

51
А.64



Аналитическая
ХИМИЯ
ПОЛИМЕРОВ

**ANALYTICAL CHEMISTRY
OF POLYMERS**

Part I

**Analysis of Monomers and Polymeric Materials
Plastics — Resins — Rubbers — Fibers**

**Edited by
GORDON M. KLINE
National Bureau of Standards
Washington, D. C.**

**INTERSCIENCE PUBLISHERS, INC., NEW YORK
INTERSCIENCE PUBLISHERS LTD., LONDON**

54
Д.64

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Под редакцией Г. Клайна

ТОМ 1

Перевод с английского

Под редакцией
доктора хим. наук А. П. КРЕШКОВА



ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва · 1963

543/545

В книге изложены современные химические, физические и физико-химические методы анализа разнообразных типов мономеров и получаемых на их основе синтетических полимеров и сополимеров. Описаны методы анализа высокомолекулярных органических соединений, получаемых методами конденсации и полимеризации, мономерных и полимерных кремнийорганических соединений, натурального и синтетических каучуков, синтетических и искусственных волокон, белковых полимеров, ионообменных и натуральных смол, пластификаторов и высыхающих масел.

Книга предназначена для инженерно-технических и научных работников, занимающихся вопросами производственного аналитического контроля, исследования и анализа сырья, промежуточных продуктов и готовой продукции промышленности пластических масс, лакокрасочных материалов, каучуков, химических волокон и т. п. Она может также служить учебным пособием для студентов химических факультетов и аспирантов вузов, изучающих химию и химическую технологию высокомолекулярных соединений.

ПРЕДИСЛОВИЕ

За последнее время в связи с быстрым развитием химии и химической технологии высокомолекулярных соединений и весьма большим расширением областей их применения уточнились прежние и выявились новые технические требования, предъявляемые к мономерам и полимерам, сложились повышенные критерии их оценки и нашли применение многочисленные и разнообразные методы анализа. В результате прогресса науки о высокомолекулярных соединениях и бурного роста промышленности пластических масс и эластомеров развилась аналитическая химия полимеров.

Аналитическая химия полимеров отличается рядом особенностей, обусловливаемых высоким молекулярным весом анализируемого вещества, специфической структурой полимеров и своеобразием их физических и химических свойств.

Значение аналитической химии полимеров огромно. Благодаря именно этой науке обеспечивается высококачественный и оперативный аналитический контроль производства исходных мономеров и получаемых на их основе полимеров и сополимеров, гарантирующий безаварийность, максимальную производительность и наибольшую рентабельность, а также высокое качество выпускаемой продукции, отвечающее самым жестким техническим требованиям.

Аналитическая химия полимеров имеет также большое значение и для научного обоснования и разработки современных методов автоматического контроля, позволяющего осуществлять дистанционное управление химико-технологическими процессами. Автоматизация химического контроля в производстве высокомолекулярных соединений и получаемых на их основе разнообразных технических материалов неразрывно связана с автоматизацией как главных, так и вспомогательных участков производственного процесса — от получения сырья до отгрузки готовой продукции.

В связи с вышеизложенным давно ощущается насущная потребность в издании фундаментального руководства, в котором с исчерпывающей полнотой и в доступной форме были бы изложены и критически рассмотрены современные химические, физические и физико-химические методы анализа главнейших мономеров и полимеров. Такого руководства до самого последнего времени не было в мировой литературе. В имеющихся книгах по отдельным вопросам анализа мономерных и полимерных соединений [например, Dieter Hummel, *Kunststoff-, Lack und Gummianalyse* (1958); C. P. A. Karpeleier, *Chemical Analysis of resin-based coating materials* (1959) и др.] рассматриваются преимущественно узко специальные вопросы.

Предлагаемый советскому читателю русский перевод книги «Аналитическая химия полимеров» является фундаментальным справочным руководством. Книга отличается от ряда других аналогичных книг полнотой охвата существующих методов анализа мономеров и полимеров, высоким научным уровнем изложения и позволяет советскому читателю ознакомиться с некоторыми представлениями и подходами к обсуждаемому вопросу в США.

В составлении книги приняли непосредственное участие 27 высококвалифицированных специалистов. Авторы статей использовали огромное число журнальных

и монографических литературных источников, национальные стандарты, технические инструкции различных промышленных фирм и ряд неопубликованных данных. Общее число цитируемых литературных ссылок превышает тысячу.

Приводимые авторами методы анализа в подавляющем большинстве апробированы в лабораториях соответствующих научных учреждений, научно-технических обществ, Национального бюро стандартов США и в заводских и научно-исследовательских лабораториях крупных фирм.

Особое внимание в книге уделяется определению чистоты исходных мономеров и полимеров, незначительные примеси в которых снижают качество полимеров или делают их практически непригодными. Авторами правильно подчеркивается, что определение даже весьма малых количеств примесей, распределенных в массе основного вещества, имеет исключительно важное значение.

В книге достаточно подробно рассмотрены методы определения остаточных количеств неполимеризованных мономеров (альдегидов, фенолов, моно- и дикарбоновых кислот, аминов и диаминов, поливинилового спирта и его производных, стирола и др.), использованных катализаторов и ингибиторов, следов соединений металлов и неметаллов и веществ, вызывающих в полимерах линейного строения образование поперечных связей.

В целом данная книга, несомненно, окажется полезной для советских специалистов. Чтение отдельных статей явится как бы экскурсом советского читателя по лабораториям заводов и научно-исследовательских институтов США, связанным с производством и применением пластических масс, пленкообразующих, синтетических волокон, каучуков, пластификаторов, стабилизаторов и т. п. Читатель найдет в книге много интересных данных, свидетельствующих об уровне развития аналитической химии и промышленности полимеров за рубежом.

Книга не лишена и некоторых недостатков, к числу которых прежде всего следует отнести то, что авторы ссылаются главным образом на литературные источники, опубликованные в США. Ссылки на работы ученых СССР и стран народной демократии, как правило, в книге отсутствуют. В связи с этим перевод снабжен дополнительной литературой, включающей работы советских и других авторов. Перевод осуществлен Д. А. Крешковым.

А. Крешков

ПРЕДИСЛОВИЕ К АНГЛИЙСКОМУ ИЗДАНИЮ

Основное взаимоотношение между знанием и измерением было удачно сформулировано лордом Кельвином. «Когда вы можете измерить то, о чем говорите, и выразить это в числах, то тогда можно считать, что вы что-то знаете об этом; но когда вы не можете это измерить... едва ли можно считать, что ...вы достигли научного уровня». Развитие науки о высокомолекулярных соединениях и технологии полимеров теснейшим образом связано с развитием современных аналитических средств, при помощи которых стало возможным разгадывать сложные составы и строение макромолекул.

В технической литературе по различным отраслям промышленности, в которых применяются смолы и каучуки, например в литературе, относящейся к производству пластмасс, текстиля, бумаги, клея и защитных покрытий, описано много методов анализа высокополимерных веществ. Однако большое число методик, используемых при контроле производства высокомолекулярных веществ и проверке качества готовой продукции, излагаются подробно только в неопубликованных инструкциях, где указаны технические требования к продукции, и в лабораторных руководствах ряда фирм. Задачей авторов данной книги являлось собрать воедино все сведения об аналитических методах, оказавшихся наиболее полезными при исследовании технически важных мономеров и полимеров.

В книге дается описание методов количественного анализа и определения примесей, присутствующих в мономерах, применяемых для синтеза основных промышленных типов полимеров. Далее следует обсуждение аналитических проблем, связанных с идентификацией соединений, установлением химического состава и определением физических свойств полимеров. В книгу включены специальные статьи, посвященные вопросу идентификации и анализа пластификаторов, ионообменных смол, текстильных волокон, натурального и синтетического каучуков, белковых полимеров, натуральных смол и высыхающих масел. Рассматриваются также пределы применимости изложенных методов и их недостатки. Методы детально описываются лишь в тех случаях, когда подобный материал не был ранее опубликован или когда речь идет о видоизменении хорошо известных методов с целью проведения специальных исследований мономеров или полимеров. В других случаях дается лишь краткая характеристика основных особенностей данного метода и применяемого оборудования. Для получения более подробных сведений читатель может воспользоваться приведенным списком оригинальной литературы.

В подготавливаемом к печати втором томе будут широко рассмотрены вопросы определения молекулярной структуры, анализа функциональных групп и идентификации полимеров. Особое внимание будет уделено изложению теоретических основ каждого метода, обсуждению специальных вопро-

сов, связанных с применением каждого метода для анализа полимеров, описанию оборудования и общей методики, а также систематическому рассмотрению полученных данных.

Редактору хотелось бы выразить свою глубокую признательность и искреннюю благодарность авторам различных статей за компетентное изложение материала, относящегося к их специальности, а также фирмам, позволившим им принять участие в подготовке к изданию данной книги и включить в нее подробное описание методов, используемых в научно-исследовательских и заводских лабораториях данных фирм. Редактор также выражает свою признательность другим фирмам за их сотрудничество, выразившееся в предоставлении авторам ряда требуемых сведений.

Г. М. Клайн

Вашингтон, февраль 1959

I. АКРИЛОВЫЕ ПЛАСТИКИ

Э. Стенли

Edward L. Stanley (Rohm and Haas Co.)

В данной статье рассматриваются главным образом акриловые и метакриловые эфиры, кислоты и соли; в ней не содержится сведений об акрилонитриле и его полимере*.

I. АНАЛИЗ МОНОМЕРОВ

1. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

A. Дибромпиридинсульфатный метод [11]

Данный метод применим к анализу акриловых и метакриловых кислот и их эфиров; бромирование указанных веществ протекает быстро и полно. Этот метод успешно используется для анализа сложных эфиров, начиная с простейших их представителей до стеарилметакрилата включительно.

Реагенты

Дибромпиридинсульфат, 0,1 н. раствор. Для его приготовления наливают в три конические колбы емкостью 250 мл каждая по 40 мл ледяной уксусной кислоты. В первую колбу добавляют $16,0 \pm 0,2$ г пиридина и затем смесь охлаждают. Во вторую колбу добавляют $20,0 \pm 0,2$ г концентрированной серной кислоты и также охлаждают полученную смесь. Оба охлажденных раствора смешивают. В третью колбу добавляют $16,0 \pm 0,2$ г брома. Затем содержимое третьей колбы выливают в ранее полученную смесь, содержащую пиридинсульфат, и разбавляют до 2000 мл ледяной уксусной кислотой. При этом получается приблизительно 0,1 н. раствор дибромпиридинсульфата. Полученный раствор хранят в темной склянке и отмеривают требуемые количества, пользуясь автоматической бюреткой, соединенной со склянкой посредством стеклянных трубок. Стеклянные краны бюреток должны быть смазаны специальным составом, не подвергающимся действию приготовленного раствора. В США применяют для этой цели смазку под названием Сиско 300, поставляемую фирмой «Swedish Iron and Steel Company» в Нью-Йорке.

Ацетат двухвалентной ртути, 2,5%-ный уксуснокислый раствор. Для его приготовления растворяют 25 г ацетата двухвалентной ртути в 1 л ледяной уксусной кислоты.

Иодид калия, 30%-ный водный раствор.

Тиосульфат натрия, 0,1 н. стандартный (титрованный) раствор.

Крахмальный индикатор, 1%-ный водный раствор.

Методика определения

Исходный раствор исследуемого вещества готовят следующим образом. В мерную колбу емкостью 100 мл наливают около 20 мл ледяной уксусной кислоты.

* Анализ акрилонитрила (винилцианида), приобретшего большое практическое значение при синтезе сополимеров со стиролом в качестве основного ингредиента в производстве синтетических волокон и синтетического каучука типа Буна N, рассматривается в разделе I-7-A-E статьи XV. Методы анализа акрилонитрильных сополимеров (нитрильные каучуки) рассматриваются в разделе XIII-IV-1-2. — *Прим. ред.*

Вытирают насухо шейку колбы в том месте, где вставляется стеклянная пробка, закрывают колбу пробкой и взвешивают. Затем в колбу добавляют пипеткой 30—40 *мэкв* исследуемого образца, снова закрывают колбу пробкой и взвешивают. Полученный раствор разбавляют до метки.

Посредством бюретки отмеряют 50 *мл* дибромпиридинсульфата в колбу емкостью 500 *мл* и немедленно добавляют пипеткой 10 *мл* аликвотной части исходного раствора исследуемого вещества. После этого при помощи мерного цилиндра быстро добавляют в колбу 50 *мл* раствора ацетата ртути таким образом, чтобы шейка колбы была полностью смочена этим раствором. Колбу немедленно закрывают стеклянной пробкой и помещают в темный шкаф. По истечении ровно 20 *мин*, слегка приоткрыв пробку, добавляют в колбу раствор иодида калия, закрывают колбу пробкой и взбалтывают ее содержимое около 30 *сек*. Затем в колбу добавляют около 100 *мл* воды, стараясь обмыть пробку. Выделившийся иод титруют 0,1 *н.* раствором тиосульфата натрия; в конце титрования приливают в титруемую смесь раствор крахмала. Одновременно проводят холостой опыт, причем вместо аликвотной части исходного раствора исследуемого вещества приливают 10 *мл* ледяной уксусной кислоты. Обозначим через V_1 объем (в *мл*) пошедшего на титрование 0,1 *н.* раствора тиосульфата натрия, а через V_2 объем этого же раствора, пошедшего на титрование холостой пробой.

Вычисление результатов анализа

$$\% \text{ мономера} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot N \cdot E}{a}$$

здесь N — нормальность стандартного раствора тиосульфата натрия; E — $0,1 \times$ эквивалентный вес определяемого мономера; a — навеска (в граммах) исследуемого вещества, соответствующая его содержанию в аликвотной части исходного исследуемого раствора.

Для некоторых высших сложных эфиров правильный эквивалентный вес не соответствует формульному эквивалентному весу, поскольку сложные эфиры обычно получаются из технических спиртов. Приведем для примера средние эквивалентные веса для некоторых технических мономеров [10]:

Гексилметакрилат	86,5
Децил-октилметакрилат	110,0
Лаурилметакрилат	135,0
Стеарилметакрилат	169,5

Б. Определение общего содержания эфиров методом омыления

Описываемый ниже метод анализа применим главным образом к органическим сложным эфирам. Поскольку он основан на реакции анализируемого вещества с едким кали, многие другие соединения, такие, как хлорангидриды, ангидриды кислот, нитрилы и амиды, мешают определению.

Реагенты

0,5 *н.* спиртовой раствор едкого кали. Для его приготовления растворяют 29 *г* химически чистой гидроокиси калия в 500 *мл* этилового спирта и дают полученному раствору отстояться в темном месте. Отстоявшийся раствор фильтруют через хлопковую вату, разбавляют до объема 1 *л* и перед употреблением дают ему отстояться по крайней мере 20 *час*.

Хлористоводородная кислота, 0,5 *н.* стандартный (титрованный) раствор.

Индикатор фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор.

Этиловый спирт, нейтрализованный по фенолфталеину.

Методика определения

Холостой опыт. Предварительно проводят два или три раза холостой опыт. Для этого при помощи пипетки приливают в каждую коническую колбу со стандартным шлифом емкостью 300 *мл* по 50 *мл* 0,5 *н.* спиртового раствора едкого кали, тща-

тельно следя за тем, чтобы объемы растворов в колбах были одинаковыми. Затем к колбам присоединяют обратные холодильники, смачивают места соединений несколькими каплями спирта и нагревают содержимое колб на слабом огне до кипения, которое продолжается 1,5 час. После этого холодильники промывают 25 мл нейтрализованного спирта и отделяют колбы, промывая соединения и концы холодильников нейтрализованным спиртом. Пока содержимое колб находится еще в нагретом состоянии, добавляют несколько капель фенолфталеина и титруют стандартным 0,5 н. раствором соляной кислоты до исчезновения розовой окраски индикатора. По окончании опытов определяют среднее значение данных титрования, которые должны отличаться друг от друга не более чем на 0,10 мл.

Анализ исследуемого образца. Точно отвешивают в одинаковые колбы по 15 *мэкс* исследуемого вещества и добавляют пипеткой по 50 мл 0,5 н. раствора гидроокиси калия точно так же, как и при выполнении холостых опытов, которые проводят одновременно с анализом исследуемого образца. В остальном методика определения аналогична той, которая применяется при выполнении холостых опытов. Вычисление результатов титрования производят на основании средних показаний титрования с учетом данных, полученных при титровании в холостом опыте.

В. Меркаптановый метод

Данный метод отличается быстротой и простотой по сравнению с методом бромирования, используемым для определения метил- и этилакрилата и метилметакрилата. Метод основан на реакции определяемого вещества с додецилмеркаптаном в присутствии щелочного катализатора. Гидрохинон мешает определению, катализируя окисление меркаптана кислородом воздуха. Монометилловый эфир гидрохинона не мешает определению. Бизинг и др. [2] указывают, что очень малые количества акрилов лучше всего определять путем амперометрического титрования ионами серебра вместо излагаемого здесь иодометрического метода.

Реагенты

Додецилмеркаптан, 0,05 М спиртовой раствор. Каждые две недели приготавливают свежий раствор; проверку титра производят ежедневно по стандартному раствору иода.

Раствор катализатора. Для его приготовления растворяют 10 г гранулированного едкого кали в 200 мл этанола.

0,05 н. стандартный раствор иода.

Методика определения

В мерной колбе емкостью 100 мл, снабженной притертой пробкой, разбавляют 2 мл тщательно взвешенного исследуемого вещества. Затем добавляют пипеткой в 500-миллилитровую коническую колбу точно 50 мл раствора меркаптана, 10 мл приготовленного раствора анализируемого вещества и около 2 мл раствора катализатора. Колбу закрывают пробкой и осторожно взбалтывают ее содержимое. Полученному раствору дают постоять ровно 2 мин и затем добавляют 2 мл ледяной уксусной кислоты, 200 мл этанола и титруют 0,05 н. раствором иода. Для получения наилучших результатов на титрование должно идти от 3 до 10 мл титрованного раствора иода. Одновременно проводят холостой опыт с теми же объемами меркаптана и спирта, но без раствора анализируемого вещества. Вычисление результатов анализа производят на основании средних показаний титрования с учетом данных, полученных при титровании холостых проб. Эквивалентный вес определяемого вещества равен его молекулярному весу.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИНГИБИТОРА (СТАБИЛИЗАТОРА)

А. Гидрохинон

(1) Иодометрический метод определения

Данный метод приводит к удовлетворительным результатам при определении гидрохинона в акриловой и метакриловой кислотах и их эфирах

вплоть до бутилового эфира, а также при определении ряда акриловых солей. Для анализа высших эфиров должен быть использован описываемый ниже электрофотометрический метод.

Реагенты

Буферный раствор. Для его приготовления растворяют 164 г безводного ацетата натрия и 40 мл ледяной уксусной кислоты в дистиллированной или деионизированной воде и доводят раствор до объема 1 л.

Серная кислота, 2 н. водный раствор.

0,1 н. раствор иода.

0,02 н. раствор иода, приготовляемый непосредственно перед употреблением.

Тиосульфат натрия, 0,1 н. раствор.

Тиосульфат натрия, 0,02 н. раствор, приготовляемый непосредственно перед употреблением.

Карбонат натрия, 25%-ный водный раствор.

Иодид калия, 10%-ный водный раствор.

Метанол.

Крахмальный индикатор, 1%-ный раствор.

Индикатор, бромтимоловый голубой, 0,04%-ный раствор.

Методика определения

Примечание. Иногда встречаются загрязненные образцы, содержащие вещества, мешающие правильному определению. Подобного вредного влияния можно нередко избежать путем включения сравнимого количества вещества, не содержащего гидрохинона при проведении холостого опыта. Сложный эфир, не содержащий гидрохинона готовят следующим путем. Пользуясь делительной воронкой емкостью в 500 мл, экстрагируют требуемое количество стабилизированного вещества соответствующим количеством 10%-ного раствора гидроокиси натрия. На каждые 10 частей мономера используют 1 часть щелочного раствора. Экстрагирование продолжают до тех пор, пока щелочной слой станет практически бесцветным (остается лишь еле заметная окраска), затем промывают смесь водой до тех пор, пока водный раствор не станет нейтральным (проба на фенолфталеин). Экстрагированное вещество высушивается над безводным сульфатом натрия до состояния прозрачности и затем фильтруется. Если нестабилизированное вещество используется не сразу, его хранят в холодном месте.

(а) Сложные эфиры, содержащие гидрохинон в количестве 0,010% или меньше. Данная методика вполне пригодна в тех случаях, когда содержание гидрохинона не превышает 6 мг. При большем количестве гидрохинона определению конечной точки титрования мешает желтая окраска, вызываемая образованием больших количеств хинона. Для веществ, содержащих менее 0,006% гидрохинона, применяют 100 мл образца. Для веществ, содержащих 0,006—0,010% гидрохинона, пользуются 50 мл образца. Указанное количество образца помещают в коническую колбу на 500 мл. Добавляют 20 мл буферного раствора, 125 мл метанола и встряхивают до тех пор, пока смесь хорошо не смешается. Затем к содержимому колбы добавляют при перемешивании 10 мл 0,02 н. раствора иода и дают смеси постоять 1—5 мин. Для титрования пользуются 0,02 н. раствором тиосульфата натрия без крахмала. С реактивами проводят холостые опыты. Вычисления производят на основании средних показаний титрования с учетом данных, полученных при титровании холостых проб; эквивалентный вес определяемого вещества (гидрохинона) составляет 55.

(б) Сложные эфиры, содержащие от 0,01 до 0,35% гидрохинона. В коническую колбу на 500 мл помещают посредством пипетки 50 мл исследуемого образца. Добавляют 20 мл буферного раствора и 50 мл воды; полученную смесь перемешивают. Затем добавляют избыток (по меньшей мере 5 мл) 0,1 н. раствора иода, дают смеси постоять 1—5 мин., и в течение этого времени раствор встряхивают.

Наконец, оттитровывают избыток иода 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, пользуясь крахмальным индикатором. Во время титрования раствор энергично встряхивают.

С реактивами проводят холостые опыты, вычисление результатов анализа производят вышеупомянутым способом.

(в) Акриловая и метакриловая кислоты. Если образец содержит менее 0,2% гидрохинона, для анализа берут 100 мл; если он содержит большие количества гидрохинона, применяют пропорционально меньшее количество. Образец помещают в коническую колбу емкостью 1 л. Добавляют 5—10 капель индикатора бромтимолового голубого, затем осторожно титруют 25%-ным раствором карбоната натрия до появле-

ния слабой голубой окраски. Осторожно вливают 2 н. раствор серной кислоты до пожелтения раствора и избыточное количество кислоты, чтобы довести pH раствора до 6,0—6,8, лучше всего до 6,2. При анализе безводных кислот требуется около 150 мл избытка 2 н. серной кислоты, которую нужно добавлять чрезвычайно осторожно. Смесь энергично перемешивают для удаления возможно большего количества двуокси углерода. Затем добавляют 10 мл 10%-ного иодида калия и достаточное количество 0,1 н. раствора иода с таким расчетом, чтобы избыток его составлял около 5 мл или более. Полученную смесь перемешивают и дают ей постоять 1—5 мин. Смесь титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, пользуясь крахмальным индикатором. Конечная точка титрования определяется по исчезновению синей окраски раствора, не появляющейся вновь ранее чем через 30 сек.

Холостой опыт проводят следующим образом. К 200 мл воды добавляют 5—10 капель бромтимолового голубого и 20 мл буферного раствора. Затем вливают 0,1 н. раствор иода в количестве, равном тому, которое используется для анализа исследуемого образца. Избыток иода оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмального индикатора до исчезновения синей окраски. Содержание гидрохинона определяют по результатам титрования, как обычно.

(г) Соли акриловой кислоты. 25 г образца помещают в химический стакан емкостью 250 мл и добавляют 100 мл деионизированной воды. pH раствора доводят до 6,2, добавляя по каплям либо 25%-ный раствор карбоната натрия, либо 2 н. раствор серной кислоты.

Раствор с соответствующим значением pH помещают в коническую колбу емкостью 500 мл и смывают его остатки с помощью струи воды из промывалки; добавляют 10 мл 10%-ного раствора иодида калия и достаточное количество 0,1 н. раствора иода с таким расчетом, чтобы его избыток достигал 5 мл. Полученную смесь перемешивают и дают ей постоять в течение 1—5 мин. Затем титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, пользуясь крахмальным индикатором. Титрование считается законченным, если после обесцвечивания синяя окраска раствора появляется вновь не ранее чем через 30 сек.

Проводят холостой опыт со всеми реактивами за исключением образца. Расчет результатов производят по средним данным титрования, как обычно.

(2) Колориметрический метод

Данный метод следует применять для определения небольших количеств гидрохинона в нерастворимых в воде мономерах, таких, как бутиловый и высшие эфиры акриловых кислот. Количество гидрохинона не должно превышать 0,15 мл, а объем образца должен составлять от 1 до 10 мл. Поэтому, когда образец содержит более чем 0,006% гидрохинона, его нужно разбавить каким-либо растворителем, например бензолом или толуолом, и лишь потом взять для анализа соответствующую аликвотную часть.

Реагенты

0,5%-ный водный раствор хлорида трехвалентного железа. Ежедневно готовят свежий раствор.

0,1%-ный водный раствор железосинеродистого калия.

Гидрохинон марки «х. ч.».

Построение калибровочной кривой

Приготавливают стандартный водный раствор гидрохинона, содержащий 0,000005 г/мл. Добавляют различные известные объемы стандартного раствора гидрохинона в мерные колбы емкостью 100 мл, а также достаточное количество воды в каждую колбу для доведения объема ее содержимого до 35 мл. В каждую колбу добавляют по 1,0 мл 0,5%-ного раствора хлорида трехвалентного железа, смешивают раствор и дают постоять 1 мин. Затем добавляют 1 мл 0,1%-ного раствора железосинеродистого калия, перемешивают, разбавляют водой до метки и снова перемешивают. Оптическую плотность определяют, пользуясь красным светофильтром, в случае если применяется фотометр с светофильтрами. Если пользуются спектрофотометром, то с его помощью определяют длину волны в максимуме поглощения для данного голубого цвета раствора; измерения проводят при этой длине волны. Результаты измерений графически наносят на миллиметровую бумагу.

Методика определения

Если образец содержит около 0,006% гидрохинона, то для анализа берут 2 мл. Для более высоких концентраций разбавляют бензолом или толуолом 5 мл исходного образца до 100 мл и берут для анализа аликвотную часть, содержащую не более 0,15 мг гидрохинона. Исходный образец или аликвотную часть его раствора помещают в небольшую делительную воронку. Добавляют в воронку сначала 1 мл 0,5%-ного раствора хлорида трехвалентного железа и встряхивают смесь в течение 1 мин, а затем— 10 мл воды и дают обоим слоям разделиться. Водный слой сливают в мерную колбу емкостью в 100 мл. Органический слой промывают 25 мл воды; промывные воды добавляют в мерную колбу. Вливают в колбу 1 мл раствора железосинеродистого калия, полученный раствор перемешивают, разбавляют до метки и снова перемешивают.

Интенсивность окраски измеряют так же, как и при построении калибровочной кривой, затем вычисляют результаты анализа. Калибровочная кривая не должна быть экстраполирована, поскольку интенсивность окраски не обязательно в точности отвечает закону Бера.

(3) Полярографический метод

Полярографический метод может быть использован для определения гидрохинона (при содержании его около 0,004% по весу) в метилметакрилате. Хотя этим методом и не пользовались специально для исследования других акриловых мономеров, он тем не менее должен найти широкое применение для их количественного определения.

Приборы и реагенты

Для получения вольт-амперных кривых при работе с капельным ртутным электродом может быть использована обычная полярографическая аппаратура. Измерения производят посредством термостатируемой Н-образной установки [8]. Электродом сравнения служит каломельный полуэлемент с насыщенным раствором КСl. Для того чтобы избежать загрязнения подвергаемого электролизу раствора ионами хлора, электрод сравнения устанавливается снаружи Н-образной установки, оба колена которой содержат электролитический раствор. Электрический контакт между электродом сравнения и электролизной установкой осуществляется с помощью солевого мостика, заполняемого насыщенным раствором КСl и погружаемого в одно из колен электролизной установки. Капельный ртутный электрод погружается в другое колено.

Этиловый спирт, безводный.

Ацетат натрия, 0,1 М спиртовой раствор, рН = 7,5—8,0. Для его приготовления рассчитанное количество ацетата натрия растворяют в спирте; полученный раствор подкисляют ледяной уксусной кислотой и доводят рН раствора до 7,5—8,0.

Ацетат натрия, чистый для анализа.

Уксусная кислота ледяная, марки «х. ч.».

Ртуть металлическая, полярографической степени чистоты.

Методика определения

Для заполнения обеих половин электролизной Н-образной установки и соединительного мостика требуется достаточно большой объем раствора анализируемого вещества. В химический стакан наливают пипеткой такой объем мономера, который составляет половину конечного требуемого объема раствора, и взвешивают, стараясь возможно меньше оставлять его в соприкосновении с воздухом. К мономеру добавляют равный объем 0,1 М спиртового раствора ацетата натрия. Полученный раствор тщательно перемешивают и наливают в обе части электролизной установки. Аналогичным путем готовят холостой раствор, за исключением того, что вместо стабилизированного мономера используют нестабилизированный продукт. Полярограммы для каждого из этих растворов регистрируют обычным путем от $-0,6$ до $+0,3$ в, проводя соответствующие операции по дегазированию и учитывая напор ртути, температуру и т. д. [7].

Для получения стандартных кривых проводят электролиз смеси 50% ацетата натрия и 50% нестабилизированного метилметакрилата, в котором содержится 0,2 ммоль гидрохинона. Стандартный раствор должен быть свежеприготовленным.

Вычисление результатов анализа

Корректированный ток ($KТ$), возникающий при восстановлении образца исследуемого вещества, равен току (в μa), возникающему при электролизе анализируемого раствора, минус ток (в μa), наблюдаемый при электролизе холостого раствора.

$$\% \text{ гидрохинона} = \frac{G \cdot KТ \cdot 100}{KТ_{ст.} \cdot a};$$

G — вес гидрохинона, содержащегося в 100 мл стандартного раствора; $KТ_{ст.}$ — корректированный ток (в μa), возникающий при восстановлении стандартного раствора; a — количество образца, содержащегося в 100 мл раствора.

Б. Монометиловый эфир гидрохинона

(1) Химический метод

Описываемый ниже метод пригоден для определения метилового эфира гидрохинона при его содержании в пределах 0,005—0,50%. Гидрохинон мешает определению.

Реагенты

Уксусная кислота, ледяная.

Нитрит калия (или натрия), насыщенный раствор.

Монометиловый эфир гидрохинона, химически чистый.

Методика определения

Предварительно устанавливают, является ли исследуемый образец ингибитора (стабилизатора) гидрохиноном или метиловым эфиром гидрохинона. Испытание проводят следующим путем. Встряхивают около 5 мл образца мономера с 5 мл 0,5 н. раствора гидроокиси натрия. Окрашивание щелочного слоя в коричневый цвет указывает на присутствие гидрохинона. Если щелочной раствор остается бесцветным, то поступают следующим образом.

В мерную колбу емкостью 25 мл наливают пипеткой некоторое количество исследуемого образца, соответствующего содержанию 0,10—2,5 мг монометилового эфира гидрохинона. Добавляют 10 мл ледяной уксусной кислоты и 5 капель раствора нитрита калия или натрия. Полученную смесь встряхивают и дают ей постоять 1 мин, разбавляют водой до 25 мл (см. ниже примечание), снова хорошо перемешивают и затем при помощи колориметра измеряют интенсивность оранжевой окраски при 420 μ .

Примечание. В случае если полученный раствор является не прозрачным и не гомогенным, конечное разбавление необходимо производить не водой, а инертным, бесцветным, совместимым растворителем, например метанолом. В особенности это относится к более нерастворимым продуктам, таким, как бутилакрилат.

Для построения калибровочной кривой растворяют 0,500 г метилового эфира гидрохинона в 500 мл бесцветного нестабилизированного эфира акрилата и хорошо перемешивают. Затем вышеуказанным способом обрабатывают соответствующие аликвотные части. На основании результатов измерений вычерчивают калибровочную кривую и используют ее для определения содержания неизвестного анализируемого продукта.

(2) Метод ультрафиолетовой спектроскопии

Метод ультрафиолетовой спектроскопии применим для определения монометилового эфира гидрохинона при содержании его в исследуемом образце в пределах 0,0—0,3%; точность определения составляет $\sim 0,002\%$ при отсутствии других компонентов, поглощающих в ультрафиолетовой области спектра при 288 μ .

Методика определения

Посредством пипетки наливают 1 мл образца исследуемого вещества в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют изопропанолом до метки. После тщательного перемешивания измеряют оптическую плотность (D) полученного раствора при длине волны 288 мμ, пользуясь спаренными кварцевыми кюветами с толщиной слоя в 1,00 см и чистым растворителем в качестве жидкости сравнения. Результаты анализа подсчитывают по следующей формуле:

$$\% \text{ монометилового эфира гидрохинона} = \frac{D_{288} - 0,104}{2,14 \cdot \text{уд. вес}}$$

В. Бензохинон

Методика определения гидрохинона полярографическим методом, описанная в разделе I-2-A-(3), пригодна для определения содержания хинона до 0,002%.

Методика определения

При определении бензохинона следуют методике, изложенной в разделе I-2-A-(3), за исключением того, что стандартный раствор готовят из нестабилизированного акрилата и концентрация бензохинона в нем составляет 0,1 ммоль. Стандартный раствор должен быть свежеприготовленным.

Г. Перекиси и гидроперекиси

(1) Полярографический метод

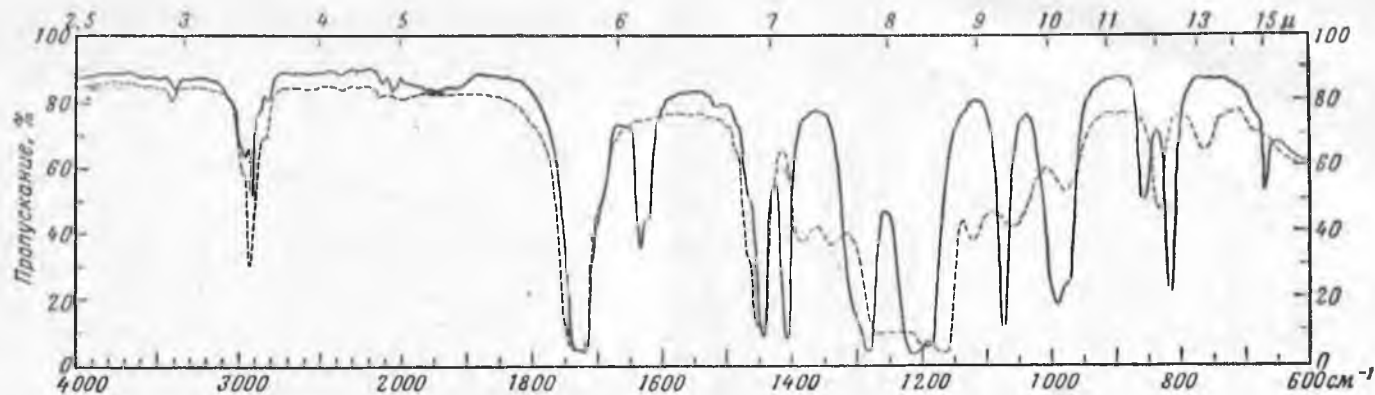
До настоящего времени еще не разработана подробная методика полярографического определения перекиси ацетила, перекиси лаурила, гидроперекиси третичного бутила и естественных аутоперекисей акрилов. Однако на основании изучения электрохимических свойств этих соединений можно сделать заключение, что они могут быть определены в акриловых мономерах и полимерах. Эти перекиси были изучены в безводной среде, содержащей 40% (по объему) мономера метилметакрилата, 30% спирта, насыщенного ацетатом натрия, и 30% чистого спирта. При этих условиях для перекиси лаурила был установлен полуволновой потенциал порядка $-0,05$ в при каломельном сравнительном электроде; эту перекись определяют в изолированном состоянии или в присутствии гидроперекиси третичного бутила, полуволновой потенциал которой составляет около $-1,3$ в. Для перекиси ацетила обнаружены две волны с полуволновыми потенциалами $-0,15$ и $-0,60$ в. Эта перекись также должна определяться индивидуально или в присутствии гидроперекиси третичного бутила. При различных концентрациях отношение i_d/C для данных соединений по существу остается постоянным.

(2) Иодометрический метод

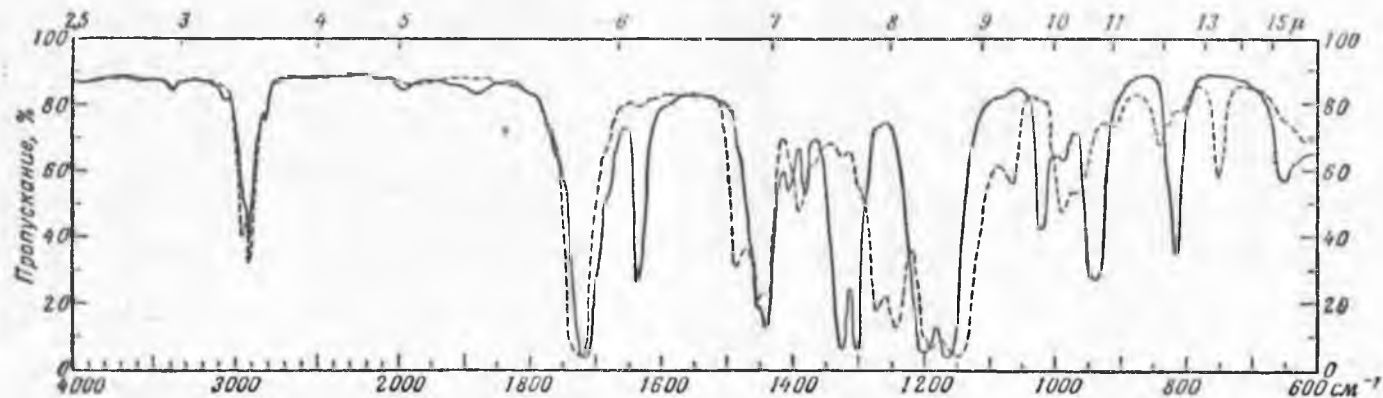
Иодометрический метод дает возможность количественно определять содержание бензоил-, ацетил- и лаурилперекисей, гидроперекиси третичного бутила, а также веществ, которые являются продуктами самоокисления мономеров. Этот метод не пригоден для определения содержания перекиси ди-третичного бутила.

Методика определения

Отмеряют 50 г мономера в коническую колбу емкостью 250 мл со стандартным шлифом. Добавляют 25 мл метанола, 2 г твердого иодида калия и 5 мл ледяной уксус-



Р и с. 1. Инфракрасные спектры поглощения мономера и полимера метилакрилата.
Сплошная линия относится к мономеру, прерывистая — к полимеру.



Р и с. 2. Инфракрасные спектры поглощения мономера и полимера метилметакрилата.
Сплошная линия относится к мономеру, прерывистая — к полимеру.



ной кислоты. Содержимое колбы энергично встряхивают. Затем присоединяют к колбе вертикальный холодильник и кипятят ее содержимое в течение 3 мин, после чего колбу немедленно охлаждают в ванне со льдом или холодной водой. Холодильник с стенки колбы промывают 5 мл воды. Смесь титруют 0,01 н. раствором тиосульфата натрия.

3. ОБНАРУЖЕНИЕ СЛЕДОВ ПОЛИМЕРА В МОНОМЕРЕ

А. Обнаружение только метилакрилата

Методика определения

Наливают пипеткой 2 мл исследуемого образца мономера в мерную колбу емкостью 100 мл, которую заполняют до метки 50%-ной (по объему) уксусной кислотой. Смесь хорошо перемешивают и наблюдают образование туманности или мути. В случае отсутствия полимера раствор останется прозрачным по крайней мере в течение 5 мин.

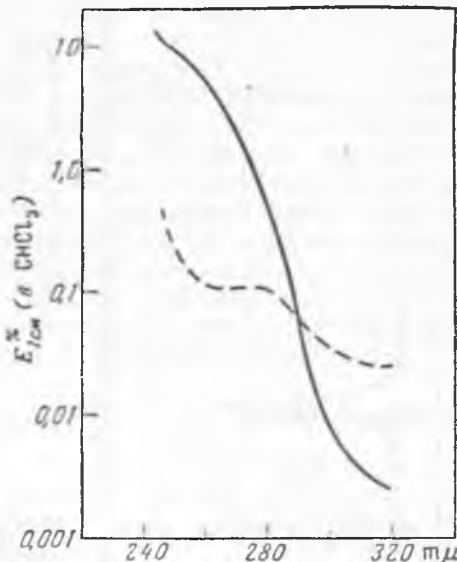
Б. Обнаружение всех акриловых эфиров, кроме метилакрилата

Методика определения

В мерную колбу емкостью 100 мл наливают пипеткой 2 мл исследуемого образца мономера. Колбу заполняют до метки безводным метанолом; полученную смесь хорошо перемешивают. В отсутствие полимера раствор останется прозрачным по крайней мере в течение 5 мин.

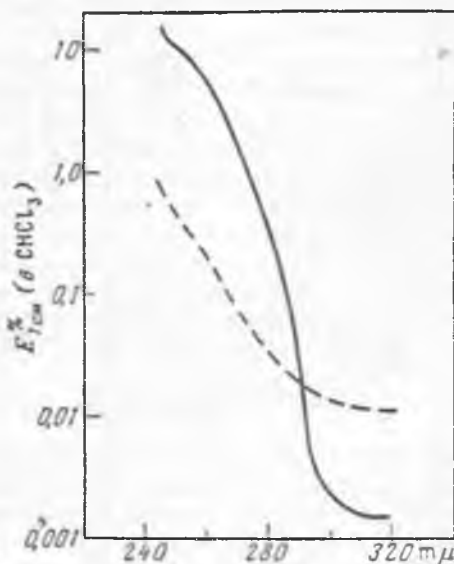
4. ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ МОНОМЕРОВ

Мономерные акрилаты и метакрилаты легче всего отличить от несопряженных простых эфиров по характерным полосам поглощения в инфра-



Р и с. 3. Ультрафиолетовые спектры поглощения мономера и полимера метилакрилата.

Сплошная линия относится к мономеру, прерывистая — к полимеру.



Р и с. 4. Ультрафиолетовые спектры поглощения мономера и полимера метилметакрилата.

Сплошная линия относится к мономеру, прерывистая — к полимеру.

красной области спектра, относящимся к эфирным и олефиновым группам, а также по ряду полос высокой интенсивности в области 1050—1350 см^{-1} .

Полярные заместители (эфирная группа) существенным образом изменяют оптическую характеристику олефиновых групп типа винила и винилидена. Чтобы отличить акрилаты от метакрилатов, были установлены определенные соотношения [3]. Ниже приводятся некоторые данные для сильных пиков, отличающихся очень узкой областью ($\pm 2-3 \text{ см}^{-1}$) и имеющих весьма большое значение.

	C=O	C=C	=CH	атомная группировка не установлена
Акрилаты	1725 см^{-1}	1638	985, 965	1050—1070 (одинарные линии)
Метакрилаты	1718	1637	938	1315 (двойные линии)

На рис. 1—4 сопоставлены данные по инфракрасным и ультрафиолетовым спектрам для мономерно-полимерных пар. Пользуясь только инфракрасной спектроскопией, нельзя точно идентифицировать отдельные представители мономерных эфиров (если только не получается строгого соответствия с точно установленными данными). Волновые данные для отдельных представителей этого ряда соединений являются неполными и противоречивыми [6].

II. АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ*

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

А. Спектры полимеров

Результаты изучения поляризованного инфракрасного излучения для полиметилметакрилата подтверждают, что 2 пары полос поглощения, а именно при 1165, 1203, 1304 и 1328 см^{-1} , отвечают соответственно связям O—C и C—O эфирной группы. Серии полос в этой области спектра позволяют идентифицировать полимерные акрилаты и метакрилаты.

Низшие гомологи каждого типа соединений встречаются наиболее часто, и их спектры лишь слегка отличаются от основных соотношений. Типичные спектры указанных соединений приведены на рис. 1—4. При расшифровке ультрафиолетовых спектров акрильных полимеров необходимо соблюдать осторожность из-за значительного влияния следов таких продуктов, как фрагменты инициаторов.

Б. Пиролитическое исследование полимеров

Пиролиз с последующим исследованием продуктов расщепления благодаря своей простоте и точности представляет отличный метод идентификации пластиков.

* Подробное описание методов подучения и физических и химических свойств акриловых полимеров читатель может найти в ряде советских литературных источников [4, 6, 8, 9, 11, 12] (см. дополнительную литературу).— *Прим. ред.*

(1) Газовая хроматография

Дэвисон и др. [4] кратко описали исследование паров, получаемых в результате пиролиза, методом газовой хроматографии.

Приборы

Колонка. Трубку длиной 180 см и диаметром 4 мм сгибают для придания ей W-образной формы и вставляют в паровую рубашку. Трубка заполняется смесью целита 545 и динонилфталата в пропорции 0,45 г жидкости на 1 г целита. У одного из концов трубки имеется небольшое боковое ответвление, закрываемое мягкой резиновой пробкой [9].

Игольчатый шприц.

Ротаметр, моностаты, вакуумный насос.

Установка для измерения теплопроводности (например, Gow-Mac Model RCT, Recorder-4, Filament type M/T-T).

Самопишущий прибор с линейной диаграммой (2,5 в полной шкалы) или другой подходящий измерительный прибор.

Методика определения

Заполняют паровую рубашку толуолом и нагревают до температуры 111° С. Устанавливают давление азота на входе и выходе соответственно 740 и 180 мм рт. ст. при скорости пропускания азота 21 мл/мин. Некоторое количество образца подвергают пиролизу при 650° С в токе азота и продукты пиролиза конденсируют. Вводят продукт частичной перегонки, кипящий при температуре около 100° С, в хроматографическую колонку и регистрируют теплопроводность выходящего потока азота как функцию времени. Проводят сравнение полученной хроматограммы с результатами аналогичной обработки других известных веществ.

(2) Инфракрасная спектроскопия

Барнес и др. [1] описали применение метода термического расщепления в сочетании с исследованием инфракрасных спектров пиролизата при идентификации бесцветного, прозрачного пластика, оказавшегося поли(метилметакрилатом).

