср.)	C=O валентные колебания в паразамещенных ароматических кетонах; сильные электроотрицательные заместители понижают волновые числа
1605-1593 (с.)	C-C- валентные колебания ароматического кольца; C=O- валентные колебания ($S^* > G^*$; G в конденсированное > G в простых эфирах
1515-1505 (с.)	C-C – валентные ароматические скелетные колебания $G > GS$
1470-1460 (с.)	CH – ассиметричные деформационные колебания в метильных и метиленовых группах
1430-1422 (ср.)	C-C – валентные ароматические скелетные колебания, комбинированные с C-H– ассиметричными плоскостными деформационными колебаниями в метоксильных группах
1370-1365 (ср.)	Алифатические CH-симметричные деформационные колебания в метильной группе (не в $OSCH_3$); плоскостные деформационные колебания OH- групп в фенолах
1325-1330 (ср.)	Скелетные колебания сиригильного кольца + колебания конденсированного гваяцильного конца (то есть гваяцильное кольцо, замещенное в положение 5)
1270-1266 (ср.)	Скелетные колебания гваяцильного кольца + C_{Ar} -O-C валентное ассиметричное колебание
1230-1221 (с.)	Скелетные колебания сиригильного кольца + C-O валентные колебания в фенолах (G конденсированное > G в простых эфирах)
1166 (плечо)	Ароматические C-H – плоскостные деформационные δ -колебания, типичные для HGS – лигнинов + валентные C-O – колебания в сложноэфирных (конъюгированных); ароматические C-H – плоскостные деформационные колебания, типичные для гваяцильных звеньев
1140 (плечо)	δ колебания, типичные для гваяцильных звеньев; G-конденсированное > G в простых эфирах
1128-1125 (с.)	Ароматические C-H – деформационные δ -колебания, типичные для сиригильных звеньев, + C-O валентные во вторичных спиртах + C-O-C ассиметричные валентные ν_{as} -колебания
1086 (плечо)	Валентные колебания C-O во вторичных спиртах и ассиметричные ν_{as} -колебания C-O-C в алифатических простых эфирах

Окончание табл. 5.8.1.1.2

1	2
1035-1030 (ср.)	Ароматические С-Н плоскостные деформационные δ -колебания ($G>S$) +С-О валентные колебания в первичных спиртах С-О-С симметричное ν_s колебания (неконъюгированные)
990-966 (сл.)	НС=СН – внеплоскостные деформационные δ -колебания (транс-)
925-915 (сл.)	С-Н – внеплоскостные деформационные δ -колебания в ароматическом кольце
858-853 (плечо)	С-Н – внеплоскостные деформационные δ -колебания в положениях 2,5 и 6 гваяцильного кольца
835-834 (сл.)	С-Н – внеплоскостные деформационные колебания в положениях 2 и 6 сиригильного кольца и во всех положениях гидроксиароматических звеньев
832-817 (сл.)	Внеплоскостные деформационные δ -колебания в положениях 2,5 и 6 гваяцильного кольца; S – сиригильный радикал, G – гваяцильный радикал

Область ИК-спектра лигнина при 3700-3100 см^{-1} обусловлена валентными ν_s -колебаниями различных типов ОН-групп, причем частоты валентных ν_s -колебаний алифатических ОН-групп несколько выше, чем у фенольных. Установлено, что все гидроксильные ОН-группы лигнина вовлечены в водородные связи, поэтому фенольные ОН-группы пространственно затруднены. Область ИК-спектра при 3390-3150 см^{-1} принадлежит валентным ν -колебаниям фенольных гидроксильных групп, участвующих в межмолекулярных водородных связях. Поглощение при 3460 см^{-1} обусловлено валентными колебаниями спиртовых гидроксильных групп, вовлеченных в водородные связи. Если лигнин подвергнуть метелированию, то с увеличением степени замещения наблюдается сдвиг максимума полосы $\nu(\text{OH})$ в сторону уменьшения частот колебаний, что связано с перераспределением и уменьшением ОН-групп, вовлеченных в водородные связи.

При 3100-3000 см^{-1} находится полоса поглощения валентных колебаний ароматических СН-связей. Однако в спектре лигнина на эту полосу накладывается широкая полоса валентных колебаний ОН-групп, вовлеченных в водородные связи. Полоса поглощения при 3000-2800 см^{-1} характеризует симметричные ν_s -антисимметричные ν_{as} -валентные колебания СН-связи в метильных и метиленовых группах. Скурихин выделил в этой полосе следующие колебания: при 2980-2970 см^{-1} + и при 2950-2930 см^{-1} – асимметричные колебания С-Н-связей в метильных группах, а максимум при 2965-2850 см^{-1} – симметричными колебаниями этих же связей. По

данным многих исследователей интенсивность полос поглощения при 2925 и 2824 см^{-1} не меняется при метилировании, деметилировании и ацетилировании. Что позволяет их отнести к асимметричным и симметричным валентным колебаниям СН_2 -групп лигнина. Относительная интенсивность полос поглощения при 2850 см^{-1} для различных лигнинов приблизительно одинакова и это позволяет использовать их в качестве приближенного внутреннего стандарта при сравнении лигнинов разных пород древесины.

Полосы поглощения в интервале длин волн 1800-1400 см^{-1} характеризует различные валентные колебания групп с кратными связями $\text{С}=\text{O}$, $\text{С}=\text{С}$, $\text{С}_{\text{Ar}}-\text{С}_{\text{Ar}}$); в этом же интервале находятся полосы поглощения деформационных δ -колебаний $\text{С}-\text{Н}$ -связей и других групп. В области 1715-1705 см^{-1} поглощают насыщенные кетоны. Сопряжение с двойной связью или ароматическим кольцом приводит к сдвигу этой полосы в сторону меньших длин волн – до 1660 см^{-1} . Полоса поглощения при 1720 см^{-1} относится к карбоксильным группам, которые присутствуют в лигнинах, выделенных в мягких условиях. При переводе карбоксильной группы в ионную форму данная полоса почти исчезает и проявляются две новые полосы при 1555 и 1400 см^{-1} , которые характеризуют асимметричные ν_{as} и симметричные ν_{s} валентные колебания карбоксилат-иона. Поглощение карбонильной группы в ацетатах фенолов проявляются в области 1765 см^{-1} , а в ацетатах несопряженных спиртов-1760 см^{-1} . В интервале длин волн 1700-1608 см^{-1} поглощают этиленовые α , β двойные связи. Низкая относительная интенсивность полосы при 1625-1610 см^{-1} свидетельствует о малом количестве двойных связей в лигнине. На относительную интенсивность в интервале 1700-1600 см^{-1} оказывает влияние кристаллизационная вода (деформационные δ -колебания воды при 1640-1615 см^{-1}). Четыре полосы поглощения при: 1605-1595 см^{-1} ; 1515-1505 см^{-1} ; 1490 см^{-1} и 1450-1420 см^{-1} относят к скелетным колебаниям ароматического кольца лигнина. Химическая модификация лигнина не оказывает значимого влияния на положение этих полос.

Полосы при 1470-1460 см^{-1} многие исследователи относят к асимметричным деформационным колебаниям алифатических $\text{С}-\text{Н}$ -связей. Полосу при 1430 см^{-1} относят к ножничным колебаниям СН_2 -групп, находящихся рядом с карбонильной группой, а также к скелетным колебаниям ароматического кольца, интенсивность которой чувствительна к природе заместителей в кольце.