Хармс [5] пользовался теми же принципами при анализе различных полимерных материалов. Он предложил следующую методику.

Методика определения

Небольшую порцию исследуемого материала помещают в боросиликатную стеклянную пробирку размером 15 × 120 мм. Для анализа используют несколько десятых грамма 100%-ного полимера или соответственно больше, если в состав исследуемого вещества входит инертный наполнитель. Держа пробирку почти в горизонтальном положении, нагревают ее дно на внутреннем голубом конусе пламени горелки Бунзена при температуре 375—750° С. Для уменьшения обугливания нагревание следует производить как можно быстрее. Парообразный пиролизат конденсируется в виде жидкости в верхней холодной части пробирки. Жидкость переводят непосредственно на пластинку из хлорида натрия и сверху прижимают образец второй такой же пластинкой. Затем снимают инфракрасный спектр полученного продукта. Заканчивают идентификацию сравнением полученного таким образом спектра со спектрами известных веществ.

(3) Масс-спектрометрия

Метод исследований аналогичен описанному выше с тем отличием, что вместо инфракрасной спектроскопии применяется масс-спектрометрия; подробное описание его дано Земани [12]. Масс-спектрометрический метод

отличается некоторыми преимуществами по сравнению с методом инфракрасной спектроскопии, так как при этом пользуются малым количеством исследуемого образца (0,1 мг), с которым легче оперировать.

Приборы

Стеклоаналитическая пробирка со стандартным шлифом.

Насадка для пробирки, к которой присоединяется отводная трубка с притертым краном, а также электропровода к микротрубчатой печи на 6 в. Трубчатая печь изготовляется из никелевой трубки с наружным диаметром ~1 мм и длиной около 9 мм.

Методика определения

Помещают небольшое количество исследуемого вещества весом в 1 мг в трубчатую печь, собирают установку, откачивают из нее воздух и охлаждают жидким азотом. Для проведения пиролиза включают ток нити накаливания на 5 сек при напряжении 12 в. Производят откачку газа, являющегося при температуре жидкого азота летучим, и анализируют его в масс-спектрометре. Пиролизному прибору дают нагреться до комнатной температуры, снова отбирают пробу газа и проводят анализ. Полученные спектры сравнивают со спектрами пиролизатов известных материалов.

В. Определение остаточного (не вошедшего в реакцию) мономера

Описываемый ниже метод анализа применялся для определения остаточного мономера в полиэфирах, полимеризованных акрилатах и метакрилатах, равно как и в сополимерах данных веществ со стиролом. Хотя методика еще не разработана в деталях применительно к отдельным веществам, она тем не менее может быть использована для определения остаточного мономера в акрилате или метакрилат-бутадиеновых сополимерах.

Приборы и реагенты

Для получения вольт-амперных кривых может быть использована обычная полярографическая аппаратура. Измерения проводят посредством термостатированной Н-образной установки [8]. Электродом сравнения служит каломельный полуэлемент, в котором вместо обычного электролита KCl используется 0,1 M раствор метилтри-*n*-бутиламмонийхлорида. Рекомендуется вместо обычной резиновой или пластмассовой трубки для пропуска азота пользоваться устройством для впуска газа, целиком выполненным из стекла.

Спирт безводный.

Бензол безводный, очищенный от тиофена.

Соляная кислота концентрированная, марки «х. ч.».

1 M раствор метилтри-*n*-бутиламмонийхлорида. Этот раствор готовится путем добавления концентрированной HCl к 1 M раствору соответствующей гидроксидной (поставляемой фирмой «Southwestern Analytical Chemicals») до тех пор, пока по показанию индикаторной бумажки величина pH раствора не достигнет 8.

Ртуть, полярографически чистая.

Методика определения

Раствор для исследования в холостом опыте готовят путем точного отвешивания в мерную колбу емкостью 100 мл всех веществ, содержащихся в 1,0 г образца, помимо мономера и полимера, и последующего разбавления бензолом до метки. Стандартный раствор готовят путем точного отвешивания и последующего разбавления бензолом 0,09—0,11 г мономера метилметакрилата (или равного количества любого определяемого мономера) в мерной колбе емкостью 250 мл. Раствор образца готовят путем растворения 0,9—1,0 г полимера в бензоле и последующего разбавления до 100 мл. В ряде случаев для растворения образца необходимо его взбалтывать на автоматическом встряхивающем приспособлении в течение недели. Разбавление стандартного раствора производится таким образом, чтобы раствор для электро-

Таблица 1

Взаимосвязь между характеристической вязкостью и молекулярным весом для некоторых систем полимер—растворитель при 30°, определенная в лаборатории фирмы Rohm and Haas. Уравнение: $[\eta] = KM_v^a$ (децилитры/г)

Полимер ^а	Растворитель	a	$K \cdot 10^5$	Метод ^б	Изученные полимеры	Исследованные пределы молекулярных весов	Примечание
ПММА	Бензол	0,76	5,2	I	10 фракций	$4,6 \cdot 10^4 - 2,6 \cdot 10^6$	$M \geq 34\ 000$
ПММА	Бензол	0,43	166	I	5 фракций	$2,6 \cdot 10^3 - 3,4 \cdot 10^4$	$M \leq 34\ 000$
ПММА	Хлороформ	0,80	4,8	II	5 фракций	$1,2 \cdot 10^5 - 2,4 \cdot 10^6$	
ПММА	Дихлорэтан	0,77	5,3	II	8 фракций	$5,67 \cdot 10^4 - 2,4 \cdot 10^6$	
ПММА	Метилэтилкетон	0,72	6,7	II	3 фракции	$5,67 \cdot 10^4 - 1,7 \cdot 10^6$	
ПММА	Ацетон	0,71	6,4	II	5 фракций	$5,67 \cdot 10^4 - 2,4 \cdot 10^6$	
ПММА	Толуол	0,71	7,0	II	6 фракций	$1,65 \cdot 10^5 - 2,4 \cdot 10^6$	
ПММА	Метилметакрилат	0,71	7,5	II	3 фракции	$5,3 \cdot 10^5 - 1,55 \cdot 10^6$	
ПММА	Метилизобутират	0,67	9,9	II	6 фракций	$1,65 \cdot 10^5 - 2,4 \cdot 10^6$	
ПММА	Ацетонитрил	0,50	39,3	II	5 фракций	$9,2 \cdot 10^4 - 2,4 \cdot 10^6$	
ПМА	Бензол	0,78	$(4,5 \pm 0,03)$	I	7 фракций и 7 полимеров полностью	$7 \cdot 10^4 - 1,6 \cdot 10^6$	Планируется дополнительная работа
ПБМА	Бензол	0,77	4,0	I	3 полимера полностью	$8 \cdot 10^4 - 2,6 \cdot 10^6$	Получено при использовании весьма малого количества данных
ПОМА	Декалин	0,75	2,2	I	3 полимера полностью	$1,32 \cdot 10^5 - 1,5 \cdot 10^6$	Получено при использовании весьма малого количества данных

^а ПММА—поли(метилметакрилат), ПМА—поли(метилакрилат), ПБМА—поли(бутилметакрилат), ПОМА—поли(н-октилметакрилат).

^б I—молекулярные веса получены из данных по светорассеянию, II—молекулярные веса получены на основании данных измерений характеристической вязкости в бензоле и при использовании приведенного здесь уравнения для расчета M_v .

лиза был в отношении мономера 0,001 *M* и в отношении метилтри-*n*-бутиламмоний-хлорида 0,1 *M*; растворители берутся в отношении 1 объемной части воды на 5 частей этанола и 5 частей бензола. Образец должен быть разбавлен таким образом, чтобы состав раствора для электролиза был сходен с составом стандартного раствора. Разбавление раствора в холостом опыте должно соответствовать разбавлению образца исследуемого вещества. Запись полярограмм для каждого из этих растворов производят обычным путем с учетом дегазации, напора ртути, температуры и т. д. [7].

Потенциал имеет значения в пределах от $-1,3$ в до $-2,7$ в (для основного раствора).

Вычисление результатов анализа

Корректированный ток (*КТ*) (в μa), возникающий при восстановлении образца исследуемого вещества, равен току, возникающему при электролизе анализируемого раствора, минус ток, наблюдаемый при электролизе (холостого раствора).

$$\% \text{ мономера} = \frac{G \cdot \text{КТ} \cdot 100}{\text{КТ}_{\text{ст.}} \cdot a};$$

G — вес мономера, содержащегося в 100 мл стандартного раствора;

$\text{КТ}_{\text{ст.}}$ — корректированный ток стандартного раствора; *a* — количество образца, содержащегося в 100 мл раствора.

2. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

А. Характеристическая вязкость

В табл. 1 показана взаимосвязь, существующая между характеристической вязкостью и молекулярным весом ряда систем полимер—растворитель.

Б. Изменение показателей преломления

В табл. 2 приведены данные об изменениях показателей преломления некоторых полимеров.

Таблица 2

Изменения показателей преломления некоторых полимеров

Полимер	Изменения показателей преломления dn/dc в различных растворителях ^a							
	Ацетон		Ацетонитрил		Метилэтилкетон		Гептан	
	голубые лучи	зеленые лучи	голубые лучи	зеленые лучи	голубые лучи	зеленые лучи	голубые лучи	зеленые лучи
ПММА	0,136	0,134	0,140	0,137	0,114			
ПМА	0,112	0,111						
ПБМА	0,121	0,119						
ПОМА							0,101	0,106

^a *n* — показатель преломления; *c* — концентрация раствора в г/мл.

ЛИТЕРАТУРА

1. Barnes R. B., Gore R. C., Stafford R. W., Williams V. Z., Anal. Chem., 20, 402 (1948).
2. Beesing D. W., Tyler W. P., Kurtz D. M., Harrison S. A., Anal. Chem. 21, 1073 (1949).

3. Davison W. H. T., Bates G. R., J. Chem. Soc., 1953, 2607.
4. Davison W. H. T., Slaney S., Wragg A. L., Chem. and Ind. (London), 1954, 1356.
5. Harms D. L., Anal. Chem., 25, 1140 (1953).
6. Kinell P., A Spectrophotometric Study of Polymethyl Methacrylate, Almquist & Wiksells Boktryckeri, Upsala, 1953.
7. Kolthoff I. M., Lingane J. J., Polarography, 2nd ed., Interscience, New York-London, 1952.
8. Komuathy J. C., Malloy F., Elving P. J., Anal. Chem., 24, 431 (1952).
9. Ray N. H., J. Appl. Chem., 4, 21 (1954).
10. Riddle E. H., Monomeric Acrylic Esters, Reinhold, New York, 1954, pp. 7, 205.
11. Rowe R. G., Furnas C. C., Bliss H., Anal. Chem., 16, 371 (1944).
12. Zemanu P. D., Anal. Chem., 24, 1709 (1952).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Безуглый В. Д., Дмитриева В. Н., ЖФХ, 30, 744 (1957).
2. Безуглый В. Д., Дмитриева В. Н., Заводск. лаборатория, 24, 941 (1958).
3. Дмитриева В. Н., Безуглый В. Д., Заводск. лаборатория, 25, 555 (1959).
4. Коршак В. В., Методы высокомолекулярной органической химии, Изд. АН СССР, 1953.
5. Кост А. Н., Уч. зап. МГУ, 131, (6) (1950).
6. Лосев И. П., Петров Г. С., Химия искусственных смол, Госхимиздат, 1951.
7. Лосев И. П., Федотова О. Я., Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1962.
8. Лосев И. П., Тростянская Е. Б., Химия синтетических полимеров, Госхимиздат, 1960.
9. Петров Г. С., Рutowский Б. Н., Лосев И. П., Химия синтетических смол и пластических масс, Госхимиздат, 1946.
10. Платонова М. Н., Ж. анал. химии, 11, 310 (1956).
11. Рutowский Б. Н., Парлашкевич Н. Я., Акриловые смолы, их получение и свойства, изд. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1940.
12. Рutowский Б. Н., Высокомолекулярные соединения, сб. 2, Госхимиздат, 1945.
13. Терентьев А. П., Обтеперанская С. И., Ж. анал. химии, 11, 638 (1956).
14. Терентьев А. П., Обтеперанская С. И., Бузланова М. М., Заводск. лаборатория, 24, 814 (1958).
15. Терентьев А. П., Бузланова М. М., Обтеперанская С. И., Ж. анал. химии, 14, 506 (1959).
16. Хомиковский П. М., ДАН СССР, 60, 615 (1948).
17. Хомиковский П. М., Заболотская Е. В., Медведев С. С., Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1949.
18. Шабадаш А. Н., Игонин Л. Н., Заводск. лаборатория, 24, 941 (1958).
19. Varleigh J. C., McKinney O. F., Barker M. G., Anal. Chem., 31, 1684 (1959).
20. Slaver G. C., Magrhu M. E., Anal. Chem., 31, 1682 (1959).
21. Naslam J., Hamilton J. V., Jeffs A. R., Analyst, 83, 66 (1958).

22. Hummel Dieter, Kunststoff-, Lack- und Gummianalyse, Carl Hanser Verlag München, 1958.
23. Kishimoto S., Scient. Repts. Toyo Rayon Co., 12, № 4, 131 (1957).
24. Lacoste R. J., Rosenthal I., Schmittinger C. H., Anal. Chem. 28, 983 (1956).
25. Radell E. A., Strutz H. C., Anal. Chem., 31, 1890 (1959).
26. Schurz I., Steiner Th., Streitziq H., Makromolek. Chem., 23, 141 (1957).
27. Štěpaňek J. M., Cerná V. M., Analyst, 83, 345 (1958).
28. Strause S. F., Dyer E., Anal. Chem., 27, 1906 (1955).
29. Streuli C. A., Anal. Chem., 27, 1827 (1955).
30. Takayama J., Japan Analyst, 4, 367 (1955).
31. Takayama J., Kogyō kogaku, 59, 1115 (1956).
32. Takeuchi T., Furusawa M., Takayama Y., Japan Analyst, 4, 568 (1955).

II. АЛКИДНЫЕ СМОЛЫ

Дж. Джонс

John R. Jones, Jr. (Plastics and Coal Chemicals Division, Allied Chemical Corp.)

I. ВВЕДЕНИЕ

Согласно классическому определению алкидная смола представляет собой «смолистый продукт, получаемый конденсацией многоатомных спиртов с органическими многоосновными кислотами». Однако во многих алкидных смолах «смолистый продукт» модифицирован вследствие добавления масляных или жирных кислот, а также натуральных или синтетических смол.

Торговый термин «алкидные» в основном относится к тем полимерным эфирным смолам, которые модифицированы маслами и используются главным образом в промышленности в качестве защитных и декоративных покрытий. Термин «полиэфирные» в основном относится к тем полимерным эфирным смолам, которые претерпевают отверждение под действием перекисного типа катализатора. В большинстве случаев полиэфирные смолы не модифицированы маслами.

Создаются алкидные смолы, отвечающие самым разнообразным техническим требованиям. Гинслер и Игдалов [51] отметили 55 имеющихся ингредиентов и модифицирующих агентов алкидных смол. Путем различных комбинаций существующих сырьевых материалов можно получить почти бесконечный список алкидных смол.

В связи с возрастающей сложностью алкидных смол возник ряд вопросов, касающихся их анализа, многие из которых до настоящего времени еще не нашли должного разрешения. В настоящее время проводятся исследования по разработке соответствующих методов анализа этих смол.

Ниже кратко описываются некоторые методы, применяющиеся при анализе алкидных смол. Более подробные сведения читатель может получить из указанной оригинальной литературы.

Для анализа исследуемых материалов лучше всего пользоваться по возможности стандартными методами. Эти методы были подвергнуты совместной оценке работниками различных лабораторий. Было затронуто много специальных проблем, а также выявлены и отмечены недостатки этих методов. Основная теория стандартов и причины их существования изложены Бийлом [36]. Многие из методов, используемых для испытания алкидных смол и их сырьевых материалов, были стандартизованы Американским нефтяным обществом, Американским обществом испытания материалов (АОИМ), Американской ассоциацией стандартов, Федерацией комитетов лакокрасочной промышленности, а также федеральными и военными организациями.

Модифицированные маслами алкидные смолы являются сложными полимерными эфирами двухосновных кислот, одноосновных кислот и многоатомных спиртов. Подобно обычным сложным эфирам, алкидные смолы быстро омыляются в многоатомные спирты и соли щелочных металлов соответствующих кислот. Каппельмейер [63] нашел, что при проведении омыления алкид-

ных смол в безводной спиртовой среде едким кали двухосновные кислоты образуют соли калия, нерастворимые в реагирующей смеси. Это позволило провести их отделение от солей одноосновных кислот и многоатомных спиртов методом фильтрования. Экстракция эфиром подкисленного фильтра дает возможность изолировать одноосновные кислоты и отделить многоатомные спирты в виде отдельной фракции. Метод Каппельмейера, позволяющий разложить смолу и разделить ее для последующего анализа в виде удобных фракций, лежит в основе почти всех аналитических исследований, проводимых с алкидными смолами.

II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ

Так как большинство алкидных смол поступает в продажу в виде растворов в летучем растворителе, то прежде всего определяют концентрацию смолы, т. е. содержание нелетучих веществ в смоляном растворе. Это определение проводят путем нагревания в сушильном шкафу небольшой навески образца исследуемого раствора и последующего определения потери в весе. Точность определения содержания нелетучих веществ имеет большое значение, поскольку последняя величина требуется при расчете кислот и многоатомных спиртов в исследуемой смоле. При выполнении указанного определения должны быть приняты соответствующие меры предосторожности с тем, чтобы в процессе сушки смола не образовала пленку, удерживающую некоторое количество растворителя. Ряд полезных приемов, позволяющих предотвратить образование пленки, описан Гарднером и Свардом [50]. Очень точный метод определения содержания нелетучих веществ предложен Сванном [104].

Ниже дается описание двух широко используемых методов определения нелетучих веществ в алкидных смолах.

1. ЧАШЕЧНЫЙ МЕТОД

В методе 4041 Федеральной инструкции ТТ-Р-141b [42] (краткое описание его дано ниже) прочную проволоку помещают в тарированную чашку с целью создать равномерное распределение материала, а также разрушать любые пленки, возникающие при сушке анализируемого вещества.

Методика определения

Помещают $1 \pm 0,2$ г смолы в тарированную плоскую чашку диаметром около 8 см. Исследуемый образец равномерно распределяют по чашке с помощью проволоки и помещают в сушильный шкаф при $105 \pm 2^\circ$ С. Время от времени образующиеся пленки разрывают проволокой. Через час чашку вынимают, охлаждают и взвешивают. Снова проводят нагревание в течение часа аналогичным путем и взвешивают. Содержание нелетучих веществ в смоле вычисляют, основываясь на наибольшей величине потери веса.

2. ФОЛЬГОВЫЙ МЕТОД

В данном методе смола распределяется тонкой пленкой по сравнительно большой поверхности алюминиевой фольги и нагревается только в течение 0,5 час. Большая поверхность фольги дает растворителю быстро «испариться», и вследствие небольшого времени высыхания предотвращается окисление алкидной смолы, сопровождающееся увеличением веса продукта.

Подробная методика описывается в инструкции D 1259-53T [31] Американского общества испытания материалов.

Краткое изложение ее дано ниже.

Методика определения

Складывают пополам и взвешивают алюминиевую фольгу размером 15×28 см. Помещают $0,75 \pm 0,25$ г раствора смолы на середину одной половины тарированной фольги. Накрывают смолу другой половиной фольги и сжимают между стеклянными пластинами с тем, чтобы смола распределилась по фольге тонким слоем. Раскрывают фольгу и помещают ее в терморегулируемый сушильный шкаф при температуре $105 \pm 2^\circ$ С. Через полчаса фольгу складывают, охлаждают и взвешивают.

Ввиду летучей природы смоляных растворителей алкидные смолы следует отвешивать, пользуясь капельницей или специальным шприцем. Для вязких смол могут потребоваться капельницы со сравнительно большим отверстием.

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ДВУХОСНОВНЫХ КИСЛОТ

На протяжении многих лет фталевая кислота являлась единственной двухосновной кислотой, используемой для синтеза алкидных смол. В последние годы наряду с фталевой кислотой стали применять для синтеза алкидных смол также и другие кислоты: адипиновую, фумаровую, малеиновую, себациновую и янтарную. В настоящее время в заводском масштабе производятся смолы, содержащие некоторые комбинации вышеуказанных кислот с фталевой кислотой, а для специальных целей синтез производится при отсутствии фталевой кислоты.

1. АНАЛИЗ АЛКИДНЫХ СМОЛ, СОДЕРЖАЩИХ ФТАЛЕВУЮ КИСЛОТУ

Алкидные смолы, содержащие в качестве двухосновной кислоты только фталевую кислоту, являются, пожалуй, наиболее широко применяемыми синтетическими смолами в производстве лакокрасочных покрытий. Контроль качества этих смол всегда определяется содержанием фталевой кислоты, которое обычно выражается через концентрацию фталевого ангидрида, поскольку ангидрид фталевой кислоты является исходным сырьевым материалом для синтеза алкидных смол.

Для определения содержания ангидрида фталевой кислоты в алкидных смолах были предложены различные методы [41, 52, 62, 63, 68, 77, 81, 90, 93, 99, 104, 108]. В Федеральной инструкции TT-P-141 b [45] и Инструкции D 563-52 [22] АОИМ описывается методика, предложенная Капельмейером в измененном виде. Ниже кратко излагается методика АОИМ.

Реагенты

Спиртовой раствор гидроокиси калия. Для его приготовления растворяют 66 г КОН в 1 л абсолютного этилового спирта. Полученный раствор перед употреблением фильтруют.

Промывной раствор. Для его приготовления добавляют 1 объем абсолютного этилового спирта к 3 объемам бензола.

Методика определения

Образец исследуемой смолы, образующий при нейтрализации едким кали $1 \pm 0,2$ г фталата калия, кристаллизующегося с одной молекулой спирта, растворяют в конической колбе емкостью 500 мл, содержащей 150 мл бензола. Добавляют 60 мл

спиртового раствора КОН, нагревают в течение одного часа при температуре 40° С и затем кипятят с обратным холодильником в течение 1,5 час. Полученный раствор охлаждают и фильтруют через взвешенный тигель с пластинкой из пористого стекла. Осадок промывают 75 мл промывного раствора и высушивают в течение 1 час в сушильном шкафу при температуре 60° С. Один грамм осажденного вещества эквивалентен 0,5136 г фталевого ангидрида.

При данном методе осажденное вещество взвешивают в виде фталата калия, отвечающего формуле $C_6H_4(COOK)_2 \cdot C_2H_5OH$. Это соединение отличается гигроскопичностью, и поэтому во время фильтрования его кристаллы не должны подвергаться действию влажного воздуха.

Голдберг [52] изучал влияние небольших количеств воды на полноту количественного отделения фталата калия от омыляющего спиртового раствора. Его исследование показало, что для получения надежных результатов растворы, используемые при определении фталевой кислоты, должны быть безводными.

Любое вещество, осаждающееся наряду с указанным фталатом калия, при использовании данного метода приводит к завышению результатов анализа. К мешающим определению веществам относятся карбонат калия, соли других двухосновных кислот, а также такие вещества, как продукты конденсации фенолов, гидроокиси металлов и т. д. Если в состав исследуемой алкидной смолы входит бензойная кислота, то частично может выпасть в осадок бензоат калия наряду с фталатом. Тиниус [109] предлагает для определения поправки на содержание в алкидных смолах бензойной кислоты провести следующие операции: растворить соли калия в воде, подкислить полученный водный раствор и после экстрагирования выделившейся бензойной кислоты хлороформом оттитровать экстракт щелочью. *пара-трет*-Бутилбензойная кислота не осаждается с солями фталевой кислоты.

Если выделяющийся фталат загрязнен каким-либо инородным веществом, то лучше всего завершить анализ, применив один из методов, описанных в разделе III-2-А. В некоторых случаях для определения содержания фталевой кислоты можно растворить выделенный фталат прямо в тигле и после выпаривания раствора высушить тигель и снова его взвесить. Или же фталат может быть подвергнут вторичной сушке при температуре 150° С в течение 2 час с целью удаления спирта из кристаллов и повторно взвешен в виде чистого фталата $C_6H_4(COOK)_2$. Содержание фталевой кислоты можно определить по потере веса.

2. АНАЛИЗ ФТАЛЕВЫХ АЛКИДНЫХ СМОЛ, СОДЕРЖАЩИХ ДРУГИЕ ДВУХОСНОВНЫЕ КИСЛОТЫ

А. Фталевый ангидрид

Существуют два экспериментальных метода определения концентрации фталевого ангидрида в алкидных смолах, содержащих также другие двухосновные кислоты. Инструкция D 1306-54Г АОИМ [32] является изложением весового метода, основанного на исследованиях Сванна [104]. Соли двухосновных кислот выделяются таким же путем, как описано в инструкции D 563-52 АОИМ, а именно их растворяют в воде, раствор подкисляют азотной кислотой, доводят значение рН до 2,5, фильтруют и выпаривают до сухого состояния. Фталевая кислота осаждается в виде фталата свинца из раствора, содержащего ледяную уксусную кислоту и метанол, и взвешивается в той же форме. Указанный метод является специфичным для фталевой кислоты. Метод Сванна описан в разделе III-2-Б.

Инструкция D 1307-54T АОИМ [33] является изложением спектрофотометрического метода, основанного на результатах, полученных Шривом и Хитером [93]. Соли двухосновных кислот выделяют тем же путем, как указано в инструкции D 563-52, растворяют в воде, полученный раствор подкисляют и фильтруют. Аликвотную часть раствора разбавляют до требуемого объема 0,1 н. соляной кислотой и измеряют поглощение при 276 м μ ; одновременно проводят холостой опыт с 0,1 н. раствором соляной кислоты. Концентрацию фталевой кислоты вычисляют по данным, полученным путем калибровки спектрофотометра по чистому бифталату калия.

Из кислот, обычно встречающихся в алкидных смолах, определению мешают только малеиновая и фумаровая кислоты. В случае присутствия этих кислот должно учитываться их поглощение.

Б. Фталевая и другие двухосновные кислоты

Сванн [104] предложил очень удобную схему анализа двухосновных кислот, обычно встречающихся в алкидных смолах. Он также описал методику идентификации этих кислот. Ниже дается краткое изложение предложенных им методов.

Реагенты

Спиртовый раствор гидроокиси калия; готовят 0,5 н. раствор в абсолютном этиловом спирте.

Бром в бромиде натрия, точно 0,75%-ный раствор в 50%-ном водном растворе NaBr.

Ацетат свинца, 25%-ный раствор $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ в ледяной уксусной кислоте.

Нитрат закисной ртути, 5%-ной раствор $HgNO_3 \cdot H_2O$ в 2 н. растворе азотной кислоты.

Ацетат цинка, 2,5%-ный раствор $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, подкисленный уксусной кислотой до pH = 6.

(I) Отделение и очистка двухосновных кислот

Исследуемый образец смолы растворяют в колбе в 10 мл бензола; навеску смолы берут с таким расчетом, чтобы получить 0,1—0,3 г солей калия двухосновных кислот. Добавляют 125 мл спиртового раствора KOH, закрывают колбу пробкой и нагревают на электрической бане при температуре $52 \pm 2^\circ C$ по меньшей мере в течение 18 час. Затем содержимое колбы охлаждают и фильтруют через сухой тигель с пластинкой из пористого стекла, выложенный внутри асбестом. Осадок калиевых солей двухосновных кислот промывают абсолютным спиртом и сушат при температуре $110^\circ C$.

Полученные соли растворяют в 75 мл воды, раствор подкисляют азотной кислотой точно до pH = 2,0. Может наблюдаться помутнение раствора. Если содержание себациновой кислоты достигает нескольких процентов, она может выпасть в виде крупных кристаллов. Если осадок не растворяется путем соответствующего разбавления раствора, содержание себациновой кислоты определяют методом, используемым для алкидных смол, содержащих более 2% себациновой кислоты.

По истечении 30 мин кислотный раствор отфильтровывают в мерную колбу емкостью 100 мл (или другого подходящего размера) через двойной слой беззольной фильтровальной бумаги. Фильтр промывают водой; полученный раствор разбавляют до метки. Аликвотные части кислого раствора отбирают в следующем порядке: 10,0 мл — в коническую колбу емкостью 250 мл, снабженную притертой стеклянной пробкой, для определения фталевой кислоты; 10,0 мл — в химический стакан емкостью 250 мл для определения себациновой кислоты; 25 мл — в химический стакан емкостью 250 мл для анализа фумаровой и малеиновой кислот. Все сосуды с растворами помещают на электрическую баню и нагревают при температуре $60^\circ C$ до полного испарения жидкости.

(2) Фталевая кислота

К сухому образцу, предназначенному для определения фталевой кислоты, добавляют из сухой бюретки 5 мл ледяной уксусной кислоты. Закрывают колбу пробкой и нагревают на электрической бане при температуре 60° в течение 30 мин. Затем добавляют 100 мл абсолютного метанола, закрывают содержимое пробкой и нагревают еще 30 мин при 60° С. Добавляют к теплему раствору 2 мл раствора ацетата свинца, закрывают пробкой и нагревают в течение 1 час при температуре 60° С, периодически взбалтывая. Раствор охлаждают, колбу плотно закрывают пробкой и дают постоять не меньше 12 час. Фильтруют через сухой, предварительно взвешенный тигель с пластинкой из стекла средней пористости, выложенный слоями плотного и тонкого асбеста. Осадок количественно переносят в тигель и промывают абсолютным этиловым спиртом. Сушат в течение одного часа при 110° С и взвешивают. Для большей точности вес осадка должен составлять от 0,0250 до 0,2000 г.

Вычисление результатов анализа

Содержание фталевого ангидрида в аликвотной части = $G \cdot 0,30254$;

G — вес осадка фталата свинца.

(3) Себациновая кислота

Добавляют к остатку, полученному испарением аликвотной части раствора, предназначенного для определения себациновой кислоты, ровно 70 мл воды. Нагревают до кипения и добавляют 30 мл раствора ацетата цинка, затем кипятят в течение 1 мин и охлаждают до комнатной температуры. По истечении 1 час фильтруют через взвешенный тигель с пластинкой из пористого стекла и промывают абсолютным этиловым спиртом. Осадок сушат в течение 1 час при 110° С и взвешивают. Для большей точности вес осадка должен составлять от 0,015 до 0,100 г.

Если алкидная смола содержит более 1 или 2% себациновой кислоты, которая осаждается при подкислении раствора ее солей, то растворяют соли в воде и разбавляют до требуемого объема. Отбирают аликвотную часть, из которой при разбавлении до 70 мл и доведения с помощью HCl до pH = 3,0 не выпадает осадок. В случае необходимости смолистое вещество отфильтровывают и анализ заканчивают вышеизложенным путем.

Вычисление результатов анализа

Содержание себациновой кислоты в аликвотной части = $G \cdot 0,76134$;

G — вес осадка себацината цинка.

(4) Малениновая и фумаровая кислоты

Высушенный остаток, полученный испарением аликвотной части раствора, предназначенной для анализа малениновой и фумаровой кислот, растворяют в 75 мл свежеекипяченой воды, раствор помещают в мерную колбу емкостью 100 мл и затем добавляют точно 2,5 мл раствора брома. Параллельно проводят холостой опыт. Смесь разбавляют до требуемого объема и взбалтывают. Если происходит резкое обесцвечивание в течение 5 мин, пользуются меньшей аликвотной частью. После хранения в темном шкафу в течение 24 час измеряют поглощение при 425 мμ, применяя светофильтр голубого цвета.

Вычисление результатов анализа

Содержание фумаровой и малениновой кислот определяют по разнице поглощений раствора образца и раствора в холостом опыте, пользуясь графиком, составленным заранее по известным величинам содержания чистой фумаровой или малениновой кислот или их солей. Минимальное определяемое количество равно 1 мг, максимальное — 6 мг.

(5) Фумаровая кислота (при отсутствии янтарной и себациновой кислот)

В химический стакан емкостью 250 мл помещают аликвотную часть раствора очищенных кислот. Разбавляют до 90 мл, добавляют 10 мл раствора нитрата закисной

ртути и энергично встряхивают содержимое стакана. Спустя несколько часов раствор фильтруют через взвешенный тигель с пластинкой из пористого стекла и промывают водой в количестве не менее 100 мл. Осадок высушивают в течение 1 час при температуре 110° С и затем взвешивают. Вес осадка может составлять от 0,05 до 0,15 г.

Вычисление результатов анализа

Содержание фумаровой кислоты в аликвотной части = $G \cdot 0,2252$;

G — вес осадка фумарата закисной ртути.

(6) Фумаровая кислота (в присутствии янтарной или себациновой кислоты)

Аликвотную часть раствора очищенных кислот выпаривают и высушивают в сушильном шкафу при 60° С в конической колбе емкостью 125 мл, снабженной притертой пробкой. К сухому остатку добавляют ровно 10 мл ледяной уксусной кислоты и нагревают до тех пор, пока осадок полностью не растворится. К полученному раствору добавляют 1 г кристаллического ацетата кадмия, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, закрывают колбу пробкой и нагревают на бане при температуре 70° С не менее 18 час, время от времени перемешивая раствор. Затем добавляют 50 мл абсолютного этилового спирта и снова нагревают при 70° в течение 30 мин, периодически взбалтывая. Содержимое колбы фильтруют через взвешенный тигель с пластинкой из пористого стекла и промывают абсолютным этиловым спиртом. Сушат при температуре 110° С в течение 1 час и взвешивают. Для большей точности вес осадка должен составлять от 0,0250 до 0,2500 г.

Вычисление результатов анализа

Содержание фумаровой кислоты в аликвотной части = $G \cdot 0,25396$;

G — вес осадка фумарата кадмия.

(7) Малеиновая кислота

Для определения содержания малеиновой кислоты в смеси ее с фумаровой кислотой вычитают величину содержания фумаровой кислоты, определенную одним из вышеизложенных методов, из суммарного содержания малеиновой и фумаровой кислот, определенного спектрофотометрическим методом.

(8) Адипиновая или янтарная кислоты

При определении адипиновой или янтарной кислоты должны отсутствовать все другие двухосновные кислоты. Растворяют двукальциевые соли в воде, подкисляют уксусной кислотой до $\text{pH} = 5,5$, фильтруют, если это необходимо, и разбавляют раствор до метки в мерной колбе емкостью 100 мл. Аликвотные части разбавляют до 95 мл для определения адипиновой кислоты или до 245 мл для определения янтарной кислоты. Добавляют 5 мл 20%-ного водного раствора нитрата серебра и дают постоять в темном шкафу по крайней мере в течение 18 час. Время от времени смесь взбалтывают. Затем фильтруют через предварительно взвешенный тигель Гуча и промывают этиловым спиртом. Осадок высушивают при температуре 110° С и взвешивают. Для большей точности вес осадка должен составлять 0,1000 г.

Вычисление результатов анализа

Сукцинаты:

Содержание янтарной кислоты в аликвотной части = $G \cdot 0,35579$;

G — вес осадка сукцината серебра.

Адипинаты:

Содержание адипиновой кислоты в аликвотной части = $G \cdot 0,40598$;

G — вес осадка адипината серебра.

(9) Изофталевая и терефталевая кислоты

Вследствие нерастворимости в воде изофталевая и терефталевая кислоты могут быть грубо определены в присутствии большинства других двухосновных кислот, содержащихся в алкидных смолах [80].

Методика определения

Соли калия, полученные путем омыления алкидных смол по методу Каппельмейера и высушенные при 150°C , растворяют в 50 мл воды, полученный раствор фильтруют, подкисляют до $\text{pH} = 3,5$ и оставляют стоять в течение 1 час. Нерастворимые в воде изофталевую и терефталевую кислоты отделяют путем фильтрования, промывают небольшим количеством бензола, вновь высушивают и взвешивают или растворяют их в подходящем растворителе и титруют стандартным раствором основания.

Такие кислоты, как себациновая и фумаровая, которые могут присутствовать, снова растворяются при нагревании водного раствора и благодаря этому могут быть отделены от изофталевой и терефталевой кислот.

3. АНАЛИЗ АЛКИДНЫХ СМОЛ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ ФТАЛЕВЫХ КИСЛОТ

Стеффорд, Шей и Френсел [102] приводят данные, свидетельствующие о том, что метод D532-52 АОИМ применим к анализу фумаровых, себациновых или адипиновых алкидных смол при условии, что в алкидной смоле присутствует только одна двухосновная кислота. Двухкалиевые соли должны быть высушены до постоянного веса при температуре 60°C вместо высушивания в течение 1 час по методу АОИМ. Кристаллы этих солей не содержат в своем составе спирта, и поэтому в отличие от солей фталевой кислоты исключается опасность частичного разложения солей при сравнительно низких температурах высушивания.

IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Фильтрат и промывные воды, получаемые в любом из рассмотренных выше методов определения фталевой и других двухосновных кислот, содержат жирные кислоты в виде калиевых солей. Кроме калиевых солей, фильтрат содержит гидроокись калия, летучие растворители и многоатомные спирты, образующиеся при омылении смол. В методе 7031 Федеральной инструкции ТТ-Р-141b описывается методика выделения жирных кислот [46]. Вкратце она состоит в следующем.

Методика определения

Соединенный фильтрат и промывные воды выпаривают на паровой бане, поддерживая объем раствора ~ 250 мл путем добавления воды. После удаления всех органических растворителей переводят раствор в делительную воронку и подкисляют 20%-ной H_2SO_4 до посинения индикаторной бумажки конго красный. Выделившиеся жирные кислоты несколько раз экстрагируют эфиром. Собранные вместе эфирные экстракты промывают водой для удаления остатка минеральной кислоты и выпаривают эфир на паровой бане в токе двуокиси углерода с целью предотвращения окисления кислот. Полученные жирные кислоты высушивают в течение 10 мин при температуре 110°C и затем доводят до постоянного веса над серной кислотой в вакуум-эксикаторе.

При этом методе жирным кислотам сопутствуют неомыляемые вещества, растворимые в эфире. Неомыляемые продукты в алкидной смоле обычно состоят из стеринов, фосфатидов и родственных им соединений, содержащихся в маслах, используемых при производстве смолы. Однако если в алкид-

ных смолах присутствуют высококипящие растворители (модифицирующие смолы) и непредельные углеводороды (используемые вместо высыхающих масел), то они будут обнаруживаться в качестве примеси к жирным кислотам. Титрование жирных кислот стандартным раствором гидроокиси калия позволяет приблизительно определить содержание имеющихся примесей, поскольку большинство жирных кислот, используемых для производства алкидных смол, имеют примерно одинаковые молекулярные веса.

Иногда при применении указанного метода вода, содержащаяся в эфирном растворе жирных кислот, не выпаривается полностью. Такую воду чрезвычайно трудно удалить из жирных кислот. Однако сушка эфирного раствора жирных кислот над безводным сульфатом натрия позволяет быстро удалить подобную влагу.

Подкомитет XI комитета D-1 АОИМ разработал метод определения жирных кислот в алкидных смолах. По методу АОИМ неомыляемые вещества отделяют экстрагированием солей жирных кислот эфиром до экстрагирования жирных кислот и эфирный раствор жирных кислот высушивают перед выпариванием.

Некоторые химики-аналитики предпочитают подкислять щелочной фильтрат концентрированной соляной кислотой до удаления летучих растворителей. Это позволяет осадить большинство солей калия в виде хлорида калия. Хлорид калия отфильтровывают и промывают спиртом и бензолом. Затем фильтрат и промывные воды выпаривают для удаления летучих растворителей, увлекаемых водой, а остаток экстрагируют эфиром, как упомянуто выше.

Вследствие многочисленных переносов раствора при экстрагировании жирных кислот результаты анализа редко бывают так точны, как при определении содержания фталевого ангидрида. Результаты повторных определений часто отличаются на 2 или 3%.

Жирные кислоты, экстрагированные из алкидных смол, обычно подвергают некоторым испытаниям, описанным в инструкции по анализу сырьевых материалов (раздел IX-2).

V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ

В настоящее время не существует стандартного метода определения многоатомных спиртов в алкидных смолах. Однако подкомитет XI комитета D-1 АОИМ активно занимается изучением ряда методов, предложенных для их определения.

Несколько методов определения содержания глицерина и гликолей, входящих в состав алкидных смол, основаны на данных работы Малапрейда [75], исследовавшего действие иодной кислоты и периодатов на смежные гидроксильные группы, входящие в состав органических соединений. Когда реакция с периодатом проводится при комнатной температуре, концевые гидроксильные группы окисляются до альдегидов, а расположенные между ними гидроксильные группы — до муравьиной кислоты. В следующих уравнениях представлены продукты реакции, получаемые при взаимодействии периодатов с некоторыми многоатомными спиртами, обычно входящими в состав алкидных смол.

Глицерин:



Этиленгликоль:



Пропиленгликоль (1,2-пропандиол):



Пентаэритрит:



Методы анализа смесей глицерина и гликолей включают следующие операции: ацидиметрическое титрование образующейся муравьиной кислоты, иодометрическое определение избытка окислителя, определение содержания альдегида, получающегося в результате реакции.

1. ОТДЕЛЕНИЕ МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ

Многоатомные спирты, входящие в состав алкидной смолы, находятся в водной фракции, остающейся от экстрагирования жирных кислот. Кроме этого, водный раствор насыщен эфирами и содержит калиевые соли минеральной кислоты, используемой для подкисления раствора перед экстрагированием жирных кислот. Для обработки многоатомных спиртов рекомендуется применять следующую методику.

Исследуемую водную фракцию, содержащую многоатомные спирты, переносят в химический стакан или фарфоровую чашку, нейтрализуют до $\text{pH}=7$, помещают на дно сосуда кусочек необожженной глины или пемзы и выпаривают раствор на паровой бане приблизительно до объема 75 мл. Затем раствор охлаждают, отфильтровывают в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят до требуемого объема.

Для анализа многоатомных спиртов удобно пользоваться аликвотными частями полученного раствора.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГЛИЦЕРИНА

Содержание глицерина при отсутствии какого-либо другого многоатомного спирта с тремя или большим числом смежных гидроксильных групп может быть определено с помощью метода Ea 6-51 [8] Американского общества нефтехимиков (АОНХ). Данный метод позволяет установить количество муравьиной кислоты, образующейся в результате окисления периода-том глицерина. Для получения наиболее точных результатов аликвотная часть испытуемого образца должна содержать 0,32—0,5 г глицерина. Приблизительное количество образца, которое надо использовать для анализа, можно рассчитать из данных, полученных при определениях фталевого ангидрида и жирных кислот в предварительных опытах с алкидными смолами. Примерную величину содержания многоатомного спирта можно определить путем вычитания суммы процентного содержания жирных кислот и фталевой кислоты из 100.

Ниже приведено краткое описание метода АОНХ [8].

Реагенты

Периодат натрия. Для его приготовления растворяют 60 г периодата натрия в дистиллированной воде, содержащей 120 мл 0,1 н. раствора серной кислоты, и доводят общий объем раствора до 1 л.

Гидроокись натрия, точно стандартизованный приблизительно 0,125 н. раствор.

Методика определения

Исследуемый образец раствора разбавляют водой в количестве 50 мл. Доводят значение pH раствора до $8,1 \pm 0,1$. Добавляют 50,0 мл раствора периодата. Одновре-

менно проводят холостой опыт с 50 мл воды. Полученную смесь оставляют стоять при комнатной температуре в течение 30 мин, затем добавляют к ней 10 мл 50%-ного водного раствора этиленгликоля. Спустя 20 мин титруют холостой раствор до $\text{pH} = 6,5 \pm 0,1$ и раствор исследуемого образца до $\text{pH} 8,1 \pm 0,1$ 0,125 н. раствором гидроокиси натрия.

Вычисление результатов анализа

Содержание глицерина в аликвотной части $= (V_1 - V_2) \cdot N \cdot 0,09209$,

где V_1 — объем раствора NaOH, израсходованного на титрование исследуемого образца; V_2 — объем того же раствора, израсходованного на титрование в холостом опыте; N — нормальность раствора NaOH.

Спагноло [100] предложил спектрофотометрический метод определения глицерина в алкидных смолах в виде голубого комплекса глицерата меди.

Пентаэритрит и гликолевые конденсационные полимеры не мешают определению, но соответствующие гликоли также образуют с используемыми реагентами голубые комплексы.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ГЛИКОЛЕЙ

Если многоатомные спирты, входящие в состав алкидных смол, содержат только 1,2-гликоль или смесь пентаэритрита и гликолей, общее количество гликолей может быть определено путем иодометрического титрования избытка окислителя в периодатной реакции.

Ниже приведено описание видоизмененного Сиггиа [94] метода Поле, Мехленбахера и Кука [83].

Реагент

Уксусноокислый раствор иодной кислоты. Для его приготовления растворяют 5 г иодной кислоты (HIO_3) в 200 мл воды и добавляют к полученному раствору 800 мл ледяной уксусной кислоты.

Методика определения

Аликвотную часть исследуемого раствора, содержащую 0,01—0,03 г гликоля, помещают в колбу, подготовленную для иодометрического титрования. Добавляют к исследуемому образцу и к холостому раствору по 100 мл реагента. Дают растворам постоять при комнатной температуре в течение 30 мин. Добавляют 20 мл 20%-ного раствора иодида калия и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия.

Вычисление результатов анализа

Объем раствора, израсходованного на титрование в холостом опыте —

объем раствора, израсходованного на титрование образца = A

Содержание гликоля в аликвотной части $= A \cdot N \cdot \frac{M_2}{2000}$,

M_2 — молекулярный вес гликоля; N — нормальность раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Объем тиосульфата натрия, расходуемый на титрование раствора исследуемого образца, должен составлять более 80% его объема, идущего на холостое титрование с тем, чтобы обеспечить наличие достаточного количества периодата. Если в опыте с образцом использован весь периодат, то количество реагента, пошедшего на титрование образца, должно составлять 75% от количества при холостом титровании.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Было предложено несколько методов одновременного определения этиленгликоля и пропиленгликоля (1,2-пропандиола). Воршовский и Эльвинг [111] провели окисление гликолей иодной кислотой, отделили альдегиды путем дистилляции и с помощью полярографа установили содержание формальдегида и ацетальдегида в дистиллате. Кеннон и Джексон [39] модифицировали метод Воршовского и Эльвинга с тем, чтобы его можно было использовать для определения малых количеств пропиленгликоля в этиленгликоле.

Рейнке и Люсе [85] установили общее содержание гликолей по количеству израсходованного периодата. Количество пропиленгликоля они нашли путем определения ацетальдегида в присутствии формальдегида после реакции последнего с небольшим избытком глицина. Ногаре, Норрис и Митчелл [40] подвергли дистиллированные продукты реакции периодата действию гипоиодита. Ацетальдегид образует иодоформ, который экстрагируется хлороформом, и его содержание находят спектроскопическим методом путем измерения поглощения при 347 μ .

Используется следующий спектрофотометрический метод, разработанный Агарвалом [1], для определения продуктов окисления этиленгликоля и пропиленгликоля периодатом.

Методика определения

Производят омыление образца смолы, эквивалентного не менее 30 мг пропиленгликоля или 3 мг этиленгликоля согласно методу D 563-52 АОИМ. Удаляют двухосновные кислоты, неомыляемые вещества и жирные кислоты путем фильтрования и экстрагирования эфиром. Нейтрализуют, затем выпаривают конечный водный экстракт до объема 80 мл, отфильтровывают в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют до метки. Присоединяют перегонную колбу емкостью 100 мл к охлаждаемому водой холодильнику, снабженному наставной трубкой. Последняя опущена до дна мерной колбы емкостью 50 мл, погруженной в ледяную воду и содержащей 5—7 мл воды. Помещают аликвотную часть, содержащую 5—60 мг формальдегида в перегонную колбу, добавляют 25 мл 6,6%-ного раствора Na_2O_4 и разбавляют до 50 мл. По истечении 1 час хранения при комнатной температуре смесь перегоняют до тех пор, пока объем дистиллата не составит 40 мл. Собранный дистиллат разбавляют до объема 50 мл.

Пропиленгликоль. Переносят в пробирку емкостью 15 мл аликвотную часть дистиллата, менее 6 мл, в которой содержится от 400 до 1250 μ г пропиленгликоля. Разбавляют водой до 6 мл, добавляют 1,5 мл насыщенного раствора гидрата пиперазина и 0,5 мл 4%-ного раствора нитропруссиды натрия. Ежедневно приготавливают оба свежих раствора. Немедленно измеряют поглощение в области 570 μ в кювете с толщиной слоя в 1 см. Одновременно измеряют поглощение раствора в холостом опыте. Следят за показаниями, пока не будет достигнуто максимальное поглощение (что обычно бывает через 1,5 мин). Вычерчивают калибровочную кривую по водному раствору, содержащему от 2 до 3 г/л чистого пропиленгликоля, окисленного, отогнанного и обработанного аналогичным путем.

Для получения точных значений по кривой проводят по крайней мере четыре опыта с аликвотными частями дистиллата. Сравнивают полученные показатели поглощения с данными на кривой для определения содержания пропиленгликоля в аликвотной части.

Этиленгликоль. Отвешивают в химический стакан емкостью 50 мл 100 ± 10 мг хромотроповой кислоты. Добавляют в стакан аликвотную часть дистиллата, содержащего менее 1 мл или 100 μ г формальдегида. Разбавляют содержимое стакана до 1 мл. Выпаривают до сухого состояния и слабо нагревают не менее 5 мин на плитке. После охлаждения добавляют в стакан 5 мл концентрированной серной кислоты. Нагревают раствор в кипящей воде в течение 30 мин, затем охлаждают и разбавляют до 50 мл в мерной колбе. Измеряют поглощение в области 570 μ в кювете с толщиной слоя 1 см по отношению к раствору, используемому в холостом опыте. Приготавливают калибровочную кривую по известному водному раствору, содержащему около 0,5 г/л чистого этиленгликоля, окисленного, отогнанного и обработанного аналогичным путем.

Для установления данных по кривой проводят не менее четырех опытов с аликвотными частями раствора. Рассчитывают общее содержание формальдегида в аликвотной части по калибровочной кривой. Из найденной величины вычитают содержание в исследуемом веществе глицерина или пропиленгликоля; полученная разность соответствует содержанию этиленгликоля. Устанавливают содержание глицерина путем ацидометрического титрования, описанного в разделе V-2.

Иногда нельзя точно определить в отдельности содержание этиленгликоля и пропиленгликоля в алкидной смоле. Оба гликоля придают смоле аналогичные физические свойства. Часто бывает достаточно найти общее количество гликолей, в случае если они входят в состав смолы вместе, и подсчитать их содержание в пересчете либо на этиленгликоль, либо на пропиленгликоль.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГЛИЦЕРИНА И ГЛИКОЛЯ

Образование муравьиной кислоты при окислении периодатом как глицерина, так и 1,2-гликоля протекает количественно. Поэтому содержание глицерина и гликоля может быть определено при их совместном присутствии с помощью ацидиметрическо-иодометрического метода титрования. Аллен, Шарбонье и Колеман [3] опубликовали метод определения глицерина и этиленгликоля в их смеси. Поул и Меленбахер [82] предложили метод определения глицерина и пропиленгликоля, который позволяет ослабить буферное действие присутствующих солей. Любой из указанных методов применим для анализа обоих гликолей.

Следующая методика была разработана Поулем и Меленбахером.

Реагенты

Раствор иодной кислоты. Для его приготовления растворяют 20 г ч. д. а. $\text{H}_5\text{J}_\text{O}_6$ в 1 л дистиллированной воды. В случае непрозрачности раствор фильтруют через тигель с пластинкой из пористого стекла.

Гидроокись натрия, точно стандартизованный 0,125 н. раствор.

Тиосульфат натрия, стандартизованный 0,08 н. раствор.

Методика определения

Глицерин. Помещают аликвотную часть исследуемого раствора, содержащую около 0,4 г многоатомных спиртов в химический стакан емкостью 600 мл. Добавляют 50 мл воды и доводят рН раствора до 6,2, проводя измерения с помощью рН-метра со стеклянным электродом. Аналогичным путем доводят до 6,2 рН воды, взятой в количестве 50 мл для холостого опыта. Добавляют 50,0 мл раствора периодата, накрывают содержимое стакана часовым стеклом и дают постоять при комнатной температуре в течение 1 час. Разбавляют дистиллированной водой до 250 мл и титруют исследуемый образец стандартным раствором NaOH, используя для определения конечной точки титрования (рН = 6,2) рН-метр. При приближении конечной точки титрования добавляют раствор NaOH порциями по 0,1 мл до достижения ее и затем отмечают объем NaOH и соответствующее значение рН. Аналогичным путем титруют раствор в холостом опыте, но в данном случае до рН = 5,4 вместо 6,2. Растворы сохраняют для определения содержания гликоля.

Гликоли. Раствор, использованный для определения глицерина, переводят количественно в мерную колбу емкостью 500 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки и смешивают. В коническую колбу емкостью 300 мл помещают 50 мл аликвотной части раствора, добавляют 10 мл ледяной уксусной кислоты, 10 мл 20%-ного раствора иодида калия и перемешивают содержимое колбы. Спустя 2 мин выделившийся иод титруют стандартным раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала в качестве индикатора. При приближении конечной точки титрования раствор тиосульфата натрия добавляют по каплям; показания бюретки отсчитывают с точностью до 0,01 мл. Аналогичные операции проводят в холостом опыте с раствором, использованным для определения глицерина. Если расход тиосульфата на титрование иссле-

дуемого образца составляет менее 80% тиосульфата, расходуемого на титрование в холостом опыте, то повторяют оба определения глицерина и гликоля, пользуясь меньшей аликвотной частью образца.

Вычисление результатов анализа

Глицерин. Объем щелочи:

$$V_x = V_1 + (V_2 - V_1) \cdot \frac{pH_x - pH_1}{pH_2 - pH_1};$$

здесь V_1 — объем (в мл) раствора NaOH перед конечной точкой титрования и $pH_1 = pH$ при V_1 ; V_2 — объем раствора NaOH после конечной точки титрования и $pH_2 = pH$ при V_2 ; V_x — объем раствора NaOH в конечной точке и $pH_x = pH$ при V_x ; $pH_x = 6,2$ для образца и 5,4 при холостом опыте.

Содержание глицерина в аликвотной части $= (V_1 - V_2) \cdot N \cdot 0,09209 = A$,

где V_1 и V_2 — объемы раствора NaOH, израсходованные соответственно на титрование образца и в холостом опыте; N — нормальность раствора NaOH.

Гликоли. Общее количество вещества в аликвотной части, реагирующего с иодной кислотой и рассчитанное на гликоль $= B = (V_2 - V_1) \cdot N \cdot 0,2302$, где V_2 и V_1 — количество раствора тиосульфата в миллилитрах, израсходованного на титрование соответственно раствора в холостом опыте и исследуемого раствора; N — нормальность раствора тиосульфата натрия.

Содержание этиленгликоля в аликвотной части $= 1,348 (B - A)$.

Содержание пропиленгликоля в аликвотной части $= 1,652 (B - A)$.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПЕНТАЭРИТРИТА

Пентаэритрит может быть измерен весовым методом в виде дибензала. Ниже изложена методика, используемая в лабораториях «Hercules Powder Company» [53].

Реагент

20 мл свежееотогнанного бензальдегида, растворенного в 100 мл безводного метанола.

Методика определения

Выпаривают на паровой бане аликвотную часть раствора многоатомного спирта, содержащего около 0,2—0,3 г пентаэритрита, до образования кристаллов. Смесь охлаждают, добавляют к ней равный объем метанола и отфильтровывают выпавшие в осадок калиевые соли. Затем соли промывают водно-метаноловым раствором (1 : 1). Полученный фильтрат и промывные воды выпаривают на паровой бане до появления кристаллов, затем добавляют 15 мл раствора бензальдегида и 12 мл концентрированной соляной кислоты. Раствору дают постоять при комнатной температуре в течение 15 мин. Время от времени смесь взбалтывают. Затем помещают ее на 1 час в баню со льдом при температуре 0—2° С. Фильтруют под вакуумом через взвешенный тигель с пластинкой из стекла средней пористости. Для того чтобы количественно перенести и полностью промыть осадок, применяют шесть 10-миллилитровых порций водно-метанолового (1 : 1) промывного раствора. Между добавлением очередной порции промывного раствора выключают вакуум и взбалтывают осадок с раствором для того, чтобы образовалась суспензия. Наконец, промывают стенки тигля и палочку для помешивания 30 мл промывного раствора. Отсасывают содержимое тигля, сушат тигель в течение 2 час при температуре 120° С и взвешивают.

Вычисление результатов анализа

$$\text{Вес технического пентаэритрита в аликвотной части} = \frac{(G + 0,03) \cdot 0,436}{0,87};$$

— вес осадка.

VI. АНАЛИЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛКИДНЫХ СМОЛ

Помимо модифицирования маслами и жирными кислотами, алкидные смолы иногда еще модифицируют канифолью, эфирами канифоли, малеиновой кислотой и ее производными, фенольными смолами, силиконами и стиролом. Иногда встречаются смеси алкидных смол с хлорированным каучуком, мочевиными, меламиновыми, нитроцеллюлозными, виниловыми и другими смолами. Для некоторых из этих веществ определенных правил анализа не существует. При выполнении анализа модифицированных алкидных смол химику-аналитику часто приходится доводить свое искусство экспериментатора до предела, и тем не менее в ряде случаев он не достигает поставленной цели, пользуясь общепринятыми методами анализа.

Ниже изложены некоторые предложения по методам анализа такого рода продуктов. Однако следует иметь в виду, что исследования, связанные с анализом модифицированных алкидных смол, отнюдь не ограничиваются применением описанных ниже методов.

1. АНАЛИЗ АЛКИДНЫХ СМОЛ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАНИФОЛЬЮ

Канифоль, эфиры канифоли, производные малеиновой кислоты и канифоли образуют соли калия, которые растворимы в омыляющей смеси Каппельмейера, и поэтому не мешают определению содержания фталевого ангидрида в алкидных смолах. Все указанные калиевые соли находятся во фракции, содержащей жирные кислоты.

Количество свободной канифоли в жирных кислотах может быть определено довольно точно при помощи методов D 803-51 [23], D 1240-52T [30] АОИМ, а также метода Мак-Николла, принятого АОНХ и обозначаемого Da 12-48 [6]. Согласно этим методам, жирные кислоты этерифицируются в таких условиях, в которых кислоты канифоли остаются свободными. Затем последние титруют. Ниже кратко излагается метод Мак-Николла.

Реагент

Растворяют 40 г β -нафталинсульфоокислоты в 1 л абсолютного метанола, затем раствор фильтруют.

Методика определения

В колбе с обратным холодильником нагревают навеску в 2 г образца жирных кислот и кислот канифоли с 25 мл указанного реагента в течение 30 мин. Одновременно проводят холостой опыт с реагентом. Раствор охлаждают и титруют 0,2 н. спиртовым раствором гидроокиси калия до конечной точки, определяемой при помощи фенолфталеина.

Вычисление результатов анализа

$$\text{Содержание канифоли} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 34,6}{a}$$

V_1 — объем (в мл) раствора КОН, израсходованного на титрование исследуемого образца; V_2 — объем (в мл) раствора КОН, израсходованного на титрование в холостом опыте; a — навеска образца в (граммах).

При омылении алкидных смол эфиры канифоли не омыляются полностью. Они могут быть расщеплены путем повторного омыления в более жестких условиях [86, 90] той части, которая содержит жирные кислоты. Затем

их количество определяют по кислотному числу до и после омыления, проводя соответствующие операции титрования. Кислоты могут быть также изолированы, а содержание канифоли измерено методом Мак-Николла.

Монтегю и Моралес [77, 78] предлагают считать разницу чисел омыления смолы в мягких и жестких условиях мерой присутствующего эфира канифоли. Они рекомендуют проводить омыление 0,5 н. этаноловым раствором гидроокиси калия в течение 30 мин и омыление 1 н. раствором гидроокиси калия в бензиловом спирте в течение 1 час.

Сванн [105] предложил методы колориметрического определения содержания свободной канифоли и эфиров канифоли в смолах. Окраски, наблюдаемые в бензольных растворах смол при действии уксусного ангидрида и серной кислоты, сравнивают с окраской стандартных растворов перманганата или измеряют светопоглощение. Предложенный им метод позволяет точно определять свободную канифоль в алкидных смолах. Однако сложные эфиры канифоли, входящие в состав глицерино-фталатных алкидных смол, дают результаты в пять раз выше, чем сложные эфиры канифоли в смеси с теми же смолами.

Херлинггер и Компо [54] описывают метод определения канифоли в жирных кислотах, являющийся более точным, нежели метод Мак-Николла. Однако применение его для анализа алкидных смол возможно не оправдано вследствие ошибки в экстрагировании жирных кислот и сравнительно большого количества образца, требующего для анализа.

2. АНАЛИЗ ФЕНОЛЬНЫХ МОДИФИКАЦИЙ АЛКИДНЫХ СМОЛ

Анализ фенольных модификаций алкидных смол представляет собой трудную задачу. Содержание фталевого ангидрида в некоторых из таких смол может быть определено по методу Сванна [104] или по методу D 1306-54T АОИМ [23]. Помимо определения содержания фталевого ангидрида, можно провести весьма ограниченное число других аналитических операций. Фенольные конденсаты обнаруживаются во всех фракциях алкидной смолы в процессе их омыления и последующего разделения продуктов омыления по методу Каппельмейера.

3. АНАЛИЗ АЛКИДНЫХ СМОЛ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Содержание кремния в алкидной смоле, модифицированной кремнийорганическими соединениями, часто может быть установлено путем окисления образца исследуемой смолы концентрированной серной кислотой и последующим прокаливанием полученной кремневой кислоты до двуокиси кремния. Если известен тип кремнийорганического соединения, входящего в состав анализируемой смолы, то можно приблизительно рассчитать его содержание в смоле*.

Содержание фталевого ангидрида, как правило, определяют обычными методами. Некоторое количество вещества, содержащего кремний, может присутствовать во фталевых солях, но его можно учесть путем растворения солей в воде или пользуясь спектрофотометрическим методом D 1307-54T АОИМ для определения содержания фталевой кислоты [34].

* Первые методы синтеза алкидных смол, модифицированных кремнийорганическими соединениями, были предложены советскими учеными [10—12] (см. дополнительную литературу). Методы их анализа и исследования разработаны в лабораториях кафедры аналитической химии МХТИ им. Д. И. Менделеева [13—16] (см. дополнительную литературу). — *Прим. ред.*

При экстрагировании жирных кислот в экстракт может частично перейти некоторое количество кремнийорганических продуктов. Окисление жирных кислот серной кислотой дает возможность проверить их чистоту*.

Содержание многоатомных спиртов в кремний-алкидных смолах обычно определяют одним из изложенных выше методов.

4. АНАЛИЗ АЛКИДНЫХ СМОЛ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СТИРОЛОМ

Содержание фталевого ангидрида в алкидных смолах, модифицированных стиролом, может быть найдено по инструкциям АОИМ D 563-52 [22], D 1306-54T [32] или D 1307-54T [33]. Содержание других двухосновных кислот устанавливают по методу Сванна [104], в случае если омыление проводится при избытке бензола, растворяющего полистирол, как это делается согласно трем методам АОИМ.

Продукты, содержащие стирол, обнаруживаются во фракции жирных кислот, экстрагируемой эфиром. Капельмейер [67] отметил, что в эфирном экстракте могут присутствовать неизмененные мономерные жирные кислоты, изомеризованные, димерные и тримерные жирные кислоты, мономерные и (или) полимерные жирные кислоты, химически связанные с различным количеством стирола, и полистирол, не связанный с жирными кислотами. Существуют противоречивые мнения относительно того, встречаются ли подлинны сополимеры стирола с ненасыщенными жирными кислотами. Превосходный обзор исследований по данному вопросу составлен Кутом [70].

Капельмейер [67] предложил метод определения стирола в жирных кислотах путем установления их числа омыления. Поскольку среднее число омыления для жирных кислот равно 200, содержание стирола в жирных кислотах, модифицированных стиролом, можно найти вычитанием из 100 половины измеренного числа омыления. Кут [71—73] опубликовал метод отделения жирных кислот от непрореагировавшего стирола, основанный на осаждении жирных кислот в виде кальциевых солей из раствора калиевых мыл в водном этилацетате.

Содержание полимеризованного стирола в жирных кислотах, модифицированных стиролом, может быть определено спектрофотометрическим методом Херта, Стеффорда, Кинга и Шмитта [57], согласно которому растворяют высушенные экстрагированные жирные кислоты в циклогексане и измеряют светопоглощение в области 269, 282 и 291 м μ . Решение трех уравнений, включающих поправки на поглощение сопряженных триеновых кислот и мономерного стирола, позволяет определить содержание полимеризованного стирола. При помощи этих уравнений можно также установить количество присутствующего мономерного стирола.

Сванн [106] рекомендует проводить отделение полистирола от калиевых солей жирных кислот, пользуясь 87%-ным метанолом. Он также предлагает сплавлять алкидную смолу с гидроокисью калия и затем экстрагировать полученный плав 87%-ным метанолом для отделения полистирола. Его метод, по-видимому, дает более надежные результаты [101].

VII. АНАЛИЗ СМЕСЕЙ АЛКИДНЫХ СМОЛ

Для улучшения некоторых физических или химических свойств алкидных смол с ними иногда смешивают другие смолы. Хотя подобных смесей

* При наличии кремнийорганических соединений образуется осадок кремневой кислоты. — *Прим. ред.*

в промышленном масштабе производят мало, иногда необходимо проводить их анализ. Ниже излагаются методы анализа некоторых смесей алкидных смол.

1. АНАЛИЗ СМЕСИ МОЧЕВИНО- И МЕЛАМИНО-АЛКИДНЫХ СМОЛ

Вследствие различия размеров молекул, форм и полярностей алкидных смол последние не могут быть полностью отделены от аминосмолы путем использования различных растворителей.

Капельмейер [66] рекомендует подвергать смолу перегонке с водяным паром. Пар удаляет летучие растворители и способствует отверждению аминосмолы. Алкидная смола может быть затем экстрагирована эфиром, бензолом или метиленхлоридом и испытана обычным путем. Перегонка с паром не приводит к заметному гидролитическому расщеплению смолы.

2. АНАЛИЗ СМЕСЕЙ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ И АЛКИДНЫХ СМОЛ

Лаки, содержащие алкидные смолы, встречаются редко. Качественное отделение алкидной смолы от нитроцеллюлозы не может быть произведено с помощью различных растворителей. Однако Шефер и Бекер [91] разработали метод, позволяющий отделить алкидную смолу в форме, удобной для последующего анализа. Они растворяют исследуемый лак в ледяной уксусной кислоте и восстанавливают нитроцеллюлозу в растворимую в воде форму путем нагревания анализируемого продукта в колбе, снабженной обратным холодильником, в течение 5 мин с тетрагидратом хлорида двухвалентного железа. Алкидную смолу экстрагируют метиленхлоридом и промывают водой. После выпаривания метиленхлорида алкидную смолу растворяют в бензоле и омыляют обычным путем. Содержание фталевой кислоты определяется по количеству спирта, входящего в состав кристаллов. Содержание фталевого ангидрида определяется по потере веса калиевых солей в процессе их сушки в течение 1 час при температуре 60° С и нагревания в течение 3 час при 150°. Если имеется ультрафиолетовый спектрофотометр для определения содержания фталевого ангидрида в смолах, разделенных по методу Шефера и Бекера, можно воспользоваться методом D 1307-54Т АОИМ [33].

3. АНАЛИЗ СМЕСЕЙ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛХЛОРИДА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ И АЛКИДНЫХ СМОЛ

Содержание фталевого ангидрида в смесях виниловых смол и фталевого эфира может быть определено спектрофотометрическим методом Шрива и Хитера [93] или методом D 1307-54Т АОИМ [33].

Сванн и Эспозито [107] разработали метод полного разделения подобных смесей. Они растворяют смолы в диоксане и затем осаждают виниловую смолу 0,125 н. спиртовым раствором гидроокиси калия.

Разделение смол завершается, прежде чем одна или другая смола будет разложена щелочью.

4. АНАЛИЗ СМЕСЕЙ ХЛОРИРОВАННОГО КАУЧУКА И АЛКИДНЫХ СМОЛ

Содержание фталевого ангидрида в смесях хлорированного каучука и алкидных смол может быть определено путем растворения в воде солей, полученных модифицированным методом омыления Капельмейера, и по-

следующей нейтрализацией и выпариванием до сухого состояния [59]. После прокаливания сухих солей при 600°C образовавшийся карбонат калия титруют соляной кислотой до конечной точки титрования, определяемой с помощью индикатора метилового оранжевого.

VIII. ОТДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Растворители алкидных смол могут быть отделены путем перегонки с паром или дистилляции под вакуумом. Добавление высококипящего растворителя в раствор смолы часто позволяет отделить первоначальные растворители путем дробной перегонки. Небольшое количество гидрохинона, добавленное в раствор смолы перед вакуумной или дробной перегонкой, существенно уменьшает тенденцию смолы к образованию гелей. Проведение перегонки в атмосфере инертного газа также способствует уменьшению желатинизации. Если в качестве растворителя для дробной перегонки используется высококипящий сложный эфир, то не должна быть упущена из виду возможность эфирного обмена между смолой и сложным эфиром. Вайль [110] рекомендует добавлять антивспениватель А, выпускаемый фирмой «Dow-Corning», к раствору смолы перед перегонкой для предотвращения пенообразования.

IX. ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ И КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА

Разработано значительное число методов для определения, соответствуют ли сырьевые материалы и готовые смолы установленным требованиям, а также для контроля процессов производства смол. Многие из используемых методов детально изложены в весьма ценной и подробной монографии Гарднера и Сварда [48] под названием «Физическое и химическое исследование лаков, красок и пигментов».

Помимо этого, многие технические требования и условия испытаний были стандартизованы такими организациями, как Американское общество нефтехимиков (АОНХ), Американское общество испытания материалов (АОИМ) и Федерация клубов лакокрасочной промышленности (ФКЛП).

Большинство исследований алкидных смол и их сырьевых материалов носят физический характер. Такие испытания часто позволяют получать данные, которые нельзя получить химическим путем. Они проводятся быстро и легче выполняемы, чем химические испытания. Однако, поскольку настоящая книга посвящена главным образом химической технике, физические методы испытаний, как правило, в ней не рассматриваются.

1. ИССЛЕДОВАНИЕ АЛКИДНЫХ СМОЛ

Технические испытания алкидных смол обычно предусматривают определение кислотного числа, цвета, содержания нелетучих веществ, масел и фталевого ангидрида, определение удельного веса, содержания неомыляемых веществ, вязкости и уменьшения вязкости. В связи с большим значением этих испытаний в промышленности данные методы кратко изложены ниже.

А. Кислотное число

В процессе этерификации смолы имеет весьма большое значение для контроля течения реакции измерение кислотного числа. Кислотное число готовой смолы указывает на степень взаимодействия смолы с некоторыми

пигментами. Кислотное число выражается как количество миллиграммов гидроокиси калия, которое требуется для нейтрализации свободных кислот, содержащихся в 1 г исследуемой смолы. Стандартные методы для определения кислотных чисел отдельных алкидных смол не разработаны. Однако можно применять метод 5072 Федеральной инструкции ТТ-Р-141b [43] или инструкции D 154-53 АОИМ [14]. Ряд способов описан также Гарднером и Свардом [48]. Следующий метод дает хорошие результаты.

Растворяют около 10 г смолы приблизительно в 50 мл нейтрализованного бензолю-но-спиртового раствора. Титруют 0,2 н. метанольным раствором КОН до конечной точки титрования, определяемой с помощью фенолфталеина.

Кислотное число (К. ч.) вычисляют по формуле

$$K.ч. = \frac{V \cdot N \cdot 56,1}{a}$$

где V — объем раствора едкого кали, израсходованного на титрование свободных кислот; N — нормальность раствора КОН; a — навеска образца (в граммах).

Б. Цвет

Цвет смолы обычно измеряется путем сравнения с так называемыми гарднеровскими стандартами и выражается числом. Подробные указания даны в инструкции D 154-53 АОИМ [14]. Гарднер и Свард [48] описывают также ряд других стандартных методов измерения цвета смол.

В. Содержание нелетучих веществ

Содержание нелетучих или твердых веществ в алкидных смолах обычно определяют с помощью одного из методов, описанных в разделе II.

Г. Содержание масел

Содержание масел в алкидной смоле может быть рассчитано по процентному содержанию жирных кислот, определяемых изложенным выше способом. Чтобы найти процентное содержание масла, умножают процент содержания жирной кислоты на 1,046. Иногда количество масел выражают в процентах жирных кислот.

Д. Содержание фталевого ангидрида

Содержание в алкидной смоле фталевой кислоты обычно выражают в виде содержания фталевого ангидрида, определяемого любым из ранее описанных методов.

Е. Содержание неомыляемых веществ

Метод определения неомыляемых веществ в алкидной смоле дает возможность обнаружить присутствие в ней фальсифицированных масел, неочищенных масел и некоторых модификаций алкидных смол. Ниже кратко излагается метод 7011 Федеральной инструкции ТТ-Р-141b [44].

Методика определения

8—10 г исследуемого вещества нагревают в колбе с обратным холодильником в течение 2 час с 50 мл 95%-ного этилового спирта и 5 мл 50%-ного раствора NaOH. Затем смесь выпаривают до малого объема, разбавляют водой до 300 мл и экстраги-

руют несколько раз в делительной воронке этиловым эфиром. Эфирный экстракт промывают водой до нейтрального состояния, затем эфир выпаривают в химическом стакане известного веса и производится взвешивание.

При экстрагировании эфиром образуются эмульсии, затрудняющие дальнейший анализ. Они часто расслаиваются при добавлении к ним этилового спирта. Медленное и осторожное взбалтывание при экстрагировании эфира помогает свести к минимуму образование эмульсии.

Комитет D-1 АОИМ работает над предложенным методом определения неомыляемых веществ в растворах алкидных смол. Данный метод отличается от федерального метода тем, что омыленная смесь не выпаривается, а разбавляется водой, а затем экстрагируется эфиром. Присутствие этилового спирта сводит к минимуму образование эмульсии. После выпаривания эфира остаток высушивают до постоянного веса в вакуумной печи при температуре 80°C.

Ж. Вязкость

Инструкция D 154-53 АОИМ [14] содержит описание широко используемого метода измерения вязкости смолы с применением трубок Гарднера—Холдта, где происходит подъем пузырьков. Время, затраченное на подъем пузырька в трубке, наполненной смолой, при температуре 25°C, сравнивается с временем подъема в стандартных жидкостях, находящихся в трубке того же размера. Вязкость выражается в секундах или имеет буквенное обозначение.

В инструкции D 1200-54 АОИМ [28] и в Инструкции 40-51 Федерации комитетов лакокрасочной промышленности излагается метод, при котором используются вискозиметры по истечению типа Форда. Вязкость измеряется количеством времени, необходимым для истечения некоторого объема смолы при температуре 25°C через отверстие сосуда.

Точность данного метода несколько выше, чем точность метода с использованием трубок Гарднера—Холдта. При применении любого из данных двух методов необходимо следить за тем, чтобы температура смолы была равна 25°C, поскольку изменения вязкости с изменением температуры алкидных смол довольно значительны.

3. Уменьшение вязкости

Уменьшение вязкости является мерой полимеризации смолы. Оно выражается через содержание твердых веществ в смоле при некоторой низкой вязкости, часто в интервале от *C* до *E*, измеренной в трубках Гарднера—Холдта. Аномально низкое количество твердых веществ указывает на интенсивную полимеризацию смолы.

Кроме этого, иногда проводят определения содержания золы, гидроксильного числа и числа омыления. Содержание золы находят путем сжигания навески смолы и последующего прокалывания при температуре 600°C образовавшегося остатка. К алкидным смолам применим метод Огга, Портера и Виллитса [79], рекомендуемый для определения гидроксильных чисел. Числа омыления могут быть установлены одним из методов, используемых при анализе масел.

2. ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К СЫРЬЕВЫМ МАТЕРИАЛАМ

К сырьевым материалам, используемым в производстве алкидных смол, относятся двухосновные кислоты и их ангидриды, масла и жирные кислоты, многоатомные спирты и растворители. Каждый изготовитель сам устанавливает

ливают требования, предъявляемые к исходным сырьевым материалам, и методы их испытаний. Однако можно пользоваться рядом стандартных методов испытания и инструкциями с указанием технических требований, разработанными Американским обществом нефтехимиков (АОНХ), Американским обществом испытания материалов (АОИМ) и другими организациями. По просьбе потребителя многие поставщики сырьевых материалов дают копии методик испытаний, применяемых ими для контроля качества поставляемых материалов.

Помимо данных количественного анализа общего состава исходного сырьевого материала, коммерческая оценка учитывает главным образом присутствие или отсутствие нежелательных примесей, которые могут вызывать изменение цвета или запаха, уменьшать теплостойкость или химическое сопротивление технической готовой продукции или же действовать как катализаторы реакций, идущих в нежелательном направлении. Главной характеристикой сырьевых материалов служат результаты синтеза из них смолы; при этом выясняется, обладает ли синтезируемый продукт должными физико-химическими свойствами.

А. Двухосновные кислоты и ангидриды

Исследования, проводимые с кислотами или ангидридами, по своей природе носят в основном физический характер. Сюда относятся определения внешнего вида, содержания золы, цвета, точки замерзания или плавления, содержания нерастворимого вещества, влажности, растворимости и содержания летучих веществ. Химические испытания включают количественный анализ и исследование наличия особых примесей. Количественный анализ кислот обычно проводят путем титрования их стандартными растворами оснований. Ангидриды гидролизуют до образования кислот, после чего проводят титрование стандартными растворами оснований или же избыток воды, не вошедшей в реакцию с ангидридом, определяют с помощью реактива Фишера [97, 98]; ангидрид можно также подвергнуть действию анилина [64] и избыточный анилин оттитровать стандартным раствором соляной кислоты в смеси этиленгликоля и изопропилового спирта [95]. Свободную кислоту, смешанную с фталевым или малеиновым ангидридом, оттитровывают непосредственно при помощи три-*n*-пропиламина или *N*-этилпиперидина [99]. Фталевая кислота, смешанная с ангидридом, может быть также определена спектрофотометрическим методом [2].

Фталевый ангидрид

Малеиновый ангидрид. Примесь малеинового ангидрида к фталевому ангидриду может быть определена перманганат-иодометрическим методом [60] или методом, описанным ниже [35].

Методика определения

5 г фталевого ангидрида растворяют в 100 мл воды, к раствору добавляют 25 мл концентрированной серной кислоты, нагревают до кипения и титруют 0,1 н. раствором перманганата калия. Конечная точка титрования считается достигнутой, если при добавлении очередной порции 0,3 мл перманганата розовый цвет раствора сохраняется в течение 4 сек.

$$\% \text{ малеинового ангидрида} = \frac{V \cdot N \cdot 0.98}{4} ;$$

здесь *V* — объем раствора KMnO_4 , израсходованного на титрование малеинового

ангидрида; N — нормальность стандартного раствора перманганата; a — навеска образца (в граммах).

Время пенообразования и начало желатинизации. Это испытание проводят с целью определить скорость реакции фталевого ангидрида, сопровождающейся образованием синтезируемой смолы.

Время пенообразования высококачественного фталевого ангидрида при испытании данным методом составляет минимально 18 мин.

Методика определения

15,75 г фталевого ангидрида и 10 г химически чистого 98—99%-ного глицерина вносят в пробирку 200×25 мм. Пробирку с внесенным в нее стеклянным шариком помещают в масляную баню, где находится мешалка. Температура в ванне должна составлять $275 \pm 0,5^\circ \text{C}$. Включают секундомер. Пробирку помещают таким образом, чтобы поверхность ее содержимого находилась на ~ 3 мм над уровнем масла в бане. Отмечают время, когда пена покрывает всю поверхность реагирующих веществ и остается в таком состоянии в течение 1 мин. Отмеченное время является временем пенообразования и соответствует началу желатинизации смолы.

Подкомитет XI Комитета D-1 АОИМ разрабатывает экспериментальный метод определения цвета фталево-глицеринового сложного эфира. Этот метод испытания будет полезен для проверки чистоты как фталевого ангидрида, так и глицерина.

Б. Масла и жирные кислоты

Методы анализа высыхающих масел превосходно изложены Бредли и Кропа [38]. Можно рекомендовать по маслам и жирным кислотам книги Хилдича [55], Релстона [84], Бейли [34], Джемисона [61] и Меркли [76]. Кроме того, опубликовано весьма много статей, содержащих сведения об этих важных естественных продуктах. Цели и значение ряда испытаний, проводимых над маслами и жирными кислотами, рассмотрены в работе Конена [69]. Стандартные методики испытания этих материалов можно получить как от Американского общества нефтехимиков (АОНХ), так и от Американского общества испытания материалов (АОИМ). Кроме того, по некоторым маслам имеются стандартные инструкции АОИМ с указанием технических требований.

Физические испытания, проводимые с маслами и жирными кислотами, включают определение содержания золы, испытание на разрыв, прозрачность, цвет, время высыхания, оседание, время желатинизации, скорость полимеризации при высокой температуре, содержание нерастворимых в хлороформе веществ, термостойкость, показатель преломления, удельный вес и вязкость.

Все эти испытания описаны в инструкции D 555-54 АОИМ [21]. К числу обычно проводимых химических испытаний относятся определение иодного числа и числа омыления, а также содержания неомыляемых веществ.

Кислотное число. Кислотное число является мерой содержания свободных жирных кислот. Для его определения исследуемое вещество титруют стандартным раствором щелочи до конечной точки, устанавливаемой при помощи фенолфталеина. Кислотное число равно количеству миллиграммов гидроокиси калия, требуемого для нейтрализации свободных кислот, содержащихся в 1 г исследуемого вещества [21].

Иодное число. Иодное число является мерой содержания ненасыщенных веществ в исследуемых маслах или жирных кислотах. Это есть процентное содержание иода, связываемого исследуемым веществом, при определенных

стандартных условиях. Из нескольких существующих методов определения иодного числа шире всего используется метод Уиджа [38]. Хлористый иод, растворенный в ледяной уксусной кислоте, добавляется к раствору, исследуемому в холостом опыте, и к хлороформенному раствору исследуемого вещества. После хранения в темноте в течение 1 час при 25° С добавляют к раствору воду и иодид калия и титруют выделившийся иод стандартным раствором тиосульфата натрия. Для получения достоверных результатов необходимо уделять большое внимание деталям опыта. К числу переменных величин относятся концентрация реагента, температура, величина навески, время реакции и состав исследуемого вещества.

Из других испытаний, проводимых для определения содержания ненасыщенных веществ, можно отметить определение роданового числа [38], малеинового ангидрида или двойных связей [21] и анализ методом ультрафиолетовой абсорбционной спектроскопии [5]. Анализ методом ультрафиолетовой спектроскопии позволяет произвести количественное определение диеновых, триеновых и тетраеновых ненасыщенных компонентов в маслах. Это гораздо более эффективный метод, нежели комбинированный анализ, используемый ранее для определения типа и количества ненасыщенных веществ. Насыщенные жирные кислоты могут быть определены весовым методом путем осаждения в виде свинцовых солей [58].

Число омыления. Число омыления дает сведения о типе и количестве глицеридов и жирных кислот, входящих в состав исследуемого масла. Оно выражается числом миллиграммов гидроокиси калия, необходимой для омыления 1 г исследуемого образца. Пробу и холостой раствор подвергают нагреванию в круглодонных колбах с обратным холодильником в течение 1 час с избытком спиртового раствора гидроокиси калия; избыток КОН затем оттитровывают стандартным раствором кислоты. Конечную точку титрования определяют при помощи фенолфталеина. Разница между результатами титрования пробы и холостого раствора, выраженная в миллиэквивалентах, после умножения на 56,1 и деления на вес пробы в граммах равна числу омыления [21].

Неомыляемые вещества. Содержание неомыляемых веществ является мерой чистоты масла. Масло омыляется спиртовым раствором гидроокиси калия, и полученный мыльный раствор разбавляется водой. Неомыляемое вещество экстрагируется петролейным эфиром, взвешивается и затем вводится поправка на экстрагированные жирные кислоты, определяемая путем титрования [21].

Другие испытания. В дополнение к вышеуказанным испытаниям при исследовании гидроксилсодержащих масел, таких, как касторовое, проводят определения ацетильного и гидроксильного чисел [21]. Время желатинизации [21] определяется у тунгового и обезвоженного касторового масел.

Технические испытания для таллового масла включают определение количества присутствующей канифоли, кислотного числа канифольевых кислот, влажности и содержания золы. Методы анализов для таллового масла описаны в инструкции D 803-51 АОИМ [23].

В. Многоатомные спирты

(1) Глицерин

Анализ глицерина подробно описан Сегуром [89]. Американское общество нефтехимиков (АОНХ) располагает стандартными методиками испытаний глицерина. К ним относятся: определения кислотности, содержания золы, хлоридов [7], глицерина [8], влажности [10] и удельного веса [9].

Некоторые покупатели включают требования, относящиеся к цвету, термостойкости и карбонизации серной кислотой.

Кислотность. Кислотность измеряется путем растворения 10 г глицерина в воде и нейтрализации полученного раствора стандартным раствором основания по фенолфталеину [7].

Содержание золы и хлоридов. Содержание золы определяется путем обугливания 2—5 г исследуемой пробы в платиновой чашке при $525 \pm 25^\circ \text{C}$, с последующим экстрагированием хлоридов водой и прокаливанием экстрагированного карбонизированного продукта при $525 \pm 25^\circ \text{C}$. В чашку добавляют раствор хлорида, выпаривают и прокаливают до постоянного веса при температуре 500°C .

Содержание хлоридов в золе определяют посредством титрования нитратом серебра [7].

Количественный анализ. Содержание глицерина определяется окислением до муравьиной кислоты периодатом натрия [8]. Стандартный метод описан в разделе V-2 данной статьи.

(2) Гликоли

Анализ гликолей рассматривается Гилленбрандом [56]. Обычно проводимые испытания в случае гликолей заключаются в определениях кислотности, содержания золы, хлоридов, определении цвета, удельного веса, содержания соединений железа, влажности и условий перегонки. Значение удельного веса и результаты дистилляции дают возможность установить чистоту исследуемых технических гликолей.

Кислотность. Кислотность, рассчитываемая на уксусную кислоту, определяется титрованием 50 г исследуемого гликоля 0,1 н. спиртовым раствором гидроокиси калия до конечной точки, определяемой при помощи фенолфталеина.

Содержание золы и соединений железа. Содержание золы определяют путем сжигания 50 г гликоля в тарированной платиновой чашке и последующего прокалывания остатка до постоянного веса при 500°C . Содержание соединений железа может быть измерено путем растворения золы в соляной кислоте и последующего наблюдения за изменением цвета под действием о-фенантролина [88] или тиоцианата аммония [103].

Содержание хлоридов. Содержание хлоридов удобно определять путем титрования 50 г исследуемого гликоля, растворенного в 100 мл воды, 0,1 н. раствором нитрата серебра до конечной точки, устанавливаемой посредством хромата калия.

Цвет. Обычно цвета гликолей сравнивают с платино-кобальтовыми цветовыми стандартами по ААЗ (Американская ассоциация здравоохранения) [29].

Перегонка. Перегонка гликолей осуществляется согласно инструкции D 86-54 АОИМ [12].

Влажность. Влажность гликолей обычно определяется путем титрования реактивом Фишера.

Удельный вес. Удельные веса гликолей измеряются при помощи пикнометра емкостью 60 мл при температуре 20°C .

(3) Пентаэритрит

Большинство сортов технического пентаэритрита содержит около 85% пентаэритрита и 15% родственных многоатомных спиртов, например дипентаэритрита. Технические испытания для пентаэритрита обычно включают

определение содержания золы, гидроксильных групп, определение точки плавления, содержания пентаэритрита и влажности.

Содержание золы. Зола в пентаэритрите обычно определяют в виде сульфатированной золы [53]. Чтобы установить ее содержание, 5 г исследуемого пентаэритрита нагревают на электрической плитке до обугливания. Затем смачивают остаток серной кислотой (1 : 1) и выпаривают кислоту. Остаток нагревают при 600° С до тех пор, пока не сгорит углерод, после чего производят взвешивание золы.

Содержание гидроксильных групп. Содержание гидроксильных групп в пентаэритрите определяют ацетилизированием уксусным ангидридом в среде пиридина. Рекомендуется в качестве реагента применять приблизительно 2,5 н. раствор уксусного ангидрида в химически чистом пиридине, содержащем 0,35% воды [52]. К 0,5 г высушенного пентаэритрита добавляют 25 мл реагента и нагревают в течение 30 мин в колбе с обратным холодильником. Затем добавляют 50 мл воды, охлаждают до температуры ниже 20° С и титруют 1 н. раствором едкого натра до конечной точки, определяемой по фенолфталеину. Подобным же образом поступают при проведении холодного опыта.

$$\% \text{ OH} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot N \cdot 1,7}{a}$$

V_2 — объем (в мл) раствора едкого натра, израсходованного на титрование в холостом опыте; V_1 — объем (в мл) раствора едкого натра, израсходованного на титрование образца; N — нормальность стандартного раствора NaOH; a — навеска образца (в граммах).

Точка плавления. Точку плавления пентаэритрита удобно определять в капиллярной трубке; обычно указывают температурный интервал, отвечающий началу и завершению плавления кристаллов.

Количественный анализ. Пентаэритрит может быть определен дибензальным методом [53], описанным в разделе V-6.

Влажность. Содержание влаги в пентаэритрите быстро устанавливают путем высушивания образца исследуемого пентаэритрита до постоянного веса при 115° С.

Г. Растворители

К растворителям, используемым в производстве алкидных смол, относятся некоторые нефтяные дистилляты, натуральные и синтетические ароматические растворители и бутанол. Технические испытания для указанных веществ включают: определения кислотности [26], анилиновой точки [25], цвета [15], коррозии меди [17], пределов кипения [12], температуры вспышки [11], запаха [17], значения каури-бутанолового числа [27], содержания серы [13] и воды [17]. Американское общество испытания материалов располагает стандартными методиками всех перечисленных испытаний. Имеются также технические инструкции АОИМ по исследованию таких растворителей, как толуол [19], ксилол [20], уайт-спирит [16, 24] и бутанол [18].

Кислотность. Стандартный метод, позволяющий обнаружить присутствие кислотных материалов в остатке от перегонки, состоит в обработке последнего водой и последующем испытании индикатором метиловым оранжевым.

Цвет. Цвета растворителя сравнивают при помощи хромометра Сейболта со стандартными цветными дисками и выражают числами.

Коррозия меди. Испытание на коррозию медной пластинки [17] позволяет обнаружить в растворителе наличие элементарной серы или соединений серы, способствующих коррозии меди. Подобные вещества могут реагировать с некоторыми пигментами, вызывая изменение их цвета. Полированную медную пластинку опускают в растворитель в контролируемых условиях, после чего ее сравнивают со стандартными эталонными пластинками. Коррозию выражают числом.

Дистилляция. При этом испытании определяют пределы выкипания исследуемого растворителя [12]. Дистилляция проводится со стандартным оборудованием, и температуры кипения регистрируются в начальной стадии кипения в момент, когда перегонится 10% кипящей фракции дистиллата, и в конечной точке, когда перегонная колба становится сухой.

Температура вспышки. Существует несколько методов определения температуры вспышки растворителя. Выбор того или иного метода часто диктуется соответствующими предписаниями, нежели личным предпочтением. Наиболее точные результаты получаются при использовании метода D 56-52, рекомендованного АОИМ [11].

Каури-бутаноловое число. Данный анализ дает приближенное представление о растворяющей способности растворителя. Существует спорное мнение относительно значения этого испытания в предсказании указанного свойства, но оно широко используется на практике. Каури-бутаноловое число выражает объем растворителя, обуславливающий помутнение в 20 г стандартного раствора смолы Каури в бутаноле [27].

Запах. В технических инструкциях, определяющих требования к растворителю, обычно говорится, что растворитель не должен иметь остаточного запаха, или неприятного запаха, или должен иметь нормальный запах. Подобные испытания субъективны. Обычно используемый метод заключается в придании запаха, эквивалентного или лучшего, чем стандарт, который по опыту признан удовлетворительным.

Содержание серы. Присутствие в растворителе сероводорода и двуокиси серы устанавливается с помощью свинцовой реактивной бумаги и иодо-крахмальной реактивной бумаги, применяемых во время дистилляции растворителя. Общее содержание серы иногда проверяют сжиганием растворителя в специальной лампе и последующем определении содержания серы в образовавшихся газах [13].