Область ИК-спектра в интервале длин волн 1400-1000 см^{-1} характеризует различные валентные колебания $\text{С}-\text{С}$ - и $\text{С}-\text{O}$ -связей. А также деформационные δ -колебания $\text{С}-\text{Н}$ -связи и OH -групп. Полосы поглощения при 1376-1325 и 1220-1170 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям $\text{O}-\text{H}$ -связей в фенолах и валентным колебаниям $\text{С}-\text{O}$ -связей. Наряду с деформационными δ -колебаниями $\text{O}-\text{H}$ -связей в фенолах она характеризует симметричные деформационные колебания $\text{С}-\text{H}$ -связи. Полосы

поглощения при 1270, 1230 и 1130 см^{-1} в гваяцильных соединениях и при 1335 и 1235 см^{-1} в сиригильных производных лигнина обусловлены валентными колебаниями кольца и С-О- связей. Полосы при 1160 и 1040 см^{-1} в гваяцильных и сиригильных производных лигнина обусловлены плоскостными деформационными колебаниями С-Н-связей ароматического кольца. В интервале длин волн 1150-1000 см^{-1} проявляются полосы поглощения валентных колебаний С-О-связей, характерных для первичных, вторичных и третичных ОН-групп. Установлено, что первичные спирты поглощают при 1075-1010 см^{-1} ; вторичные – при 1125-1075 см^{-1} , а третичные – при 1145-1125 см^{-1} . Обнаружению первичных и третичных ОН – групп в лигнине с помощью этих полос мешает сильное поглощение в области 1140-1130 см^{-1} , обусловленное плоскостными деформационными колебаниями С-Н-связей ароматического кольца. Обнаружению вторичных ОН-групп мешают полосы поглощения при 1125-1085 см^{-1} и 1065-1025 см^{-1} , обусловленные асимметричными ν_{as} и симметричными ν_{s} валентными колебаниями С-О-С-связи в алифатических простых эфирах. По изменению интенсивностей полос поглощения в интервале длин волн при 1250-1000 см^{-1} судят о взаимодействии той или иной ОН-группы.

В интервале длин волн 988-960 см^{-1} проявляются деформационные колебания связи С-Н при двойной связи в транс-положении. Относительная интенсивность этой полосы низка, что свидетельствует о том, что в структуре лигнина мало двойных этиленовых связей. В области 900-750 см^{-1} наблюдаются внеполостные деформационные колебания С-Н-связей ароматического кольца различной степени и характера замещения. В гваяцильных производных лигнина наблюдается две полосы, обусловленные колебаниями одного или двух атомов водорода – в области 880-850 см^{-1} и 855-800 см^{-1} . Сиригильные производные лигнина имеют полосу поглощения при 860-830 см^{-1} , отнесенную к деформационным колебаниям одного атома водорода. Эти все полосы имеют низкую относительную интенсивность.

На рис. 5.8.1.1.1 представлен ИК-Фурье-спектр лигнина.

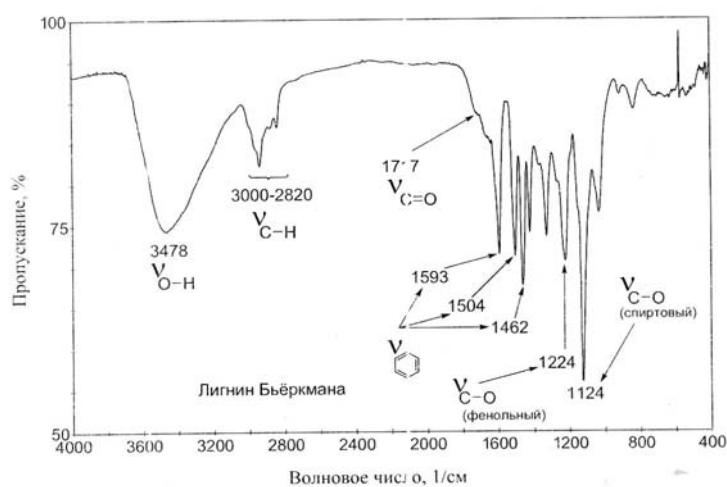
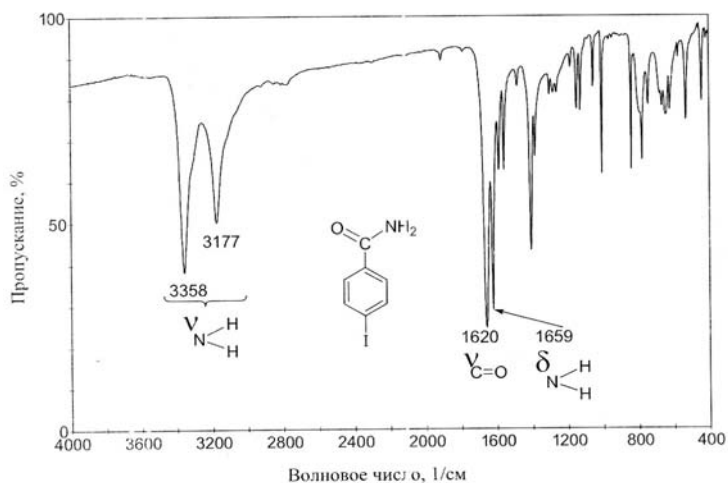


Рис. 5.8.1.1.1. ИК-Фурье-спектр лигнина

5.8.2. ИК-Фурье-спектр целлюлозы

ИК-спектр целлюлозы обуславливается поглощением трех ОН-групп, находящихся в составе каждого глюкопиранозного звена. Из-за образования водородных связей между собой, кислородными атомами глюкозидных звеньев и кислородными мостиками существует ряд стабильных кристаллических надмолекулярных структур, которые связаны между собой неупорядоченными областями полимера; многообразие конфигураций молекулы целлюлозы обуславливает сильное уширение полос поглощения. Целлюлоза представляет собой линейный полимер регулярного строения, состоящий из остатков β -D-глюкозы. Макромолекула целлюлозы построена из пиранозных звеньев –шестичленных насыщенных гетероциклов, содержащих атом кислорода, соединенных (1-4)- β -гликозидной связью. Каждое повторяющееся звено целлюлозы содержит в себе три ОН группы,

участвующих в образовании внутри- и межмолекулярными водородными связями у двух соседних молекул целлюлозы.

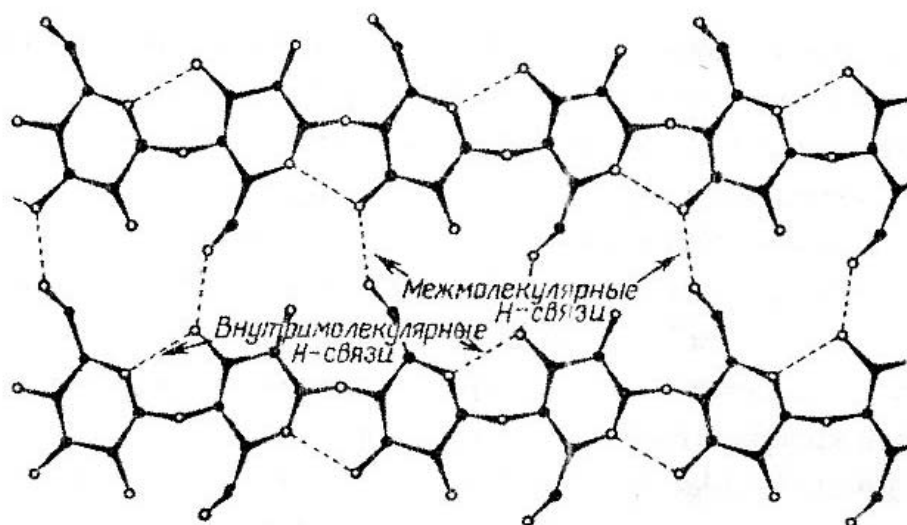


Рис. 5.8.2.1. Внутри и межмолекулярные водородные связи у двух соседних молекул целлюлозы

В табл. 5.8.2.1 представлены полосы поглощения в области ИК-Фурье-спектре целлюлозы.