Содержание воды. Содержание воды в большинстве растворителей удобно измерять с помощью реактива Фишера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Agarwal M. M., National Lead Company, Research Lab., Brooklyn, N. Y., частное сообщение.
2. Agarwal M. M., Spagnolo F., Anal. Chem., 25, 1412—1413 (1953).
3. Allen N., Charbonnier H. Y., Coleman R. M., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 384—387 (1940).
4. Am. Oil Chemists' Soc., Official and Tentative Methods, 2nd ed., «Titer test», Method Cc 12—41, Chicago, 1946, revised, 1951.
5. Am. Oil Chemists' Soc., Official and Tentative Methods, 2nd ed., «Poly Unsaturated Acids», Method Cd. 7—48, Chicago, 1946, revised, 1951.
6. Am. Oil Chemists' Soc., Official and Tentative Methods, 2nd ed., «Rosin», Method Da 12—48, Chicago, 1946, revised, 1951.
7. Am. Oil Chemists' Soc. Official and Tentative Methods, 2nd ed., «Ash, Alkalinity or Acidity and Sodium Chloride», Method Ea 2—38, Chicago, 1946, revised, 1951.
8. Am. Oil Chemists' Soc., Official and Tentative Methods, 2nd ed., «Glycerol», Method Ea 6—51, Chicago, 1946, revised, 1951.
9. Am. Oil Chemists' Soc., Official and Tentative Methods, 2nd ed., «Apparent Specific Gravity», Method Ea 7—50, Chicago, 1946, revised, 1951.

10. Am. Oil Chemists' Soc., Official and Tentative Methods, 2nd ed., «Moisture», Method Ea 8—50, Chicago, 1946, revised, 1951.
11. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 4, «Flash Point by Tag Closed Tester», D 56—52, Philadelphia, 1952, pp. 399—401.
12. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, 1954 Suppl., Pt. 4, «Distillation of Gasoline, Naphtha, Kerosene and Similar Petroleum Products», D 86—54, Philadelphia, 1954, pp. 1—7.
13. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 5 «Sulfur in Petroleum Products by the Lamp—Gravimetric Method», D 90—50 T, Philadelphia, 1952, pp. 21—28.
14. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, 1953 Suppl., Pt. 4, «Standard Methods of Testing Varnishes», D 154—53, Philadelphia, 1953, pp. 43—57.
15. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, 1953 Suppl., Pt. 5, «Saybolt Color of Refined Petroleum Products», D 156—53T, Philadelphia, 1953, pp. 21—26.
16. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 4, «Petroleum Spirits (Mineral Spirits)», D 235—239, Philadelphia, 1952, p. 224.
17. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 4, «Sampling and Testing Lacquer Solvents and Diluents», D 268—49, Philadelphia, 1952, pp. 410—421.
18. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 4, «Butanol (Normal Butyl Alcohol)», D 304—45, Philadelphia, 1952, p. 343.
19. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 4, «Industrial Grade Toluene for Use in Paint, Varnish, Lacquer, and Related Products», D 362—36, Philadelphia, 1952, p. 358.
20. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 4, «Industrial Grade Xylene or Solvent Naphtha for Use in Paint, Varnish, Lacquer, and Related Products», D 364—36, Philadelphia, 1952, p. 360.
21. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, 1953 Suppl., Pt. 4, «Testing Drying Oils», D 555—53, Philadelphia, 1953, pp. 12—34.
22. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 4, «Phthalic Anhydride Content of Alkyd Resins and Resin Solutions», D 563—52, Philadelphia, 1952, pp. 332—333.
23. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 4, «Testing Tall Oil», D 803—51, Philadelphia, 1952, pp. 661—673.
24. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 4, «Heavy Petroleum Spirits (Heavy Mineral Spirits)», D 965—48T, Philadelphia, 1952, pp. 226—227.
25. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 4, «Aniline Point and Mixed Aniline Point of Hydrocarbon Solvents», D 1012—51, Philadelphia, 1952, pp. 370—372.
26. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 5, «Acidity of Residue from Distillation of Gasoline and Petroleum Solvents», D 1093—52, Philadelphia, 1952, p. 552.
27. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, 1954 Suppl., Pt. 4, «Kauri-Butanol Value of Hydrocarbon Solvents», D 1133—54T, Philadelphia, 1954, pp. 31—33.
28. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 4, «Viscosity of Paints, Varnishes, and Lacquers by Ford Viscosity Cup», D 1200—52T, Philadelphia, 1952, pp. 552—554.
29. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 4, «Color of Clear Liquids (Platinum-Cobalt Scale)», D 1209—52T, Philadelphia, 1952, pp. 376—377.
30. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 4, «Rosin Acids in Fatty Acids», D 1240—52T, Philadelphia, 1952, pp. 627—628.
31. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, 1953 Suppl., Pt. 4, «Non-Volatile Content of Resin Solutions», D 1259—53T, Philadelphia, 1953, pp. 62—63.
32. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, 1954 Suppl., Pt. 4, «Phthalic Anhyd-

- ride Content of Alkyl Resins and Esters Containing Other Dibasic Acids (Gravimetric)», D 1306—54T, Philadelphia, 1954, pp. 16—18.
33. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, 1954 Suppl., Pt. 4, «Phthalic Anhydride Content of Alkyd Resins and Esters Containing Other Dibasic Acids (Spectrophotometric)», D 1307—54T, Philadelphia, 1954, pp. 19—23.
 34. Bailey A. E., Industrial Oil and Fat Products, Interscience, New York, 1945.
 35. Barrett Division, Allied Chemical and Dye Corp., Technical Bulletin, Phthalic Anhydride, New York, 1947.
 36. Beal G. D., Anal. Chem., **23**, 1528—1531 (1951).
 38. Bradley T. F., Kropa E. L., «Analysis of Drying Oils», in Mattiello J. J. ed., Protective and Decorative Coatings, Vol. V, Wiley, New York, 1946, pp. 175—246.
 39. Cannon W. A., Jackson L. C., Anal. Chem., **24**, 1053—1055 (1952).
 40. Dal Nogare S., Norris T. O., Mitchell J., Jr., Anal. Chem., **23**, 1473—1478 (1951).
 41. Doyle D. C., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **16**, 200 (1944).
 42. Federal Standard Stock Catalog, Sect. IV, Pt. 5, Federal Specification TT—P—141b, Paint, Varnish, Lacquer and Related Materials; Methods of Inspection, Sampling and Testing, Method 404.1, «Volatile and Nonvolatile Content», Superintendent of Documents, Washington, 1949.
 43. Federal Standards Stock Catalog, Sect. IV, Pt. 5, Federal Specification TT—P—141b, Paint, Varnish, Lacquer and Related Materials; Methods of Inspection, Sampling and Testing, Method 507.2, «Acid Number (Resins)», Superintendent of Documents, Washington, 1949.
 44. Federal Standards Stock Catalog, Sect. IV, Pt. 5, Federal Specification TT-P-141b, Paint, Varnish, Lacquer and Related Materials; Methods of Inspection, Sampling and Testing, Method 701.1, «Quantitative Determination of Unsaponifiable», Superintendent of Documents, Washington, 1949.
 45. Federal Standards Stock Catalog, Sect. IV, Pt. 5, Federal Specification TT-P-141b, Paint, Varnish, Lacquer and Related Materials; Method of Inspection, Sampling and Testing, Method 702.1, «Phthalic Anhydride in Resins», Superintendent of Documents, Washington, 1949.
 46. Federal Standards Stock Catalog, Sect. IV, Pt. 5, Federal Specification TT-P-141b, Paint, Varnish, Lacquer and Related Materials; Methods of Inspection, Sampling and Testing, Method 703.1, «Determination of Oil Acids», Superintendent of Documents, Washington, 1949.
 47. Fortune W. B., Mellon M. G., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **10**, 60—64 (1938).
 48. Gardner H. A., Sward G. G., Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Lacquers and Colors, 11th ed., Henry A. Gardner Laboratory, Bethesda, Md., 1950.
 49. Gardner H. A., Sward G. G., Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Lacquers and Colors, 11th ed., Henry A. Gardner Laboratory, Bethesda, Md., 1950, pp. 93—102.
 50. Gardner H. A., Sward G. G., Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Lacquers and Colors, 11th ed., Henry A. Gardner Laboratory, Bethesda, Md., 1950, pp. 509—512.
 51. Ginsler V. W., Igdaloff H. B., Paint and Varnish Production, **44**, 38—41 (1954).
 52. Goldberg A. I., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **16**, 198—200 (1944).
 53. Hercules Powder Company, Technical Service Bulletin S-88, Hercules Pentaerythritol, Wilmington, Del., 1954.
 54. Herrlinger R., Compeau G. M., J. Am. Oil Chemists' Soc., **29**, 342—344 (1952).

55. Hilditch T. P., *The Chemical Constitution of Natural Fats*, Wiley, New York, 1947.
56. Hillenbrand E. F., Jr., «Analysis and Test Methods», in Curme G. O., Jr., Johnston F., eds., *Glycols*, Reinhold, New York, 1952, pp. 328—351.
57. Hirt R. C., Stafford R. W., King F. T., Schmitt R. G., *Anal. Chem.*, **27**, 226—228 (1955).
58. Interim Federal Specification, TT-R-00266a (Navy Ships), «Resin, Alkyd; Solutions», Superintendent of Documents, Washington, 1954.
59. Interim Military Specification, MIL-E-17136 (Ships), Superintendent of Documents, Washington, 1952.
60. Иоффе И., *Заводск. лаборатория*, **16**, 1252 (1950).
61. Jamieson G. S., *Vegetable Fats and Oils*, Reinhold, New York, 1943.
62. Kappelmeier C. P. A., *Farben-Ztg.*, **40**, 1141—1142 (1935); *Chem. Abstr.*, **30**, 785 (1936).
63. Kappelmeier C. P. A., *Farben-Ztg.*, **42**, 509—510, 535—536, 561—563 (1937); *Chem. Abstr.*, **31**, 8225 (1937).
64. Kappelmeier C. P. A., *Offic. Dig. Feder. Paint and Varnish Prod. Clubs*, **297**, 716—722 (1949).
66. Kappelmeier C. P. A., *Paint, Oil, Chem. Rev.*, **111**, № 4, 89, 48—49, 54—57 (1948).
67. Kappelmeier C. P. A., van der Neut W. R., Kist G. R., *Paint Technol.*, **15**, 477—483 (1950).
68. Kavanagh F., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **8**, 397—398 (1936).
69. Konen J. C., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **27**, 505—509 (1950).
70. Kut S., *Paint Technol.*, **17**, 101—104, 149—153, 199—201, 253—256, 295—298 (1952).
71. Kut S., *Paint Varnish Prod.*, **43**, № 11, 28—33, 82 (1953).
72. Kut S., *Paint Varnish Prod.*, **43**, № 12, 33—35, 60 (1953).
73. Kut S., *Paint Varnish Prod.*, **44**, № 1, 34—37 (1954).
75. Malaprade L., *Bull. soc. chim. France*, **43**, 683—696 (1928); *Chem. Abstr.* **22**, 3374 (1928).
76. Markley K. S., *Soybeans and Soybean Products*, Vol. 1, Interscience, New York, London, 1950.
77. Montequi R., Morales J. Lopez, *Anales. real soc. espan. fis. y quim* **48B**, 681—6 (1952); *Chem. Abstr.*, **47**, 4629 (1953).
78. Montequi R., Morales J. Lopez, *Anales. real. soc. espan. fis. y quim.*, **49B**, 595—598 (1953); *Chem. Abstr.*, **48**, 7317 (1954).
79. Ogg C. L., Porter W. L., Willits C. O., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 394—397 (1945).
80. Oronite Chemical Company, *Technical Bulletin*, **14**, «Determination of Isophthalic and(or)Terephthalic Acid in Alkyd Resins», San Francisco, 1950.
81. Philipp F., Scholz E., *Farben-Ztg.*, **47**, 87—88 (1942); *Chem. Abstr.*, **37**, 4915 (1943).
82. Pohle W. D., Mehlenbacher V. C., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **24**, 155—158 (1947).
83. Pohle W. D., Mehlenbacher V. C., Cook J. H., *Oil and Soap*, **22**, 115—119 (1945).
84. Ralston A. W., *Fatty Acids and Their Derivatives*, Wiley, New York, 1948.
85. Reinke R. C., Luce E. N., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 244—245 (1946).
86. Riemann W., III, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 325—326 (1943).
87. Ruff A., Krynicki A., *Farben-Ztg.*, **41**, 111 (1936); *Chem. Abstr.*, **30**, 2526 (1936).

88. Saywell L. G., Cunningham B. B., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **9**, 67 (1937).
89. Segur J. B., «Analysis», in Miner C. S., Dalton N. N., eds., *Glycerol*, pp. 167—237, Reinhold, New York, 1953.
90. Shaefer W. E., Balling W. J., *Anal. Chem.*, **23**, 1126—1128 (1951).
91. Shaefer W. E., Becker W. W., *Anal. Chem.*, **25**, 1226—1231 (1953).
93. Shreve O. D., Heether M. R., *Anal. Chem.*, **23**, 441—445 (1951).
94. Siggia S., *Quantitative Organic Analysis via Functional Groups*, 2nd ed., Wiley, New York, 1954, pp. 16—17.
95. Siggia S., Floramo N. A., *Anal. Chem.*, **25**, 797—798 (1953).
96. Siggia S., Hanna I. G., *Anal. Chem.*, **23**, 1717—1718 (1951).
97. Smith D. M., Bryant W. M. D., Mitchell J., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 608—609 (1940).
98. Smith D. M., Bryant W. M. D., Mitchell J., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1700—1701 (1941).
99. Smith S. S., Strempler J. F., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **16**, 416 (1944).
100. Spagnolo F., *Anal. Chem.*, **25**, 1566—1568 (1953).
101. Stafford R. W., Hirt R. C., Deichert W. G., *Papers presented at the New York Meeting, Sept., 1954*, **14**, № 2, Paper 23, 230—237, Division of Paint, Plastics, and Printing Ink Chemistry, American Chemical Society, Washington, D. C., 1954.
102. Stafford R. W., Shay J. F., Francel R. J., *Anal. Chem.*, **26**, 656—661 (1954).
103. Stugart R., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **3**, 390—393 (1931).
104. Swann M. H., *Anal. Chem.*, **21**, 1448—1453 (1949).
105. Swann M. H., *Anal. Chem.*, **23**, 885—888 (1951).
106. Swann M. H., *Anal. Chem.*, **25**, 1735—1737 (1953).
107. Swann M. H., Esposito G. G., *Anal. Chem.*, **26**, 1054—1055 (1954).
108. Thames F. C., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **8**, 418—419 (1936).
109. Thinius K., *Farben, Lacke, Anstrichstoffe*, **4**, 113—120 (1950); *Chem. Abstr.*, **44**, 7581 (1950).
110. Vail J. H., *Anal. Chem.*, **16**, 506 (1947).
111. Warshowsky B., Elving P. J., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 253—254 (1946).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов К. А., Кардашов Д. А., *Практические работы по искусственным смолам и пластмассам*, Госхимиздат, 1946.
2. Гарднер Г. А., *Физико-химическое исследование лаков и красок*, Л., ОГИЗ, ГОНТИ, 1931.
3. Дринберг А. Я., Жебровский В. В., *ЖПХ*, **13**, 1442 (1940).
4. Дринберг А. Я., *Технология пленкообразующих веществ*, Госхимиздат, 1948.
5. Киселев В. С., *Олифа и лаки*, Госхимиздат, 1940.
6. Коган А. И., *Смолы из многоатомных спиртов и многоосновных кислот*, ГОНТИ 1938.
7. Коршак В. В., *Методы высокомолекулярной органической химии*, Изд. АН СССР, 1953.
8. Коршак В. В., Виноградова С. В., *Гетероцепные полиэфиры*, Изд. АН СССР, 1958.
9. Коршак В. В., Рафиков С. Р., *Синтез и исследование высокомолекулярных соединений*, Изд. АН СССР, 1949.

10. Крешков А. П., Латышев А. А., Способ получения модифицированных (кремнийорганических) алкидных лаковых смол, Авт. свид. № 75516, 24/ПІ, 1948.
11. Крешков А. П., ЖПХ, **23**, 545 (1950).
12. Крешков А. П., Кремнийорганические соединения в технике, Госпромстройиздат, М., 1950.
13. Крешков А. П., Борк В. А., Мышляева Л. В., Нессонова Г. Д., Анализ кремнийорганических соединений, Госхимиздат, М., 1954.
14. Крешков А. П., Михайленко Ю. Я., Кириченко Э. А., ЖФК, **31**, 2690 (1957).
15. Крешков А. П., Михайленко Ю. Я., Кириченко Э. А., Ж. анал. химии, **13**, 127 (1958).
16. Крешков А. П., Борк В. А., Бондаревская Е. А., Мышляева Л. В., Сявцилло С. В., Шемятенкова В. Т., Практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнийорганических соединений, Госхимиздат, М., 1962.
17. Лазарев А. И., Сорокин М. Ф., Синтетические смолы для лаков, Госхимиздат, 1953.
18. Лосев И. П., Петров Г. С., Химия искусственных смол, Госхимиздат, 1951.
19. Лосев И. П., Федотова О. Я., Практикум по химии высокополимерных соединений, Госхимиздат, 1962.
20. Максоров Б. В., Успехи химии, **4**, 564 (1935).
21. Петров Г. С., Рutowский Б. Н., Лосев И. П., Технология синтетических смол и пластических масс, Госхимиздат, 1946.
22. Adams M. L., Swann M. H., Anal. Chem., **30**, 1322 (1958).
23. Brink A., J. Oil Colour Chemists' Assoc., **40**, 361 (1957).
24. David L. J., Peint., pigm., vernis, **33**, 331 (1957).
25. Davidsohn A., Paint Technol., **19**, 301 (1955).
26. Davidsohn A., Peint., pigm., vernis, **33**, 230 (1957).
27. Esposito G. G., Swann M. H., Anal. Chem., **32**, 49 (1960).
28. Garn P. D., Halline E. W., Anal. Chem., **27**, 1563 (1955).
29. Jordan C. B., Anal. Chem., **26**, 1657 (1954).
30. Mleziva J., Fette u. Seifen, **57**, 691 (1955).
31. Schroder E., Thinius K., Deut. Farben Z., **14**, 144, 189 (1960).
32. Swann M. H., Adams M. L., Weil D. J., Anal. Chem., **27**, 1604 (1955).
33. Swann M. H., Adams M. L., Weil D. J., Anal. Chem., **28**, 72 (1956).
34. Tawn A. R. H., May G. J., J. Oil Colour Chemists' Assoc., **40**, 528 (1957).

III. АМИНОСМОЛЫ

П. Аверелл

P. R. Averell (American Cyanamid Co.)

I. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то что «аминосмолой» называют смолистый продукт, получаемый конденсацией любого амина с любым альдегидом, действительное число аминосмолов, представляющих практический интерес и выпускаемых промышленностью в значительных количествах, сравнительно невелико. Более того, большая часть опубликованных работ по количественному анализу указанной категории смол относится главным образом к двум классам аминосмолов, а именно к мочевино-формальдегидным и меламина-формальдегидным смолам.

Другие альдегиды (кроме формальдегида) не имеют существенного значения в производстве аминосмолов. В меньшей степени используются в этом производстве и другие амины (кроме мочевины и меламина), которые образуют смолы, находящие техническое применение сами по себе или в комбинации с мочевино-формальдегидными, а также с меламина-формальдегидными смолами. К ним относятся: тиомочевина, анилин, *n*-толуолсульфамид, бензогуанамин и этиленмочевина и, в некоторой степени, дициандиамид и семикарбазид. Однако ввиду ограниченности сведений о методах, предназначенных для анализа именно этих смол, в настоящей статье рассматриваются главным образом способы, связанные с производством мочевино-формальдегидных и меламина-формальдегидных смол. В замечаниях, касающихся области применения каждого метода, указывается возможность (если таковая имеется) использования его для анализа других смол.

II. АНАЛИЗ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Сырьевые материалы, применяемые в производстве аминосмолов, содержащих наполнители (пресспорошки) и без таковых (жидкости или вещества, высушенные путем распыления), весьма разнообразны. Помимо основных компонентов амина и альдегида, большое число различных соединений используется в качестве наполнителей, ускорителей, смазочных материалов, красителей, стабилизаторов, пластификаторов, вулканизирующих агентов, буферов и т. д. Рассмотрение методов анализа всех этих веществ заняло бы много места и не отвечало бы задаче настоящей книги. Поэтому здесь описываются методы лишь для основных сырьевых материалов, применяемых в производстве аминосмолов: аминов — мочевины и меламина и альдегида — формальдегида.

1. АНАЛИЗ МОЧЕВИНЫ

В настоящее время мочевина производится в весьма чистой форме, едва ли требующей анализа для ряда случаев ее применения, однако, согласно техническим условиям, которых придерживаются при производстве

мочевино-формальдегидных смол, необходимо определять содержание в моче-вине золы и ее составных частей, влажность, производить оценку ряда величин и свойств, относящихся к рН и буферной емкости, а также внешних особенностей, указывающих на появление сиропа или готовой смолы.

А. Методы количественного анализа

Часто достаточно в исходной моче-вине найти общее содержание азота; это может быть выполнено любой из методик, основанных на способе определения азота по Кьельдалю, например по методике Кьельдаля — Вильфорта — Ганинга [36]. Хотя результаты такого количественного определения не являются точными, так как в моче-вине присутствуют другие азот-содержащие соединения, тем не менее они имеют определенное значение, так как содержание посторонних примесей в моче-вине обычно очень мало; при необходимости могут быть внесены соответствующие поправки на содержание свободного аммиака и солей аммония. Указанный метод определения азота применим без всяких видоизменений для анализа любого из остальных вышеупомянутых аминов, за исключением семикарбазида. Для определения точного процентного содержания моче-вины, пожалуй, наиболее широко используется уреазовый метод [1, 23]; надежным также является ксант-гидроловый метод [1, 21, 22, 63].

(1) Уреазовый метод

Уреазовый метод [1, 23] основан на гидролизе моче-вины под действием фермента уреазы и последующем определении количества выделившегося аммиака. Фокс и Геллард [23] утверждают, что точность данного метода составляет $\pm 0,1\%$. Для определения требуется около 2—2,5 час.

Методика определения

Из раствора, приготовленного путем растворения и разбавления 0,5 г пробы моче-вины до объема 250 мл, переносят 25 мл аликвотной части в склянку емкостью 100 мл. Раствор нейтрализуют 0,1 н. раствором соляной кислоты или едкого натра по индикатору метиловому красному. Добавляют 0,1 г уреазы, закрывают сосуд пробкой, перемешивают и дают постоять в течение 1 час. Затем добавляют пипеткой 25 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты, поднимая пробку ровно настолько, чтобы в образуемое отверстие могла быть просунута пипетка. Закрывают пробкой и встряхивают склянку для поглощения следов аммиака, который может находиться в паровой фазе. В течение 10 мин энергично продувают раствор воздухом, предварительно пропущенным через кислотные и щелочные очистительные сосуды. Титруют раствор 0,1 н. раствором едкого натра. Конечная точка титрования определяется в присутствии метилового красного. Аналогичным путем проводят холостой опыт.

$$\% \text{ CO(NH}_2)_2 = \frac{V \cdot N - 3,003}{a} ;$$

V — объем (в мл) стандартного раствора едкого натра, эквивалентный содержанию моче-вины; он равен объему NaOH, израсходованному на титрование соляной кислоты в холостом опыте, минус объем NaOH, израсходованный на титрование аликвотной части исследуемого раствора; N — нормальность раствора NaOH; a — навеска (в граммах), соответствующая аликвотной части раствора.

(2) Ксантгидроловый метод

Содержание моче-вины может быть также определено путем осаждения ксантгидролом [1, 21, 22, 63]. Полученные результаты показывают, что точность определений с помощью данного метода достигает порядка $\pm 0,5\%$

и стандартное отклонение составляет $\pm 0,7\%$ [1]. Таким образом, можно сказать, что ксантгидроловый метод менее точен, чем уреазовый метод.

Существенным недостатком его является также и то обстоятельство, что из-за малой скорости осаждения диксантимочевины на определение уходит обычно целый день.

Реагент

Раствор ксантгидрола. Растворяют 30 г ксантгидрола в 2400 мл безводного этанола. Дают раствору постоять 12 час, затем фильтруют. Данный реагент устойчив не менее 10 недель, если только его не подкислять.

Методика определения

Точно отвешивают в мерную колбу емкостью 100 мл 0,1—0,2 г мочевины, растворяют в воде и разбавляют до метки. Фильтруют основной раствор через сухой фильтр и наливают пипеткой 10 мл аликвотной части в высокий химический стакан емкостью 250 мл. К 150 мл ксантгидрола приливают 1 мл концентрированной соляной кислоты и добавляют подкисленный реагент к исследуемому образцу. Механическое перемешивание производится, в течение 4 час, после чего раствору дают постоять еще 2 час, а затем фильтруют с отсасыванием через тарированный тигель с пластинкой из пористого стекла. Осадок промывают несколькими порциями по 10 мл водного раствора этанола (отношение этанола к воде равно 3 : 1). Отсасывают из осадка жидкость до возможно сухого состояния и сушат до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 105° С. Охлаждают в эксикаторе и взвешивают диксантимочевину ($C_{27}H_{20}N_2O_3$).

$$\% \text{ мочевины} = \frac{G \cdot 14,28}{a};$$

G — вес осадка; a — навеска образца в (граммах), соответствующая аликвотной части раствора.

Б. Определение золы и ее составных частей

(1) Зола

Методы определения содержания золы отличаются в деталях. Обычно нагревают значительное количество исследуемого образца, 50—100 г, в тарированной чашке из платины или кварцевого стекла сначала осторожно на небольшом пламени и затем до полного превращения в золу при приблизительно 800°. Остаток взвешивают и рассчитывают в частях на миллион. Максимальное содержание золы, как правило, достигает 30—40 частей на миллион. Зола может быть использована для последующего определения соединений металлов, присутствие которых даже в виде следов имеет важное значение. К ним относятся соединения железа и меди, каждое из которых обычно находится в мочеvine в количествах менее 5 частей на миллион (ч/млн).

(2) Определение содержания соединений железа

Присутствие соединений железа может иметь немаловажное значение в тех случаях, когда для изготовления формовочных смесей используется мочевина, поскольку на цвет конечного продукта сильно влияет содержание в ней соединений железа. Соединения железа могут быть определены разнообразными колориметрическими методами, с использованием в качестве реагентов таких соединений, как тиоцианат калия [56], меркаптоуксусная

кислота [58] и ортофенантролин [20, 30, 47]. Применение последнего реагента дало наилучшие результаты; это определение основано на измерении интенсивности цвета красного железисто-о-фенантролинового комплекса.

Методика определения

Прокаленный остаток, полученный при определении содержания золы, растворяют в 5 мл теплой соляной кислоты (соотношение $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$) и переносят полученный раствор в мерную колбу емкостью 25 мл, в которую предварительно наливают несколько миллилитров воды. Добавляют 2 мл 10%-ного раствора хлористоводородного гидроксилamina, маленький кусочек индикаторной бумаги конго красного и гидроокись аммония в количестве, достаточном для того, чтобы индикаторная бумага покраснела. Добавляют 5 мл 0,1%-ного раствора о-фенантролина, смесь разбавляют до метки и перемешивают. Затем измеряют светопоглощение раствора в области 508 м μ относительно реагента, служащего эталоном сравнения. Число микрограммов железа, содержащегося в растворе, находят по стандартной кривой, полученной путем применения той же методики к растворам, содержащим известные количества соединений железа в пределах 10—120 μ в пересчете на железо.

$$\text{Fe } \mu\text{млн} = \frac{A}{a};$$

A — найденное содержание железа (в микрограммах); a — навеска образца, взятая для определения содержания золы в (граммах).

(3) Определение содержания соединений меди [1,8]

Из описанных методов колориметрического определения следов меди [52] способ, основанный на использовании диэтилдитиокарбамата натрия, в качестве реагента является наиболее чувствительным и надежным [8]. Он может быть применен не только к остатку от определения золы или к его раствору после удаления соединений железа при помощи аммиака, но также к самой мочеvine, не подвергаемой озоленю, что является несомненным преимуществом [1].

Методика определения

5 г мочеvine растворяют в 4 мл воды и 0,2 мл 6 н. серной кислоты, помещенных в мерную колбу емкостью 10 мл. Добавляют 0,4 мл 6 н. раствора гидроокиси аммония, затем 1,0 мл 0,1%-ного водного раствора диэтилдитиокарбамата натрия и разбавляют до метки. Затем определяют светопоглощение раствора при 450 м μ , сравнивая с поглощением дистиллированной водой. Вносят поправки на реагенты, исследуемые в холостом опыте и в опыте с образцом, состоящим из всех составных частей, кроме раствора диэтилдитиокарбамата.

В. Определение влажности

Несмотря на то что присутствие небольших количеств воды в мочеvine не оказывает влияния на конечное качество смолы, определение влажности может быть желательным, поскольку она оказывает влияние на механическую обработку материала. Это можно осуществить, пользуясь хорошо известным методом титрования Фишера [38a], который был видоизменен Иоханссеном [31] с целью придания большей стабильности реагентам.

По методике Иоханссена реактив Фишера подразделяется на две части, каждая из которых более устойчива, чем их смесь. Первый раствор состоит из 100 мл пиридина, 100 мл безводного метанола и 20 г сернистого ангидрида; второй раствор состоит из 60 г вода, растворенного в 1 л безводного метанола. Исследуемый образец растворяют в части раствора I, предварительно оттитрованного раствором II, после чего

производят повторное титрование раствором II. Определение конечной точки титрования может быть произведено визуальным или электрометрическим методом. Иодный раствор стандартизуют титрованием известных количеств воды аналогичным путем.

Содержание воды W в граммах на 1 мл реагента определяют по формуле

$$W = \frac{G}{V_2}$$

Содержание воды в исследуемом образце мочевины определяют по формуле

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{V_1 \cdot W \cdot 100}{a};$$

G — вес воды (в граммах); V_2 — объем (в мл) иодного раствора, израсходованного на титрование стандартного раствора; V_1 — объем (в мл) иодного раствора, израсходованного на титрование образца; a — навеска образца (в граммах).

Г. Величины, относящиеся к рН и буферной емкости

Ввиду того что в реакции мочевины с формальдегидом, используемой в производстве технической смолы, рН сиропа и изменение рН в ходе реакции являются наиболее важными регулирующими факторами, необходимо оценивать то влияние, какое оказывают примеси в мочеvine на кислотно-основные свойства сиропа. По этой причине должно быть проведено определение таких величин или свойств, как рН водного раствора данной концентрации, щелочность, буферная емкость, количество свободного аммиака и солей аммония.

Все величины, кроме первой, находятся путем титрования, но они будут представлять ценность только при условии их точного определения. Данные о щелочности могут соответствовать содержанию свободного аммиака, но это не обязательно, поскольку каждая из этих величин получается титрованием раствора мочевины данного веса до конечной точки, устанавливаемой по значению рН или при помощи индикатора. Буферная емкость определяется как количество стандартной кислоты или основания, необходимого для титрования раствора исследуемого образца данного веса между двумя заданными значениями рН. Содержание солей аммония определяется с помощью метода титрования, при котором рН раствора исследуемого образца доводят до определенного значения, затем добавляют нейтрализованный раствор формальдегида и выделившуюся кислоту оттитровывают стандартным раствором основания. Большинство из этих определений носит несколько произвольный характер, но полезны постольку, поскольку они находятся в соответствии с условиями промышленного изготовления определенной смолы.

Д. Свойства, относящиеся к изменению внешнего вида сиропа

(1) Мутность [1]

Многие из методов определения помутнения растворов применимы к исследованию мочевины. В каждом случае раствор исследуемого образца определенной концентрации сравнивается визуальным или фотометрическим путем со стандартами, приготовленными из тонкораздробленного кремнийсодержащего материала, такого, как каолин или фуллерова земля. Мутность выражают числом частей SiO_2 на миллион частиц исследуемого раствора, числом миллиграмм каолина на литр и т. д.

(2) Цвет мочевино-формальдегидного сиропа [1]

Поскольку цвет конечного смолистого продукта вполне естественно связан с цветом мочевино-формальдегидного сиропа, желательно, особенно в случае материалов, применяемых для производства формовочных изделий, исследовать влияние мочевины на окраску смолы. Образец мочевины растворяют в формалине слабой окраски в пропорции, приближающейся к той, которая используется при производстве смолы, рН раствора доводят приблизительно до 10 и, спустя некоторое время, сравнивают цвет полученного раствора с подходящими стандартами.

Платиново-кобальтовый метод, или метод ААЗ (Американской ассоциации здравоохранения), измерения цвета является общепринятым, причем цветовой единицей является цвет, вызываемый 1 мг платины на 1 л. Отношение кобальта к платине определяется по подобранному оттенку, но обычное весовое отношение составляет 1 : 2.

Стандартный раствор № 500 ААЗ готовят путем растворения 1,245 г хлороплатината калия (K_2PtCl_6) и 1 г хлорида кобальта ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) в 100 мл воды и 100 мл концентрированной соляной кислоты и последующего разбавления до объема 1 л. Стандарты для сравнения готовят путем соответствующего разбавления исходного раствора.

2. АНАЛИЗ МЕЛАМИНА

Выпускаемый промышленностью меламин отличается высоким качеством; данные количественного анализа показывают, что содержание в нем чистого меламина составляет более чем 99%. Для оценки качества меламина, используемого для производства меламино-формальдегидных смол, достаточно, как правило, определить его количественное содержание, а также содержание нерастворимых в воде веществ, золы и охарактеризовать формальдегидный раствор.

А. Методы количественного анализа

Поскольку примеси, находящиеся в меламине, хотя и в небольшом количестве, отличаются высоким содержанием азота, определение общего содержания азота не является полностью удовлетворительным методом количественного анализа. Существуют, однако, более специальные методы, основанные на осаждении меламина такими реагентами, как пикриновая кислота [65], щавелевая [1, 54] и стифниновая кислоты [1].

Метод, недавно описанный Доелеманном, основан на потенциометрическом титровании меламина серной кислотой [18].

При выполнении количественного анализа меламина следует иметь в виду, что обычная примесь меламина мелам гидролизуетсся водой при повышенной температуре с образованием меламина и аммелина. Одна из первоначально предложенных методик, методика Заварова [65], основанная на использовании пикриновой кислоты, требует значительного времени, вследствие чего гидролиз мелама неизбежен. Более того, осадок состоит из сбивающейся в комок массы длинных игольчатых кристаллов, которые трудно отмыть от осадителя. Когда в качестве осадителя используется стифниновая кислота [1], диокси-аналог пикриновой кислоты, то получается более плотный и удобный для работы осадок. Осаждение щавелевой кислотой в спиртовой [1] или водно-спиртовой [54] среде также представляет собой удовлетворительный метод количественного анализа меламина, преимущество

которого заключается в применении более простого реагента, а также в отсутствии вредного влияния нерастворимых составных частей.

(1) Оксалатный метод

Меламин количественно осаждается щавелевой кислотой в виде монооксалата меламина ($C_3H_6N_6 \cdot H_2C_2O_4$) в условиях, при которых его растворимость в воде сведена к минимуму. Стил, Гловер и Ходгсон [54] рекомендуют пользоваться концентрированным спиртом и вести осаждение в небольшом объеме раствора при низкой температуре. Затем по этому методу производится оксидиметрическое титрование щавелевой кислоты, связанной с меламином.

Методика определения

0,1 г исследуемого образца растворяют при нагревании в 20 мл воды до тех пор, пока растворение меламина не будет полностью завершено. Полученный раствор охлаждают и, непрерывно перемешивая, наливают в небольшой химический стакан, содержащий 5 мл 20%-ного спиртового раствора щавелевой кислоты. Для осуществления количественного переноса исследуемого образца используют 5 мл воды. Смесь охлаждают ниже 4° С в течение 30 мин, затем фильтруют через тигель с пластинкой из пористого стекла, используя для полного переноса осадка часть фильтрата. Осадок промывают 5 раз порциями этанола в 5 мл, предварительно охлажденного до температуры ниже 4° С. Осадок высушивают при 105° С в течение 30 мин, затем растворяют в 100 мл приблизительно 1 н. серной кислоты, нагревают до 70° С и титруют 0,05 н. раствором перманганата калия.

$$\% \text{ меламина} = \frac{V \cdot N \cdot 6,306}{a};$$

V — объем (в мл) раствора перманганата калия, израсходованного на титрование связанной с меламином щавелевой кислоты; N — нормальность стандартного раствора перманганата; a — навеска образца (в граммах).

Другой метод осаждения [1] монооксалата меламина с целью определения содержания меламина основан на использовании спиртового раствора осадителя, насыщенного меламиноксалатом; при этом требуется тщательно соблюдать условия эксперимента и, в частности, поддерживать соответствующую температуру. Если содержание нерастворимых веществ настолько мало, что может не приниматься во внимание, то можно применять весовой метод, который позволяет сэкономить время. Точность данного метода, как и упомянутого выше, составляет около $\pm 0,3\%$.

Реагенты

Спиртовый раствор щавелевой кислоты и меламина. Растворяют 10,2 г щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) в 1 л кипящего этанола, затем добавляют 0,2 г перекристаллизованного меламина, растворенного в 10 мл кипящей воды. Охлаждают при перемешивании до 20° С, сохраняют раствор при этой температуре в течение 2 час и затем фильтруют. Ежедневно готовят свежий раствор.

Эфирный промывной раствор. Добавляют избыток меламиноксалата к эфиру и дают постоять несколько часов, изредка размешивая. Фильтруют непосредственно перед употреблением.

Методика определения

0,1 г мелко размолотого образца растворяют как можно быстрее в 25 мл кипящей воды и немедленно добавляют 200 мл кипящего спиртового раствора щавелевой кислоты. Полученный раствор перемешивают механическим путем в течение 20—25 мин. Охлаждают раствор до $20 \pm 0,5^\circ \text{C}$, продолжая перемешивать, и оставляют стоять при этой температуре 15—20 мин. Фильтруют раствор через тарированный тигель с плас-

тинкой из пористого стекла, осадок переносят и тщательно промывают спиртовым раствором щавелевой кислоты и меламина при 20° С, а затем несколько раз эфирным промывным раствором. Высушивают осадок, просасывая через него сухой воздух.

Чтобы завершить определение весовым методом, вытирают тигель слегка влажной материей, дают постоять 10 мин в футляре весов и взвешивают.

$$\% \text{ меламина} = \frac{G \cdot 58,35}{a};$$

G — вес осадка; a — навеска образца.

Для объемного определения осадок растворяют в 200 мл 1 н. серной кислоты и нагревают до 60° С. Добавляют к раствору избыток стандартного 0,1 н. раствора сульфата церия. Дают постоять 15 мин, затем охлаждают и титруют избыток сульфата церия стандартным 0,1 н. раствором сульфата двухвалентного железа, используя в качестве индикатора *o*-фенантролин железа.

$$\% \text{ меламина} = \frac{V \cdot N \cdot 6,306}{a};$$

V — объем (в мл) раствора сульфата церия, израсходованного на реакцию с щавелевой кислотой; N — нормальность стандартного раствора сульфата церия; a — навеска (в граммах).

(2) Стифниновый метод [1]

Количественный анализ меламина, основанный на его осаждении в виде димеламинового эфира стифниновой кислоты $(C_3H_6N_6)_2 \cdot C_6H(NO_2)_3(OH)_2$, является более простым и имеет меньше ограничений для применения, чем оксалатный метод. Осаждение проводится в водной среде, и регулирование температуры не является столь обязательным. Такие вещества, как аммелин, аммелид и дициандиамид, не мешают ходу реакции, если они присутствуют в небольших количествах. При расчете результатов анализа в вес осадка вносится поправка на содержание в меламинах нерастворимых в воде веществ.

Реагенты

Спиртовый раствор стифниновой кислоты; 2,4,6-тринитрорезорцин и этанол в соотношении 2,6 г/100 мл.

Промывной раствор. Насыщают воду меламиновым эфиром стифниновой кислоты, оставшимся от предыдущего анализа, и раствор фильтруют перед употреблением.

Методика определения

0,4 г исследуемого образца быстро растворяют в 250 мл кипящей воды. Медленно помешивая, добавляют 20 мл спиртового раствора стифниновой кислоты. Охлаждают до комнатной температуры. Фильтруют через тарированный тигель с пластинкой из пористого стекла. Осадок количественно переводят на фильтр, промывают промывным раствором и высушивают при температуре 105° С.

$$\% \text{ меламина} = \frac{G \cdot 50,72}{a};$$

G — вес осадка; a — навеска образца.

Б. Определение содержания нерастворимых в воде веществ

Содержание нерастворимых в воде веществ может представлять интерес как приближительный поправочный коэффициент при весовом определении меламина; он также указывает на присутствие таких продуктов деаминиро-

вания меламина, как мелама, мелем и мелон, или продуктов гидролиза — аммелина и аммелида. Детали анализа могут быть различны, но в общем методика определения состоит в следующем. 1 г исследуемого образца меламина смешивают приблизительно с 400 мл холодной воды с помощью механического взбалтывания, а нерастворимый осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и взвешивают.

В. Определение содержания золы

Как и в случае мочевины, существует большая свобода выбора методов определения золы. Образец берется меньший по сравнению с мочевиной, например 2 г, поскольку содержание золы в меламинах значительно выше, чем в мочевины. Кроме того, озоление большого количества меламина может вызвать образование тугоплавкого желтого вещества, по всей вероятности мелона. Большая часть меламина возгоняется при низкой температуре, после чего остаток прокалывают до постоянного веса при 800—900° С. Согласно техническим требованиям, максимальное содержание золы в меламинах может быть порядка 0,1%.

Г. Характеристики формальдегидного раствора

Как и в случае мочевины (раздел II-1-Г, Д), величины, относящиеся к кислотно-основным свойствам и к внешнему виду смоляного раствора, представляют интерес при наличии меламина. Вследствие ограниченной растворимости меламина в воде испытания проводятся с применением формальдегидного раствора. Образец меламина растворяют в формальдегиде, кислотность которого доведена до стандартного значения. Для растворения производят нагревание при определенной температуре до появления гидрофобного вещества; последнее обнаруживают по образованию белого облачка при вливании небольшого количества раствора в ледяную воду. Используя те же стандартные растворы и методы, что и упомянутые при рассмотрении мочевины (раздел II-1-Г, Д), производят с отдельными порциями сиропа определения рН и буферной емкости, мутности и цвета (фильтрованного и нефилтрованного растворов).

3. АНАЛИЗ ФОРМАЛЬДЕГИДА

В производстве аминосмола применяются различные растворы формальдегида. В водных растворах концентрация его составляет 30—50%, но наиболее широко применяется 37%-ный раствор. Последний часто содержит в качестве ингибитора (стабилизатора) полимеризации 6—15% метанола. Все больше выпускается растворов с низким содержанием метанола, менее 1%. Осаждение полимера из такого раствора предотвращается во время соответствующих перевозок и хранения при несколько повышенной температуре. Формцелс, используемый при синтезе алкилированных смол, представляет собой раствор формальдегида в бутаноле или метаноле. Полимер параформальдегид используется в тех случаях, когда его твердая форма и гораздо большее содержание формальдегида представляют преимущества перед другими формами формальдегида. Для оценки качества различных форм формальдегида находят содержание как этого соединения, так и метанола, золы и ее составных частей, а также производят определение ряда величин, относящихся к внешнему виду и кислотно-основным свойствам. Эти методы исследования в своем большинстве могут быть использованы для анализа любых форм формальдегида.

А. Методы количественного анализа

Несмотря на то что существует много методов количественного определения формальдегида [61], только два из них имеют практическое значение, а именно метод Бланка и Финкенбейнера с применением перекиси водорода в щелочной среде [7] и метод ацидиметрического титрования с применением сульфита натрия [6]. Оба они пригодны для анализа продуктов, используемых в синтезе упомянутых выше алкилированных смол. Метод с применением перекиси более широко используется в промышленности, однако преимущество сульфитного метода заключается в большей скорости и простоте его выполнения. Методики определения по существу аналогичны рассмотренным в других разделах данной статьи (IV-1-А и IV-2-Б), за исключением, конечно, некоторых изменений, обусловленных присутствием смолы и свободного амина.

(1) Метод с применением перекиси водорода в щелочной среде [1]

Методика определения

Отмеряют 50 мл стандартного 0,5 н. раствора едкого натра в коническую колбу и добавляют в нее 50 мл 3%-ного раствора перекиси водорода. Вносят навеску образца, содержащую приблизительно 0,5 г формальдегида, колбу закрывают и нагревают на водяной бане (или на паровой бане) при 60° С в течение 15 мин. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры и титруют стандартной 0,5 н. кислотой до конечной точки титрования, определяемой по индикатору фенолфталеину или по бромтимоловому голубому. Одновременно проводят холостой опыт.

$$\% \text{ формальдегида} = \frac{(V_2 - V_1) N \cdot 3,003}{a};$$

V_2 — объем (в мл) раствора кислоты, израсходованного на титрование в холостом опыте; V_1 — объем раствора кислоты, израсходованного на титрование образца; N — нормальность стандартного раствора кислоты; a — навеска образца (в граммах).

(2) Метод ацидиметрического титрования с применением сульфита натрия [1,6]

Методика определения

Растворяют навеску исследуемого образца, содержащую 0,5—0,6 г формальдегида, в 100 мл 1 н. раствора сульфита натрия, предварительно нейтрализованного по индикатору тимолфталеину. Полученный раствор титруют стандартным 0,5 н. раствором соляной кислоты до конечной точки, определяемой по тимолфталеину.

$$\% \text{ CH}_2\text{O} = \frac{V \cdot N \cdot 3}{a};$$

V — объем (в мл) раствора соляной кислоты, израсходованного на титрование; N — нормальность стандартного раствора HCl; a — навеска образца (в граммах).

Для определения содержания формальдегида в водных препаратах могут быть также использованы физические свойства водных растворов формальдегида. Натта и Баккаретта [41] составили тройную диаграмму, с помощью которой по плотности и по показателю преломления раствора можно определять как содержание формальдегида, так и содержание метанола.

Б. Определение содержания метанола

Количественное определение метанола, присутствующего в водных растворах формальдегида, имеет важное значение, поскольку метанол влияет на скорость реакции полимеризации в производстве смолы. Обычно содержание метанола определяется физическими методами, либо по вышеупомянутой тройной диаграмме Натта и Баккаредда [41], либо по удельному весу и содержанию формальдегида, установленному химическим методом, при использовании таблиц Ульманна [60].

В. Зола и ее составные части

Как и в случае мочевины, содержание золы в формальдегидных растворах очень низкое и определяется тем же способом (см. раздел II-1-Б). Типичное содержание золы составляет менее 0,02%; согласно техническим условиям часто требуется, чтобы максимальное содержание золы не превышало 40—100 частей на миллион. В этом случае зола может быть также использована для определения таких неорганических примесей, как соединения железа, меди и алюминия, которые обычно присутствуют в золе в количествах менее 10 частей на миллион. Они определяются с помощью стандартных колориметрических реагентов, а именно *o*-фенантролина [20, 30, 47] для соединений железа, диэтилдитиокарбамата [8], для меди и ализаринсульфоната натрия [5], для алюминия. Содержание соединений меди и алюминия может быть найдено и при анализе исходного образца исследуемого формальдегида.

Г. Величины, относящиеся к внешнему виду и кислотно-основным свойствам

При исследовании формальдегида, также как и при исследовании мочевины и меламина, могут быть измерены некоторые величины, связанные с внешним видом и свойствами смоляного сиропа. С помощью тех же типов стандартных растворов и методов, которые упоминались при рассмотрении мочевины (раздел II-1-Г, Д), находят рН, буферную емкость, кислотность (в пересчете на муравьиную кислоту) и определяют цвет и мутность. В параформальдегиде цвет и мутность (или нерастворимые вещества) определяются в растворе исследуемого вещества в разбавленной щелочи.

III. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ

Методы контроля мочевино- и меламино-формальдегидных смол довольно широко освещены в литературе, чего нельзя сказать о менее распространенных аминосолах. Поэтому рассмотрение технологического контроля по существу ограничивается методами, используемыми в производстве мочевино- и меламино-формальдегидных смол.

В число этих методов входит определение рН, вязкости, содержания свободного формальдегида, наибольшего количества растворителя, не вызывающего выпадения смолы из раствора, и характеристик растворимости, таких, как точка помутнения и др.

В предыдущем томе данной серии книг [57] при рассмотрении технологического контроля детально излагаются методы определения всех указанных величин, за исключением рН и максимального количества растворителя, не вызывающего выпадения смолы из раствора. Поскольку оценка

последней величины, так же как и содержания свободного формальдегида, часто требуются при анализе продукта, то соответствующие определения будут описаны в следующем разделе.

IV. АНАЛИЗ ПРОДУКТА

Сюда относятся методы контроля качества, используемые либо производителями, либо потребителем для проверки соответствия исследуемого продукта техническим условиям или для оценки или качественной характеристики впервые изготовленных смол. Как и в случае технологического контроля, литература по вопросам анализа мочевино- и меламина-формальдегидных смол обширна. Анализу менее распространенных аминосмол уделено в литературе очень незначительное место. Многие химические методы исследования этих смол ограничиваются исключительно элементарным анализом. Поэтому данный раздел посвящается в основном рассмотрению методов, используемых для анализа мочевино- и меламина-формальдегидных смол. В нем также излагаются методы, используемые в особых случаях для качественного контроля анилино-формальдегидных [9] и *n*-толуолсульфамидо-формальдегидных смол [40].

Исследования, связанные с контролем качества продуктов, сравнительным анализом и т. д., включают определения содержания свободного формальдегида, общего содержания формальдегида, амина (например, мочевины или меламина), общего содержания спирта (метанола или бутанола), свободного спирта, смолы (общего количества твердого вещества), воды (либо летучих веществ или растворителя), азота, рН и кривой буферного раствора, наибольшего количества растворителя, не вызывающего выпадения смолы из раствора, содержания золы и ее составных частей, содержания наполнителя и другие разнообразные определения, такие, как определение хлорида, оценка растворимости, продолжительности пригодности смолы и ее реакционной способности.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНОГО ФОРМАЛЬДЕГИДА

Определение содержания свободного формальдегида в аминосмолах проводится как для целей технологического контроля, так и для качественного контроля продукции, причем методы определения в обоих случаях идентичны. Действительное существование свободного формальдегида в смолах является предметом спора, а результаты исследования зависят от метода анализа, использованного для этой цели. Однако практически с помощью любого из обычных методов анализа можно получить удовлетворительную воспроизводимость данных исследования путем контроля условий реакции и соблюдения техники эксперимента. Полученные данные могут служить по меньшей мере для эмпирической оценки как физиологических, так и технических свойств смолы, как, например, продолжительности хранения без нарушения качеств реакционной способности и поведения в случае ее использования для определенных целей [24, 39]. Опубликованы обзоры обычных методов определения свободного формальдегида в мочевино-формальдегидных смолах [16, 39]. Эти методы, а также и другие, не рассматриваемые в данных обзорах, применимы также к анализу меламина-формальдегидных смол. Остается неизвестным, могут ли они применяться к анализу других аминосмол, поскольку в литературе нет об этом сведений.

Наиболее широко применяются для определения содержания свободного формальдегида следующие методы: методы ацидиметрического и иодометри-

ческого титрования с применением сульфита натрия [6, 16, 13, 50] и метод с применением солянокислого гидроксилamina [13, 51]. Другие предложенные методы имеют более ограниченное применение. Из них наибольшим преимуществом обладает, пожалуй, полярографический метод [12, 51].

Град [24] предложил способ, связанный с действием паров формальдегида, согласно которому смола хранится определенное время и при определенной температуре в закрытом сосуде, где находится бумага, пропитанная раствором 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфоната натрия; цвет бумаги проявляется 70%-ной серной кислотой и интенсивность окраски измеряется спектрофотометрически. Метод является эмпирическим, но может быть использован для выяснения поведения смолы в условиях ее применения.

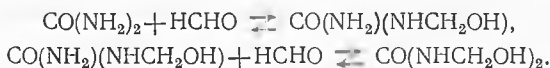
Колер [34], а также Петц и Черубим [44] предложили видоизмененные методики ацидиметрического метода с применением сульфита, согласно которым свободный формальдегид сначала отделяется от смолы. Отделение по Колеру осуществляется нагреванием смолы на масляной бане в течение 5 час и просасыванием с помощью не содержащего кислород азота выделившегося свободного формальдегида в скруббер, заполненный сульфитом натрия. Как будет показано ниже, такая продолжительная обработка при высокой температуре мешает получить достоверные данные о содержании свободного формальдегида. Петц и Черубим производили отделение формальдегида путем экстрагирования его изоамиловым спиртом; этот способ имеет несомненные достоинства.

А. Ацидиметрический метод с применением сульфита натрия

Сульфитный метод, наиболее широко используемый в промышленности, основан на реакции формальдегида с нейтральным сульфитом натрия, в результате которой получается формальдегид-бисульфитный продукт присоединения и выделяется эквивалентное количество свободной гидроокиси натрия; последняя может быть оттитрована стандартной кислотой, количество которой является мерой первоначального свободного формальдегида, содержавшегося в исследуемом продукте:



Определение часто проводится следующим способом. Два нейтральных раствора смешивают и дают им прореагировать в течение точно установленного времени (измеряемого минутами), прежде чем приступают к титрованию выделившегося основания. На скорость реакции, протекающей между мочевиной и формальдегидом и сопровождающейся образованием метилломочевины и диметилломочевины, а также на скорость обратной реакции сильно влияют как высокая щелочность, так и высокая кислотность [16]:



Этот каталитический эффект минимален в интервале $\text{pH} = 4-9$, но увеличивается очень быстро за его пределами. Поэтому важно, чтобы во время анализа pH раствора имело значение от 4 до 9, а лучше всего, чтобы оно было равно 7, иначе будет происходить увеличение или уменьшение содержания свободного формальдегида вследствие образования или диссоциации метилломочевины. В случае аналитических проб, а также когда конечные смолы содержат очень малые количества свободного формальдегида или не содержат свободной мочевины, создаются более благоприятные условия

для диссоциации, вызывающие образование больших количеств свободного формальдегида.

Моберс [39] указывает, что, учитывая это обстоятельство, можно применять общий метод определения альдегидов, предложенный Сиггиа и Макски [49]. Анализ проводится следующим образом. Добавляют к раствору сульфита избыток стандартного раствора серной кислоты, затем образец. После окончания реакции оттитровывают избыточную кислоту стандартным раствором основания по электрометрическому методу. Кислотно-сульфитная смесь оказывает буферное действие при $\text{pH} \approx 6,8$, поэтому скорость реакции мочевины с формальдегидом практически сводится к нулю. Моберс высказал предположение, что, определяя свободный формальдегид методом Сиггиа и Макски при температуре 0°C , можно избежать реакции с метильными группами.

В данном разделе описаны в общих чертах две методики [1], в которых используется предложенный Сиггиа и Макски способ буферного действия на начальное pH путем добавления в исследуемый продукт избытка кислоты. В первой методике применяют подкисленный сульфитный реактив и проводят опыт при низкой температуре, согласно предложению Моберса. Во второй методике к раствору исследуемого образца сначала добавляют кислоту и тотчас же — сульфит натрия, а затем быстро проводят титрование избыточной кислоты. Оба метода показали весьма удовлетворительную точность, но полученные результаты непосредственно друг с другом не сравнивались.

Первая методика определения

2—5 г исследуемого образца отвешивают в коническую колбу емкостью 250 мл, содержащую 100 мл воды; взятую навеску полностью растворяют в воде, добавив в случае необходимости спирт, и полученный раствор охлаждают до 4°C в ледяной бане. В химический стакан емкостью 100 мл наливают при помощи мензурки 25 мл 1 М раствора сульфита натрия, предварительно нейтрализованного по тимолфталенину, и 10 мл (пипеткой) 1 н. раствора соляной кислоты; раствор охлаждают в ледяной бане до 4°C . К раствору образца добавляют 10—15 капель индикатора тимолфталенина и с помощью 0,1 н. едкого натра доводят цвет раствора до бледно-голубого. Холодную смесь немедленно переносят количественно в раствор исследуемого образца, используя для смывания остатка холодную воду, и быстро титруют 1 н. раствором гидроксида натрия до конечной точки, определяемой по индикатору тимолфталенину. Подсчитывают число миллилитров израсходованной 1 н. HCl :

$$\% \text{CH}_2\text{O} = \frac{V \cdot N \cdot 3,00}{a}$$

V — объем (в мл) раствора соляной кислоты, израсходованного на нейтрализацию выделившейся свободной гидроксида натрия; N — нормальность стандартного раствора HCl ; a — навеска образца (в граммах).

Вторая методика определения

2—3 г исследуемого образца отвешивают в химический стакан емкостью 300 мл, содержащий 100 мл воды; смесь хорошо перемешивают до тех пор, пока исследуемый продукт полностью не растворится; в случае необходимости добавляют спирт. В полученный раствор вливают 10—15 капель 0,1%-ного спиртового раствора индикатора тимолфталенина и нейтрализуют смесь до появления бледно-голубой окраски. Добавляют измеренный объем в 10—20 мл стандартного 0,5 н. раствора соляной кислоты и тщательно перемешивают. Немедленно добавляют (при помощи мензурки) 25 мл насыщенного раствора сульфита натрия, перемешивают 5 сек и титруют избыточную кислоту как можно быстрее стандартным 0,5 н. раствором едкого натра. Для получения хороших результатов необходимо быстро перемешивать титруемую смесь, поскольку нужно избегать местного большого избытка щелочи. Отсчитывают показания бюреток с точностью до 0,1 мл. При желании может быть проведен холостой опыт, в котором исходят из 100 мл воды; обычно он требуется при применении новой

порции насыщенного раствора сульфита натрия или для проверки этого реагента. В холостом опыте обычно применяют около 0,2—0,3 мл 0,5 н. раствора NaOH. Подсчитывают число миллилитров 0,5 н. раствора HCl, вошедшего в реакцию, и содержание свободного формальдегида, как указано в первой методике определения.

Б. Метод с применением солянокислого гидроксилamina

Этот метод [13, 39, 51] менее широко используется, чем ацидиметрический метод с применением сульфита; он основан на следующей реакции:



Количество выделившейся кислоты должно быть эквивалентно содержанию свободного формальдегида. Как упоминалось в разделе IV-1-А, высокая кислотность анализируемого раствора влияет на реакцию мочевины с формальдегидом и метилломочевинной в том или ином направлении в зависимости от концентраций реагирующих веществ [16]. При анализе проб полученных смол необходимо создать условия, способствующие диссоциации метилломочевин, сопровождающейся увеличением содержания свободного формальдегида. Моберс [39] препятствовал установлению заметного периода высокой кислотности смеси путем нейтрализации раствора по бромфеноловому голубому немедленно после добавления солянокислого гидроксилamina, причем щелочь добавлялась до тех пор, пока не достигалось состояние, при котором по истечении 10 мин после добавления последней порции кислой реакции на индикатор более не обнаруживалось.

Не приводя каких-либо цифр, он заявил, что в том случае, когда образовавшаяся кислота не нейтрализуется тотчас же после прибавления солянокислого гидроксилamina, результаты получаются выше, чем когда нейтральная среда устанавливается сразу и сохраняется продолжительное время. По методу Д'Алелио [13] не обращают внимания на вызванную кислотность раствора, но титрование начинают через 5—10 мин для того, чтобы реакция закончилась. Смит [51], который первый применил солянокислый гидроксилamin при определении свободного формальдегида в реакционных смесях мочевины с формальдегидом, выдерживал раствор после добавления реагента только 30 сек. Он продемонстрировал быстрое увеличение содержания свободного формальдегида с увеличением времени стояния после добавления реагента и указал на необходимость строго следовать условиям метода, в противном случае результаты могут быть неточными. При этих условиях, однако, он вносил 4%-ную поправку в наблюдаемый титр, хотя и утверждал, что достаточно только овладеть техникой эксперимента—и точность определения будет весьма высока. Смит рекомендовал учитывать следующее обстоятельство. По его мнению, содержание свободного формальдегида должно быть не менее 1%. Моберс [39] предложил модифицированный метод, при котором опыт проводится в нейтральной среде, считая, что он может успешно применяться наряду с модифицированным ацидиметрическим методом Сиггия и Макски. Ниже рассматриваются оба варианта метода.

Методика Смита

Переносят 5 мл сиропа смолы (пипеткой) или образец порошка смолы сравнимого веса в коническую колбу емкостью 100 мл, добавляют 10 мл воды и, если необходимо, спирта для полного растворения смолы, а также 3 капли бромфенолового голубого. Осторожно размешивая раствор, вливают пипеткой 10 мл 10%-ного раствора солянокислого гидроксилamina и быстро титруют раствор 0,5 н. раствором едкого натра.

$$\% \text{CH}_2\text{O} = \frac{V \cdot N \cdot 1,04 \cdot 3}{\dots} ;$$

V — объем (в мл) раствора едкого натра, израсходованного на титрование выделившейся соляной кислоты; N — нормальность стандартного раствора едкого натра; a — навеска образца (в граммах).

1,04 — поправочный коэффициент, действительный только при строгом соблюдении указанных условий данной методики.

Методика Моберса

По методике Моберса поступают так же, как и по методике Смита, включая добавление солянокислого гидроксиламина. Немедленно титруют раствор стандартным раствором основания, пока он не станет голубым, и добавляют реагент до тех пор, пока по истечении 10 мин после добавления последней порции он более не будет давать кислую реакцию на индикатор. Расчет производят так же, как и по методу Смита, за исключением того, что поправочный коэффициент при данном методе не учитывается.

В. Иодометрический метод с применением сульфита натрия

Принцип этого метода определения альдегидов, по Рипперу [46], был применен в видоизмененном виде для определения содержания свободного формальдегида в растворах мочевино-формальдегидных смол [16]. В этом случае используется та же реакция, протекающая между формальдегидом и сульфитом натрия, что и при ацидиметрическом методе с применением сульфита (см. раздел IV-1-A). Немедленно после добавления сульфитного реагента раствор нейтрализуют до $pH = 8,5$ и поддерживают его в таком состоянии в течение 7 мин, чтобы свести к минимуму каталитическое влияние высокой щелочности на реакцию между мочевиной и формальдегидом. Вместо титрования избытка сульфита, как это делал Риппер, этот избыток количественно окисляют при $pH = 4$, затем доводят раствор до сильно щелочной реакции с целью разложения сульфитного продукта присоединения и оттитровывают выделившийся сульфит, связанный до этого с формальдегидом. Реакция проводится в течение 7 мин при температуре таящего льда, чтобы не нарушалось установившееся равновесие между мочевиной, формальдегидом и метилолмочевиной. Определение известных количеств формальдегида в присутствии добавленной мочевины и монометилолмочевины показало, что в указанных условиях обратимые реакции остаются замороженными даже при изменениях концентрации. При этом не наблюдается изменений концентрации свободного формальдегида. Сравнительный анализ результатов, полученных ацидиметрическим сульфитным методом Беттелхейма и Цедвалла [6], методом Смита с применением солянокислого гидроксиламина [51] и иодометрическо-сульфитным методом, показал, что последний метод на любой стадии реакции дает более высокое содержание свободного формальдегида, чем любой из двух других методов. Это наблюдение согласуется с гипотезой о катализе реакции между мочевиной и формальдегидом за пределами интервала $pH = 4-9$. Моберс [39] считает результаты определений, получаемые иодометрическо-сульфитным методом («сходные по порядку значений» с получаемыми при применении солянокислого гидроксиламина в кислой среде), слишком высокими при условии, что метанол присутствует. Он полагает, что найденные при помощи этого метода данные выражают собой суммарное содержание свободного формальдегида и связанного формальдегида в виде ацетала.

Хотя иодометрическо-сульфитный метод, по-видимому, не нашел столь широкого применения, как оба других метода, возможность его использования не вызывает сомнения. Ниже описывается одна из предложенных методик [16].

Методика определения

2,4—2,8 г смолы отвешивают в мерную колбу емкостью 100 мл, разбавляют до метки и перемешивают. Наливают пипеткой 25 мл аликвотной части в коническую колбу емкостью 200 мл, охлажденную в ледяной воде. Добавляют 3 капли индикатора тимолфталейна (0,1% -ный раствор в спирте) и затем по каплям 1 М раствор карбоната натрия до появления светло-голубого цвета (рН = 10). Сразу же после этого вливают 4 мл 1 М раствора сульфата натрия и по каплям 0,5 М раствор соляной кислоты до слабого голубого цвета (рН ≈ 8,5). Дают раствору постоять 7 мин, снова точно устанавливая рН с помощью кислоты, если голубая окраска становится более интенсивной. Добавляют 5 мл 1 М раствора уксусной кислоты и окисляют избыток сульфита стандартным 0,1 н. раствором иода в присутствии индикатора крахмала. Добавляют 25 мл 1 М раствора карбоната натрия (для расщепления формальдегид-бисульфитного продукта присоединения) и титруют выделившийся сульфит стандартным раствором иода. Количество иода, пошедшего на конечное титрование, эквивалентно первоначальному содержанию в смоле свободного формальдегида.

$$\% \text{CH}_2\text{O} = \frac{V \cdot N \cdot 6,005}{a};$$

V — объем (в мл) раствора иода, израсходованного на титрование выделившегося сульфита; N — нормальность стандартного раствора иода; a — навеска образца в (граммах).

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

О молярном отношении формальдегида к амину часто упоминается в литературе по аминоксолам, как об одной из их важнейших характеристик. В связи с этим точное определение общего количества формальдегида имеет существенное значение в анализе этого класса смол. Большинство опубликованных методов предназначается для анализа мочевино-формальдегидных смол, но наиболее надежные из них можно успешно применять и для анализа меламино-формальдегидных смол. Так же как и в случае определения свободного формальдегида (см. раздел IV-1), о применении этих методов к другим аминоксолам в литературе ничего не сообщается.

Отличный критический обзор методов установления общего содержания формальдегида в мочевино-формальдегидных смолах был сделан Градом и Данном [25]. В большинстве из них формальдегид выделяется путем гидролиза в кислой среде, и затем определяется либо в дистиллате, либо непосредственно в гидролизате. Киттель [33] разлагал смолу концентрированной соляной кислотой и определял содержание формальдегида в нейтрализованном гидролизате, применяя димедон (1,1-диметил-3,5-дикетоциклоксан). Нерад [42] использовал для обработки смолы разбавленную серную кислоту; выделившийся формальдегид отгонялся для последующего определения. Коппа-Зукари [10] предложил иной способ для определения формальдегида. Исследуемую смолу обрабатывают щелочным раствором перекиси, смесь подкисляют и муравьиную кислоту после перегонки с водяным паром определяют путем титрования. Град и Данн [25] отметили слабые стороны каждого метода, являющиеся причиной их малой точности; они связаны с потерей формальдегида или муравьиной кислоты при улетучивании, неполном гидролизом, а также с недостатками метода, используемого для определения выделившегося формальдегида. Наиболее широко применяемый способ регенерации и отделения формальдегида состоит в дистилляции из разбавленного раствора фосфорной кислоты, описанной Левенсоном [35], Градом и Данном [25], а также Хасламом [26]. Как указывают Град и Данн, фосфорная кислота обладает преимуществом, заключающимся в сравнительно низкой теплоте разбавления и, кроме того, она не улетучивается при дистилляции.

Существенное различие между методами, предложенными указанными выше авторами и другими исследователями [1], состоит в количестве перегоняемого вещества, типе жидкости в приемнике, а также в методе, используемом для определения формальдегида в дистиллате. Левенсон перегонял 200 мл в щелочной раствор перекиси и титровал полученную муравьиную кислоту стандартным раствором щелочи. Результаты трех определений известных количеств формальдегида показали, что достигаемая точность анализа составляет всего $\pm 1\%$.

Град и Данн считают, что количество дистиллата, полученного Левенсоном, было в ряде случаев недостаточным и что смола, содержащая летучие кислоты, не могла быть точно проанализирована с помощью данного метода. Эти исследователи перегнали 400 мл в щелочной раствор цианида калия и определили избыточный цианид весовым методом путем осаждения подкисленным раствором нитрата серебра. Определение общего содержания формальдегида в тщательно приготовленных мочевино-формальдегидных смолах известного состава показало возможность регенерации 99,9% формальдегида, а стандартное отклонение от теоретически рассчитанного содержания формальдегида было менее 0,1%. Хаслам [26] видоизменил метод Града и Данна в отношении определения избытка цианида. Вместо взвешивания осажженного цианида серебра он сделал раствор кислым и, не фильтруя его, оттитровал избыток серебра стандартным раствором хлорида натрия, пользуясь потенциометрическим методом. Согласно сообщению авторов, данный метод является более быстрым и удобным, чем весовой метод.

Град и Данн, проведя опыты с известными количествами формальдегида (0,1—0,26 г), показали, что при помощи их метода формальдегид удавалось определить количественно, в то время как 3—7,4% его терялось, когда приемник содержал только дистиллированную воду вместо щелочного раствора цианида калия. Было сделано заключение, что выделившийся формальдегид должен собираться в среде, в которой он химически связывается. Однако уже много лет используется метод, по которому формальдегид перегоняется в воду и потом окисляется до муравьиной кислоты щелочным раствором перекиси; избыток щелочи титруется стандартным раствором кислоты [1]. Этот метод дал весьма удовлетворительные и воспроизводимые результаты и с помощью других средств был проверен на точность. Предполагается, что правильное было бы сравнивать количество собранного формальдегида в воде и в щелочном растворе цианида калия, применяя в качестве исходного образца для анализа смолу известного состава, а не водные растворы чистого формальдегида. В последнем случае формальдегид целиком находится в свободном состоянии в период подогрева, а также при кипении раствора фосфорной кислоты. В это время воздух в системе расширяется и пробулькивает через раствор в приемнике, давление пара формальдегида над раствором фосфорной кислоты увеличивается по мере повышения температуры, и парообразный формальдегид может в заметном количестве пройти на этой стадии через приемник, если он не будет очень быстро связан в результате химической реакции. Однако в случае смолы свободный формальдегид практически отсутствует, распад в период подогрева происходит сравнительно медленно, так что концентрация свободного формальдегида в этот период не достигает максимума, и когда раствор закипает, конденсирующаяся вода растворяет формальдегид и постепенно стекает через холодильник в приемный раствор. При обычно определяемом количестве формальдегида запах последнего над дистиллатом не обнаруживается. Поэтому наряду с химическими фиксаторами следует учитывать возможность использования дистиллированной воды для улавливания выделяющегося формальдегида.

При определении общего содержания формальдегида в тиомочевино-формальдегидной смоле или в смесях, содержащих последнюю, с помощью любой из указанных методик наблюдается пониженная регенерация формальдегида, очевидно вследствие того, что какое-то количество формальдегида связывается серой тиомочевины. Этого можно избежать путем введения в перегонную колбу окиси ртути [1].

Применение за последние годы хромотроповой кислоты в качестве колориметрического реагента для формальдегида привело к мысли о возможности использования ее для определения общего содержания формальдегида в аминно-формальдегидных смолах. Такой метод был разработан [1]; он обладает тем преимуществом, что требует на определение всего 1 час, в то время как в способах, основанных на гидролизе в кислой среде, на определение требуется 3 час. Этот метод применим также ко всем существующим типам формальдегидных смол, за исключением мочевино-формальдегидной.

Ниже дается описание гидролиза в среде фосфорной кислоты, а также метода с применением хромотроповой кислоты. Приборы для всех методов гидролиза в кислотной среде по существу одни и те же: перегонная круглодонная колба, размер которой соответствует объему помещаемой в нее жидкости, с термометром, опущенным в раствор, капельная воронка и большой резервуар с водой, который может быть соединен с капельной воронкой, водяной холодильник с аллонжем, опускаемым ниже уровня приемного раствора, содержащегося в приемной колбе соответствующего размера.

А. Перегонка с фосфорной кислотой в щелочной раствор перекиси водорода и ацидиметрическое титрование муравьиной кислоты [35]

Наливают пипеткой 50 мл 0,5 н. раствора едкого натра и 60 мл 3%-ного раствора перекиси водорода в приемную коническую колбу емкостью 1 л, снабженную притертой стеклянной пробкой. Аллонж устанавливают таким образом, чтобы его конец был опущен ниже уровня раствора приемника. Отвешивают 1 г смолы в перегонную колбу Энглера емкостью 125 мл, помещают в нее несколько кусочков пемзы или неглазурованного фарфора и соединяют все части дистилляционной установки. Через капельную воронку добавляют 25 мл 85%-ного раствора фосфорной кислоты и 25 мл воды. Содержимое колбы нагревают до точки кипения (около 110° С). Отгоняют 200 мл жидкости, поддерживая в перегонной колбе постоянный объем путем добавления воды из капельной воронки. По окончании перегонки холодильник и аллонж тщательно промывают водой. Затем к приемной колбе присоединяют вертикальный холодильник и нагревают ее в течение 0,5 час для расщепления ацеталей и полного окисления формальдегида. Раствор охлаждают и промывают холодильник. Избыток щелочи оттитровывают стандартным 0,5 н. раствором соляной кислоты по метиловому красному. Одновременно проводят холостой опыт, титруя таким же способом 50 мл 0,5 н. раствора гидроокиси натрия и 60 мл 3%-ной перекиси водорода.

$$\% \text{CH}_2\text{O} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot N \cdot 3,003}{a};$$

V_2 — объем (в мл) раствора HCl, израсходованного на титрование в холостом опыте; V_1 — объем (в мл) раствора HCl, израсходованного на титрование образца; N — нормальность стандартного раствора HCl; a — навеска образца (в граммах).

Б. Перегонка с фосфорной кислотой в воду и ацидиметрическое титрование муравьиной кислоты [1]

100 мл дистиллированной воды помещают в приемную мерную колбу емкостью 1 л и устанавливают аллонж таким образом, чтобы его конец был опущен ниже уровня раствора в приемнике. В перегонную колбу, содержащую 200 мл воды, отвешивают 1—2 г исследуемой смолы, добавляют 100 мл 85%-ной фосфорной кислоты и несколько

стеклянных шариков или кусочков пемзы (можно применять и неглазурованный фарфор). Если смола содержит тиомочевину, то добавляют 5—10 г окиси ртути. Содержимое колбы нагревают до кипения (около 110° С) с помощью электронагревателя. При дистилляции поддерживают в перегонной колбе постоянный уровень жидкости, добавляя воду из капельной воронки, соединенной с перегонной колбой. Всего перегоняют 700 мл жидкости, затем снимают и промывают аллонж. Полученный раствор разбавляют до метки и хорошо перемешивают. Наливают пипеткой 100 или 200 мл аликвотной части в коническую колбу емкостью 500 мл и такой же объем воды в колбу для проведения холостого опыта. В каждую колбу добавляют по 5 капель раствора индикатора фенолфталеина и нейтрализуют точно 0,1 н. раствором едкого натра. Важно, чтобы в обеих колбах количество индикатора было одинаковым, поскольку на следующем этапе эксперимента отмечается незначительное, но поддающееся измерению окисление индикатора. Добавляют 10 мл 10%-ного раствора перекиси водорода и 25,00 мл 0,5 н. раствора едкого натра; накрывают колбы небольшими химическими стаканами и нагревают в течение 45 мин на водяной бане при 45—50° С. Охлаждают их до комнатной температуры, по возможности избегая соприкосновения с воздухом, и оттитровывают избыток щелочи стандартным 0,5 н. раствором соляной кислоты, добавляя дополнительное количество фенолфталеина непосредственно перед конечной точкой титрования.

Расчет общего содержания формальдегида производится точно так же, как и в предыдущем методе (раздел IV-2-A), причем принимается во внимание, что титрованию была подвергнута только аликвотная часть раствора.

В. Перегонка с применением фосфорной кислоты в щелочной раствор цианида; весовое [25] или объемное [26] определение формальдегида

Наливают пипеткой 50 мл щелочного раствора цианида (24,8 г цианида калия и 10 г едкого кали на 1 л) в мерную колбу емкостью 500 мл и устанавливают ее в качестве приемной колбы, в которую опускают аллонж ниже уровня раствора. 0,5 г образца смолы отвешивают в перегонную колбу, добавляют несколько стеклянных шариков или кусочков пемзы. Посредством капельной воронки добавляют 50 мл раствора фосфорной кислоты (1 : 1) и присоединяют воронку к резервуару с водой. Нагревают раствор до кипения, добавляя в то же время достаточное количество воды для установления точки кипения при 110° С. Регулируют скорость нагрева и поток воды таким образом, чтобы поддерживался постоянный уровень жидкости в перегонной колбе, а скорость конденсирования составляла 65—70 капель в минуту. Перегонку продолжают до тех пор, пока в приемнике не будет содержаться 450 мл жидкости. Отсоединяют приемник, промывают аллонж, раствор охлаждают, разбавляют дистиллат до метки и хорошо перемешивают. Приготавливают раствор для холостого опыта, разбавляя 50 мл щелочного раствора цианида до объема 500 мл. В каждый из двух химических стаканов помещают (пипеткой) по 25 мл 0,2 М раствора нитрата серебра и по 2 мл азотной кислоты (1 : 1) и, перемешивая полученную смесь, наливают пипеткой 100 мл дистиллата или соответственно щелочного раствора цианида. Дают раствору прореагировать (при перемешивании), пока жидкость не станет прозрачной. Завершают определение весовым или объемным методом.

Весовой метод Града и Данна [25]. Собирают осадок цианида серебра в тарированные тигли с пластинками из пористого стекла, промывают декантацией до тех пор, пока в промывной жидкости будут отсутствовать ионы серебра. Высушивают тигель до постоянного веса при 105° С.

$$\% \text{ общего содержания формальдегида} = \frac{(G_2 - G_1) \cdot 112,1}{a};$$

G_2 — вес (в граммах) осадка в холостом опыте; G_1 — вес осадка (в граммах) в опыте с образцом; a — навеска образца (в граммах).

Объемный метод Хаслама [26]. Доводят раствор до слабой кислотности с помощью разбавленной гидроокиси натрия и азотной кислоты. Оттитровывают избыток серебра стандартным 0,2 М раствором хлорида натрия по потенциометрическому методу, применяя любую подходящую электродную пару, например серебро — каломель.

$$\% \text{ общего содержания формальдегида} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 15,01}{a};$$

V_1 — объем (в мл) раствора хлорида натрия, израсходованного на титрование образца; V_2 — объем раствора хлорида натрия, израсходованного на титрование в холостом опыте; N — нормальность раствора хлорида натрия; a — навеска образца (в граммах).

Г. Метод, основанный на использовании хромотроповой кислоты [1]

Отвешивают 1 г смолы в мерную колбу емкостью 1 л, растворяют в воде и разбавляют до метки. Наливают пипеткой 10 мл полученного раствора в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют до метки. Наливают пипеткой 5 мл этого раствора, содержащего около 0,5 мг смолы, в пробирку размером 2,5×15 см, добавляют 2 мл 10%-ной хромотроповой кислоты и хорошо перемешивают. Аналогичным путем готовят раствор из 5 мл воды и подвергают его той же обработке, что и раствор образца. При постоянном перемешивании раствора медленно и осторожно добавляют 21 мл концентрированной серной кислоты. Погружают пробирки в кипящую воду на 30 мин, затем вынимают их и охлаждают в ванне со льдом. Переводят растворы количественно в мерные колбы емкостью по 250 мл, используя для промывки 5 н. раствор серной кислоты, и разбавляют до метки при 30° С той же жидкостью. Отмечают светопоглощение образца по отношению к холостому раствору в области 570 мμ и определяют содержание формальдегида в миллиграммах, пользуясь калибровочной кривой, построенной на основании результатов, полученных при аналогичной обработке известных количеств формальдегида. Если поглощение 0,6 (т. е. пропускание меньше 25%), то производят соответствующее разбавление исходного раствора и повторяют анализ, исключая проведение холостого опыта.

$$\% \text{ общего содержания формальдегида} = \frac{G \cdot 200}{a \cdot F};$$

G — вес (в мг) НСНО ; a — навеска образца; F — коэффициент разбавления (который вводится в случае необходимости).

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ АЗОТА

Согласно Граду [24], определение общего содержания азота в мочевиноформальдегидных смолах иногда проводится в качестве контрольного производственного испытания, но чаще — с целью проверки содержания амина в смоле. В связи с отсутствием специальных методов определения отдельных аминов определение содержания азота может служить единственным средством их определения. При этом должно приниматься во внимание содержание других азотистых соединений, применяемых в качестве катализаторов, буферных растворов и т. д., хотя они и присутствуют обычно в сравнительно малых количествах. На их содержание, если это возможно, должна вноситься поправка. Град предлагает производить перегонку смолы, в данном случае мочевиноформальдегидной смолы, находящейся в смеси из окиси магния и метанола, для определения солей аммония; подробного описания анализа при этом не дается. В случае если смолы содержат несколько аминов, содержание одного из них равно разности между общим содержанием азота и содержанием остальных аминов, определенных иным путем.

Определение общего содержания азота может проводиться любым методом, представляющим модификацию известного метода Кьельдаля, например способом [Кьельдаля — Уилфарта — Ганнинга [36] или официально принятым способом АОИМ [2], изложенным ниже.

Методика определения

Отвешивают образец исследуемой смолы, содержащей 0,15—0,25 г азота в колбу Кьельдаля емкостью 800 мл. Добавляют 0,5—0,75 г ртути (или 0,5—0,8 г окиси ртути), 10 г сульфата калия и очень осторожно 25—35 мл концентрированной серной кислоты; содержимое колбы хорошо перемешивают. Медленно нагревают смесь до тех пор, пока прекратится образование пузырьков, затем ее кипятят 2 час, после чего раствор становится прозрачным. Медленно охлаждают и добавляют 500 мл воды при постоянном перемешивании. Для равномерного кипения в колбу бросают несколько кусочков пемзы или неглазурованного фарфора. Приготавливают смесь из 25—30 мл раствора тиосульфата натрия (80 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на 1 л раствора) и 80—90 мл 50%-ного (по весу)

NaOH и медленно приливают ее по шейке колбы. Когда образуется слой на дне колбы, последнюю соединяют с холодильником через газоочиститель Дэвиссона. Затем содержимое колбы хорошо перемешивают и отгоняют около 300 мл в колбу, где находится 50 мл 0,5 н. раствора соляной или серной кислоты и индикатор метиловый красный или метиловый фиолетовый. Перед началом перегонки аллонж устанавливается ниже уровня кислоты в приемной колбе. По окончании перегонки избыток кислоты титруют стандартным 0,5 н. раствором едкого натра. Аналогичным путем проводят с реагентами холостой опыт.

$$\% \text{ общего содержания азота} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot N \cdot 1,401}{a};$$

V_1 — объем (в мл) раствора NaOH, израсходованного на титрование образца; V_2 — объем (в мл) раствора NaOH, израсходованного на титрование в холостом опыте; N — нормальность стандартного раствора NaOH; a — навеска образца (в граммах).

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АМИНОВ

Общее содержание амина в смоле в целях контроля качества определяется редко. Важность установления отношения амин/формальдегид уже была отмечена (раздел IV-2) в связи с описанием определения общего содержания формальдегида. Для выяснения данного отношения необходимо знать общее количество амина. В случае анализа смолы, содержащей только один из известных аминов, определение общего содержания азота с соответствующими поправками на содержание других азотистых компонентов (см. раздел IV-3) отвечает содержанию амина. Конечно, предпочтительнее пользоваться для этой цели специальными методами. Для анализа мочевино- и меламиноформальдегидных смол уже разработаны особые количественные методы на основе методов, предложенных Каппельмейером [32].

А. Определение содержания мочевины

Реакция между мочевиной и кипящим анилином, сопровождающаяся образованием кристаллической дифенилмочевины, была открыта Каппельмейером [32]. Она используется в очень удобном методе анализа мочевиноформальдегидных смол; однако этот метод не позволяет обнаружить более 80% от количества присутствующей в смоле мочевины. Замена анилина бензиламином, являющимся более сильным основанием и характеризующимся наличием алифатической боковой цепи, дала возможность количественно извлекать мочевины, входящую в состав смолы. Град и Данн [25] детально описали методику определения мочевины в жидких смолах и смолах, высушиваемых распылением, согласно которой неотвержденные смолы нагревают с бензиламином в колбе с обратным холодильником в течение 8 час. По завершении реакции аминолита смолы и отгонки воды в азеотропной смеси осажденную дибензилмочевину собирают и взвешивают. При анализах смол, содержащих 20—60% мочевины, обнаружилось максимальное отклонение в 0,1% между результатами двух параллельных опытов и максимальная разница в 0,1% от общего содержания азота. Хазлам [26], используя открытую пробирку с боковой надставной трубкой вместо конической колбы при работе с неотвержденными смолами, достиг полного завершения реакции в результате нагревания с обратным холодильником в течение 2 час. Указаны некоторые факторы, мешающие определению. Каппельмейер отметил реакцию с участием уретанов. Град и Данн сообщили, что реакция с бензиламином требует участия соединения, в котором аминогруппа находится в сочетании с карбонильной или тиокарбонильной группой. Хотя меламина и не соответствует данной классификации, он реагирует с образованием

масла неизвестного состава. Тиомочевина же, отвечающая указанной классификации, не обнаруживает взаимодействия. Однако Каппельмейер отметил, что при реакции с анилином кристаллический продукт не получался, но выделялся сероводород, что указывает на присутствие тиомочевинных смол. Ниже дается описание метода Града и Данна.

Методика определения

0,5 г исследуемого образца смолы отвешивают в колбу емкостью 125 мл и добавляют 15 мл бензиламина. Устанавливают на шлифе боковую надставную трубку с термометром для измерения температуры конденсирующихся паров. Колбу помещают на песчаную баню под вытяжным колпаком. Нагрев на песчаной бане осуществляют так, чтобы азотропная смесь воды и бензиламина перегонялась при температуре ниже 100° С, но конденсирующийся чистый бензиламин оставался внутри колбы. Нагревание с обратным холодильником продолжают в течение 8 час. Затем колбу охлаждают при 40° С, добавляют по каплям соляную кислоту (1 : 3), перемешивая механически до тех пор, пока смесь не станет кислой по индикаторной бумаге, пропитанной конго красным. Продолжая перемешивание, охлаждают содержимое колбы в ванне со льдом до тех пор, пока образующееся масло не станет кристаллическим. Собирают кристаллы на тарированном тигле с пластинкой из пористого стекла (высушенном при 150° С), промывают ледяной водой для освобождения от кислоты и высушивают до постоянного веса при 105° С. Если смола содержит свободный от азота наполнитель, определяют общее содержание азота в смеси дибензилмочевина — наполнитель. Расчет результатов анализа производят следующим образом.

Смолы, не содержащие наполнитель:

$$\% \text{ мочевины} = \frac{G \cdot 24,99}{a};$$

G — вес дибензилмочевина (в граммах); a — навеска образца (в граммах).

Смолы, содержащие наполнитель, свободный от азота:

$$\% \text{ мочевины} = \frac{G \cdot A \cdot 2,144}{a};$$

G — вес остатка (в граммах); A — % азота в остатке; a — навеска образца.

Б. Определение содержания тиомочевины

О каком-либо особом методе определения тиомочевины в смолах не сообщалось, но Каппельмейер [32] высказал мысль, что если выделение сероводорода в «анилиновом испытании» указывает на присутствие тиомочевины, то количественное определение тиомочевины может быть проведено путем ее окисления раствором азотной кислоты с последующим весовым определением сульфата.

В. Определение содержания меламина

До сих пор не было сообщений о каком-либо специальном методе количественного определения содержания меламина в меламино-формальдегидных смолах. Метод Каппельмейера, применяемый для качественной идентификации меламиновых смол [32], состоит в гидролитическом расщеплении смолы путем нагревания в колбе с обратным холодильником в течение 8 час с фосфорной кислотой (1 : 1) (около 45% H_3PO_4), которая расщепляет смолу и полностью превращает меламина (2,4,6-триамино-1,3,5-триазин) в циануровую кислоту (2,4,6-триокси-1,3,5-триазин). Циануровую кислоту отделяют, добавляя аммиачный раствор соли меди, для осаждения диаммоний-дицианурата меди, а также другими способами. Эта операция была положена в основу количественного метода [1], при котором осадок диаммоний-дициан-

нурата меди растворяют в разбавленной кислоте и ионы меди титруют иодометрическим методом. Данные анализа пересчитывают на меламина, входящий в состав исследуемой смолы.

Хирт, Кинг и Шмитт [28] сообщили о методе экстрагирования и последующего определения меламина в водопроочной бумаге с помощью ультрафиолетовой спектрофотометрии. Этот метод был применен для анализа неотвержденных смол [1]. Его преимущество заключается в том, что он позволяет быстрее и проще проводить анализ, чем химический метод.

(1) Кислотный гидролиз, осаждение диаммоний-дицианурата меди, иодометрическое титрование эквивалентной меди

Восьмичасовой период гидролиза, который Каппельмейер [32] нашел удовлетворительным для надежного качественного испытания меламина в смолах, оказался недостаточным для количественного превращения. Хорошие результаты получаются при обработке смолы в течение 12 час. Установлено, что соляная кислота, как и фосфорная кислота, пригодна для гидролиза и что 3 н. раствор кислоты эффективен в той же степени, как и более концентрированный. Определение известных количеств меламина, входящего в состав неотвержденной или слегка отвержденной смолы, показало, что воспроизводимость результатов достигает порядка $\pm 1\%$, а точность — 1—2%. Не исключено, что при дальнейших усовершенствованиях удастся достигнуть большей воспроизводимости и точности.

Специальные реагенты

Аммиачный раствор соли меди. Для его приготовления растворяют 40 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в воде, добавляют 60 мл концентрированного раствора гидроокиси аммония и разбавляют до 1 литра.

Промывная жидкость. Разбавляют 20 мл концентрированного раствора гидроокиси аммония до 1 л и насыщают раствор диаммоний-дициануратом меди (см. ниже).

Осажденный диаммоний-дицианурат меди. Растворяют приблизительно 1 г циануровой кислоты в 500 мл горячей воды. Охлаждают, добавляют 40 мл осадителя при перемешивании и потирании стеклянной палочкой стенки химического стакана и дают постоять 0,5 час. Декантируют и промывают осадок 2%-ным раствором гидроокиси аммония. Фильтруют через тигель с пластинкой из пористого стекла, промывают осадок ацетоном и сушат, просасывая через него воздух.

Стандартный 0,1 н. раствор тиосульфата натрия.

Методика определения

Отвешивают образец смолы, содержащей 0,2—0,5 г меламина, в химический стакан емкостью 250 мл. Добавляют 100 мл воды и растворяют в ней 3 гранулы гидроокиси натрия. Для предотвращения пенообразования добавляют каплю каприлового (или амилового) спирта и 15 мл 30%-ной перекиси водорода. Выпаривают раствор на нагревательной плитке до объема 35 мл. Эта операция приводит к окислению формальдегида и любых других веществ, отличающихся восстановительными свойствами. Переводят раствор в круглодонную колбу емкостью 250 мл, пользуясь 25—40 мл воды. Добавляют 25 мл концентрированной соляной кислоты, большой кристалл сульфата меди (около 0,5 г) и два стеклянных шарика. Затем к колбе присоединяют холодильник колпачкового типа с туго скрепленными проволокой соединительными шлифами и нагревают 12 час на нагревательной плитке. В течение этого времени меламина количественно гидролизуются до циануровой кислоты.

Переводят раствор в химический стакан емкостью 600 мл; остатки раствора смывают водой, разбавляют до 350 мл. Нейтрализуют концентрированным раствором гидроокиси аммония приблизительно до $\text{pH} = 6$ (до желтого цвета по щелочно-кислотной индикаторной бумажке). Охлаждают и добавляют 40 мл аммиачного раствора соли меди, быстро перемешивают и потирают стеклянной палочкой стенки химического стакана до конца осаждения. Дают постоять 1 час, периодически помешивая.

Декантируют через тигель с пластинкой из пористого стекла и тщательно осуществляют промывку. Осадок растворяют в 100 мл горячей 2%-ной соляной кислоты. Охлаждают, добавляют 3—5 г иодида калия и титруют выделившийся иод стандартным 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до конечной точки, устанавливаемой по индикатору крахмалу.

$$\% \text{ меламина} = \frac{V \cdot N \cdot 25,2}{a};$$

V — объем (в мл) раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованного на титрование выделившегося иода; N — нормальность стандартного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; a — навеска образца (в граммах).