Таблица 5.8.2.1

Полосы поглощения области ИК-Фурье-спектре целлюлозы

Положение полосы поглощения, см ⁻¹	Отнесение полос поглощения	Примечание
1	2	3
3670-3590(сл.)	$\nu_{\text{O-H}}$ в свободном состоянии	Полоса практически отсутствует
3550-3100(о.с.)	$\nu_{\text{O-H}}$ участвующих в внутри- и межмолекулярных Н-связях	Широкая полоса; используется для характеристики Н-связей и степени однородности
3000-2750(ср.)	$\nu_{\text{O-H}}$ в метиленовых и метильных группировках	Используется как внутренний стандарт
1650-1630(сл.)	$\delta_{\text{H-O-H}}$ -колебания кристаллизационной воды	Интенсивность связана с содержанием влаги

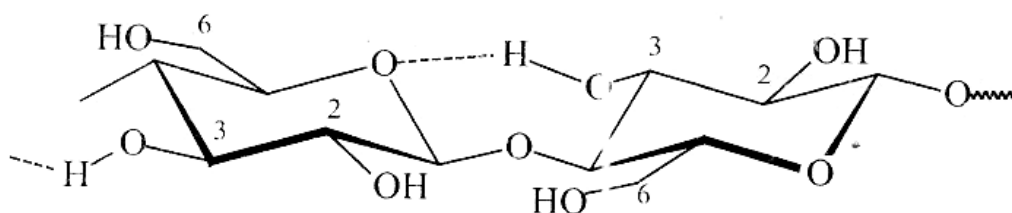
Окончание табл. 5.8.2.1

1	2	3
1455-1470	$\delta(\text{OH})+\delta(\text{CH})$	Для целлюлозы I – средняя; для целлюлозы II – слабая
1430-1420	$\delta(\text{CH}_2)+\delta(\text{CH})$	I(с); II(сл)
1374-1370	$\delta(\text{OH})+\delta(\text{CH})+\square_{\omega}(\text{CH}_2)$	I(ср.); II(с.)
1337	$\delta(\text{OH})+\delta(\text{CH})$	I(с.); II(сл.)
1318-1315	$\delta(\text{CH})$	I(ср.); II(сл.)
1284-1280 1250-1260 1235-1230	$\delta(\text{OH})+\delta(\text{CH})+\square_{\omega}(\text{CH}_2)$	I(ср.); II(сл.) соответственно
1205-1200	$\delta(\text{OH})+\delta(\text{CH})$	I и II(ср.)
1163-1160	$\delta(\text{OH})+\delta(\text{CH}_2)$	I и II (о.с.)
1110-1120	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$	I и II(о.с.)
1060-1070	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O-C})$ -мостик	I и II(о.с.)
1035(о.с.) 1030(о.с.) 1015(ср.) 1000(сл.) 1000(ср.) 970(сл.)	$\nu(\text{C-C}); \nu(\text{C-OH}); \delta(\text{CH}); \delta(\text{OH})$	Соответственно для целлюлоз I и II
898-900	$\nu_{\text{s}}(\text{COC})$ -мостик+ $\delta(\text{CF})$	I и II(сл.); полоса кристалличности увеличивается при мерсеризации
900(сл.)		Для целлюлозы II
745(сл.)	Дыхательное колебание кольца	Для целлюлозы I
667-670 630(о.сл.)	$\delta(\text{CH})+\delta(\text{CH}_2)+\gamma(\text{CH})$	I и II(с.) Для целлюлозы I
620, 615	C-C -скелетные колебания	I(с.); II(ср.)
560, 580-570		I(с.); II(сл. широкая)
521-520 457,460 435,415 398(сл.)	Взаимодействие между функциональными группами кристаллического полимера	I(ср.); II(сл.) I(ср.); II(о.сл.) I(ср.); II(о.сл.) Для целлюлозы I

В интервале длин волн $3700-3100 \text{ см}^{-1}$ ИК-Фурье-спектра целлюлозы проявляются валентные колебания OH-групп, вовлеченных в водородные связи.

Свободные гидроксильные группы поглощают около 3650 см^{-1} ИК, но это наблюдается в том случае, если отсутствует агрегация в газовой фазе

или в очень разбавленных растворах. Методом подбора кривой область валентных колебаний ОН-группы у 2 и 6 атомов углерода и ОН-группы, вовлеченные в водородные связи, поглощают около 3580 , 3555 и 3485см^{-1} соответственно. Внутримолекулярные водородные связи между гидроксильными группами в положениях C^2 и C^6 равно как и C^3 образуются даже тогда, когда ОН-группы присутствуют в следовых количествах. Установлено, что ОН-группы у третьего атома углерода C^3 в свободном состоянии не существуют, так как образуют внутри молекулярные водородные связи с атомом кислорода глюкопиранозного кольца, как показано на схеме:



ИК-спектры различных кристаллических форм нативных целлюлоз содержат полосы поглощения при 3405 , 3360 , 3305 , 3350см^{-1} . Лянг и Марчессолт отнесли эти полосы к колебаниям ОН-групп, вовлеченных соответственно в межмолекулярные ($\text{O}^6\text{H}\dots\text{O}^{1''}$, плоскость 101 $\text{O}^2\text{H}\dots\text{O}^{6''}$, плоскость 101), внутримолекулярные ($\text{O}^6\text{H}\dots\text{O}^5$) водородные связи. Область валентных колебаний ОН-групп не пригодна для количественных определений из-за наложения сильного поглощения адсорбированной воды, количество которой повышается при размоле во время приготовления образца для съемки ИК-Фурье-спектра. В то же время данная область дает ценную информацию о степени замещения ОН-групп в модифицированной целлюлозе. По форме этой полосы можно судить о химической однородности получаемых производных. Базальную линию для ИК-спектров всех препаратов целлюлозы проводят по поглощению «фона».

Валентные колебания С-Н-связей в метиленовых и метиновых группах целлюлозы наблюдаются в интервале длин волн 3000 - 2800см^{-1} . Полосы при 2945 и 2853см^{-1} характеризуют соответственно асимметричные и симметричные валентные колебания метиленовых групп. Четыре из пяти С-Н-валентных колебаний проявляются при 2914 , 2897 и 2870см^{-1} и около 2970см^{-1} . Пятая полоса может перекрываться с этими полосами в этой же области. Построены спектральные модели целлюлозы I и целлюлозы II. Различие между ними заключается в отсутствии высокочастотной полосы с максимумом 2983см^{-1} в модели целлюлозы (I).

Полосу при 2900см^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$) используют в качестве сравнения, если не изменяется количество валентных связей С-Н.

Древесная целлюлоза помимо основного компонента может содержать гемицеллюлозы и лигнин. Уроновые кислоты или гемицеллюлозы распознают по полосе поглощения при 1730см^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ в сложноэфирной группе).