(2) Кислотный гидролиз, ультрафиолетовая спектрофотометрия

Хирт и другие [28] показали, что в кипящем 0,1 н. растворе соляной кислоты гидролиз меламина-формальдегидных смол на водопроочной бумаге протекает очень быстро, в то время как последующий гидролиз меламина в аммелин идет очень медленно. Полный гидролиз смолы был осуществлен в течение 1 час, но лишь незначительное, хотя и измеряемое, количество меламина было гидролизовано до аммелина. Гидролизат исследовался с помощью спектрофотометра в интервале 220—260 м μ , и содержание меламина рассчитывалось графическим методом [27]. В основном та же методика была применена к анализу неотвержденных смол [1].

Ион меламина обладает сильной поглощающей способностью при 235 м μ , но измерения поглощения проводятся при 237 м μ , где меламина и аммелин являются изопоглощающими. Поскольку молекулярные веса меламина и аммелина почти идентичны, весь первоначальный меламина измеряется непосредственно как таковой, и действительное гидролитическое расщепление его не имеет значения. Влияние посторонних абсорбирующих веществ на поглощение при 237 м μ определяют, пользуясь данными о наблюдаемом поглощении при 255 м μ , где светопоглощение меламина составляет всего 1/200 его величины поглощения в области 237 м μ . Если такое поглощение не уменьшается в интервале от 255 до 237 м μ , величина поглощения при большей длине волны может быть вычтена непосредственно из величины поглощения при 237 м μ . Использование поправок этого рода приводило к несколько более высоким результатам анализа, для которых при окончательном расчете следует вносить некоторый эмпирический поправочный коэффициент. Если, однако, наблюдается возрастающее поглощение между 255 и 237 м μ , то поправку находят умножением величины поглощения при 255 м μ на тангенс угла наклона кривой.

Предпочтение отдается последнему методу при эмпирическом наклоне 3 : 1.

Использование данного типа поправки в нескольких анализах образцов с известным содержанием азота дало значения, очень близкие к значениям, рассчитанным по содержанию азота. Отклонения составляли $\pm 2\%$. Обнаружено, что мочевина не мешает определению.

Методика определения

Точно отвешивают около 0,1 г смолы в плоскодонную колбу емкостью 200 мл. Колба должна быть постоянно закрыта пробкой, за исключением периода добавления исследуемого образца. Для растворения образца добавляют 10 мл этанола и 100 мл 0,1 н. соляной кислоты. Нагревают в течение 1 час смесь в колбе с обратным холодильником. Затем содержимое колбы охлаждают, количественно переносят в мерную колбу емкостью 200 мл, разбавляют до метки 0,1 н. соляной кислотой и хорошо перемешивают. Отбирают пипеткой 10 мл данного раствора в другую мерную колбу емкостью

100 мл и разбавляют до метки 0,1 н. раствором соляной кислоты. Заполняют этим раствором кварцевую кювету с толщиной слоя в 1 см и 0,1 н. раствором кислоты — кювету, используемую при сравнении. Помещают кюветы в камеру ультрафиолетового спектрофотометра и исследуют область 260—230 мμ. Отмечают показатели поглощения при 255 и 237 мμ.

$$\text{Вес. \% меламина} = \frac{(A_{237} - 3A_{255}) f V}{a_{237} \cdot b \cdot W};$$

A_{237} и A_{255} — наблюдаемые поглощения на указанных длинах волн; f — коэффициент разбавления (здесь 10); V — объем (в мл) раствора, содержащего общее количество гидролизата (здесь 200); a_{237} — абсорбирующая способность меламина (79,0 при 237 мμ); b — длина прохождения светового луча в кювете (10 мм); W — навеска образца (в граммах).

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ СПИРТА

Определение содержания связанного спирта в твердых метилированных и бутилированных мочевиновых и меламиновых смолах не является необходимым средством проверки их качества, но может проводиться для разных экспериментальных целей. Прямого метода определения связанного спирта фактически не существует. В случае если смолы содержат свободный спирт, особенно когда применяются технические растворы смол в спирте или в смеси спирта с углеводородом, свободный спирт сначала удаляют путем интенсивного откачивания при комнатной температуре в течение 12 час. Найденное после этого при анализе количества спирта можно считать отвечающим содержанию связанного спирта. Для установления общего количества спирта было использовано два различных метода, а именно окисление хромовой кислотой [1, 35] и известный метод Цейзеля, применяемый для определения алкоксильных групп [48].

А. Определение содержания метанола окислением хромовой кислотой

Метанол количественно окисляется до двуокиси углерода и воды под действием сильно подкисленного раствора бихромата калия. Непрореагировавший бихромат может быть затем определен иодометрическим методом. Поскольку метанол количественно перегоняется с формальдегидом при определении общего содержания формальдегида, обрабатывают бихроматом аликвотную часть того же дистиллата, в котором определяется формальдегид. Поправка вносится на ранее найденное содержание формальдегида, который также количественно окисляется до двуокиси углерода и воды. Этот метод применяется как для мочевино-, так и меламино-формальдегидных смол [1].

Методика определения

Наливают пипеткой 25 мл 2 н. раствора бихромата калия (98 г $K_2Cr_2O_7$ на 1 л раствора) в мерную колбу из стекла пирекс емкостью 500 мл, снабженную притертой стеклянной пробкой, и добавляют 15 мл концентрированной серной кислоты. Переносят 50 мл аликвотной части дистиллата, в котором определялось общее содержание формальдегида (см. раздел IV-2-Б), в другую колбу и нагревают на паровой бане в течение 2 час. Добавляют 350—400 мл воды, охлаждают до комнатной температуры, разбавляют до метки и хорошо перемешивают. Переносят 50 мл аликвотной части в коническую колбу емкостью 500 мл, добавляют 5 мл концентрированной серной кислоты и 50 мл воды. Охлаждают, добавляют 25 мл 15%-ного раствора иодида калия, закрывают пробкой и дают постоять 5 мин при комнатной температуре.

Затем титруют стандартным 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, добавляя вблизи конечной точки крахмал (индикатор). Проводят холостой опыт, пользуясь

вместо дистиллата, применяемого для определения содержания формальдегида, дистиллированной водой в количестве 50 мл.

$$\% \text{ метанола} = \frac{(10A \cdot N - V) \cdot 0,534}{a};$$

A — разность (в мл) объемов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованных в холостом опыте и в опыте с образцом; $V (= a \times \% \text{ НСНО} \times 1,332)$ — объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (в *мл*), эквивалентного НСНО в a граммах образца, N — нормальность $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; a — количество (в граммах) образца в первоначальной аликвотной части дистиллата.

Б. Определение содержания бутанола окислением хромовой кислотой

Бутанол, в отличие от метанола, требует для количественного превращения в двуокись углерода и воду энергичного и продолжительного окисления. В обычных условиях продуктом окисления бутанола раствором хромовой кислоты является преимущественно масляная кислота. Работая в особых условиях с практически безводной смесью Уэркманн и Озберн [62] пришли к выводу, что наряду с масляной кислотой образуется значительное количество уксусной кислоты в результате β -окисления. Левенсон [35] предложил методику окисления хромовой кислотой, согласно которой бутанол после перегонки смолы в присутствии фосфорной кислоты количественно окисляли до «жирных кислот». Последние отгоняли из смеси с минеральной кислотой и оттитровывали. Никакой поправки на формальдегид не требовалось, поскольку он связывался при первоначальной перегонке в присутствии фосфорной кислоты в результате добавления *m*-фенилендиамина. При повторении опыта Левенсона было показано, что продукт окисления содержит заметное, но изменяющееся количество уксусной кислоты [1].

β -Окисление бутанола должно приводить к образованию уксусной кислоты в количестве одной молекулы на одну молекулу первоначального бутанола, если условия окисления не слишком жесткие для того, чтобы вызвать разрушение уксусной кислоты. Поэтому количество отогнанной кислоты является точной мерой первоначального исходного бутанола и не зависит от степени β -окисления. Титрование неиспользованного бихромата, так же как и при определении метанола, несомненно приведет к ошибочным результатам. Необходимо вносить поправки на двуокись углерода, образуемую при частичном гидролизе мочевины. Хотя Левенсон привел данные всего нескольких опытов, точность метода, по-видимому, равна $\pm 1\%$. Метод применим как к мочевинам, так и к меламинам.

Методика определения

В круглодонную колбу емкостью 500 мл помещают 1 г смолы, 1 г *m*-фенилендиамина и несколько кусочков пемзы или неглазурованного фарфора. Добавляют 25 мл дистиллированной воды и 25 мл 85%-ной фосфорной кислоты; немедленно присоединяют спиральный вертикальный холодильник с укрепленной сверху ловушкой для пара, наполненной водой, и нагревают колбу на кипящей водяной бане в течение часа. Охлаждают и промывают ловушку и холодильник, собирая промывные воды в колбу. Разбавляют гидролизат приблизительно до 350 мл и соединяют колбу с помощью холодильника с колбой Кьельдаля, причем аллонж должен быть опущен ниже уровня воды, находящейся в приемной колбе. Медленно нагревают раствор до кипения и собирают 200 мл дистиллата; промывают холодильник и аллонж. К раствору, находящемуся в колбе Кьельдаля, добавляют несколько кусочков пемзы или неглазурованного фарфора и 100 мл раствора хромовой кислоты (100 г бихромата калия растворяют в 900 мл дистиллированной воды и 100 мл концентрированной серной кислоты, которую осторожно добавляют). Соединяют спиральный вертикальный холодильник с ловушкой для пара и помещают прибор на водяную баню. Доводят воду в бане до

кипения в течение около 30 мин и кипятят 45 мин. Охлаждают колбу, промывают холодильник и ловушку. Вставляют капельную воронку в пробку колбы Кьельдаля для перегонки. Длинный аллонж опускают ниже уровня воды, находящейся в приемной широкогорлой колбе емкостью 1 л. Перегоняют до тех пор, пока объем жидкости в перегонной колбе не станет равным приблизительно 400 мл, затем поддерживают постоянный объем, добавляя воду из капельной воронки; собирают дистиллат объемом приблизительно 850—900 мл. Промывают аллонж несколькими миллилитрами воды. Титруют жирные кислоты в дистиллате стандартным 0,5 н. раствором едкого натра по фенолфталеину (V_1 — количество мл основания).

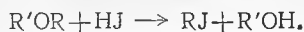
Для внесения поправки на двуокись углерода добавляют небольшой объем (несколько миллилитров) 0,5 н. раствора едкого натра к титрованному дистиллату и несколько миллилитров разбавленного раствора хлорида бария. Раствор фильтруют через тигель с пластинкой из пористого стекла и промывают осадок. Растворяют осадок в небольшом объеме 0,5 н. соляной кислоты (V_2 — количество миллилитров кислоты), добавляют 100 мл воды и кипятят для удаления двуокиси углерода. Титруют избыток кислоты 0,5 н. раствором едкого натра по фенолфталеину (V_3 — количество миллилитров основания).

$$\% \text{ бутанола} = \frac{(V_1 + V_3/2) N_3 - V_2 N_1/2}{a} \cdot 7,41;$$

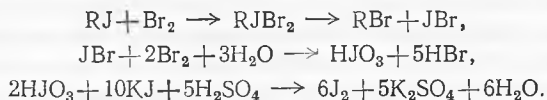
V_1, V_2, V_3 — объемы (в мл) кислоты или основания (см. выше); N_1 и N_3 — соответственно нормальности кислоты и основания; a — навеска образца (в граммах).

В. Определение содержания метанола или бутанола методом Цейзеля

Хорошо известный метод Цейзеля определения алкоксигрупп [43, 55] основан на их реакции с иодистоводородной кислотой, сопровождающейся выделением летучего иодистого алкила



Последний может быть поглощен спиртовым раствором нитрата серебра, с которым он образует нерастворимый иодид серебра. Осадок собирают и взвешивают. Иодистый алкил может поглощаться бромным раствором с образованием иодной кислоты, определяемой иодометрическим способом:



Обычно при этом методе ограничиваются определением метоксильных и этоксильных групп. Как утверждает Левенсон [35], данный метод непригоден для определения спиртов, отличающихся большим молекулярным весом, как, например, бутанола. Однако Хаугтон и Вилсон [29], пользуясь методом Цейзеля в измененном виде, получили количественные результаты при анализе разнообразных спиртов, в том числе четырех бутанолов (за исключением третичного бутанола). Полученные данные показали, что время, необходимое для успешного осуществления реакции, увеличивается по мере увеличения длины цепи и разветвления алкильных групп, особенно у углеродного атома, находящегося в α -положении. Температуры кипения соответствующих алкилиодидов повышаются также по мере увеличения их молекулярных весов. Для полного превращения нормального бутанола потребовалось 140 мин.

Шоу [48] использовал методику Хаугтона и Вильсона для полумикроопределения содержания бутокси групп в высушенных пленках из смеси мочевино-формальдегидной смолы с бутанолом, приготовленной из технических сиропов. Образец пленки был получен путем погружения специальной трубки для отбора проб во взвешенное количество смолы, разбавленной бута-

нолом, непродолжительной сушки при непрерывном вращении с целью получения однородной пленки и последующей сушки в течение различных периодов времени. Веса исходной смолы и пленки были рассчитаны вычитанием веса сосуда для смолы и трубки для отбора пробы. Пленка, трубка и требуемые реактивы были помещены непосредственно в реакционную колбу, содержащую смесь фенола с иодистоводородной кислотой. Микропробы твердых смол или сиропов также могут быть внесены непосредственно в фенол-иодистоводородно-кислотную смесь с помощью взвешенных платиновых лодочек [1].

Согласно Шоу [48], время, требуемое для реакции, равно 3 час. Другие исследователи [1] нашли, что определение бутоксигрупп в бутилированных метилолпроизводных различных замещенных триазинов, включая меламина, требует более 3 час; это время определяется содержанием алкоксила, и опыт может длиться 12 час. Фактически превращение, отвечающее теории, удалось осуществить упомянутым исследователям при анализе кристаллической дибутоксиметилмочевины (дибутиловый эфир диметилолмочевины) и Шоу — при анализе кристаллической диметоксиметилмочевины (диметиловый эфир диметилолмочевины). Результаты же, полученные обеими группами исследователей на практических образцах, не обладали точностью, которая позволила бы считать данный метод столь же надежным, как метод окисления хромовой кислотой, предложенный Левенсоном. По этой причине его детальное описание не приводится.

Однако ввиду большей простоты данного метода по сравнению с методом Левенсона его дальнейшая разработка с целью применения к алкилированным мочевино- и меламино-формальдегидным смолам кажется вполне целесообразной.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНОГО СПИРТА

Несмотря на то что казалось бы практически и просто определять содержание свободного спирта непосредственно в амино-формальдегидных смолах с предварительным отделением его от смолы или без этой операции, в литературе нет описания подобных методов определения. Способ, изученный на примере определения метанола в метилированных мочевино- и меламино-формальдегидных смолах [1], основан на этерификации при помощи фталевого ангидрида в среде пиридина в течение 1 час при 0° С и последующей гидратации избытка реагента до фталевой кислоты, которую оттитровывают стандартным раствором щелочи. Для завершения процесса этерификации требуется длительное время, и реакция в течение 1 час не идет до конца и поэтому при данных условиях реагирует лишь 90,6% исследуемого продукта, что должно быть учтено при окончательном расчете. Было обнаружено, что установленная точность определения связана с предположением, что смола полностью метилирована; это предположение было сделано в виду того, что свободные метилольные группы вступают в реакцию. Если бы эта реакция была количественной, то метилольные группы можно было бы определить из отдельной пробы известными методами [15, 17] и внести соответствующую поправку. Однако определение содержания метилольных групп включает также определение свободного формальдегида; ввиду малых количеств исследуемых соединений и ненадежности полученных данных такая вдвойне скорректированная величина содержания свободного метанола была бы бесполезной.

На практике содержание свободного метанола было определено вполне удовлетворительно по разности между общим содержанием метанола до

и после сушки при температуре ниже 0° С. Попытка проверить полученный результат путем непосредственного определения метанола в ловушке с сухим льдом показала, что даже при этой температуре часть метанола удаляется в результате откачки насосом и не может быть учтена при анализе.

Данный метод не использовался для определения содержания свободного бутанола, но, по-видимому, должен дать равноценные результаты. Возможно, что бутанол можно было бы количественно уловить в ловушке и определить непосредственно, но сведений по этому вопросу в литературе не приводится.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА

Точное содержание твердых веществ в жидкой смоле представляет большой интерес как для промышленника, так и для потребителя. Последний хочет знать, какое количество воды или других летучих веществ содержится в купленной им смоле или какой толщины отвержденную пленку он получит из данной смолы. Первый продает свой продукт по цене, основанной на содержании твердых веществ, конкурируя с другими изготовителями, и не может позволить себе значительно отклониться от принятого соотношения между количеством твердых частиц и ценой. Однако в химической литературе не опубликовано метода, которым можно было бы с достаточной точностью определить фактическое процентное содержание нелетучего вещества в образце исследуемой жидкой смолы. Результат зависит от типа используемого метода и контроля условий. При выборе следует учитывать: а) характерные особенности самого метода, теоретическую его обоснованность, скорость, удобство, воспроизводимость и т. д.; б) наличие требуемого оборудования; в) приемлемость с коммерческой точки зрения; г) достаточную согласованность результатов с фактической величиной содержания смолы в образце или достаточный выход отвержденной смолы из образца.

Наиболее важными факторами при определении содержания твердого вещества являются: температура, время и толщина слоя образца во время операции сушки. Путем выпаривания из возможно более тонкой пленки можно полностью удалить летучие вещества. В большинстве применяемых методов используется чашка Петри или алюминиевая чашка диаметром ~ 10 см и навеска образца, содержащая около 0,5 г твердого вещества. Типичным из этих методов является метод Ассоциации промышленников пластических материалов (АППМ), который в прошлом широко использовался для определения состава твердых веществ. Другим техническим приемом отбора образцов является так называемый «фольговый метод», согласно которому исследуемый образец распределяется по большой поверхности оловянной или алюминиевой фольги при зажатии между двумя листами размером 15×15 см. Этот технический прием был испытан АОИМ при анализе термостойких смол [4] и успешно применен к amino-формальдегидным смолам [1]. Преимущество фольгового метода заключается в том, что он позволяет получить очень тонкую пленку, которая не течет заметно даже в вертикальном положении. Несущее приспособление для образца изготавливается из довольно дешевого широко распространенного материала. Достоинством является также возможность применения этого метода к исследованию смол, отличающихся большим диапазоном содержания твердых веществ.

Температура и время естественно взаимосвязаны. Определения обычно проводятся при 105° С или при комнатной температуре. Нагревание при 105° С вызывает постепенное отверждение пленки, сопровождающееся потерей воды и отщеплением формальдегида при конденсации смолы. Поскольку

кривая время — потеря веса через приемлемый промежуток времени не становится горизонтальной, требуется точно установить время сушки. Так, например, метод АППМ и один из фольговых методов, предусматривающие поддержание температуры на уровне 105°C и точно установленное время сушки, требуют довольно жесткого контроля этих и других условий проведения испытания, чтобы получить оптимальную воспроизводимость опытов. Однако результаты, полученные при помощи различных методов данного типа на ограниченном числе образцов [1], совпадают с точностью до 2% для смолы с содержанием твердых веществ в количестве 50%. Конечный твердый остаток является скорее отвержденной пленкой, чем действительно исходным твердым веществом, содержавшимся в растворе. Вместе с тем метод соответствует той обработке, которой может быть подвергнута смола при использовании ее потребителем.

Сушка при комнатной температуре требует более продолжительного времени, чем при 105°C , и всегда проводится при пониженном давлении (например, при 0—5 мм рт. ст.). Когда для помещения образца используется чашка Петри, результаты получаются значительно выше, чем при использовании каких-либо других держателей образца. По-видимому, это объясняется неполной потерей летучих веществ вследствие недостаточной поверхности образца в чашке и образования пленки. Использование фольгового метода для испытания образца позволяет получить средние результаты по сравнению с результатами упомянутых 2 методов и, возможно, в большей степени отвечающие первоначальному содержанию твердых веществ в смоле. Единственным недостатком его является большая длительность сушки, продолжающейся 12 час.

Согласно еще одному варианту фольгового метода, образец высушивается в течение 2 час при 45°C в механической конвекционной печи; результаты хорошо согласуются с полученными сушкой при комнатной температуре в течение 12 час. Образцы, подвергнутые такой обработке [1], не обнаружили дальнейшей потери в весе после продления сушки при 45°C в течение нескольких часов; при 65°C вес стал меньше только на 0,5—1,0%; уменьшение веса происходило гораздо быстрее при высоких температурах и с течением времени постоянство не достигалось. Оказалось, что на меламино-формальдегидные смолы меньше влияет увеличение температуры, чем на мочевино-формальдегидные смолы. Другие аминосмолы не подвергались испытанию данным методом. По-видимому, при температурах несколько ниже 50°C потеря веса путем откачивания или других эффективных средств удаления паров отвечает содержанию летучих веществ, первоначально присутствовавших в смоле, причем в этих условиях ни отверждения, ни дальнейшей конденсации смолы не происходит.

Град [24] высказал предположение, что метод сушки при температурах ниже нуля [19], используемый биохимиками, наиболее точен для определения нелетучих веществ. Сравнение метода сушки при температуре ниже нуля с методами использования длительной сушки в течение 12 час и вакуумной сушки на фольге [1] показало, что результаты определения по первому методу получаются несколько завышенными, но хорошо воспроизводятся и могут служить для проверки результатов, полученных фольговым методом при более низких температурах. Вследствие необходимости в специальных приборах и особой техники выполнения метод сушки при температуре ниже нуля представляет скорее научный интерес и более пригоден в качестве сравнительного метода, чем для серийных анализов твердых веществ.

Другие предложенные методы, по-видимому, не будут использованы для повседневных анализов или для контроля качества продукции. Миллер

и Шриве [37] предложили инфракрасный метод анализа пленок смолы, отлитых из веществ, применяемых для разведения красок и содержащих мочевино-формальдегидные, меламино-формальдегидные и алкидные смолы. Град [24] предложил определять удельный вес при помощи гидростатических весов Вестфала, показывающих соотношение между удельным весом и содержанием твердых веществ. Однако такая калибровка была проведена АППМ только для некоторых смол, и при применении этого способа потребовалось бы изучать каждую смолу в отдельности, что исключило бы использование метода определения удельного веса в качестве универсального метода. Град также предложил непосредственно определять содержание воды при помощи реактива Фишера при очень низких температурах, считая этот косвенный метод весьма пригодным для определения твердых веществ. Этот и другие способы установления содержания воды или летучих веществ будут рассмотрены в следующем разделе.

Подробное описание будет дано только для метода АППМ, поскольку он недавно был подвергнут пересмотру [45], а также для фольговых методов.

А. Метод АППМ (после пересмотра)

Специальное оборудование

Алюминиевые чашки, с внутренним диаметром 57—58 мм и глубиной 17 мм; так называемые «молочные крышки», имеющиеся в распоряжении у большинства главных торговых организаций. Выбирают чашки с наиболее плоским дном.

Конвекционная механическая печь.

Методика определения

В три высушенные и тарированные алюминиевые чашки отвешивают по разности посредством пипетки Лунге или склянки для взвешивания, снабженной притертой пробкой, образцы исследуемой смолы, содержащей 0,4—0,5 г твердых веществ. Наливают пипеткой 5 мл воды в каждую чашку и тщательно смешивают, осторожно вращая чашку. Затем последнюю помещают в механическую печь на 3 час при 105° С. Каждая чашка должна быть установлена в строго горизонтальном положении. Спустя 3 час образцы смолы охлаждают в эксикаторе над хлоридом кальция и быстро взвешивают.

$$\% \text{ твердых веществ} = \frac{G \cdot 100}{a};$$

G — вес высушенной смолы (в граммах); a — навеска исходной жидкой смолы (в граммах).

Б. Фольговые методы

Специальное оборудование

Оловянная или алюминиевая фольга, размер—40 см², без проколов.
 Стекланные пластины, одна из которых имеет размер 35 см², другая — 45 см².
 Конвекционная печь, нагреваемая до 105° С (естественная конвекция).
 Вакуумный сушильный шкаф при комнатной температуре.
 Конвекционная печь, нагреваемая до 105° С или 45° С (механическая конвекция).
 Приспособления для взвешивания образцов смолы низкой или высокой вязкости.

Методика определения

Помещают одну тарированную пару фольговых листов размером 15 × 15 см на стеклнную пластину размером 18 × 18 см. Отвешивают 0,9—1,1 г смолы и помещают ее в центр фольгового листа. Если сироп довольно жидкий и растекается слишком быстро, дают растворителю самопроизвольно испаряться до тех пор, пока смоляной раствор не станет более вязким. Помещают второй лист тарированной фольговой

пары на первый; затем сверху накладывают стекло размером 14×14 см² и надавливают на него до тех пор, пока смола на выступит за край фольги на 2,5 см. Осторожно разделяют два фольговых листа и кладут их на специально сделанную для этой цели подставку. Подвергают обработке по одному из следующих трех методов.

Естественная (гравитационная) или механическая конвекция при 105° С. Помещают подставку либо в гравитационную, либо в механическую конвекционную печь при температуре 105° С на 1 час. Если используется гравитационная конвекционная печь, то вокруг листов и между ними должен иметься свободный доступ воздуха. При нескольких одновременных определениях эффективная циркуляция достигается, если листы с загнутым краем подвешиваются на подставке вертикально посредством проволоки или опираются на край подставки; даже в таком положении пленки заметно не загибаются и не текут. Спустя час листы снимают и немедленно складывают вместе; затем их скатывают или сгибают до удобного размера и взвешивают.

Вакуумная печь, комнатная температура. Помещают подставку в вакуумную печь и оставляют на ночь при комнатной температуре и давлении 0—5 мм рт. ст. По истечении указанного времени листы вынимают и взвешивают.

Механическая конвекционная печь, температура 45° С. Помещают подставку в механическую конвекционную печь на 1 час при 45° С. Затем листы вынимают и взвешивают. Вычисления такие же, как и при методе АППМ.

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ ИЛИ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ

Определение содержания воды или, более правильно, летучих веществ в аминоксмолах тесно связано с определением содержания смолистых твердых веществ. Твердые вещества обычно определяются в сиропах или в смоляных растворах, а вода или летучие соединения — в сухих смолах или сиропах с низким содержанием летучих веществ.

Для установления содержания влаги или летучих веществ обычно применяется метод, в значительной степени аналогичный установлению содержания твердых веществ, только результаты анализа рассчитываются в процентах потери веса вместо определения в процентах количества сухого остатка, образующегося при высушивании смолы.

Результаты анализа летучих веществ с помощью методов, основанных на определении потерь при выпаривании, зависят от тех же факторов, которые влияют на точность определения твердых веществ. Так, например, при более высоких температурах получается более высокое содержание летучих веществ, чем при комнатной и близких к ней температурах. Однако этот метод наиболее широко применяется. Ниже дается описание типичного метода для анализа сухих связующих (мочевины или меламин), основанного на использовании вакуума при комнатной температуре. Метод контроля качества, применяемый для анилино-формальдегидных смол [9], состоит в нагревании тонкой пленки в низком бюксе в течение 1 час при 100—105° С. Для установления содержания летучего растворителя в растворе *n*-толуолсульфамид-формальдегидной смолы производят откачку до постоянного веса посредством водоструйного насоса 100 г образца смолы, находящегося в фильтровальной колбе емкостью 500 мл; последняя помещена в баню с постоянной температурой на 10—15° выше точки кипения растворителя [40]. Может в ряде случаев потребоваться повторное нагревание; данный метод предназначен для исследования только сравнительно термостойких смол.

Как было упомянуто в связи с определением содержания твердых веществ, для отделения летучего вещества от нелетучего можно использовать метод, основанный на сушке при температуре ниже нуля; при этом не происходит отверждения смолы, однако этот метод не применяется в серийных анализах.

Потребность в прямом методе определения воды наводит на мысль об отделении воды от смолы путем перегонки, но нужно учесть, что при повышен-

ных температурах имеет место отверждение смолы. Общеизвестный метод Дина и Старка [14], в котором толуол используется в качестве переносчика воды, образующей с ним азеотропную смесь, не пригоден вследствие слабой растворимости аминосмол в толуоле. Моберс [39] предложил толуол заменить изобутанолом. В этом случае вода смешана в дистиллате с большим избытком изобутанола, а не перегнана в виде отдельной фазы, требуемой для непосредственного измерения. Количество воды находят из стандартных таблиц, предварительно измерив удельный вес дистиллата. Моберс указывает, что этот метод подвержен ошибкам, связанным с постепенным отверждением смолы, этерифицированием метилольных групп, сопровождающимся выделением дополнительного количества воды, а также с возможным присутствием свободного формальдегида, метанола и ацеталей, влияющих на удельный вес дистиллата. Вместе с тем Моберс отмечает, что полученные данные имеют тот же порядок, что и величины, найденные из потерь веса при сушке. Однако методы перегонки не получили широкого применения.

При первых попытках использовать реактив Фишера для прямого определения содержания воды в диметилмочевине [38в] и мочевиномеламино-формальдегидных конденсатах встретились трудности, связанные с обесцвечиванием раствора в конце титрования и получением завышенных результатов [1]. Поскольку этого не происходило с полностью полимеризованными или алкилированными смолами, причиной, по-видимому, является метилирование свободных метилольных групп, сопровождающееся отщеплением воды. Митчелл и Смит [38в] в случае диметилмочевины наблюдали уменьшение скорости этой побочной реакции при пониженных температурах; когда растворителем являлся диметилформамид (ДМФ), постоянная конечная точка титрования достигалась при -40°C . Методом, разработанным на основе данных Митчелла и Смита, были получены удовлетворительные результаты при анализе различных мочевино- и меламино-формальдегидных смол [1], в которых содержание воды (как в сиропах, так и в твердых смолах) составляло 1,8%. Меньшее процентное содержание воды можно определить, пользуясь большими навесками образцов исследуемых смол вплоть до предела, лимитируемого растворимостью смолы, которая частично зависит от степени полимеризации. Оказалось, что скорость реакции между реактивом Фишера и водой в диметилформамиде при -40°C очень мала, если вначале в исследуемом продукте не присутствует значительное количество воды. Поэтому вода добавляется к растворителю до содержания в 0,08—0,1% и тем самым значительно увеличивается титр растворителя; при меньших содержаниях воды точность определений уменьшается. Так как реакция вблизи конечной точки титрования протекает довольно медленно, реактив добавляется порциями по 0,5 мл, что также ограничивает чувствительность метода. Возможно, что при достаточной опытности в определении конечной точки можно в конце титрования пользоваться порциями реактива порядка 0,2—0,3 мл. Данный метод, по-видимому, является наиболее пригодным для прямого определения содержания воды в аминосмолах. Описание его дается ниже.

Митчелл и Смит [38г] описали также метод, предложенный Корнишом [11] для анализа разнообразных типов смол, согласно которому смолу нагревают в колбе с обратным холодильником, в которой находится предварительно оттитрованный сухой метанол, после чего раствор титруют реактивом Фишера до постоянной конечной точки. Имеется сообщение об анализе только одной аминосмолы, представлявшей собой мочевино-формальдегидный пресс-порошок. Хотя данный метод обладает преимуществом в связи с возможностью проведения опытов при обычных температурах, нагревание с метанолом при

64° С может вызвать значительное или даже полное метилирование свободных метилольных групп, сопровождающееся отщеплением воды.

В некоторых случаях для определения содержания летучего вещества или растворителя в растворе смолы могут быть использованы данные о коэффициентах преломления жидкостей и растворов. Таким способом было установлено содержание бутилацетата в *n*-толуолсульфамидо-формальдегидных смолах, разбавленных этим растворителем [40]. Несколько образцов смолы с заранее определенными, но отличающимися друг от друга коэффициентами преломления, растворяют для приготовления стандартных растворов, характеризующихся известным диапазоном концентраций растворителя. Определяются показатели преломления каждой серии растворов и вычерчиваются стандартные кривые. Измерив показатели преломления аналогичных растворов той же смолы и исходной смолы, из которой были приготовлены растворы, можно найти процентное количество растворителя, пользуясь этими стандартными кривыми. Данный способ является более быстрым и простым, чем ранее описанный метод откачки с помощью водоструйного насоса, примененный для анализа *n*-толуолсульфамидно-формальдегидных смол, но он главным образом служит производственным способом контроля качества при проверке содержания растворителя в смоле, нежели общим методом. Он применим только для анализа двухкомпонентных систем, присутствие же третьего компонента делает его непригодным.

Ниже описывается типичный метод сушки для связующих веществ, а также определение содержания воды по Фишеру при —40° С.

А. Летучие вещества, сушка в вакууме при комнатной температуре

Оборудование

Алюминиевые чашки (с крышками) диаметром 7 см глубиной 3 см, вес которых равен 30 г.

Вакуумный эксикатор диаметром 20 см, заполненный серной кислотой.

Предохранительная хлоркальциевая трубка.

Манометр.

Методика определения

Отвешивают 2 г образца в предварительно взвешенную алюминиевую чашку; исследуемое вещество равномерно распределяют по дну чашки, накрывают крышкой и снова взвешивают. Снимают крышку и помещают чашку и крышку в эксикатор. Медленно отсасывают из эксикатора воздух до остаточного давления по манометру ~20 см рт. ст., закрывают кран и оставляют на 12 или на 17 час; при этом достигается постоянный вес. Присоединяют предохранительную хлоркальциевую трубку к отводу эксикатора и медленно снимают вакуум. Накрывают чашку и снова взвешивают.

$$\% \text{ летучих веществ} = \frac{A \cdot 100}{a};$$

A — потеря в весе (в граммах); *a* — навеска образца (в граммах).

Б. Содержание воды. Метод Фишера, определение при —40° С

Реагенты

Раствор реактива Фишера, налитый в автоматическую бюретку, защищенную от проникновения влаги трубкой с хлоридом кальция.

Диметилформамид. Определяют содержание влаги в диметилформамиде путем титрования реактивом Фишера и добавляют такое количество воды, чтобы ее содержание достигло 0,08—0,1% (всего 1,0 мл воды в 1000—1170 мл диметилформамида).

Охлаждающая смесь. Насыпают раздробленный сухой лед в смесь этилендихлорида и хлороформа, взятых в отношении 4 : 1. Температура полученной массы приблизительно равна -60°C и обеспечивает внутри колбы для титрования температуру -45°C .

Приборы

Автоматический прибор для титрования. Может быть использовано несколько существующих электрических систем; некоторые из них описаны Митчеллом и Смитом [386]. Удобным сосудом для титрования служит экстракционная колба емкостью 150 мл. В резиновой пробке, размер которой соответствует сосуду для титрования, просверливают отверстия, в которые вставляются электроды из платиновой проволоки, конец бюретки и хлоркальциевая предохранительная трубка.

Магнитная мешалка с небольшим стержнем для перемешивания, запаянным в стеклянную трубку.

Ванна для охлаждения, подобная чашке для выпаривания размером 15—20 см

Методика определения

Регулировка электродного устройства. Титруют реактивом Фишера 25 мл метанола; перемешивание осуществляют при помощи магнитной мешалки. Конечную точку титрования наблюдают визуальным методом. Устанавливают стрелку счетчика в удобной произвольной точке в середине шкалы.

Стандартизация. Наливают пипеткой 25 мл диметилформамида в сухую экстракционную колбу емкостью 150 мл. Отвешивают в колбу 1—2 капли воды из пипетки Лунге, помещают колбу в охлаждающую ванну с магнитной мешалкой и включают смеситель. Добавляют в ванну охлаждающую смесь и в случае необходимости добавляют во время титрования раздробленный сухой лед. Спустя 2—3 мин быстро титруют реактивом Фишера, добавляя его при приближении конечной точки по 0,5 мл. В конце титрования конечное показание электроизмерительного прибора должно оставаться постоянным не менее 1,5 мин. При соответствующих навыках последние порции реагента могут быть уменьшены до 0,2—0,3 мл (титр = А). Проводят холостой опыт с 25 мл диметилформамида (титр = В).

$$W = \frac{\text{Граммы Н}_2\text{О}}{A - B} ;$$

W — водный эквивалент, выраженный в граммах H_2O , приходящихся на 1 мл реактива Фишера.

Анализ. Наливают пипеткой 25 мл диметилформамида в сухую экстракционную колбу емкостью 150 мл, в которой находится магнитная мешалка. Отвешивают в колбу 0,3—5,0 г образца в зависимости от содержания воды (5 г при менее чем 2%, 1 г при 2—10%, 0,3 г при более чем 10%). Закрывают колбу пробкой, приводят в действие магнитную мешалку и перемешивают, пока образец полностью не растворится. Помещают колбу в ванну для охлаждения, включают магнитную мешалку, закрывают пробкой, в которую вставляют конец бюретки, электроды и хлоркальциевую трубку. Помещают охлаждающую смесь вокруг колбы и дают перемешиваться в течение 2—3 мин. Быстро титруют стандартизованным реактивом Фишера, как указано выше (титр = А). Проводят холостой опыт с 25 мл диметилформамида (титр = В).

$$\% \text{ воды} = \frac{(A - B) \cdot W \cdot 100}{a} ;$$

W — водный эквивалент реактива Фишера (г $\text{H}_2\text{O}/\text{мл}$ реагента), а — навеска образца (в граммах).

9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH И ПОСТРОЕНИЕ БУФЕРНЫХ КРИВЫХ

О цели и важности проверки pH при производстве аминосмол уже упоминалось в связи с описанием анализа сырьевых материалов (см. разделы II-1-Г, II-2-Г и II-3-Г), а также в предыдущем томе данной серии [57]. Этим вопросом интересовались многие авторы, в том числе Вонзидлер [64] и Град [24]. Во время процесса конденсации pH имеет склонность к понижению, возможно вследствие медленного превращения небольших количеств

формальдегида в муравьиную кислоту, либо, как обычно объясняют, вследствие реакции Каннищаро, либо вследствие окисления, как считает Такаши [59]. Регулирование рН во время процесса конденсации и хранения смол обычно осуществляется добавлением к смоле соответствующих буферных растворов.

Величина рН также влияет на отверждение жидких смол, и обычно требуется предварительно довести ее до определенного предела в каждом частном случае применения смолы. Поэтому потребителю важно знать, какое количество кислоты или щелочи нужно добавить к смоле для установления требуемого значения рН. Для этой цели получают с помощью титрования буферную кривую. Проводимые операции описываются ниже.

Методика определения

Отвешивают $100 \pm 0,5$ г смолы в химический стакан емкостью 250 мл, помещают в него стеклянный и каломельный электроды рН-метра и механическую мешалку. Отмечают первоначальное значение рН. Если величина рН составляет около 7, титруют 0,5 н. раствором соляной кислоты до тех пор, пока не будет достигнуто рН, равное 4. При этом кислоту добавляют порциями по 0,5 мл, если изменение рН происходит постепенно, и по 0,1—0,2 мл, если изменение рН происходит быстро. Проводят второе титрование 0,5 н. раствором NaOH на свежем образце, пока рН не станет равным 9. Если первоначальная величина рН близка к любому из этих крайних значений, титрование проводят полностью в одном направлении. Вычерчивают буферную кривую, откладывая число миллилитров 0,5 н. раствора реактива по отношению к значениям рН. Таким образом, объем 0,5 н. раствора, необходимого для установки рН навески смолы в 100 г между любыми двумя значениями, может быть определен прямо из кривой.

Буферные кривые были определены для мочевино- и меламино-формальдегидных смол; этот метод может, по-видимому, применяться и для других amino-формальдегидных смол.

Хотя в настоящей статье речь идет о количественном анализе аминосмол, следует все же упомянуть об использовании буферных кривых в целях качественного анализа. Град [24] уподобил буферные кривые различным мочевино-формальдегидных смол «отпечаткам пальцев». Несмотря на то что идентификация смол по их буферным кривым далеко не так уникальна, как способ отпечатка пальцев, эти кривые действительно отражают особенности и силу данной буферной системы. Фактическая идентификация буферной системы не всегда столь однозначна, как в случае «типичного разрушения фосфата», на которое ссылался Град, указывая на характерное изменение кривой вблизи рН = 6. Однако изучение буферной кривой может дать очень ценные сведения, на основании которых могут быть подобраны или модифицированы буферные системы. Град касается также определения буферной кривой в безводной среде преимущественно для сухих смол. Если в качестве буфера применить слабое органическое основание или его соль, титрование можно было бы провести в растворе ледяной уксусной кислоты с использованием хлорной кислоты в качестве титрованного раствора и электродной системы серебро—хлорид серебра.

10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАИБОЛЬШЕГО КОЛИЧЕСТВА РАСТВОРИТЕЛЯ, НЕ ВЫЗЫВАЮЩЕГО ВЫПАДЕНИЯ СМОЛЫ ИЗ РАСТВОРА

Важным свойством смол, используемых для покрытий, является совместимость смолы с некоторыми углеводородными растворителями, которые могут быть использованы как для разбавления, так и для разжижения. Определение максимального количества растворителя, не вызывающего выпадения смолы из исследуемого раствора (КР), проводится путем доба-

вления растворителя из бюретки к взвешенному¹ количеству исследуемой смолы при точно установленной температуре и перемешивания до установления постоянного помутнения, отвечающего определенной степени светонепроницаемости. Типичными растворителями, используемыми для этих опытов, являются *n*-гептан, варзол* и ксилол. Данный метод применяется в технологическом процессе для проверки степени алкилирования после конденсации и удаления воды, а также для оценки готового продукта. В стандартах АОИМ дано описание подобного метода применительно к аминосмолам [3]. Вместо одного растворителя используется смесь чистых растворителей, которая в некоторых отношениях сходна с техническими продуктами, называемыми минеральными спиртами. Таким образом, обеспечивается растворитель постоянного состава и определенной растворяющей способности. В технической практике для проверки качества смолы используются и другие смеси, сходные со смесью АОИМ. Одна из них состоит из 76,4% (по весу) технически чистого *n*-гептана и 23,6% химически чистого толуола. Ниже дается сокращенное описание метода АОИМ.

Специальное оборудование

Печатный образец. Листок бумаги с напечатанными на нем черными чернилами десятью знаками, включая двойные кавычки, прописные и строчные буквы, кроме курсивных или напечатанных жирным шрифтом. (Примечание: для обычных целей вполне пригодна газетная бумага.)

Растворитель (состав дается по весу):
84 части изооктана (2,2,4-триметилпентан),
8 частей декагидронафталина,
8 частей толуола.

Данные растворители должны быть относительно чистыми и отвечать установленным техническим условиям [3]. Удельный вес смеси определяют при 25° С. Подвергают проверке растворяющую способность растворителя, титруя $20 \pm 0,1$ г стандартизованного раствора каури-бутанола.

Титр должен соответствовать 31—32 мл этого раствора.

Методика определения

Устанавливают температуру растворителя и образца равной $25 \pm 0,5^\circ$ С и сохраняют ее в течение всего анализа. Взвешивают коническую колбу емкостью 250 мл с точностью до 0,01 г, добавляют приблизительно 10 г смолы и производят повторное взвешивание для определения веса взятого образца смолы. Наливают растворитель из бюретки на 50 мл при непрерывном перемешивании для сведения к минимуму локализованного осаждения пока не будет добавлено 90% требуемого количества растворителя, затем вводят растворитель небольшими порциями до достижения конечной точки, на которую указывает неразборчивость образца печатного текста, находящегося под колбой, или невозможность рассмотреть двойные кавычки. При наличии достаточного опыта начало помутнения может быть легко обнаружено без применения печатного образца в случаях низкого значения максимального количества растворителя, не вызывающего выпадения смолы в осадок. В случаях высокого значения данного показателя отмечают не переход от непрозрачности к помутнению, а момент, когда при разбавлении раствор становится прозрачным.

Вычисление результатов анализа

Вес использованного растворителя может быть подсчитан, исходя из значения титра и удельного веса, или измерен непосредственно путем взвешивания колбы в конце

* Варзол — торговое название нефтяного алифатического растворителя, применяемого в США в качестве разжижителя лаков и красок и для сухой чистки общезаводского механического оборудования. Варзол имеет температуру вспышки, равную $37,8^\circ$ С. — *Прим. ред.*

определения и вычитания суммарного веса колбы и образца.

$$KR = \frac{G_1 - 100}{G_2};$$

G_1 и G_2 — вес (в граммах) соответственно растворителя и смолы.

11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЗОЛЫ И ЕЕ СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ

Превращение смолы в золу с последующим анализом остатка проводится либо с целью определения следов металлов, количество которых ограничивается принятыми техническими условиями, либо с целью обнаружения и оценки некоторых компонентов смолы помимо мочевино-формальдегидных соединений.

Определение содержания золы и ее составных частей в готовых смолах проводится в основном таким же способом, как и в сырьевых материалах, и уже было рассмотрено в связи с исследованием последних (см. раздел II-1-Б, II-2-В и II-3-В).

Как отметил Град [24], в случае исследования мочевино-формальдегидных смол анализ золы наряду с результатами качественного анализа, осуществляемого путем сплавления с натрием, позволяет получить много данных о природе и количестве неорганических веществ, присутствующих в смоле. Для иллюстрации имеющихся возможностей Град приводит два примера. Присутствие натрия и отсутствие всех других обычных элементов может указывать на расходование определенного количества каустика в процессе конденсации. Данные о содержании натрия и серы в анионной смоле могут служить основанием для заключения, что исследуемая смола относится к сульфитному типу мочевино-формальдегидной смолы. Перед химиком, интересующимся этими вопросами, открыты и многие другие возможности. Для подобных исследований весьма полезны способы с применением спектрофотометра и пламенного фотометра в сочетании с обычными химическими методами.

12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НАПОЛНИТЕЛЯ

В производстве аминсмол могут применяться разнообразные наполнители — от высококачественной α -целлюлозы в виде пресспорошка для белых формовочных изделий и менее дорогих древесных волокон и мелкой муки из скорлупы грецкого ореха, когда белизна изделий менее важна, до таких материалов, как асбест или стеклянное волокно, в тех случаях, когда требуется высокая механическая прочность и теплостойкость. Такие огнестойкие материалы, как последние, могут быть определены в остатке после прокаливании. Целлюлозные наполнители отделяются в водном растворе, обычно подкисляемом разбавленной кислотой. Вследствие присутствия реакционноспособных нецеллюлозных материалов в древесине и муке из скорлупы отделение этих наполнителей осуществляется при комнатной температуре, в то время как смолы с α -целлюлозным наполнителем могут обрабатываться при температуре кипения.

Град [24] описал метод, используемый для количественного определения муки из скорлупы грецкого ореха или древесной муки в связующих порошках из мочевино-формальдегидной смолы. Образец муки суспендируют в 20%-ной уксусной кислоте в течение заданного периода времени и отфильтровывают; нерастворимый в уксусной кислоте остаток взвешивают. Однако приходится вносить две поправки в полученный вес, а имен-

но на количество нерастворенной смолы в остатке и растворенного в кислоте наполнителя.

При определении α -целлюлозы в смоле с наполнителем смолу обрабатывают кипящей разбавленной фосфорной кислотой [1]. Несмотря на то что в некоторых случаях получались заниженные результаты, этот метод оказался пригодным для оценки содержания наполнителя без внесения поправок. Ниже описывается определение содержания α -целлюлозного наполнителя в пресспорошках аминосмол [1].

Методика определения

Размалывают образец до такой величины частиц, чтобы они проходили через отверстия сита размером 40 меш, и затем отвешивают около 2,5 г порошка в высокий химический стакан емкостью 300 мл. Добавляют 100 мл воды и 50 мл 85%-ной фосфорной кислоты. Осторожно кипятят в течение 2,5 час, поддерживая постоянным уровень жидкости в стакане, затем дают раствору остыть и выпасть осадку. Выделившийся осадок отфильтровывают и промывают путем декантации в тарированном тигле с пластинкой из пористого стекла, дно которого предварительно покрывается древесной массой. Промывают водой до тех пор, пока не отмоеется вся кислота, затем — 95%-ным этанолом (10—15 мл) и, наконец, смесью бензол — этанол (1 : 1) в количестве 150 мл. Осадок высушивают при 105° С в течение 1 час, охлаждают и взвешивают.

$$\% \text{ целлюлозного наполнителя} = \frac{G \cdot 100}{a};$$

G — вес остатка; a — навеска образца.

13. ДРУГИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В дополнение к методам аналитического определения, имеющим большее или меньшее значение и рассмотренным в предыдущих разделах, существует большое число определений или оценок, используемых отдельными изготовителями или потребителями и относящихся к определенному виду смолы или во всяком случае не являющихся общими для какой-либо группы аминосмол. Они служат для определения химических соединений, входящих в состав смолы, свойств или поведения смолы в искусственно созданных условиях. Невозможно перечислить здесь все методы. В качестве примера рассмотрим лишь некоторые из них.

Содержание хлоридов в аминосмоле представляет интерес только в особых случаях [9]. Анализ проводится путем сплавления образца с избытком карбоната натрия и последующим экстрагированием плава водой. При этом соединения железа остаются в осадке в виде гидроокиси. Количественное содержание хлора определяется титрованием хлорида нитратом серебра по Мору.

Практически все определения растворимости сухих смол проводят путем перемешивания в течение заданного периода времени известных количеств смолы и растворителя и последующего взвешивания либо нерастворенного осадка, либо осадка после выпаривания аликвотной части профильтрованного раствора. Мочевино- и меламино-формальдегидные смолы обычно испытывают на растворимость в воде или в разбавленной кислоте [1]. В технических условиях испытаний *n*-толуолсульфамидо-формальдегидных смол указаны различные растворители, применяемые для каждого типа смолы [40]. В случае анилино-формальдегидных смол [9] требуется, чтобы 5 г смолы легко растворялись в 6,5 г специально приготовленного фурфурола и не происходило желатинизации в течение 2—3 час.

Для индивидуальных смол могут проводиться испытания с целью установления их характеристик в рабочих условиях. В качестве примера

отметим испытание на «реакционность» некоторых жидких мочевино-формальдегидных смол, проводимое путем добавления некоторого количества концентрированного раствора хлорида аммония и установления времени, в течение которого происходит полная желатинизация при комнатной температуре [1]. «Рабочее время» связующего оценивается следующим образом. Образцу рабочей смеси дают схватиться при температуре около 27° С, и отмечается минимальное время, по истечении которого его нельзя распределить по поверхности с помощью шпателя [1].

Благодарность. Автор желает выразить глубокую благодарность следующим организациям и лицам за их ценную помощь при написании данной статьи: (1) фирме «American Cyanamid Company» за предоставление описаний аналитических методов и другого неопубликованного материала, относящегося к мочевино- и меламино-формальдегидным смолам или исходному сырью, а также за предоставление времени, необходимого для составления настоящей статьи; (2) сотрудникам «Plastic and Resins Department» и исследовательской лаборатории данной фирмы в Стемфорде за технические советы; (3) коллеге госпоже Р. Р. Фиала за ценную помощь при составлении раздела о сырьевых материалах, а также за критические замечания по рукописи; (4) фирме «Monsanto Chemical Company» за весьма любезную помощь при собирании материалов по методам анализа *n*-толуолсульфамидных смол, а также (5) фирме «Ciba Chemical Company, Inc.» за предоставление методик анализа анилино-формальдегидных смол через посредство филиала данной фирмы «Toms River — Cincinnati Chemical Corporation».

ЛИТЕРАТУРА

1. American Cyanamid Co., analytical methods and unpublished material.
2. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 4, D 1013—52, Philadelphia, 1952, p. 330.
3. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 4, D 1198—52T Philadelphia, 1952, p. 334.
4. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, 1953 Suppl., Pt. 4, D 1259—53T, Philadelphia, 1953, p. 62.
5. A t a c k F. W., J. Soc. Chem. Ind., 34, 936 (1915).
6. B e t t e l h e i m L., C e d w a l l J., Svensk Kem. Tidskr., 60, 208 (1948); см. [15].
7. B l a n k O., F i n k e n b e i n e r H., Ber., 31, 2978 (1898); 32, 2141 (1899); см. [61].
8. C a l l a n T., H e n d e r s o n J. A. R., Analyst, 54, 650 (1929).
9. Ciba Chemical Co., Inc., analytical methods, частное сообщение.
10. C o r p a - Z u c a r i G., Inds. plastiques, 4, 183 (1948); Chem. Abstr., 43, 66a (1949).
11. C o r n i s h G. R., Plastics (London), 10, 99 (1946).
12. C r o w e G. A., L y n c h C. C., J. Am. Chem. Soc., 70, 3795 (1948).
13. D'Al e l i o G. F., A Laboratory Manual of Plastics and Synthetic Resins, Wiley, New York, 1944, p. 112.
14. D e a n E. W., S t a r k D. D., Ind. Eng. Chem., 12, 486 (1920).
15. d e J o n g J. I., d e J o n g e J., Rec. trav. chim., 71, 643 (1952).
16. d e J o n g J. I., d e J o n g e J., Rec. trav. chim., 71, 890 (1952).
17. d e J o n g J. I., d e J o n g e J., Rec. trav. chim., 72, 653 (1953).
18. D o e h l e m a n n E., Angew. Chem., 66, 606 (1954).
19. F l o s d o r f E. W., Freeze Drying, Reinhold, New York, 1930.
20. F o r t u n e W. B., M e l l o n M. G., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10, 60 (1938).
21. F o s s e R., Compt. rend., 157, 948 (1913).
22. F o s s e R., Compt. rend., 159, 253 (1914).
23. F o x E. J., G e l d a r d W. J., Ind. Eng. Chem., 15, 743 (1923).
24. G r a d P. P., Paint, Oil, and Chem. Rev., 115, 20 (1952).
25. G r a d P. P., D u n n R. J., Anal. Chem., 25, 1211 (1953).

26. Haslam J., Chem. Age, 71, 1301 (1954).
27. Hirt R. C., King F. T., Schmitt R. G., Anal. Chem., 26, 1270 (1954).
28. Hirt R. C., King F. T., Schmitt R. G., Anal. Chem., 26, 1273 (1954).
29. Houghton A. A., Wilson H. A., B., Analyst, 69, 363 (1944).
30. Hummel F. C., Willard H. H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 9, 67 (1937).
31. Johansson A., Svensk Papperstidn., 50, 124 (1947).
32. Kappelmeier C. P. A., Paint, Oil, and Chem. Rev., 3, 3, 8 (1948).
33. Kittel H., Farben, Lacke, Anstrichstoffe, 2, 1 (1948); Chem. Abstr., 42, 6153f (1948).
34. Kohler R., Kolloid. Z., 103, 138 (1943).
35. Levenson H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 332 (1940).
36. Methods of Analysis, Assoc. Offic. Agr. Chemists, 7th ed., 1950, p. 22, Official Method № 2.24.
37. Miller C. D., Shreve O. D., Anal. Chem., 28, 200 (1956).
38. (a) Mitchell J., Jr., Smith D. M., Aquametry, Interscience, New York—London, 1948, pp. 19—23; (6) *ibid.*, p. 94; (b) *ibid.*, p. 158; (r) *ibid.*, p. 210.
39. Mobergs L. M., Plastica, 7, 598 (1954).
40. Monsanto Chemical Co., analytical methods, частное сообщение.
41. Natta G., Baccaredda M., Giorn. chim. ind. ed appl., 15, 273 (1933); см. [61].
42. Nerad Z., Chem. listy, 44, 35 (1950); Chem. Abstr., 45, 5966h (1951).
43. Niederl J. B., Niederl V., Micromethods of Quantitative Organic Analysis, 2nd ed., Wiley, New York, 1942, pp. 239—244.
44. Petz A., Cherubim M., Holz Roh- u. Werkstoff, 13, 70 (1955); Chem. Abstr., 49, 8742a (1955).
45. Plastics Materials Manufacturing Association (PMMA), Procedure for the Determination of Total Solids in Liquid Urea Adhesives, revised by Manufacturing Chemists, Association, Washington, D. C., 1952.
46. Ripper M., Monatsh., 21, 1079 (1900); Chem. Zentr., 1901 (I), 477.
47. Saywell L. G., Cunningham B. B., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 9, 67 (1937).
48. Shaw B. M., J. Soc. Chem. Ind., 66, 147 (1947).
49. Siggia S., Maxcy W., Anal. Chem., 19, 1023 (1947).
50. Smythe L. E., J. Phys. and Colloid. Chem., 51, 369 (1947).
51. Smythe L. E., J. Am. Chem. Soc., 75, 574 (1953).
52. Snell F. D., Snell C. T., Colorimetric Methods of Analysis, Vol. II, 3rd ed., Van Nostrand, New York, 1949, pp. 78—139.
53. Standard Methods for the Examination of Water and Sewage, 9th ed., Am. Public Health Assoc., New York, 1946, p. 14.
54. Steele J. R., Glover J. H., Hodgson H. W., J. Appl. Chem. (London), 2, 296 (1952); Chem. Abstr., 46, 11046b (1952).
55. Steyermark A., Quantitative Organic Microanalysis, Blakiston, New York, 1951, pp. 230—241.
56. Stugart R., Ind. Eng. Chem., 3, 390 (1931).
57. Suen T. J., in Schildknecht C. E., ed., Polymer Processes (High Polymer Series, Vol. X), Interscience, New York—London, 1956, Ch. 8, Sect. IV.
58. Swank H. W., Mellon M. G., Ind. Eng. Chem., 10, 7 (1938).
59. Takahashi A., Chem. High Polymers (Tokyo), 7, 115 (1950); Chem. Abstr., 46, 438c (1952).
60. Ullmann F., Enzyklopädie der Technischen Chemie, 2nd ed., Vol. V., Urban and Schwarzenberg, Berlin, 1930, p. 415.
61. Walker J. F., Formaldehyde, ACS Monograph Series, № 120, 2nd ed., Reinhold, New York, 1953.

62. Werkman C. H., Osburn O. L., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **3**, 387 (1931).
63. Wegner E. A., Fearon W. R., *J. Chem. Soc.*, **117**, 1356 (1920).
64. Wohnsiedler H. P., *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2679 (1952).
65. Завапов Г. А., *Хим. пром.*, **2**, 21 (1945).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Вяхирев Д. А., Сулоев Ю. Н., *Ж. анал. химии*, **11**, 739 (1956).
2. Иоффе Б. В., Сергеева С. И., *Ж. анал. химии*, **12**, 540 (1957).
3. Киселев В. С., Сорокин М. Ф., *Хим. пром.*, № 5, 11 (1945).
4. Коршак В. В., Рафиков С. Р., *Синтез и исследование высокомолекулярных соединений*, Изд. АН СССР, 1949.
5. Коршак В. В., *Методы высокомолекулярной органической химии*, Изд. АН СССР, 1953.
6. Лазарев А. И., Сорокин М. Ф., *Синтетические смолы для лаков*, Госхимиздат, 1953.
7. Лосев И. П., Антропова Н. И., *Труды 3-й Конференции по высокомолекулярным соединениям*, Изд. АН СССР, 157 (1948).
8. Лосев И. П., Петров Г. С., *Химия искусственных смол*, Госхимиздат, 1951.
9. Лосев И. П., Федотова О. Я., *Практикум по химии высокомолекулярных соединений*, Госхимиздат, 1962.
10. Орлов Е. И., *Формальдегид, его добывание, свойства и применение*, 2-е изд., ОНТИ, Л., 1935.
11. Петров Г. С., *Карбамидные смолы и прессовочные композиции*, Изд. МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1940.
12. Петров Г. С., Рutowский Б. Н., Лосев И. П., *Технология синтетических смол и пластических масс*, Госхимиздат, 1946.
13. Петров Г. С., *Сборник трудов по синтетическим смолам и пластическим массам*, Госхимиздат, 1947, 53.
14. Плехан М. И., Кулаковская Н. А., *Мед. хим.*, **1**, 69 (1955).
15. Cassia P. A., *Anal. Chem.*, **31**, 1306 (1959).
16. Gilpin S. A., *Anal. Chem.*, **31**, 935 (1959).
17. Jacobs S., *Analyst*, **81**, 502 (1956).
18. Lacroix R., Aucasigne J., de Mouzon G., *Ann. biol. clin. (Paris)*, **18**, 83 (1960).
19. Massmann W., Menge G., *Z. anal. Chem.*, **148**, 100 (1955).
20. Meyers R. T., *Ohio J. Sci.*, **58**, 34 (1958).
21. Milun A. J., Nelson J. P., *Anal. Chem.*, **31**, 1655 (1959).
22. Mogath J. C., Woods J. T., *Anal. Chem.*, **30**, 1437 (1958).
23. Nebbia L., Pagani B., *Chim. e ind. (Milan)*, **39**, 913 (1957).
24. Nebbia L., Pagani B., *Chim. e ind.*, **39**, 913 (1957).
25. Nemer L., Szurkov A., *Rev. med.*, **5**, 441 (1959).
26. Palit S. R., Singh U. N., *J. Indian Chem. Soc.*, **33**, 507 (1956).
27. Rosen H., *Arch. Biochem. and Biophys.*, **67**, 10 (1957).
28. Zlatkiss J., Oro J. E., Kimball A. P., *Anal. Chem.*, **32**, 162 (1960).

IV. ПРОИЗВОДНЫЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ*

П. Эриксен, Б. Браун

P. H. Ericksen, B. F. Brown (Hercules Powder Co.)

I. ВВЕДЕНИЕ

Производные целлюлозы находят широкое практическое применение как в непластифицированной, так и в пластифицированной формах. В зависимости от их формы применяют различные методы анализа этих полимеров. В соответствии с этим и построено изложение материала настоящей статьи.

В ней изложены аналитические методы, применяемые для следующих производных целлюлозы, имеющих первостепенное промышленное значение: растворимого нитрата целлюлозы, ацетата целлюлозы и ацетат-бутирата целлюлозы, метил- и этилцеллюлозы и натрийкарбосиметилцеллюлозы.

II. АНАЛИЗ НЕПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В настоящее время в промышленности применяются многочисленные методы химического анализа различных производных целлюлозы. В данном разделе рассматриваются только те из них, которые непосредственно относятся к исследованию наиболее характерных особенностей соединений с точки зрения их производственного контроля и классификации продуктов по типам. Описываются главным образом методы анализа, стандартизованные Американским обществом испытания материалов (АОИМ). В тех случаях, когда приводятся литературные ссылки, не дается подробного изложения всех деталей методов, необходимого для использования их в качестве руководства в лабораторных работах. Цель состоит в том, чтобы дать читателю возможность правильно представить их назначение.

Что касается технического контроля производных целлюлозы, то не вызывает сомнения большое значение всех испытаний. С другой стороны, принципиальное различие между типами отдельных исследуемых производных можно установить, пользуясь двумя описываемыми ниже методами, а именно измерением: а) степени химического замещения в молекуле целлюлозы и б) длины цепи молекулы. Первое выясняется определением, например, содержания азота в случае исследования нитрата целлюлозы, содержания ацетила в ацетате целлюлозы и т. д., а последнее — путем измерения вязкости раствора. Эти переменные величины имеют первостепенное значение в связи с конечной технологической обработкой. В приводимых ниже описаниях цитируется литература, относящаяся главным образом к методам АОИМ.

* В развитии химии и химической технологии целлюлозы и указанных производных целлюлозы сыграли значительную роль работы советских ученых [11, 12, 15—18] (см. дополнительную литературу).— *Прим. ред.*

1. АНАЛИЗ РАСТВОРИМОГО НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Растворимый нитрат целлюлозы выпускается промышленностью обычно смоченным 30—35% низшего спирта алифатического ряда и упаковывается в оцинкованные барабаны Хакни с непроницаемыми прокладками для растворителя. В такой форме он не представляет какой-либо опасности и успешно используется в производстве уже в течение многих десятилетий.

Вследствие воспламеняемости вещества в сухой форме химику аналитику, работающему с сухими образцами нитрата целлюлозы, следует соблюдать особые меры предосторожности. Может происходить самопроизвольное воспламенение при длительном хранении или же от трения, искры, статического электричества или огня.

Небольшие образцы, необходимые для определения содержания золы, азота и для испытания на стабильность, высушивают в виде тонкого слоя на воздухе при комнатной температуре в течение 12—16 час и затем в сушильном шкафу в течение 1 час при 100—105° С. С сушильных шкафов, используемых для сушки, должны быть сняты дверные задвижки. На лицо экспериментатора при вынимании образцов из сушильных шкафов должна быть надета защитная маска. В тех случаях, когда требуются образцы большего размера, как, например, при испытании на вязкость, сушка должна производиться путем продувки через нитрат целлюлозы сжатого воздуха (60—65° С и 40—60 атм) в течение 0,5—1 час. В этом случае используется цилиндрический держатель для образца, имеющий на одном конце входное отверстие для воздуха, а на другом, выходном отверстии, укрепленную сетку. Если образец смочен спиртом, его промывают дистиллированной водой или водой, не содержащей соединений железа, и перед сушкой дают стечь спирту. Следует высушивать только такое количество образца, которое необходимо для немедленного проведения опыта, и любое избыточное количество должно быть снова смочено спиртом.

Ниже кратко рассмотрены аналитические методы, наиболее часто используемые для растворимого нитрата целлюлозы.

А. Определение содержания золы [2]

Содержание золы определяют путем разложения высушенного и взвешенного образца концентрированной HNO_3 (уд. вес 1,42) на паровой бане и последующего прокаливании до красного каления до тех пор, пока не будет достигнут постоянный вес. Содержание золы выражают в процентах.

Б. Определение содержания азота [2]

Принцип излагаемого метода определения азота основан на проведении реакции

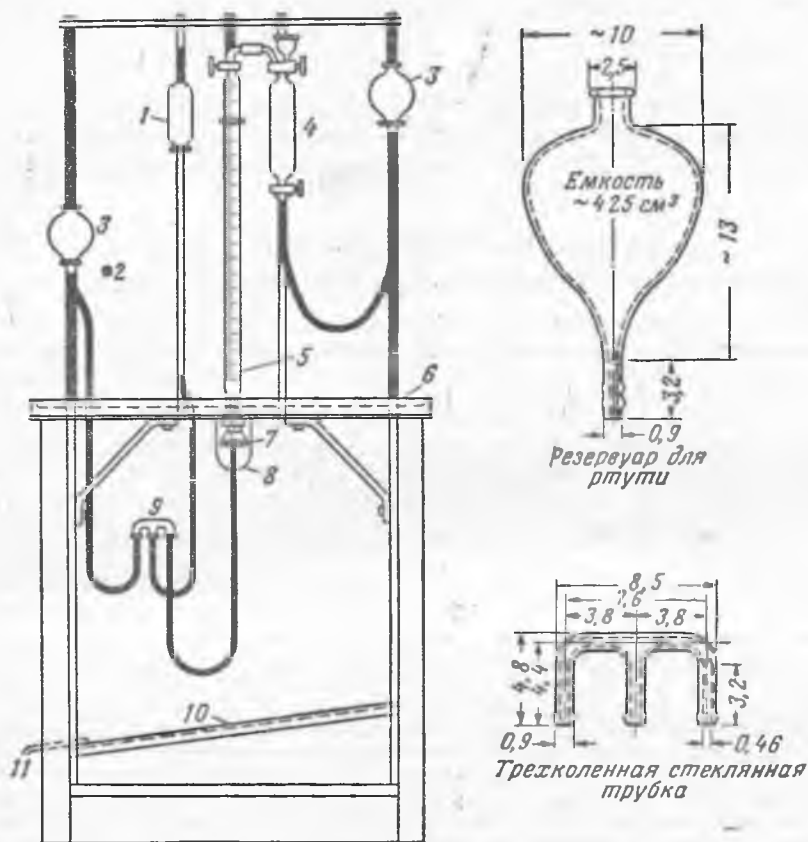


и последующем объемном определении выделившейся окиси азота.

Основной частью оборудования, применяемого для данного анализа, является нитрометр фирмы «Du Pont» (рис. 1). Он состоит из реакционного сосуда, газоизмерительной и газокompенсационной (уравнительной) трубок. Одна ртутная груша соединена посредством резиновых трубок с реакционным сосудом, а другая — посредством трехколенной трубки с компенсационной и измерительной трубками. Каждая из этих стеклянных частей системы крепится на должной высоте на металлическом штативе. При проведении опыта должны быть приняты особые меры предосторожности, особенно во время выделения газа в реакционном сосуде. В частности, должен быть открыт ниж-

ний кран реакционного сосуда, в противном случае возникнет большое давление, которое может вызвать взрыв. Во время выделения газа и его измерения необходимо надевать защитную маску.

В первую очередь требуется стандартизация компенсационной трубки с тем, чтобы при последующих измерениях объема выделяющегося газа автоматически вносились поправки на стандартные условия температуры и давления. Для этого в трубку впускают определенное количество обезвоженного воздуха и ее запаивают. Затем в соответствии с приведенным выше уравнением тщательно взвешенный образец



Р и с. 1. Нитрометр фирмы «Du Pont» для определения содержания азота [2].

1 — компенсационная трубка; 2 — крепление; 3 — резервуар для ртути; 4 — реакционный сосуд; 5 — измерительная трубка; 6 — верхняя крышка ящика, покрытая рубероидом; 7 — регулировочная гайка; 8 — отверстие в задней стенке корпуса для регулирования гайки; 9 — трехколенная стеклянная трубка; 10 — наклонный противень для сбора стекающей ртути, дно которого покрыто рубероидом; 11 — сток для ртути. Размеры указаны в сантиметрах.

KNO_3 (содержащий 13,85% азота) разлагают в реакционном сосуде. Окись азота переводят в измерительную трубку, а ртуть в компенсационной и измерительной трубках устанавливают на уровне, рассчитанном на основании теоретического содержания азота и веса образца KNO_3 . Если вес образца составляет точно 1,000 г, уровень будет на черте, отвечающей 13,85%. Стандартизация заканчивается путем отметки уровня ртути в компенсационной трубке.

Содержание азота в нитрате целлюлозы может быть затем определено путем разложения высушенного образца исследуемого вещества тем же методом, который используется при разложении KNO_3 . Выделенный газ измеряется после того, как ртуть в измерительной и в компенсационной трубках будет находиться на одном уровне. Это показание представляет число процентов азота на 1,000 г образца; при делении его на вес образца получается процентное содержание азота.

В. Определение кислотности

Для определения кислотности, вызываемой присутствием неорганических кислот, смешивают в подходящем сосуде с 10 мл дистиллированной воды такое количество смоченного спиртом нитрата целлюлозы, которое достаточно для получения 1 г сухого нитрата. Добавляют 100 мл ацетона и перемешивают содержимое сосуда до полного растворения. После этого к раствору приливают несколько капель индикатора метилового красного и 25 мл дистиллированной воды при энергичном перемешивании. Содержимое колбы титруют 0,01 н. раствором NaOH и после соответствующей поправки, определяемой из холостого опыта, подсчитывают кислотность исследуемого вещества в процентах H_2SO_4 .

Общая кислотность, вызываемая присутствием в исследуемом продукте неорганических и органических кислот, может быть определена подобным же образом с использованием в качестве индикатора раствора фенолфталеина.

Г. Вязкость [2, 9]

Вязкость чаще всего определяют при помощи вискозиметра с падающим шариком.

В методе АОИМ используется один из трех стандартных растворов, приготовленных с учетом примерной вязкости испытываемого нитрата целлюлозы. Раствор помещают в трубку, имеющую точно установленные размеры. Вязкость определяют при 25° С путем засечки времени (в секундах) падения стального шарика диаметром 2,4 мм через слой раствора высотой 50 мм, отмеченный на трубке двумя выгравированными чертами. Результаты выражают в секундах с записью соответствующего состава раствора.

Д. Устойчивость [2]

Испытание состоит в измерении сопротивляемости нитрата целлюлозы химическому разложению при повышенной температуре. Достаточная степень устойчивости особенно важна для обеспечения безопасности хранения и неизменяемости физических свойств при конечном использовании.

При определении устойчивости должны быть приняты особые меры предосторожности. Вкратце, опыт состоит в выдерживании высушенного образца при $134,5 \pm 0,5^\circ \text{C}$ обычно в пределах 30 мин. Образец помещают на дно специальной пробирки. В пробирку опускают полоску бумаги, пропитанную раствором индикатора метилового фиолетового, так чтобы ее нижний конец был на 2,5 см выше верхней части исследуемого образца. Затем пробирку закрывают пробкой с отверстием и прибор помещают в специально сконструированную ванну, в которой поддерживается точно установленная температура. Наблюдение за индикаторной бумагой начинают проводить спустя 20 мин, а затем с интервалами в 5 мин. Разложение происходит тогда, когда цвет бумаги становится розовым. Обычно необходимым минимальным уровнем устойчивости является период в 25 мин.

2. АНАЛИЗ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А. Определение содержания влаги [7]

Содержание влаги в техническом ацетате целлюлозы сравнительно мало и составляет около 1%. По своей природе ацетат целлюлозы достаточно гигроскопичен, и поэтому при хранении на воздухе содержание в нем влаги увеличивается.

Согласно стандартному методу, взвешивается приблизительно 5 г исследуемого образца, высушивается в течение 2 час при $100-105^\circ \text{C}$, охлаждается и повторно взвешивается. Содержание влаги выражают в процентах.

Б. Определение содержания золы [7]

При определении содержания золы взвешивают от 10 до 50 г высушенного ацетата целлюлозы, подвергают озолению обычным способом на пламени, выдерживают в муфельной печи до постоянного веса, охлаждают и повторно взвешивают. Содержание золы выражают в процентах.

В. Определение свободной кислотности [7]

5 г образца (с учетом содержания влаги) перемешивают с 150 мл свежeproкипяченной и охлажденной воды и дают смеси постоять в течение 3 час. Затем ацетат целлюлозы отфильтровывают и промывают водой. Фильтрат и промывные воды сливают вместе и титруют 0,01 н. раствором NaOH с фенолфталеином в качестве индикатора. После внесения соответствующей поправки на основании результатов холостого опыта рассчитывают обычным путем процент кислотности, в пересчете на свободную уксусную кислоту.

Г. Определение содержания связанного ацетила или уксусной кислоты [7]

Содержание связанного ацетила или уксусной кислоты определяется по количеству NaOH, требующегося для омыления образца ацетата целлюлозы:



Частички исследуемого образца ацетата целлюлозы должны быть достаточно мелкими и просеиваться через сито в 20 меш. Высушенный образец (приблизительно 1 г) помещают в тарированную коническую колбу и тщательно определяют его вес. Добавляют 40 мл этилового спирта (75% -ный) и нагревают содержимое колбы в течение 30 мин при 50—60° С. Затем добавляют 40 мл 0,5 н. раствора NaOH и продолжают нагревание при 50° С в течение 15 мин. Раствор оставляют стоять при комнатной температуре в течение 48—72 час. Избыток NaOH оттитровывают 0,5 н. раствором HCl, пользуясь индикатором фенолфталеином. При титровании приливают небольшой избыток кислоты и выдерживают раствор в течение нескольких часов, чтобы последние следы NaOH продифундировали из целлюлозы. Опыт завершается титрованием избытка кислоты 0,5 н. раствором NaOH до появления слабой розовой окраски, не исчезающей после энергичного встряхивания. Данный метод применим к образцам с содержанием ацетила до 43%. При более высоком содержании ацетила необходимо перемешивание образца в указанной смеси этилового спирта с 0,5 н. раствором NaOH в течение 24 час при 50° С, после чего проводится титрование. Правильность определений, включая омыление производных целлюлозы, в большой степени зависит от практического опыта экспериментатора. В каждом опыте требуется анализировать холостой раствор с тем, чтобы можно было внести в расчеты необходимые поправки.

$$\% \text{ связанной уксусной кислоты} = \frac{(V_1 N_1 - V_2 N_2) \cdot 6,004}{a};$$

$$\% \text{ ацетила} = A \cdot 0,7167,$$

где V_1 — объем (в мл) раствора NaOH, израсходованного на титрование; N_1 — нормальность стандартного раствора NaOH; V_2 — объем (в мл) раствора HCl, израсходованного на титрование избытка едкого натра; N_2 — нормальность стандартного раствора HCl; a — навеска образца; A — связанная уксусная кислота в процентах.

Д. Определение вязкости [7, 9]

Метод определения вязкости, так же как и при исследовании нитрата целлюлозы, основан на применении падающего шарика. При описании метода указываются составы растворов для различных ацетатов целлюлозы, отличающихся содержанием ацетила. Результаты выражают в пуазах, если только не указываются другие единицы, и приводится состав соответствующего раствора.

3. АНАЛИЗ АЦЕТАТ-БУТИРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А. Определение содержания влаги [6]

Метод тот же, что и применяемый при анализе ацетата целлюлозы.

Б. Определение содержания золы [6]

Для определения золы рекомендуется пользоваться 10—50 г образца в зависимости от содержания золы и желательной точности. Во всех других отношениях метод аналогичен методу, применяемому при анализе ацетата целлюлозы.

В. Определение свободной кислоты [6]

Существуют две методики определения свободной кислоты, причем первая применима к образцам с содержанием бутирила не выше 30%, а вторая особенно удобна для анализа образцов с более высоким содержанием бутирила. Первая методика аналогична используемой при анализе ацетата целлюлозы.

Согласно второй методике, 10 г образца (с учетом содержания влаги) растворяют в смеси 200 мл нейтрального ацетона и 20 мл воды. Осаждают эфир добавлением 50 мл воды и содержимое колбы титруют в присутствии метилового красного 0,01 н. раствором NaOH до появления лимонно-желтой окраски. В каждом случае проводят холостой опыт. Вычисление количества свободной кислоты, которое дается в процентах уксусной кислоты, производится аналогичным путем в обоих методиках.

Г. Кажущееся содержание ацетила [6]

Число омыления исследуемого вещества выражают в процентах кажущегося содержания ацетила. Ниже приводится описание двух методик, причем выбор зависит от содержания бутирила в исследуемом образце.

Первая методика, применяемая для образцов, содержащих менее 35% бутирила, аналогична определению содержания ацетила в ацетате целлюлозы.

Если содержание бутирила больше 35%, то рекомендуется применять следующую методику.

Точно взвешенный образец высушенного вещества в количестве 0,5 г переносят в коническую колбу емкостью 250 мл. Если содержание бутирила составляет от 35 до 45%, то образец растворяют в 100 мл смеси ацетона с метиловым спиртом (1 : 1 по объему). К полученному раствору поочередно добавляют 0,5 н. раствор NaOH и воду точно определенными порциями и при этом содержимое колбы энергично взбалтывают. Общее количество добавленного раствора NaOH составляет 40 мл, а воды — 20 мл.

С другой стороны, если содержание бутирила превышает 45%, то высушенный образец растворяют в 100 мл смеси пиридина с метиловым спиртом (1 : 1 по объему). Затем медленно при непрерывном перемешивании добавляют 30 мл 0,5 н. метанольного раствора NaOH и 20 мл воды двухмиллилитровыми порциями до тех пор, пока раствор не помутнеет. При обеих методиках колбы с раствором оставляют на 12 час при комнатной температуре и затем оттитровывают избыток NaOH 0,5 н. раствором HCl в присутствии фенолфталеина. Важно, чтобы процесс омыления проводился таким путем, чтобы регенерируемая целлюлоза выделялась в тонко дисперсном состоянии.

В каждой серии анализов проводят не менее двух холостых опытов. Расчет кажущегося содержания ацетила производят по формуле

$$\% \text{ кажущегося ацетила} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 4,3}{\dots}$$

где V_1 — объем (в мл) стандартного раствора HCl, добавляемого к раствору в холодном опыте; V_2 — объем (в мл) стандартного раствора HCl, добавляемого к исследуемому образцу; N — нормальность стандартного раствора HCl; a — навеска исследуемого вещества (в граммах).

Кажущееся ацетиловое число используется при определении содержания ацетила и бутирила.

Д. Определение содержания ацетила и бутирила [6]

Для того чтобы определить содержание ацетила и бутирила, устанавливают в образце кажущееся содержание ацетила описанным методом, а также определяют молярное отношение ацетила и бутирила. Ниже описываются два метода, применяемые для определения молярного отношения ацетила и бутирила. Выбор метода зависит от содержания бутирила. В каждом случае производится: (а) омыление исследуемого образца, сопровождающееся образованием солей соответствующих кислот; (б) подкисление с целью выделения органических кислот; (в) перегонка выделенных кислот в вакууме; (г) определение коэффициентов распределения смешанных перегонных кислот между *n*-бутилацетатом и водой. Кроме того, последнее определение проводится также отдельно на уксусной и масляной кислотах известной высокой чистоты.

В случае если образец содержит менее 35% бутирила, нагревают 3 г образца с 100 мл 0,5 н. раствора NaOH при 40° С в течение 48—72 час. Затем добавляют 50 мл 1 М раствора H_3PO_4 и перегоняют в вакууме выделенные органические кислоты, используя для этой цели специальную аппаратуру.

Если образец содержит более 35% бутирила, то нужно смешать 3 г образца со 100 мл этилового спирта и 100 мл 0,5 н. раствора NaOH. После отстаивания при комнатной температуре в течение 48—72 час регенерированную целлюлозу отфильтровывают и фильтрат перегоняют в вакууме досуха. Затем к остатку добавляют около 50 мл 1 М раствора H_3PO_4 , 100 мл воды и отгоняют в вакууме свободные органические кислоты.

Для определения молярных отношений кислот сначала оттитровывают 25 мл дистиллата 0,1 н. раствором NaOH, используя в качестве индикатора фенолфталеин. Требуемое количество NaOH обозначается через M . В делительной воронке тщательно смешивают 30 мл дистиллата с 15 мл *n*-бутилацетата (не содержащего кислоты и воды). Водный слой сливают и 25 мл его титруют 0,1 н. раствором NaOH. Объем NaOH, израсходованный на титрование водного слоя, обозначают через M_1 . K — коэффициент распределения перегонных кислот в процентах равен отношению M_1 к M , умноженному на 100. Тем же методом определяют отдельные коэффициенты распределения образцов чистых уксусной и масляной кислот после разбавления каждой приблизительно до 0,1 н. раствора. Полученный коэффициент обозначают соответственно для каждого случая K_a и K_b . Расчет молярных отношений кислот в дистиллате может быть произведен по формулам

$$B = \frac{K - 100K_a}{K_b - K_a},$$

$$A = 100 - B,$$

где B — молярный процент масляной кислоты; K — коэффициент распределения кислот в дистиллате в процентах; K_a — коэффициент распределения уксусной кислоты; K_b — коэффициент распределения масляной кислоты; A — молярный процент уксусной кислоты.

Наконец, процентное содержание ацетила и бутирила определяется из следующих формул:

$$\% \text{ ацетила} = AC,$$

$$\% \text{ бутирила} = BC \cdot \frac{71}{43},$$

где A — молярный процент уксусной кислоты; B — молярный процент масляной кислоты; C — кажущееся процентное содержание (по весу) ацетила.

Е. Вязкость [6]

Метод падающего шарика, описанный выше, является стандартным и применяется также для определения вязкости всех производных целлюлозы. Вязкость в пузах определяют для 20%-ного раствора высушенного образца в химически чистом ацетоне.

4. АНАЛИЗ МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А. Определение влажности [10]

Для определения влажности в метилцеллюлозе используется тот же метод, что и для определения влажности в ацетате целлюлозы.

Б. Определение содержания золы (в виде сульфата)

Приблизительно 2 г тщательно взвешенного образца обугливают в течение полу-часа при 500° С в тарированном платиновом тигле, помещенном в муфельную печь. После охлаждения образец смачивают H₂SO₄ (уд. вес 1,84) и нагревают сначала осторожно на пламени до образования густых белых паров, а затем в муфельной печи при 700° С до полного окисления следов углерода. Полученный результат выражают в процентах.

В. Определение содержания хлоридов [10]

Реакция, протекающая между щелочной целлюлозой и метилхлоридом, обычно используемыми для производства метилцеллюлозы, также сопровождается образованием хлорида натрия. Удаление соли из продукта достигается в результате последующей очистки.

Содержание остаточных хлоридов определяют, добавляя нитрат серебра в избытке и оттитровывая избыток раствором KSCN. В колбу помещают точно взвешенный высушенный образец в количестве примерно 10 г. Добавляют 250 мл горячей воды и содержимое колбы взбалтывают. После охлаждения к полученному раствору добавляют 5 мл 0,100 н. раствора AgNO₃ и 5 мл раствора железных квасцов в качестве индикатора. Затем оттитровывают избыток серебряной соли 0,1 н. раствором KSCN. Появление слабо-розовой окраски служит указанием конца титрования. Расчет производят следующим образом:

$$\% \text{ хлоридов (в пересчете на NaCl)} = \frac{(V_1 N_1 - V_2 N_2) \cdot 5,85}{a}$$

где V_1 — объем (в мл) добавленного стандартного раствора AgNO₃; N_1 — нормальность раствора AgNO₃; V_2 — объем (в мл) раствора KSCN, израсходованного на титрование избытка AgNO₃; N_2 — нормальность раствора KSCN; a — навеска образца (в граммах).

Г. Определение щелочности [10]

Тщательно взвешивают приблизительно 5 г высушенного образца и в течение нескольких минут перемешивают его с 250 мл нейтральной горячей воды в конической колбе. Содержимое колбы охлаждают. К полученному раствору добавляют несколько капель индикатора метилового красного и титруют 0,1 н. раствором H₂SO₄ до появления слабой розовой окраски. Щелочность в пересчете на Na₂CO₃ рассчитывают по формуле

$$\% \text{ щелочности} = \frac{VN \cdot 5,3}{a}$$

где V — объем (в мл) раствора H₂SO₄, израсходованного на титрование; N — нормальность раствора H₂SO₄; a — навеска образца (в граммах).

Д. Определение содержания соединений железа [10]

Соединения железа, присутствующие в исследуемом образце, превращают в сульфат трехвалентного железа. Полученный раствор смешивают с придающим ему окраску динатрий-1,2-диоксибензол-3,5-дисульфонатом и измеряют пропускание полученного раствора при 430 м μ . Содержание железа в частях на миллион находят из данного показания, пользуясь заранее приготовленной калибровочной кривой.

Тщательно взвешенный образец метилцеллюлозы весом 2 г вносят в колбу Кьельдаля емкостью 50 мл, которую затем помещают в печь при 600° С. Нагревание продолжают до тех пор, пока не наступит некоторое обугливание. Когда колба остынет, добавляют в нее 3 мл H₂SO₄ (1 : 4) и образец нагревают для дальнейшего разложения; после охлаждения добавляют по каплям H₂O₂ (30%-ную) до тех пор, пока раствор не станет прозрачным. Затем раствор упаривают до объема 2 мл, нагревая его над горелкой. После охлаждения обмывают стенки колбы водой, добавляют три капли фенолфталеина и нейтрализуют водным раствором аммиака до появления красного окрашивания. Добавляют в небольшом избытке H₂SO₄ (1 : 4), затем — 2 мл раствора динатрий-1,2-диоксибензол-3,5-дисульфоната (25 г на 1 л воды) и полученный раствор разбавляют до 50 мл буферным раствором (20 г NaHCO₃ и 10 г Na₂CO₃ на 1 л воды), после чего приступают к фотометрическим измерениям.

Калибровочную кривую строят, следуя вышеизложенной методике. При этом применяют различные количества стандартного раствора хлорида трехвалентного железа.

Е. Определение содержания соединений тяжелых металлов [10]

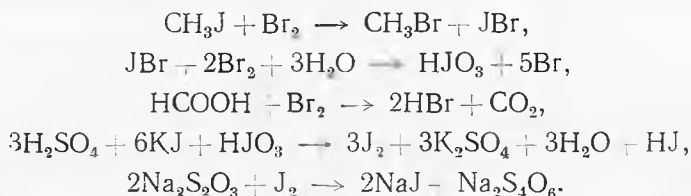
Обрабатывают в платиновом тигле соляной кислотой (1 : 3) сульфатную золу, полученную по методике, описанной в разделе II-4-Б, путем осторожного кипячения над пламенем горелки в течение нескольких минут. Содержимое тигля нейтрализуют аммиаком по фенолфталеину и разбавляют водой до объема 50 мл. Порцию полученного раствора в 25 мл подкисляют 2 мл уксусной кислоты (6 : 94) в пробирке Несслера на 50 мл и смешивают с 10 мл насыщенного раствора H₂S. Дают этой смеси постоять в течение 10 мин и проводят визуальное сравнение со стандартным раствором свинцовой соли, к которому также добавлен H₂S. Содержание свинца выражают в частях на миллион.

Ж. Определение содержания метоксила [10]

Для определения алкоксильных групп применяется объемный метод Цейделя, модифицированный Вибеком и Швапахом. В нем используется реакция метилэфирных групп с иодистым водородом, сопровождающаяся образованием иодистого метила:



Иодистый метил выделяют из реакционной смеси путем перегонки. Иод, выделившийся в результате последующих реакций, определяют количественно титрованием тиосульфатом натрия:



Используемый прибор состоит из колбы для кипячения с боковой трубкой для пропускания CO_2 или N_2 , холодильника с ловушкой и приемника. Перед проведением опыта ловушку наполняют красным фосфором, смоченным водой, и добавляют в приемник некоторое количество специально приготовленного раствора брома. В колбу для кипячения помещают тщательно взвешенный образец сухой метилцеллюлозы (50—60 мг), находящийся в желатиновой капсуле, а также несколько стеклянных шариков и 19—20 мл 57%-ной иодистоводородной кислоты. Присоединяют колбу к холодильнику и медленно пропускают CO_2 через боковую трубку. Затем колбу погружают на 40 мин в масляную ванну при 150°C . По окончании перегонки сливают содержимое приемника и промывные воды в коническую колбу, где находится 10 мл раствора ацетата натрия (220 г на 1 л), и разбавляют смесь водой до объема 125 мл. Добавляют муравьиной кислоты приблизительно на 6 капель больше количества, требуемого для обесцвечивания коричневой окраски брома, затем 3 г KJ и 15 мл H_2SO_4 (1 : 9). Немедленно проводят титрование 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до слегка желтой окраски и продолжают его после добавления крахмала до исчезновения голубой окраски. В каждом случае требуется проведение холостого опыта. Процентное содержание метоксила определяется по формуле

$$\% \text{ метоксила} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 0,517}{a},$$

где V — объем (в мл) раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованного на титрование иода, выделившегося при анализе исследуемого образца; V_2 — объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованного на титрование в холостом опыте; N — нормальность раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; a — навеска образца в (граммах).

3. Вязкость

(1) Метилцеллюлоза, растворимая в воде [10]

Приготавливают 2%-ный раствор метилцеллюлозы в воде и определяют его вязкость в сантипуазах при 20°C . В данном методе используются специальные вискозиметры, применяемые для определения вязкости метилцеллюлозы.

(2) Метилцеллюлоза, растворимая в щелочи [10]

Применяется методика, описанная в разделе II-4-3-(1), за исключением того, что в качестве растворителя для метилцеллюлозы пользуются водным раствором NaOH (40 г/л).

И. Измерение pH

pH определяют в вязком растворе методом, упомянутым в разделе II-4-3-(1).

К. Определение содержания твердых веществ

Однопроцентный водный раствор метилцеллюлозы в градуированной пробирке АОИМ [1] охлаждают до 10°C и центрифугируют в течение 5 мин со скоростью, обеспечивающей силу, в 725 раз превосходящую силу тяжести. Содержание твердых веществ в объемных процентах определяют по показаниям градуированной пробирки.

Л. Измерение плотности

50 г образца измельченной в порошок метилцеллюлозы помещают в градуированный цилиндр емкостью 250 мл. Цилиндр подвергают вибрации на магнитном вибраторе в течение 3 мин. Плотность равняется частному от деления 50 на значение конечного объема образца.

5. АНАЛИЗ ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А. Определение содержания влаги [8]

Пользуются методом, описанным для определения влаги в ацетате целлюлозы.

Б. Определение содержания золы [8]

Метод такой же, как применяемый при анализе ацетата целлюлозы.

В. Определение содержания хлоридов [8]

Пользуются методом, описанным в разделе II-4-В. Единственное его отличие состоит в технике экстрагирования.

При анализе этилцеллюлозы к исследуемому образцу добавляют 200 мл горячей воды и 10 мл HNO_3 (уд. вес 1,42) и смесь кипятят в течение 1—2 мин. После охлаждения ее титруют так же, как и при исследовании метилцеллюлозы. Расчет процентного содержания хлоридов в пересчете на NaCl аналогичен расчету, проводимому при анализе метилцеллюлозы.

Г. Определение щелочности [8]

Щелочность в пересчете на свободный NaOH определяется титрованием стандартным раствором HCl .