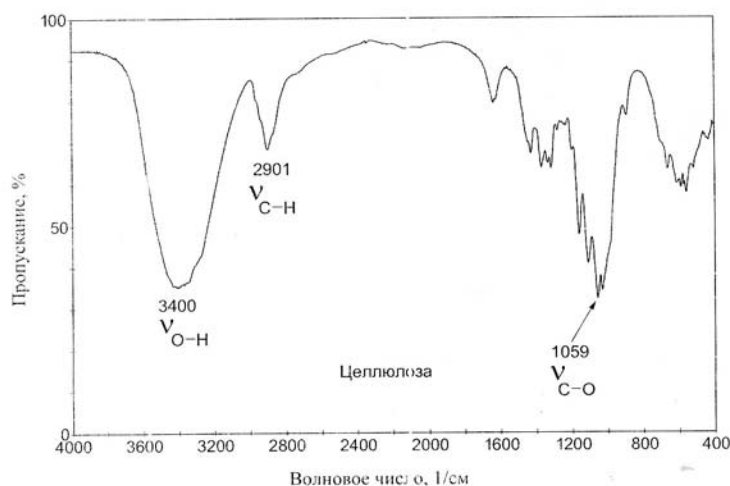
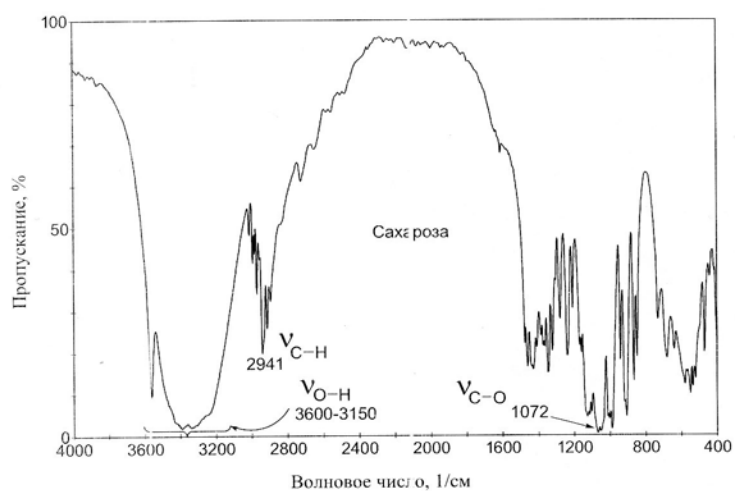
Лигнин распознают по полосам скелетных колебаний бензольного ядра при 1595 см^{-1} и около 1500 см^{-1} (1495 см^{-1} и 1515 см^{-1} для лигнинов лиственной и хвойной древесины соответственно), а также по характеристической полосе при 1460 см^{-1} ($\delta_{\text{с-н}}$). При 1635 см^{-1} поглощают молекулы адсорбированной воды. В области $1500\text{-}900\text{ см}^{-1}$ спектра целлюлозы наблюдаются различные колебания С-Н-; С-О- и О-Н-связей; колебания гликозидной связи и глюкопиранозного кольца целлюлозы. Полосы поглощения при 1450 и 1430 см^{-1} обусловлены деформационными плоскостными колебаниями ОН-группы. Полоса при $\sim 1429\text{ см}^{-1}$ в спектре целлюлозы I соответствует ножничным колебаниям метиленовой группы- CH_2 . В спектре целлюлозы II этому колебанию соответствует полоса при $\sim 1420\text{ см}^{-1}$. Эту полосу называют полосой кристалличности, так как при 1375 см^{-1} обусловлена деформационными колебаниями С-Н-связи с одинаковой относительной интенсивностью и для образцов целлюлозы I и для образцов целлюлозы II. При 1335 см^{-1} полоса поглощения деформационных δ -колебаний ОН-групп в плоскости. Эти полосы применяют для контроля количества целлюлозы I, перешедшей в целлюлозу II (X_{II}). Для расчета X_{II} используют формулу

$$X_{\text{II}} = \frac{D_x - D_I}{D_{\text{II}} - D_I},$$

где D_x – относительная оптическая плотность полос поглощения при 1375 и 1325 см^{-1} в ИК-спектре анализируемого образца целлюлозы; D_I – то же для образца природной целлюлозы I; D_{II} – то же для образцов целлюлозы, полностью перешедшей в модификацию целлюлозы II. Для определения степени кристалличности используют соотношение оптических плотностей D_{1350}/D_{2900} .

Полоса поглощения при 1315 см^{-1} отражает деформационные CH_3 верные колебания; при 1277 см^{-1} – СН-деформационные; при 1225 см^{-1} – плоскостные деформационные δ -колебания ОН-групп. Полоса при 1202 см^{-1} отражает симметричные валентные колебания гликозидной связи. Обычно полосу поглощения при 1163 см^{-1} относят к асимметричным валентным колебаниям моста С-О-С однако, некоторые исследователи относят ее к валентным колебаниям С-О-связи или к деформационным δ -колебаниям С-ОН-групп. Полоса при 1115 см^{-1} характеризует валентные колебания С-О-связи вторичной спиртовой группы, $\text{C}_2\text{H-OH}$. Полоса при 1111 см^{-1} относится к валентному колебанию глюкопиранозного кольца, а полоса при 1075 см^{-1} -колебание моста С-О-С глюкопиранозного кольца. Полосу при 1060 см^{-1} относят к валентным колебаниям С-О-связи в $\text{C}_3\text{H-OH}$ -группе. Полосы поглощения при 1035 , 1015 и 1000 см^{-1} относят к валентным колебаниям С-О-связи в первичной спиртовой группе в различных конформациях. Полоса поглощения при $\sim 900\text{ см}^{-1}$ в спектре исходной целлюлозы характеризует асимметричное колебание кольца в противофазе

и колебание атома C^1 и четырех окружающих его атомов в спектрах β -гликозидных структур. При механической и химической модификации целлюлозы происходит усиление данной полосы, поэтому ее называют полосой аморфности, а отношение плотностей D_{1430}/D_{900} – индексом кристалличности по О'Коннору. В интервале длин волн $860-400\text{ см}^{-1}$ наблюдается широкое размытое поглощение, на фоне которого проявляется ряд нерезких полос поглощения, обусловленных различными колебаниями пиранозного кольца, и деформационных колебаний ОН-групп. При $\sim 800\text{ см}^{-1}$ наблюдаются колебания глюкопиранозного кольца, связанные с $C-H$ и $C-H_2$ – маятниковыми колебаниями. В области длин волн $700-400\text{ см}^{-1}$ проявляются внеплоскостные деформационные колебания ОН-групп с максимумом при $580-570\text{ см}^{-1}$.



5.8.3. Практические рекомендации по регистрации ИК-Фурье-спектров

Современные спектрометры позволяют регистрировать ИК-спектры газообразных, жидких и твердых образцов. Для получения ИК-Фурье спектров органического или природного соединения необходимо всего от 1 до 10 мг вещества. Регистрация ИК-спектров осуществляется в кюветках изготовленных из бромида калия КВч, хлорида натрия NaCl-веществ не поглощающих ИК-излучение в исследуемом диапазоне. ИК-Фурье-спектры записывают в виде зависимости пропускания ИК-излучения в % от волнового числа $\nu=1/\lambda$ (см^{-1}), поэтому максимумы пиков, отвечающие наибольшему поглощению ИК-излучения, обращены вниз.

Чаще всего ИК-спектры органических и природных соединений регистрируют либо в виде растворов веществ в хлороформе CHCl_3 , четыреххлористом углероде CCl_4 , сероуглероде CS_2 , либо в виде твердых прозрачных таблеток, полученных прессованием под давлением мелко размолотой смеси вещества с КВч. Иногда съемку ИК-спектра вещества ведут в виде мелко растертой суспензии в вазелиновом или минеральном масле. При регистрации ИК-спектров веществ в растворах или суспензиях необходимо вычитать полосы поглощения растворителей или суспендирующей среды. При интерпретации ИК-спектров веществ, полученных в растворах CHCl_3 и CCl_4 необходимо учитывать, что в зонах собственного поглощения этих растворителей отнесенное линией спектра может быть неоднозначным. На ИК-спектрах растворителей CHCl_3 и CCl_4 приведенных ниже, для CHCl_3 характерно интенсивное собственное поглощение в диапазонах: 3100-3000, 1250-1200, 800-650 см^{-1} . CCl_4 имеет поглощение в интервалах длин волн: 1560-1540, 800-700 см^{-1} . Поглощение ИК-излучения КВч начинается ниже 450 см^{-1} . При регистрации ИК-спектров органических и природных соединений часто наблюдаются линии поглощения примесей в образцах. Как правило, это сигнал воды при 3450 см^{-1} , колебания диоксида углерода CO_2 , (примесь из атмосферы) при 2360-2325 см^{-1} . Иногда исследуемые образцы загрязнены силиконовыми смазками, имеющими полосы поглощения при 1625 см^{-1} или фталатами, проявляющимися в виде пика 1725 см^{-1} . Перед съемкой ИК-спектров следует тщательно сушить и образцы и растворители, так как кюветы, изготовленные из бромида калия КВч и хлорида натрия NaCl, чувствительны к воздействию следов воды и со временем мутнеют и выходят из строя. На рис. 5.8.3.1 представлены ИК-спектры CHCl_3 , CCl_4 и КВч.

На рис. 5.8.3.2 представлен фрагмент макромолекулы лигнина, построенный с использованием программы HyperChem, состоящий из 16 фенилпропановых единиц.

Дополнением к рис. 5.8.3.2 является рис. 5.8.3.3, на котором обозначены элементы структуры фенилпропановой единицы лигнина.

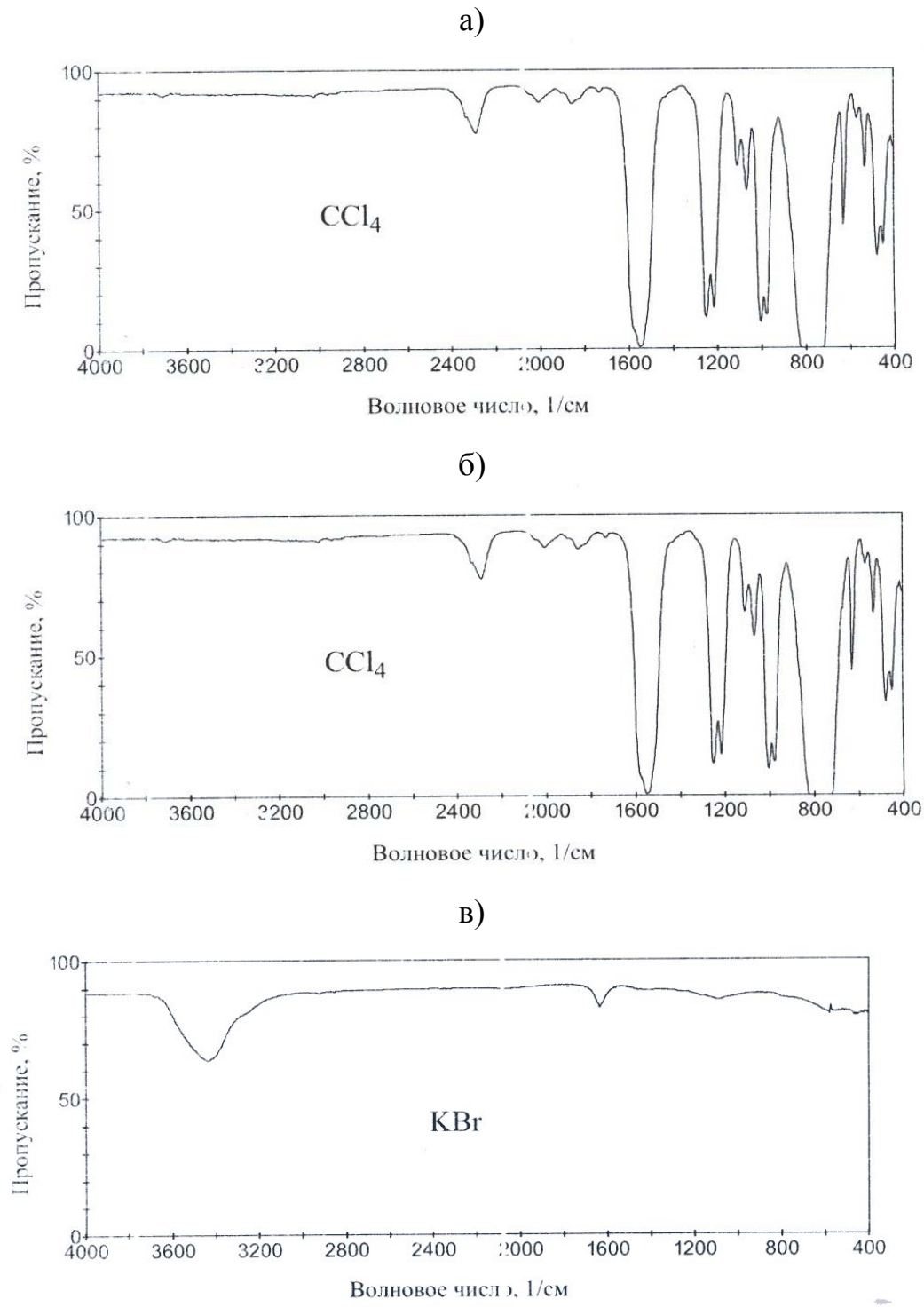


Рис. 5.8.3.1. ИК-спектры CHCl_3 (а), CCl_4 (б), зарегистрированные в кювете толщиной 1 мм, и ИК-спектр таблетки КВг (в).
 Все спектры сняты относительно воздуха

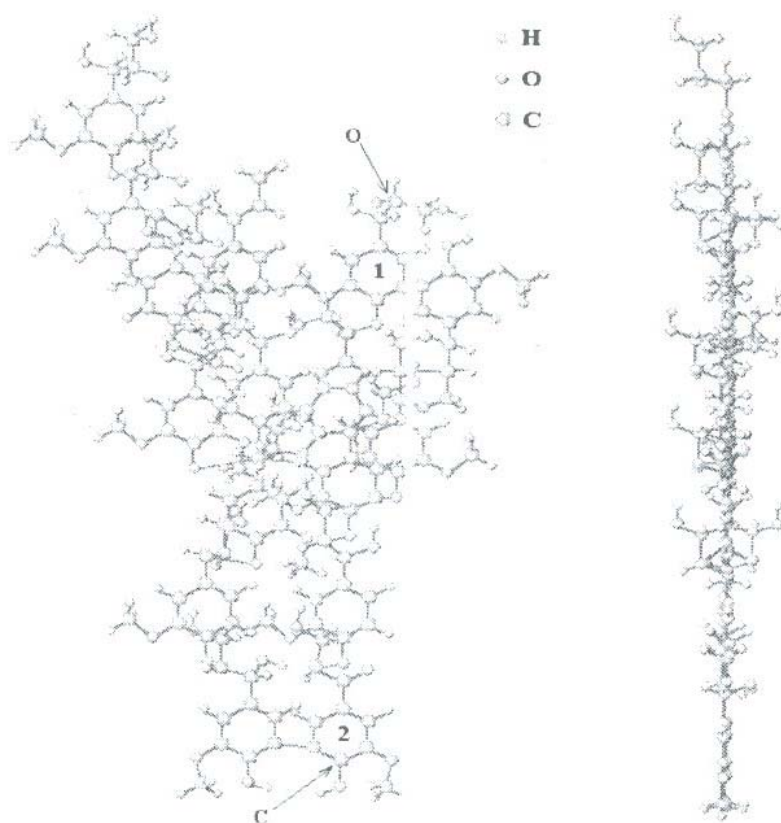


Рис. 5.8.3.2. Фрагмент макромолекулы лигнина, построенный с использованием программы HyperChem, состоящий из 16 фенолпропановых единиц. Показаны проекции: параллельная и перпендикулярная плоскости рисунка

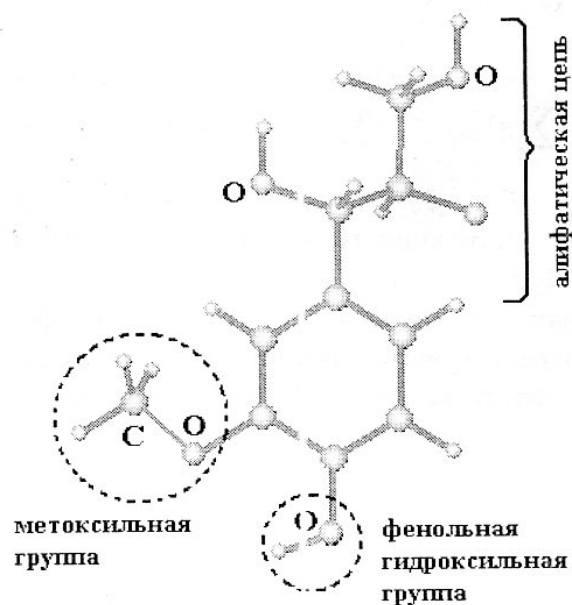


Рис. 5.8.3.3. Обозначения элементов структуры фенолпропановой единицы лигнина

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в монографии химические и физико-химические методы позволяют провести исследование состава и структуры, как синтетических, так и природных полимеров (битума, каменноугольного пека, древесины) и композиционных материалов на их основе. Приводится элементный анализ, анализ функциональных групп, мономеров, образующих полимер. Представлены методы, позволяющие определить молекулярные массы полимеров и их молекулярно-массовое распределение. Представленные в монографии методы позволяют определить в полимерах содержание влаги, зольности, летучих веществ и физические константы полимеров.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вернигорова, В.Н. Современные химические методы исследования строительных материалов [Текст] / В.Н. Вернигорова, Н.И. Макридин, Ю.А. Соколова. – М.: АСВ, 2003. – 224 с.
2. Вернигорова, В.Н. Современные методы исследования свойств строительных материалов [Текст] / В.Н. Вернигорова, Н.И. Макридин, Ю.А. Соколова. – М.: АСВ, 2003. – 240 с.
3. Пономарев, В.Д. Аналитическая химия. Ч.1. [Текст] / В.Д. Пономарев. – М.: Высшая школа, 1982. – 386 с.
4. Калинина, Л.С. Качественный анализ полимеров [Текст] / Л.С. Калинина. – М.: Химия, 1975. – 247 с.
5. Артеменко, А.И. Органическая химия [Текст] / А.И. Артеменко. – М.: Высшая школа, 2000. – 380 с.
6. Аналитическая химия полимеров, в 3-х т. [Текст] / под ред. Г.Кляйна. т.1, – М.: Издатинлит, 1963. – 592 с.
7. Аналитическая химия полимеров, в 3-х т. [Текст] / под ред. Г.Кляйна. т.3. – М.: Мир, 1968. – 384 с.
8. Агрономов, А.Е. Лабораторные работы в органическом практикуме [Текст] / А.Е. Агрономов. – М.: Химия, 1974. – 376 с.
9. Баландина, В.А. Анализ полимеризационных пластмасс [Текст] / В.А. Баландина [и др.]. – М.-Л., Химия, 1965. – 512 с.
10. Сиггиа, С. Количественный анализ по функциональным группам [Текст] / С. Сиггиа, Дж.Г. Ханна. – М.: Химия, 1983. – 670 с.
11. Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ [Текст] / под ред. В.М. Чулановского. – Л.: Химия, 1969. – 356 с.
12. Воробьев, В.А. Лабораторный практикум по полимерным строительным материалам [Текст] / В.А. Воробьев, В.В. Коровникова. – М.: Стройиздат, 1974. – 184 с.
13. Волков, М.И. Методы испытания строительных материалов [Текст] / М.И. Волков. – М.: Стройиздат, 1974. – 304 с.
14. Гармаш, А.В. Метрологические основы аналитической химии [Текст] / А.В. Гармаш, Н.М. Сорокин. – М.: Изд-во МГУ им. Ломоносова, 2012. – С. 30
15. Родионова, О.Е. Хемометрика в аналитической химии [Текст] / О.Е. Родионова, А.Л. Померанцев. – М.: Изд-во ин-та химической физики им. Н.Н. Семенова РАН. – С. 47.
16. Жбанков, Р.Г. Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных [Текст] / Р.Г. Жбанков. – Минск, 1964. – 338 с.
17. Базарнова, Н.Г. Методы исследования древесины и ее производных [Текст] / Н.Г. Базарнова [и др.]. – Барнаул: Изд-во Алтайского ун-та, 2002. – 159 с.

18. Methods in lignin chemistry, Lin S.J. Dence C.W., ED.-Berlin A.O.; Springer, 1992, 578p.
19. Алешина, А.А. Моделирование атомной структуры лигнина [Текст] / А.А. Алешина, Н.В. Мелех. – Изд-во Петрозаводского госун-та.
20. Mam. J., Marriran H. /Trans. Faraday Soc., 1958. Vol. 52, 492p.
21. Michel A./Aust. J. Chem. 1966, Vol. 2285p.
22. Скурихин, И.М. Исследование ИК-спектров продуктов этанолиза лигнина дуба и сосны [Текст] / И.М. Скурихин// Химия производных соединений. – 1967. – №3. – 208.
23. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул [Текст] / Л. Беллами. – М., 1963. – 590 с.
24. Liang C.Y., Marchessault R.H., Infrared spectra of cristaflin polysaccharides. I. Hydrogen Bonds in native cellulose/Journal of polymer science. 1959, Vol. XXXVII, 385-395p.
25. Левдик, И.Ю. Определение глубины мерсеризации целлюлозы методом ИК-спектроскопии [Текст] / И.Ю. Левдик, В.Н. Никитин // Cell. Chem. Technol. 1968, Vol. 1:№3, 259-268p.
26. Инфракрасная спектроскопия полимеров [Текст] / под ред. Деханта., М., 1976. – 472 с.
27. O'Connor R.T., Du Pre E., Mitchom D., Applikation of infrared absorption spectroscopy to investigations of cotton and motified cottons. Dary I. Physical and crystalline modification and oxidation/Text. Res. J. 1958. Vol. 28, №5, 382-392p.
28. Васильев, А.В. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений [Текст]: учеб. пособие / А.В. Васильев, Е.В. Гриненко, А.О. Щукин, Т.Г. Федулina. – СПб.: СПбГЛТА, 2007. – 54 с.

О Г Л А В Л Е Н И Е

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	4
Глава I. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАГИ, ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ, ЗОЛЫ В ПОЛИМЕРАХ.....	22
1.1. Отбор и подготовка пробы к анализу	22
1.2. Удаление влаги высушиванием в сушильном шкафу	23
1.3. Определение влаги с помощью инфракрасного облучения	24
1.4. Определение влажности древесины высушиванием.....	24
1.5. Определение содержания воды в суперпластификаторе С-3	26
1.6. Определение содержания воды в дегте методом азеотропной дистилляции (метод Дина и Старка).....	26
1.7. Определение содержания воды в каменноугольном пеке методом Дина и Старка.....	28
1.8. Определение влаги методом Фишера	28
1.9. Определение содержание влаги в пленке полимера	32
1.10. Определение содержания летучих веществ	32
1.11. Определение содержания летучих веществ в каменноугольном пеке	34
1.12. Определение содержания летучих веществ и влаги в сополимерах стирола с акрилонитрилом.....	34
1.13. Определение содержания золы в полимерах	35
1.14. Определение содержания золы в пластификаторах	35
1.15. Определение содержания золы в полиолефинах	36
1.16. Определение содержания золы в поливиниловом спирте	36
1.17. Определение содержания золы в поливинилацетатах	37
1.18. Определение содержания золы в суперпластификаторе С-3	37
1.19. Определение зольности древесины методом сжигания.....	38
Глава II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ПОЛИМЕРОВ ...	40
2.1. Определение температуры плавления	40
2.2. Установление идентичности веществ по температуре плавления смеси.....	41
2.3. Определение температуры кипения	41
2.4. Определение температуры размягчения полимеров по Кремер – Сарнову	42
2.5. Определение температуры размягчения дорожных битумов.....	43
2.6. Определение температуры размягчения каменноугольного пека	44
2.7. Определение температуры разложения полимера.....	45

2.8	Определение температуры хрупкости нефтяных битумов по Фраасу	46
2.9.	Определение теплостойкости полимеров по Вика (iso 306).....	50
2.10.	Определение физико-механических свойств битума	51
2.10.1.	Определение твердости битума	51
2.10.2.	Порядок определения растяжимости битума по ГОСТ 11505-75	53
2.11.	Определение относительной плотности	54
2.11.1.	Определение относительной плотности пикнометром	54
2.11.2.	Определение относительной плотности твердых полимеров.....	55
2.11.3.	Определение плотности ареометром.....	56
2.11.4.	Определение плотности каменноугольного масла весами Вестфаля	56
2.11.5.	Определение плотности пластификаторов ареометром.....	58
2.12.	Определение показателя преломления	59
2.12.1.	Определение поливинилового спирта в водных растворах рефрактометрическим методом	60
2.13	Определение вязкости лакокрасочных материалов и смол	61
2.13.1	Определение вязкости.....	62
2.13.2.	Порядок определения условной вязкости с помощью вискозиметра вз-246	63
Глава III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ		
64		
3.1.	Полидисперсность и молекулярная масса высокомолекулярных веществ.....	64
3.2.	Методы определения молекулярной массы высокомолекулярных веществ.....	66
3.2.1.	Осмометрический метод.....	68
3.2.2.	Определение среднечисловой молекулярной массы полимеров осмометрическим методом	70
3.3.	Метод вискозиметрии	73
3.3.1.	Определение молекулярной массы полиметилметакрилата вискозиметрическим методом.....	76
3.3.2.	Определение молекулярной массы поливинилового спирта вискозиметрическим методом	78
3.4.	Определение степени полидисперсности полимеров методом турбидиметрического титрования	78
3.4.1.	Определение молекулярно-массового распределения полиэтилена методом фракционирования	80
3.4.2.	Определение молекулярно-массового распределения полистирола хроматографическим методом	81

3.5. Методы определения среднечисловой молекулярной массы, основанные на коллигативных свойствах растворов высокополимеров.....	85
3.5.1. Эбуллиоскопия	86
3.5.2. Определение среднечисловой молекулярной массы полимеровэбуллиоскопическим методом.....	87
3.5.3. Криоскопия	89
3.5.4. Определение среднечисловой молекулярной массы полимеров и олигомеров криоскопическим методом	91
3.6. Определение среднечисловой молекулярной массы полимеров методом анализа концевых групп.....	93
3.6.1. Определение среднечисловой молекулярной массы мочевиноформальдегидной смолы.....	94
3.6.2. Определение среднечисловой молекулярной массы фенолоформальдегидной смолы.....	97
3.6.3. Определение среднечисловой молекулярной массы глифталевых смол	98
3.6.4. Определение среднечисловой молекулярной массы эпоксидной смолы по содержанию эпоксидных групп.....	100
3.6.5. Определение молекулярной массы полисульфидного каучука (тиокола)	102
3.7. Определение средней молекулярной массы поверхностно-активных веществ	103
3.7.1. Определение средней молекулярной массы анионоактивных веществ	103
3.7.2. Определение средней молекулярной массы неионогенных веществ	106
Глава IV. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ И ОЛИГОМЕРОВ.....	107
4.1. Принципы качественного анализа органических соединений	107
4.2. Элементный качественный анализ	108
4.2.1. Реакция на углерод.....	108
4.2.2. Реакция на водород	108
4.2.3. Реакция на кислород	109
4.2.4. Реакция на серу.....	109
4.2.5. Реакция на азот (реакция Лассеня).....	110
4.2.6. Реакция на хлор, бром и йод	111
4.2.7. Реакция на кремний	113
4.2.8. Реакция на фтор.....	114
4.2.9. Реакция на фосфор	115
4.2.10. Реакция на кремний в кремнийорганических соединениях	116
4.3. Качественный анализ функциональных групп	117

4.3.1. Определение двойной связи	117
4.3.2. Определение гидроксильных групп, входящих в состав спиртов	118
4.3.3. Определение фенольных гидроксильных групп	119
4.3.4. Определение аминогруппы в полимерах, содержащих ароматические соединения	120
4.3.5. Определение нитрогрупп, входящих в состав ароматических соединений	121
4.3.6. Определение сложноэфирных нитрогрупп	121
4.3.7. Определение сульфогрупп	122
4.4. Качественный анализ мономеров	122
4.4.1. Обнаружение альдегидов	122
4.4.1.1. Обнаружение формальдегида	122
4.4.1.2. Обнаружение уксусного альдегида	123
4.4.1.3. Обнаружение масляного и изомасляного альдегидов	123
4.4.1.4. Обнаружение фурфурола	124
4.4.2. Обнаружение анилина	124
4.4.3. Обнаружение карбоновых кислот	124
4.4.3.1. Обнаружение муравьиной кислоты	124
4.4.3.2. Обнаружение уксусной кислоты	125
4.4.3.3. Обнаружение масляной кислоты	126
4.4.3.4. Обнаружение многоосновных кислот	127
4.4.3.5. Обнаружение фумаровой кислоты	127
4.4.4. Обнаружение спиртов	128
4.4.4.1. Обнаружение метанола	128
4.4.4.2. Обнаружение этилового спирта	129
4.4.4.3. Обнаружение изопропанола	129
4.4.4.4. Обнаружение н-пропанола	130
4.4.4.5. Обнаружение н-бутилового спирта	130
4.4.4.6. Обнаружение фурфурилового спирта	131
4.4.5. Обнаружение многоатомных спиртов	132
4.4.5.1. Обнаружение этиленгликоля	133
4.4.5.2. Обнаружение глицерина	133
4.4.5.3. Обнаружение фенолов	133
4.4.6. Обнаружение мочевины (карбамида)	135
4.4.7. Обнаружение углеводов	135
4.5. Качественный анализ полимеров, применяемых в строительстве	136
4.5.1. Предварительные испытания	136
4.5.2. Определение растворимости	139
4.5.3. Реакция с п-фуксином	143
4.5.4. Проба Либермана – Шторха – Моравского	145

4.6. Качественные реакции растворимых в воде полимеров	147
4.6.1. Полиакриламид.....	147
4.6.2. Сополимеры метакриламида и метакриловой кислоты	147
4.6.3. Поливиниловый спирт	148
4.6.4. Сополимеры винилацетата и малеиновой кислоты	149
4.6.5. Производные целлюлозы.....	150
4.6.5.1. Метилцеллюлоза	150
4.6.5.2. Карбоксиметилцеллюлоза	150
4.7. Качественные реакции галогенсодержащих полимеров.....	152
4.8. Качественные реакции полиуретанов	155
4.9. Качественные реакции карбамидно-формальдегидных полимеров	156
4.10. Качественные реакции анилиноформальдегидных полимеров	158
4.11. Качественные реакции меламиноформальдегидных полимеров	159
4.12. Качественные реакции полиамидов	159
4.13. Качественные реакции полиакрилонитрила	161
4.14. Качественные реакции нитроцеллюлозы	162
4.15. Качественные реакции фенолоальдегидных полимеров	164
4.16. Качественные реакции эпоксидных полимеров	165
4.17. Качественные реакции поликарбонатов	166
4.18. Качественные реакции полифениленоксидов	167
4.19. Качественные реакции полисульфонов	168
4.20. Качественные реакции полиэфирных полимеров	169
4.21. Качественные реакции поливинилацетата	170
4.22. Качественные реакции эфиров акриловой и метакриловой кислот.....	171
4.23. Качественные реакции поливинилового спирта, содержащего ацетатные группы	172
4.24. Качественные реакции эфиров целлюлозы	173
4.25. Качественные реакции полимеров на основе простых эфиров.....	175
4.25.1. Качественные реакции полиформальдегида	175
4.25.2. Качественные реакции простых эфиров поливинилового спирта	175
4.25.3. Качественные реакции поливинилацеталей.....	175
4.25.4. Качественные реакции простых эфиров целлюлозы (этилцеллюлозы и бензилцеллюлозы)	176
4.26. Качественные реакции полимеров на основе углеводов	178
4.26.1. Качественные реакции полиэтилена	178
4.26.2. Качественные реакции полипропилена	179
4.26.3. Качественные реакции полиизобутилена	179

4.26.3.1. Сополимеры этилена с пропиленом	179
4.26.3.2. Качественные реакции полистирола	180
4.27. Качественная реакция на кумароно-инденовые смолы	180
4.28. Качественный анализ поверхностно-активных веществ (ПАВ) .	181
4.28.1. Определение класса ПАВ при помощи метиленового голубого	181
4.28.2. Определение анионоактивного вещества при помощи катионоактивного	182
4.28.3. Определение катионоактивного вещества при помощи бромфенолового синего	182
4.28.4. Определение неионогенных поверхностно-активных веществ	183
4.29. Качественные реакции на поверхностно-активные вещества	183
Глава V. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СОСТАВА ПОЛИМЕРОВ	187
5.1. Метрология количественного химического анализа	187
5.1.1. Способы градуировки	190
5.1.1.1. Способ внешних стандартов	190
5.1.2. Погрешности измерений. Точность и ее составляющие	191
5.1.3. Интервальная оценка случайной погрешности	194
5.1.4. Исключение сомнительного результата из малой выборки $q_{\text{тест}}$ (ку)-тест	202
5.1.5. Неопределенность результатов косвенных измерений	205
5.1.6. Чувствительность и селективность анализа	205
5.2. Разделение полимерных композиций	207
5.2.1. Выделение наполнителя	207
5.2.2. Выделение пластификатора	208
5.2.3. Выделение полимерного соединения	208
5.2.4. Определение содержания углерода и водорода по методу Либиха – Прегля	209
5.2.5. Определение содержания азота по методу Кьельдаля	210
5.2.6. Определение содержания серы по методу Шёнигера	211
5.2.7. Определение содержания хлора и брома по методу Шёнигера	213
5.2.8. Определение содержания йода по методу Шёнигера	215
5.2.9. Определение содержания фтора по методу Шёнигера	216
5.2.10. Определение содержания кремния	218
5.3. Количественное определение функциональных групп	218
5.3.1. Определение содержания гидроксильных групп	218
5.3.2. Определение содержания алкоксильных групп	219
5.3.3. Определение содержания ацетатных групп в поливиниловом спирте	222
5.3.4. Определение содержания эпоксидных групп в эпоксидных полимерах	223

5.3.5. Определение содержания винильных групп в полиэтилене методом ИК-спектроскопии	224
5.3.6. Определение содержания гидроксильных групп в олиго- и полиэпоксидах	226
5.3.7. Определение кислотного числа полимеров.....	227
5.3.8. Определение эфирного числа полимеров	228
5.3.9. Определение йодного числа полимеров	229
5.3.10. Определение бромного числа полимеров.....	230
5.3.11. Определение нитритного числа полимеров	231
5.4. Количественный анализ мономеров в полимерах	231
5.4.1. Определение общего содержания формальдегида в полиамидах	231
5.4.2. Определение содержания акрилонитрила в полиакрилонитриле и его сополимерах	232
5.4.3. Определение содержания карбамида в карбамидно- формальдегидных полимерах	233
5.4.4. Определение содержания меламина в меламино- формальдегидных полимерах	233
5.4.5. Определение содержания свободного фенола в полимерах.....	234
5.4.6. Определение содержания стирола в полистироле по методу Вийса	235
5.4.7. Определение содержания стирола в полистироле и сополимерах на основе стирола методом некомпенсационного потенциометрического титрования.....	236
5.4.8. Определение содержания эфиров акриловой и метакриловой кислот в сополимерах метилметакрилата со стиролом и акрилонитрилом	237
5.4.9. Определение состава сополимера винилхлорида с винилацетатом	238
5.4.9.1. Определение содержания связанного винилхлорида	238
5.4.9.2. Определение содержания связанного винилацетата	238
5.5. Количественный анализ поверхностно-активных веществ	240
5.5.1. Определение содержания анионоактивных веществ	240
5.5.2. Определение содержания неионогенных веществ в разбавленных растворах	242
5.5.3. Определение содержания полиэтиленгликолей в неионогенных веществах экстракцией их бутанолом.....	243
5.5.4. Определение содержания 1- и 2-нафталинсульфокислот в сульфомассе суперпластификатора С-3 методом тонкослойной хроматографии	244

5.5.5. Определение содержания полиэтиленполинафталинсульфонатов в суперпластификаторе С-3 гравиметрическим методом	247
5.6. Количественный анализ продуктов переработки нефти и каменного угля	248
5.6.1. Количественное определение группового состава битумов методом адсорбционной хроматографии.....	248
5.6.2. Определение содержания свободного углерода в каменноугольном дегте, пеке и масле	250
5.6.3. Определение содержания фенола в каменноугольном дегте	251
5.6.4. Определение содержания нафталина в каменноугольном дегте	253
5.7. Количественный анализ древесины	254
5.7.1 Получение обессмоленной древесины	254
5.7.2 Определение веществ в древесине, растворимых в холодной воде	256
5.7.3 Определение веществ в древесине, растворимых в горячей воде	256
5.7.4 Определение таннинов в древесине	257
5.7.4.1 Определение таннинов титриметрическим методом	258
5.7.4.2 Приготовление индикатора индигосульфокислоты	259
5.7.5. Определение лигнина с 72%-й серной кислотой в модификации Комарова	259
5.7.6 Определение целлюлозы в древесине азотно-спиртовым методом (методом Кюршнера).....	261
5.7.7. Определение степени полимеризации целлюлозы вискозиметрическим методом	263
5.8. ИК-Фурье-спектроскопия для исследования древесины и ее производных	265
5.8.1. ИК-спектры древесины и лигнина.....	267
5.8.1.1. Определение ККМ в растворах пав по изменению электропроводности	185
5.8.2. ИК-Фурье-спектр целлюлозы	272
5.8.3. Практические рекомендации по регистрации ИК-Фурье-спектров.....	278
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	281
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	282

Научное издание

Вернигорова Вера Никифоровна
Саденко Сергей Михайлович
Макридин Николай Иванович

**АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ
СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Монография

В авторской редакции
Верстка Н.В. Кучина

Подписано в печать 18.11.13. Формат 60x84/16.
Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.
Усл.печ.л. 16,97. Уч.-изд.л. 18,25. Тираж 500 экз. 1-й завод 100 экз.
Заказ № 227.

Издательство ПГУАС.
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28