Приблизительно 10 г высушенного и тщательно взвешенного образца и 150 мл воды нагревают до кипения в течение 5 мин. Добавляют 5 мл раствора SrCl_2 (5 г на 1 л), перемешивают и дают смеси остыть. Добавив фенолфталеин, титруют 0,1 н. раствором HCl до появления бледно-розовой окраски. Для определения процентного содержания щелочи в пересчете на NaOH умножают число миллилитров стандартного раствора HCl на 4, затем на нормальность и делят на число граммов взятого образца.

Д. Определение содержания этоксила [8]

Пользуются методикой, описанной в разделе II-4-Ж для исследования этилцеллюлозы, за исключением того, что при подсчете применяют иной множитель, а именно 0,00751 вместо 0,00517.

Е. Определение вязкости [8]

Приготавливают 5%-ный раствор этилцеллюлозы и измеряют вязкость при 25° С. В качестве растворителей применяют смеси: 80 частей толуола на 20 частей этанола или 70 частей бензола на 30 частей метанола. Первый растворитель может применяться во всех случаях, в то время как последний применяется только при содержании этоксила, меньшем 47%. Вязкость раствора может быть определена любым методом, но особенно рекомендуется пользоваться методом измерения кинематической вязкости [4]. Вязкость выражают в сантипуазах с указанием соответствующего состава раствора.

6. АНАЛИЗ НАТРИЙКАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Для натрийкарбоксиметилцеллюлозы можно написать формулу $\text{R}(\text{OCH}_2\text{COONa})_x$, где R — ангидроглюкозидное звено в молекуле целлюлозы, а x — степень замещения, т. е. число натрийкарбоксиметильных групп, приходящихся на одно звено ангидроглюкозы.

Натрийкарбоксиметилцеллюлоза имеет белый цвет и может быть выделена в виде волокнистого или пушистого вещества, а также в виде рогообразных частиц. При смешивании с водой образуется вязкий, бесцветный раствор, причем растворимость натрийкарбоксиметилцеллюлозы зависит от степени замещения. Если последняя выше 0,5, то это соединение, как правило, растворимо в воде.

Поскольку некоторое количество натрийкарбоксиметилцеллюлозы может гидратироваться при смешивании с водой, образуя прозрачный гель, то нужно внимательно наблюдать процесс растворения до полного его завершения.

Ввиду гигроскопичной природы рассматриваемого соединения необходимо при взвешивании принимать меры предосторожности для уменьшения влагопоглощения.

В противоположность некоторым основным производным целлюлозы для исследования натрийкарбоксиметилцеллюлозы не существует общепринятых аналитических методов.

Ниже описываются методы анализа натрийкарбоксиметилцеллюлозы, предложенные комитетом D-23 АОИМ, а также некоторые из применяемых в настоящее время в промышленности, которые, по мнению авторов данной статьи, являются вполне удовлетворительными.

А. Определение содержания влаги

Количество влаги в натрийкарбоксиметилцеллюлозе обычно определяют так же, как и в других производных целлюлозы, т. е. тщательно взвешивают 5 г исследуемого образца до и после сушки при температуре 100—105° С.

Влагоизмеритель Харта может быть прокалиброван для количеств воды приблизительно в 0,5—6%. В этом приборе измеряют электропроводность образца, изменяющуюся в зависимости от содержания влаги. Он пригоден для быстрых серийных определений, но должен быть предварительно прокалиброван, и при каждом определении должна вноситься поправка на температуру.

Б. Определение содержания золы

Отвешивают 2—3 г образца с точностью до 0,001 г в предварительно прокаленную и тарированную платиновую или фарфоровую чашку емкостью около 75 мл. Нагревают над слабым пламенем газовой горелки, только время от времени поднося ее к чашке. После того как большая часть вещества сгорит, чашку охлаждают и смачивают остаток серной кислотой (1 : 1). Медленно выпаривают избыток кислоты над слабым пламенем горелки, стараясь избежать разбрызгивания. Помещают остаток на 30 мин в муфельную печь при 800—850° С для полного окисления углерода. После охлаждения в эксикаторе чашку с золой взвешивают. Процентное содержание золы пересчитывают на Na_2SO_4 .

В. Количественный анализ и определение степени замещения

Существует несколько методов определения степени замещения. Для определения степени замещения обычно пользуются двумя методами титрования [12]. Согласно кондуктометрическому методу растворяют натрийкарбоксиметилцеллюлозу в дистиллированной воде, содержащей известный избыток стандартного раствора едкого натра, и титруют стандартным

раствором HCl. Степень замещения может быть затем найдена из кривой, построенной на основании результатов титрования. Этот метод наиболее пригоден для анализа натрийкарбоксиметилцеллюлозы высокой степени чистоты. Обычные примеси, как, например, гликолят натрия, ацетат натрия или другие соли слабых кислот, мешают определению. В их присутствии данное соединение переводят в соответствующую кислоту и примеси солей удаляют путем промывания подкисленным метанолом при комнатной температуре. Часть очищенной таким способом кислотой растворяют в едком натре, а избыток щелочи оттитровывают стандартным раствором кислоты, пользуясь в качестве индикатора фенолфталеином. На основании полученных таким способом данных о содержании карбоксила легко вычислить степень замещения. Описанный метод применим как к неочищенным, так и к очищенным образцам натрийкарбоксиметилцеллюлозы. Он требует несколько больше времени, чем кондуктометрический метод.

Ни один из данных методов не может быть использован для целей количественного определения натрийкарбоксиметилцеллюлозы, поскольку дает возможность количественно определять лишь содержание карбоксила.

В настоящее время для определения степени замещения натрийкарбоксиметилцеллюлозы комитетом D-23 АООИМ предложен способ, представляющий собой видоизменение последнего метода. Его отличие состоит только в том, что вместо подкисленного метанола для промывания свободной кислоты используется подкисленный этиловый спирт и затем безводный метанол. Что касается количественного анализа, то применяемые способы, основанные на промывании спиртом, дают различные результаты. При использовании их для количественных определений необходимо учитывать, что часть продукта может быть растворена в промывной жидкости и потеряна. Размер подобной потери определяется многими факторами, например степенью замещения и разложения натрийкарбоксиметилцеллюлозы, степенью однородности продукта, концентрацией спирта, используемого для промывки, временем и температурой обработки, а также растворимостью различных солей, присутствующих в качестве примесей.

Часто какой-либо метод промывки спиртом может дать хорошие результаты при анализе продукта, полученного в данных производственных условиях, но чтобы применить его для другого продукта, требуется проведение тщательных исследований.

В одном из подобных методов определяют ту часть вещества, которая не растворилась при обработке 80%-ным этанолом при $\sim 60^\circ\text{C}$. Это дает только общее количество вещества, нерастворимого в спирте. Такой метод широко применяется для количественного анализа технических материалов, не содержащих солей, нерастворимых в спирте.

Существует по крайней мере один метод, позволяющий провести точный количественный анализ и определить степень замещения [11]. Описание его дается ниже.

Как известно, натрийкарбоксилцеллюлоза образует нерастворимые соли металлов при взаимодействии с некоторыми соединениями алюминия, меди, серебра, свинца, ртути и циркония. Некоторые из этих солей содержат ионы металлов, осаждающиеся в нестехиометрическом количестве, и потому не могут быть использованы для аналитических исследований. Однако оказалось, что нерастворимая медная соль содержит теоретическое количество ионов металла и, таким образом, может быть использована для анализа натрийкарбоксиметилцеллюлозы. Последнюю осаждают в виде медной соли, которую взвешивают. Содержание в ней меди устанавливают иодометрическим методом, а затем определяют степень замещения. По весу осадка и степени замещения рассчитывают количественное содержание натрийкарбоксиметилцеллюлозы.

Метод, основанный на осаждении медной соли, применим преимущественно к очищенным сортам натрийкарбоксиметилцеллюлозы, имеющим обычные пределы вязкости и замещения (0,6—1,2). В ряде случаев он был успешно применен также к неочищенным сортам, свободным от мешающих веществ. Любое вещество, дающее осадок с солями меди в условиях опыта, будет, конечно, мешать определению.

Оказалось [13], что метод, сходный с предыдущим, но основанный на осаждении соли урана, а не меди, требует гораздо меньше времени (2—4 час) и условия его применения также менее ограничены (это относится, например, к значениям рН, требуемым для осаждения). Оба метода осаждения позволяют получить одинаково надежные аналитические величины, причем последний более точен в отношении определения степени замещения.

Г. Кажущаяся вязкость

Растворы натрийкарбоксиметилцеллюлозы по своей природе тиксотропны, т. е. их кажущаяся вязкость является функцией не только скорости сдвига (неньютоновского закона вязкого течения), но также времени, в течение которого этот сдвиг происходит. Растворы высоковязкого вещества характеризуются явно выраженной тиксотропностью, а вещества с низкой и средней вязкостью обнаруживают значительно меньшую степень тиксотропности. Таким образом, значения кажущихся вязкостей, полученные одним из данных методов, будут различны в зависимости от условий сдвига и скорости течения, которые в свою очередь связаны с механическими особенностями вискозиметра и продолжительностью пребывания раствора в данных условиях.

Поскольку, как уже упоминалось, кажущаяся вязкость раствора натрийкарбоксиметилцеллюлозы является функцией времени, в течение которого образец подвергается сдвигу, гораздо более удовлетворительные результаты дает вискозиметр ротационного типа, например вискозиметр Брукфилда. При применении вискозиметра Брукфилда после смешивания, производимого с определенной скоростью и в течение определенного времени с тем, чтобы стандартизовать и свести к минимуму тиксотропные эффекты, устанавливается постоянная скорость сдвига. Точность измерений, проведенных с растворами натрийкарбоксиметилцеллюлозы при помощи капиллярного вискозиметра, оказалась весьма низкой.

Обычно концентрация сухого образца в дистиллированной воде составляет 1—2%. Вязкости могут различаться от 1 до 10 000 *сантинпуаз*.

Метод с применением вискозиметра брукфилдского типа для измерения вязкости натрийкарбоксиметилцеллюлозы принят комитетом D-23 АОИМ.

Д. Определение рН раствора

Определение рН в 1 и 2%-ном водном растворе может быть проведено с помощью бекмановского рН-метра или другого прибора.

Е. Определение содержания хлорида натрия

Содержание хлорида в натрийкарбоксиметилцеллюлозе может быть определено путем проведения следующих операций: озоления образца, смоченного карбонатом натрия, растворения полученной золы в разбавленной HNO_3 и последующего титрования хлоридов по методу Фольгарда; другой способ состоит в экстрагировании NaCl из образца смесью метанол —

азотная кислота — вода (в отношении 85 : 10 : 5) и последующем определении содержания хлоридов в аликвотной части экстракта по методу Фольгарда.

Комитет D-23 АОИМ рассмотрел предложенный метод, согласно которому содержание хлоридов определяют путем потенциометрического титрования раствором AgNO_3 подкисленного 1—1,5%-ного водного раствора натрийкарбоксиметилцеллюлозы. Используются серебряный электрод и электрод серебро/хлорид серебра. Данный метод, по-видимому, применим ко всем сортам исходного соединения.

Ж. Определение содержания глюколята натрия

Методика определения глюколята натрия, представленная на рассмотрение Комитета D-23 АОИМ, основана на появлении окраски под влиянием диоксидафталина, добавленного после осаждения большей части натрийкарбоксиметилцеллюлозы в виде ее медной соли.

Исследуемый образец растворяют в воде и раствор подкисляют. Добавляют разбавленный раствор сульфата меди. Затем смесь нейтрализуют раствором гидроксида натрия для осаждения избытка ионов меди и медной соли карбоксиметилцеллюлозы. Осадок отфильтровывают и содержание глюколята определяют колориметрическим методом после добавления диоксидафталина к фильтрату. Небольшое количество натрийкарбоксиметилцеллюлозы, остающейся в фильтрате и реагирующей с диоксидафталом, определяют колориметрическим методом при помощи антрацена (9,10-дигидро-9-оксоантрацен) и вносят на нее поправку при расчете содержания глюколята натрия.

З. Определение содержания фосфата натрия

Некоторые сорта натрийкарбоксиметилцеллюлозы содержат фосфаты, и в частности динатриевый фосфат. Фосфат может быть определен количественно путем фотометрического измерения окрашенного комплекса молибдено-ванадиево-фосфорной кислоты.

Этот комплекс образуется при добавлении растворов ванадата аммония и молибдата аммония к разбавленному подкисленному раствору исходного образца или же к разбавленному раствору образца после его озоления.

Комитет D-23 АОИМ рассмотрел первый метод и отметил, что указанный комплекс следует получать в растворе, содержащем не более 0,2 г натрийкарбоксиметилцеллюлозы на 100 мл, поскольку присутствие больших количеств ее может мешать определению, вызывая образование осадка неустановившегося состава.

Присутствующие хлориды не будут мешать только в том случае, если измерение пропускаемости раствора будет производиться не ранее чем через 30 мин после смешивания реагентов.

И. Определение соединений металлов

Известны различные методы определения следов соединений металлов в натрийкарбоксиметилцеллюлозе*; например, соединения меди, железа, марганца, никеля и свинца могут быть определены колориметрическим методом в подкисленном растворе, полученном из озоленных образцов.

Метод, используемый для определения следов меди, основан на взаимодействии ее соединений с рубановодородной кислотой и последующем измерении интенсивности окраски раствора при 650 мμ.

* Здесь дается сокращенное описание стандартных методик, используемых фирмой «Hercules Powder Co».

Железо может быть определено путем измерения при 510 м μ интенсивности окраски раствора, вызываемой присутствием *o*-фенантролина.

Марганец определяют окислением его ионов до перманганата и последующим измерением светопоглощения при 520 м μ .

Ионы никеля реагируют с диметилглиоксимом с образованием характерного красного окрашивания, что дает возможность провести измерения при 530 м μ .

Для определения соединений свинца требуется предварительно удалить их из золы путем растворения зольного остатка в соляной кислоте и после установки соответствующего значения рН провести экстрагирование этих соединений хлороформным раствором дифенилтиокарбазона (дитизона). Затем соединения свинца экстрагируются из первого экстракта разбавленной азотной кислотой, и полученный раствор приводится во взаимодействие с раствором дитизона точно определенного объема и концентрации. По измеренной при 510 м μ интенсивности синевато-зеленого окрашивания, вызываемого дитизонатом свинца, находят количество свинца.

Семсел и другие [14] разработали и описали методы определения натрия, алюминия, калия и цинка в виде соответствующих солей карбоксиметилцеллюлозы. По этим методам анализируют аликвотные части раствора обработанного соответствующим образом образца.

Содержание натрия в присутствии других металлов может быть найдено объемным способом путем превращения его в натриймагнийуранилацетат. При отсутствии других металлов натрий определяют весовым методом путем озоления серной кислотой.

Содержание алюминия можно установить весовым методом, проводя осаждение 8-оксихинолином или же, более быстро, с помощью колориметрического метода, используя ауристрикарбоксилат аммония (алюминон), образующий комплексную соль красного цвета.

Метод Вилларда и Бойле [15] применяют для определения калия в карбоксиметилцеллюлозе. Калий осаждают в виде периодата, растворяют выделившийся осадок в буферной смеси из борной кислоты и буры и добавляют иодид калия. Выделившийся свободный иод титруют стандартным раствором арсенита. Из соединений других металлов, которые могут присутствовать в натрийкарбоксиметилцеллюлозе, соли натрия, алюминия, цинка, кальция и никеля не мешают определению калия, а соли марганца, железа и хрома мешают. Хлориды препятствуют определению в противоположность сульфатам.

Содержание цинка может быть определено в результате образования калийцинкферрогексацианида при титровании раствором калийферрогексацианида.

III. АНАЛИЗ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОГО ВЕСА [5]

Измерения удельного веса производят при помощи пикнометра, применяя для взвешивания аналитические весы. При этом исследуемое вещество должно быть совершенно нерастворимым в применяемой для этой цели жидкости. Данный метод применим к твердым пластикам в виде либо прессовочных порошков, либо готовых изделий. Он особенно удобен при исследовании физических изменений или для обнаружения различия между образцами. Измерение удельных весов может также служить вместо опре-

делений запаха, температуры воспламенения и других испытаний, применяемых с целью различить производные целлюлозы, если образцы не содержат пигментов или наполнителей. Удельные веса основных производных целлюлозы (пластифицированных) имеют следующие значения:

Нитрат целлюлозы	1,6
Ацетат целлюлозы	1,3
Ацетат-бутират целлюлозы	1,2
Этилцеллюлоза	1,1

Конечно, удельные веса трех последних соединений частично перекрывают друг друга, но обычно по удельному весу можно произвести соответствующую дифференциацию пластифицированных целлюлозных материалов.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРА

Часто после установления, что исследуемый пластик является производным целлюлозы, необходимо определить количество и типы пластификаторов, входящих в состав исследуемого продукта. Бывает желательным исследовать также характерные особенности производных целлюлозы, как, например, степень замещения и вязкость. Чтобы облегчить выявление этих свойств и проведение соответствующих измерений, нужно отделить пластификатор от производного целлюлозы (полимера). В данном разделе описаны способы подобного разделения. Они применяются в течение ряда лет и дают вполне удовлетворительные результаты, однако вполне вероятно, что с равным успехом можно применять как другие растворители, так и иные технические приемы.

Эти методы могут быть подразделены на две основные группы: экстрагирование пластификаторов из пластика и осаждение полимера из раствора пластика.

Методы осаждения по сравнению с экстрагированием приводят к гораздо более точным результатам при определении содержания полимера. Однако они позволяют точно установить содержание пластификатора только при весьма тщательном проведении эксперимента. Это связано с потерями при регенерации пластификатора из больших объемов растворителя. Кроме того, как будет видно из дальнейшего, весьма полезно располагать сведениями о поведении производного целлюлозы на различных стадиях осаждения.

Метод экстрагирования позволяет получить довольно точные результаты. В большинстве случаев его точность вполне удовлетворительна, и из-за сравнительной простоты его часто предпочитают методу осаждения.

А. Экстрагирование по методу Сокслета

В методе, который описывается ниже, производят экстрагирование пластификатора из тонкораздробленного целлюлозного пластика. Для экстракции применяют растворитель, в котором растворяется пластификатор, и проводят экстрагирование в стандартном приборе Сокслета. Величина навески исследуемого образца обычно составляет 3—5 г. Полимер (и пигмент, если таковой имеется) остается в экстракционной гильзе, а пластификаторы могут быть позднее регенерированы из раствора. Для оценки содержания пигмента осаждают часть осадка по методу, описанному в разделе II.

n-Гексан, применяемый в качестве растворителя. Использование *n*-гексана в качестве растворителя при кипячении с обратным холодильником в течение 72 час позволяет провести полное отделение пластификатора от любого из четырех производных целлюлозы (нитрата, ацетата, ацетатбутирата целлюлозы и этилцеллюлозы), обычно применяемых с пластификаторами. Например, найдено, что в обычных ацетат-целлюлозных пластиках при подобном экстрагировании в полимере остается не более 1—2% от общего количества пластификатора. Точность этого метода удовлетворительна и колеблется в пределах $\pm 0,5\%$. Как было указано ранее, именно эта воспроизводимость, так же как и сравнительная простота самого метода экстрагирования, обуславливают его широкое применение, несмотря на относительную неточность по сравнению с методами осаждения.

Приборы и реагент

Электродрель, оборудованная вращающейся пилкой или другим подобным инструментом.

Сито 20 американского стандарта.

Электрический сушильный шкаф, в котором поддерживается температура 100° С.

Аналитические весы чувствительностью 0,1 мг.

Сосуды для взвешивания с притертыми стеклянными крышками (45×100 мм).

Эксикатор диаметром 25 см.

Прибор для экстрагирования системы Сокслета с соединениями из шлифованного стекла, включая экстракционную гильзу (43×123 мм), круглодонную колбу на 250 мл, экстракционную трубку и холодильник.

Лабораторный вытяжной шкаф, к которому подведена горячая вода (или пар).

Водяная баня.

Нагреваемый паром сушильный шкаф, в котором поддерживается температура 60—70° С.

Вакуумный эксикатор без осушителя.

Водяной аспиратор и вакуумный насос.

n-Гексан. Это соединение должно быть бесцветным, свободным от загрязнений, волокон и т. п. При максимальном содержании примесей в 0,01% температура кипения несколько превышает 70° С, а при 0,001% она немного выше 100° С.

Предупреждение. Гексан. Работа с гексаном должна проводиться только в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу; в помещении не должно быть горящих горелок и включенных электрических плиток или других электронагревательных приборов.

Методика определения

Предупреждение. Нитрат целлюлозы. При анализе нитрата целлюлозы необходимо соблюдать соответствующие меры предосторожности. Вес образца не должен превышать 10 г. Со всех сушильных шкафов, используемых для сушки образца или регенерированного нитрата целлюлозы, должны быть сняты задвижки. Не производить сушку в печи свыше установленного времени. Регенерированный нитрат целлюлозы не должен храниться в сухом виде. См. в разделе II описание растворимого нитрата целлюлозы.

Приготовление образца. В зависимости от числа опытов, которые должны быть проведены с анализируемым продуктом, готовят 3—20 г мелко раздробленного пластика, проходящего через сито в 20 меш. Размельчение твердого куска пластика производится вращающейся пилкой, вмонтированной в электродрель, и собираются образующиеся при этом частицы. При наличии спрессованных порошков или других образцов, трудно поддающихся измельчению, образцу перед этой операцией придают путем сжатия форму диска или размалывают его на мельнице Вилея. Требуемое количество просеянной через сито пробы просушивают в сушильном шкафу при 100° С в течение 0,5 час и охлаждают в эксикаторе. Пользуются тарированным бюксом для взвешивания, который во время сушки не закрывают. (В случае применения в качестве образца нитрата целлюлозы его вес не должен превышать 10 г.)

Подготовка экстракционной гильзы. Определяют первоначальный вес экстракционной гильзы перед сушкой. Сушку производят не менее чем 6 час при 100° С и перед взвешиванием гильзу охлаждают в течение одного часа в эксикаторе.

Примечание. При сушке вес экстракционной гильзы должен уменьшиться приблизительно на 0,2—0,5 г. Эти данные, а также значение первоначального веса нужно

учитывать при быстром и точном определении веса высушенной экстракционной гильзы. Вес последней быстро увеличивается под действием атмосферной влаги.

Экстрагирование (проводимое обычно в двух параллельных пробах). Для этой цели известное количество высушенного образца переносят в экстракционную гильзу, которую помещают в экстрактор. В тарированную круглодонную колбу добавляют приблизительно 200 мл *n*-гексана. Соединяют все части прибора Сокслета; колбу погружают наполовину или на $\frac{3}{4}$ в нагреваемую паром водяную баню. Нагревание с обратным холодильником продолжают при постоянной скорости кипения в течение 72 час, в случае если вес образца составляет до 10 г, и не менее 96 час, если его вес превышает 10 г. Устанавливают такую скорость перегонки, чтобы 2—3 капли конденсировались в 1 сек.

Регенерация полимера. После экстрагирования охлаждают и сушат экстракционную гильзу с ее содержимым сначала в эксикаторе, а затем в паровом сушильном шкафу при 60—70° С до исчезновения запаха гексана. На последнюю операцию может потребоваться до 4 час. В течение 2 час производят сушку при 100° С. Затем гильзу охлаждают 1 час в эксикаторе и взвешивают. Снова сушат в течение 1 час, охлаждают в эксикаторе и еще раз взвешивают. Эту операцию повторяют до тех пор, пока не будет достигнут постоянный вес. При использовании нитрата целлюлозы следует производить сушку более 3 час при 100° С.

Если исследуемый образец был пигментирован, то определяют приблизительное количество пигмента, озоляя часть вещества, находящегося в экстракционной гильзе методом, описанным в разделе II.

При вычислениях пользуются формулой

$$\% \text{ полимера} = \frac{[(G_1 - G_2) - G_3] \cdot 100}{a},$$

где G_1 — вес гильзы и остатка (в граммах); G_2 — вес гильзы (в граммах); G_3 — вес пигмента, если таковой имеется (в граммах); a — навеска образца, использованного для экстрагирования (в граммах).

Регенерация пластификатора. После экстрагирования отсоединяют колбу, помещают на паровую баню и выпаривают растворитель до объема 5 мл (если вес исследуемого образца составлял 5 г). Для ускорения выпаривания можно пропускать слабый ток сухого, профильтрованного воздуха. Не следует во избежание взрыва производить выпаривание до сухого состояния. Помещают колбу в вакуум-эксикатор, не содержащий осушителя, и с помощью водяного аспиратора откачивают из эксикатора воздух не менее 30 мин. Затем эксикатор присоединяют к вакуумному насосу и откачку производят 2 час при давлении 1—2 мм рт. ст. Взвешивают колбу с ее содержимым, снова помещают ее в эксикатор, откачивают в течение 1 час и взвешивают. Операцию повторяют до тех пор, пока разница между последовательными взвешиваниями не составит 0,002 г или меньше.

Процентное содержание пластификатора определяют по следующей формуле:

$$\% \text{ пластификатора} = \frac{(G_1 - G_2) \cdot 100}{a},$$

где G_1 — вес колбы и экстрагированного вещества (в граммах); G_2 — вес колбы (в граммах); a — вес исследуемого образца до экстрагирования (в граммах).

При тщательном проведении эксперимента суммарный процентный вес полимера, пластификатора и пигмента, если таковой входил в состав пластифицированного производного целлюлозы, должен быть равен $100 \pm 0,5\%$.

Если не требуется непосредственно определять процентное содержание пластификатора (по разности исходя из содержания полимера), а регенерированный пластификатор нужен для дальнейших измерений или идентификации, то после экстрагирования вещество из колбы может быть переведено в чистый сухой химический стакан и выпарено на паровой бане до полного исчезновения запаха растворителя. Даже в этих условиях, если завершить анализ сушкой в сушильном шкафу в течение 30 мин при 100° С, получаются очень хорошие результаты: обычно отклонения не превышают $\pm 1\%$.

Специальные растворители. Пластики на основе ацетатов целлюлозы можно более тщательно отделить в течение 24 час (5 г образца), применяя смесь этилового спирта и *n*-гексана (1 : 1) в качестве флегмового раство-

рителя. В этом случае очень незначительное количество ацетата целлюлозы с небольшой степенью замещения (и низким молекулярным весом) растворяется в данной смеси. Как показали опыты, количество растворенного ацетата целлюлозы составляет менее 1% от его общего количества. Такое же небольшое количество пластификатора остается в полимере. Было найдено, что для других производных целлюлозы указанная смесь растворителей не пригодна.

Имеются сведения, что, нагревая (с обратным холодильником) исследуемый образец с гептаном в течение всего 8 час, можно достигнуть удовлетворительного отделения этилцеллюлозных пластиков. Однако в связи с тем, что этот растворитель имеет высокую температуру кипения (равную 91—100° С для технического гептана), количественная регенерация пластификатора может быть затруднена.

Б. Осаждение полимера

В описываемом ниже методе производное целлюлозы количественно выделяется из раствора пластика. Отделение осуществляется путем осаждения полимера такой жидкостью, в которой он не растворяется, но которая растворяет пластификатор и смешивается с растворителем, используемым для приготовления раствора пластика. Известно несколько комбинаций такого рода растворителей — нерастворителей, дающих хорошие результаты. Среди них можно упомянуть ацетон — гексан и ацетон — изопропиловый эфир.

Для некоторых труднорастворимых этилцеллюлозных пластиков ацетон был заменен этилацетатом. Однако использование этилацетата не столь желательно, поскольку он вызывает некоторые трудности при осаждении и регенерации полимера. Имеются указания, что замена гептаном гексана позволяет преодолеть эти трудности.

Если требуется осуществить более тщательное отделение полимера от пластификатора или получить большее количество отделяемого материала, чем это практически удается сделать методом экстрагирования, то необходимо применять метод осаждения. При проведении анализа опытным экспериментатором точность определения количества полимера при использовании смеси ацетон — гексан составляет $\pm 0,5\%$.

Приборы и реагент

Электросушильный шкаф, в котором поддерживается температура 100° С.

Аналитические весы.

Бутыль емкостью 2,5 л, снабженная резиновой пробкой, которая предварительно подвергается обработке соответствующим растворителем.

Набор химических стаканов емкостью по 2 л.

Лабораторный вытяжной колпак или шкаф, оборудованный паровой линией.

Паровая баня или нагреваемая паром водяная баня.

Ребристая коническая воронка диаметром 17,5 см и углом наклона 60°.

Коническая воронка диаметром 7,5 см с наклоном 60°.

Прочная фильтровальная бумага, например бумага Фишера 9—795 диаметром 33 см и диаметром 15 см.

Паровой сушильный шкаф, в котором поддерживается температура 60—70°.

Эксикатор.

Ацетон, отвечающий техническим требованиям АОИМ [3].

n-Гексан; требования к его чистоте такие же, как при экстрагировании (см. меры предосторожности при работе с гексаном в описании метода экстрагирования).

Методика определения

Предупреждение. Следует соблюдать те же меры предосторожности, что и при методе экстрагирования, описанном выше.

Подготовка образца. Образец сушат в течение 1 час при 100° С. Если он не состоит из небольших частиц такой величины, как в пресспорошках, для облегчения сушки и последующего растворения его следует раздробить или размолоть.

Раствор образца. Для его приготовления растворяют известное количество пластика в количестве ацетона, достаточном для получения 10%-ного раствора. Используют подходящий сосуд (например, бутылку на 2,5 л, снабженную резиновой пробкой, предварительно обработанной ацетоном) и помещают на встряхиватель до образования раствора. Для некоторых образцов иногда необходимо производить нагревание до 60° С. При нагревании пробку вынимают из бутылки. Вес образца обычно составляет около 100 г, кроме образца нитрата целлюлозы, вес которого не должен превышать 10 г вследствие опасности взрыва при сушке (см. указанные меры предосторожности). Когда образец полностью перейдет в раствор, свободный от геля и нерастворимых частиц, последний переливают в несколько химических стаканов, промывая первоначальный сосуд ацетоном для обеспечения количественного переноса. Полученный раствор разбавляют *n*-гексаном, приблизительно до 5%-ной концентрации, если это возможно, но на этой стадии не вызывают осаждения полимера. Разбавление должно производиться медленно, с постоянным взбалтыванием. Если происходит осаждение, осадок растворяют повторно, добавляя ацетон. Целью разбавления является введение в ацетоновый раствор как можно большего количества гексана, с тем чтобы облегчить осаждение на следующей стадии и получить мелкий волокнистый осадок.

Осаждение. Наливают часть разбавленного раствора в химический стакан емкостью 2 л, содержащий чистый горячий гексан; следует вливать медленно при энергичном перемешивании. Нельзя добавлять к гексану слишком много раствора, иначе образуется гель; если же это случится, нужно гель растворить и произвести повторное осаждение. Обычно (хотя и не всегда) добавление 1 части 5%-ного раствора, приготовленного вышеуказанным способом, к 4 частям гексана не вызывает осложнений.

Эта операция требует от экспериментатора большого опыта и внимания. Если, например, при осторожном вливании раствора в гексан не образуется мелковолокистый осадок, то может оказаться полезным обратный порядок — добавление гексана к раствору полимера. Такой порядок часто соблюдается для этилцеллюлозных, а иногда и для ацетатцеллюлозных пластиков.

Нужно учитывать это указание всегда, когда оно отмечается. Цель состоит в количественном отделении полимера от пластификатора, и экспериментатор не должен слепо следовать имеющейся рецептуре, а видоизменять ее при необходимости, учитывая поставленную задачу.

Если вследствие испарения растворителя на стенках химических стаканов образуется налет, он должен быть собран, снова растворен и подвергнут осаждению, как указано выше.

Отделение полимера. Осажденный полимер отделяют от растворителя путем фильтрования через высушенную и взвешенную фильтровальную бумагу, помещенную в большую воронку. Химический стакан промывают горячим гексаном и промывной раствор также пропускают через фильтр. Фильтрат собирают в химические стаканы емкостью 2 л. Повторяют осаждение и фильтрование до тех пор, пока весь первоначально разбавленный гексаном ацетоновый раствор не будет израсходован. Промывают химический стакан, где содержался исходный раствор, ацетоном и сливают жидкость в свежую порцию горячего гексана (находящегося в избытке), соблюдая те же правила, что и при приливании основного раствора; фильтруют и повторяют операцию до тех пор, пока химический стакан не станет чистым. Осажденный полимер промывают на фильтре несколькими литрами свежего горячего гексана и соединяют фильтраты.

Регенерация пластификатора. Фильтрат, полученный описанным выше методом, выпаривают на паровой бане. Не следует производить выпаривание до сухого состояния. По мере уменьшения объемов, сливают содержимое химических стаканов в один стакан, промывая стаканы гексаном для обеспечения полного переноса полимера. Когда общий объем раствора составит около 500 мл (для образца весом 100 г), внимательно проверяют, не выделились ли дополнительно мелкие частицы полимера при выпаривании ацетона. Если такие частицы имеются, то раствор фильтруют через высушенную и взвешенную фильтровальную бумагу, помещенную в меньшую воронку. Хорошо промывают горячим гексаном и собирают фильтраты, включая тот, что остался от промывки тарированного химического стакана. Продолжают выпаривание фильтрата на паровой бане до тех пор, пока перестанет обнаруживаться запах гексана. При этом выпаривании требуется постоянное внимание для обеспечения минимального испарения пластификатора. Вес вещества, оставшегося в химическом стакане, представляет количество пластификатора, находящегося в образце. Затем производят расчет процентного содержания пластификатора в исходном образце.

Регенерация полимера. После промывания гексаном фильтровальный лист бумаги вместе с их содержимым высушивают в паровом сушильном шкафу при 60—70° С

до полного исчезновения запаха гексана. Если вес образца составляет около 100 г, то рекомендуется производить сушку в течение 12 час. Для ускорения процесса можно развернуть сложенный лист фильтровальной бумаги и равномерно рассыпать по ней осадок. Это надо делать очень осторожно, чтобы не потерять какого-либо количества осадка. Затем осадок охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Сушат в течение 1 час при 100° С, охлаждают и повторно взвешивают. Последнюю операцию повторяют до тех пор, пока не будет получен постоянный вес. Как правило, после 12-часового просушивания при 60—70° С бывает достаточно одного или двух одночасовых периодов сушки. Для образца нитрата целлюлозы (даже в количестве 10 г) сушку в течение 12 час производить нельзя, а одночасовые операции при температуре 100° С не следует повторять более трех раз.

Если отделение было проведено правильно, вещество, остающееся на фильтровальной бумаге, представляет собой весь полимер, содержащийся в исходном образце. Оно также будет включать пигмент, если таковой содержался в исходном пластике; в этом случае часть осадка нужно подвергнуть озолению и в найденное количество полимера внести поправку на содержание пигмента. Затем подсчитывают процентное содержание полимера в исходном образце.

В сумме процентное содержание полимера, пластификатора и пигмента, если таковой имеется, должно составлять $100 \pm 0,5\%$.

Как отмечалось ранее, данный метод удобен для количественного отделения в случае большого образца, когда требуется достаточное количество компонентов для последующих анализов. Он применим также к небольшим образцам (например, таким, как 0,5 г), когда определяют только содержание полимера. Обычно при этом не делается попытки регенерировать пластификатор, и для отделения осадка от растворителя с помощью вакуума используется стеклянный фильтр. Возможны и другие видоизменения этого метода, как, например, сушка в вакууме регенерированного полимера.

3. АНАЛИЗ РЕГЕНЕРИРОВАННОГО ПРОИЗВОДНОГО ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Как указано в разделе II, регенерированное производное целлюлозы может быть анализировано на количество заместителя, вязкость и т. п.

Операция осаждения, по-видимому, не влияет на результаты анализа полимера. Что касается экстрагирования, то некоторые связанные с ним изменения (например, удаление фракций с малым молекулярным весом и низкозамещенных фракций) обычно не имеют значения.

4. АНАЛИЗ РЕГЕНЕРИРОВАННОГО ПЛАСТИФИКАТОРА

Регенерированный пластификатор может быть подвергнут различным аналитическим испытаниям с целью идентификации или по крайней мере определения его особенностей. Смешанные пластификаторы могут быть при необходимости сначала разделены вакуумным фракционированием или хроматографическими методами.

Аналитические определения включают:

измерение удельного веса;

измерение коэффициента преломления;

определение числа омыления;

качественные и количественные химические испытания на функциональные группы или элементы;

исследования инструментальными методами анализа, такими, как ультрафиолетовая, инфракрасная и масс-спектрокопия, дифракция рентгеновскими лучами, а также изучение твердых пластификаторов под микроскопом.

Описания этих методов даны в разделе о пластификаторах, а также в других соответствующих разделах данной книги.

ЛИТЕРАТУРА

1. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards; D 96—52T, Philadelphia, 1955.
2. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards; D 301—56, Philadelphia, 1955.
3. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards; D 329—55T, Philadelphia, 1955.
4. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards; D 445—53T, Philadelphia, 1955.
5. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards; D 792—50, Philadelphia, 1955.
6. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards; D 817—55T, Philadelphia, 1955.
7. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards; D 871—54T, Philadelphia, 1955.
8. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards; D 914—50, Philadelphia, 1955.
9. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards; D 1343—54T, Philadelphia, 1955.
10. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards; D 1347—54T, Philadelphia, 1955.
11. Коннер А. З., Еулер Р. В., Anal. Chem., 22, 1129 (1950).
12. Еулер Р. В., Клуэ Е. Д., Диепхуйс Ф., Anal. Chem., 19, 24 (1947).
13. Франсис С. В., Anal. Chem., 25, 941 (1953).
14. Самсел Е. Р., Бюш С. Н., Уаррен Р. Л., Гордон А. Ф., Anal. Chem., 20, 142 (1948).
15. Уиллард Н. Н., Бойле А. Ж., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 137 (1941).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Бенсман С. С., Пономарев Н. А., Хим. волокна, № 3, 66 (1959).
3. Голова О. П., Крылова Р. Г., ДАН СССР, 116, № 3, 419 (1957).
4. Ермоленко И. Н., Гусев С. С., Высокомолекулярные соединения, 1, № 3, 466, 1959.
5. Ермоленко И. Н., Жбанков Р. Г., Иванов В. И., Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, № 2, 249 (1958).
6. Ефремова О. Г., Косырева И. К., Научн. ежегодн. за 1954 г. Саратовск. ун-та, Саратов, 1955, 552.
7. Кириченко Э. А., Андреев П. А., Изв. высш. учеб. заведений. Химия и хим. технология, 3, № 1, 88 (1960).
8. Китайгородский А. И., Цванкин Д. Я., Высокомолекулярные соединения, 1, 269 (1959).
9. Курлянкина В. И., Поляк А. Б., Козьмина О. П., Высокомолекулярные соединения, 2, 1850 (1960).
10. Никитин Н. И., Петропавловский Г. А., Хим. наука и пром., 4, № 6, 713 (1959).
11. Роговин З. А., Шорыгина Н. Н., Химия целлюлозы и ее спутников, М.—Л., 1953.
12. Роговин З. А., Успехи химии, 28, № 7, 850 (1959).
13. Роговин З. А., Мирлас Д. Л., Колл. ж., 20, № 3, 376 (1958).
14. Стрелихеев А. А., Кнунянц И. Л., Николаева Н. С., Могилевский Е. М., Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, № 6, 750 (1957).
15. Чичибабин А. Е., Основные начала органической химии, 1, Госхимиздат, 1955.
16. Шорыгин П. П., Избранные труды, Изд. АН СССР, 1950.
17. Шорыгин П. П., О технических проблемах промышленности искусственного волокна в СССР, Изд. Всес. промакадемии, 1934.
18. Шорыгин П. П., Химия целлюлозы, Изд. 2-е, ОНТИ, Ред. хим. лит., 1936.
19. E asterwood M., Anal. Chem., 29, 981 (1957).
20. Kan zaki G., Berger E. Y., Anal. Chem., 31, 1383 (1959).
21. Laupner H. F., Tomimatsu I., Anal. Chem., 25, 1769 (1953).

22. Malm C. J., Genung L. B., Kuchmy W., Anal. Chem., 25, 245 (1953).
23. Mano E. B., Lima L. C. O. C., Rev. brasil. quim., 44, 474 (1957).
24. Mitchell J. A., Bockman C. D., Jr., Lee A. V., Anal. Chem., 29, 499 (1957).
25. Rochas P., Bussiere P., Savet L., Compt. rend., 248, 3436 (1959).
26. Rosenberger H. M., Shocmaker C. S., Anal. Chem., 31, 1315 (1959).
27. Schröder E., Frenz S., Thinius K., Plaste und Kautschuk, 5, 411, 423 (1958).
28. Ströle U., Makromolek. Chem., 20, 19 (1956).
29. Stübchen-Kirchner H., Österr. Chem. Ztg., 61, № 5, 132 (1960)
30. Tetsuro Murakami, Kōgakuin Daigaku, Kenkyū Hōkoku, 7, 47 (1959).
31. Weber O. H., Das Papier, 9, 16 (1955).
32. Wilson W. K., Tappi, 38, 274 (1955).

V. ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ

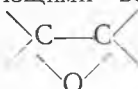
Р. Берж, Б. Гейер

Robert E. Burge, Jr. (Shell Chemical Corp.)

Bradford P. Geyer (Shell Development Co.)

I. ВВЕДЕНИЕ

Эпоксидные смолы представляют собой относительно новый вид синтетических веществ, широко применяемых в производстве пластических масс. Представители этого класса соединений являются смолистыми или смолообразующими веществами, содержащими одну или более эпоксидных

групп . Они получаются при взаимодействии органических соеди-

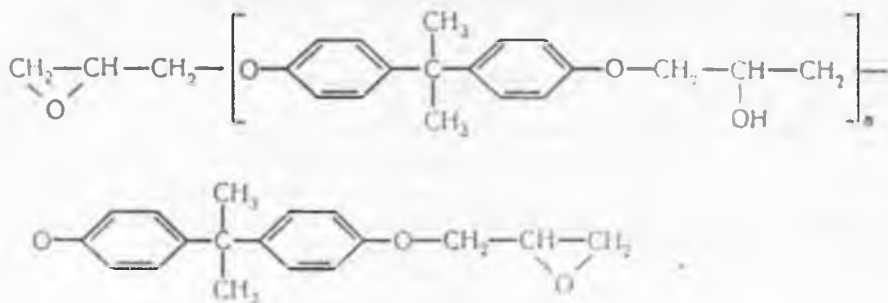
нений, характеризующихся наличием эпоксидных групп, с другими веществами, например с аммиаком, аминами, водой, спиртами, фенолами, органическими кислотами и т. п. Включение термина начальных производных в название конечных продуктов кажется оправданным, поскольку последние относят к эпоксидным смолам, несмотря на существенные изменения эпоксидных групп в результате реакций. В ряде случаев такие производные могут образоваться при участии в реакции некоторых промежуточных производных гликолей, возникающих в процессе гидратации эпоксидных групп.

Описания анализа в этом разделе относятся главным образом к эпоксидным смолам определенных торговых марок, среди которых преобладают продукты, получаемые конденсацией эпихлоргидрина с бисфенолами. В производстве эпоксидных смол наиболее широко применяется бисфенол 2,2-бис-(*n*-оксифенил)пропан, известный среди производителей под названием бисфенол А. Эпоксидные смолы, получаемые на основе бисфенола А, имеют разнообразные торговые наименования, например эпон («Shell Chemical Corp.»); эпирез («Jones-Dabney Co., Division of Devoe and Raynolds Co., Inc.»); аралдит («Ciba Products Corp., Division of Ciba Co., Inc.») и эпотуф («Reichhold Chemicals, Inc.»). Эти смолы выпускают под кодовыми номерами («Dow Chemical Co.» and «Union Carbide Plastics Co., Division of Union Carbide Corp.»). В Европе их предлагают под названием эпикотых смол («The Shell organization»).

Эпоксидные смолы могут быть также получены из эпихлоргидрина и разнообразных веществ, таких, как ди- и полиоксибензолы, гликоли, глицерин и другие многоатомные спирты, сульфонамиды и резола, которые представляют собой соединения, получаемые в первой стадии поликонденсации фенола с формальдегидом.

Промышленные эпоксидные смолы, получаемые на основе бисфенолов, принадлежат к новому классу конденсационных полимеров, структура которых в случае получения из бисфенола А и эпихлоргидрина может быть пред-

ставлена следующей формулой:



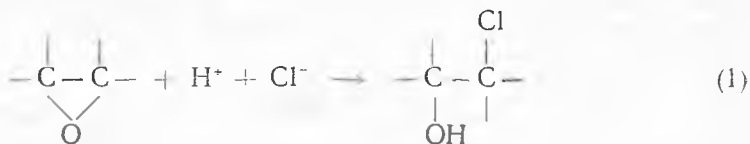
Для одного ряда таких промышленных эпоксидных смол n колеблется от 0 до 15. Смолы варьируют по консистенции от довольно вязких жидкостей до твердых веществ. Вторичные гидроксильные и концевые эпоксидные группы являются реакционноспособными функциональными группами. В молекуле таких смол имеются $n - 2$ реакционноспособные группы, две из которых обычно являются эпоксидными. В состав эпоксидных смол может также входить хлоргидрин, α -гликоль и фенольные гидроксильные группы. Эпоксидные и гидроксильные группы в присутствии катализаторов и вулканизирующих агентов могут реагировать с образованием полимеров с поперечными связями между макромолекулами.

II. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

1. АНАЛИЗ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ (НЕОТВЕРЖДЕННЫХ) СМОЛ

А. Метод гидрохлорирования и гидробромирования

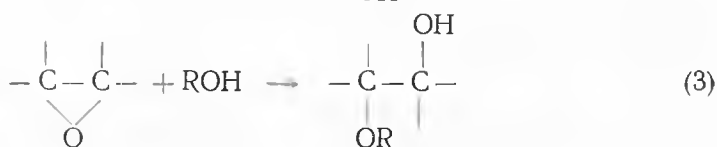
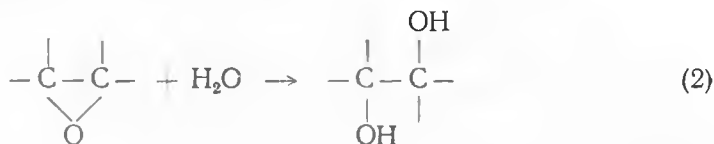
Для определения α -эпоксидных групп неотвержденных смол широко используется реакция присоединения хлористого водорода к эпоксидным группам, протекающая с образованием хлоргидрина:



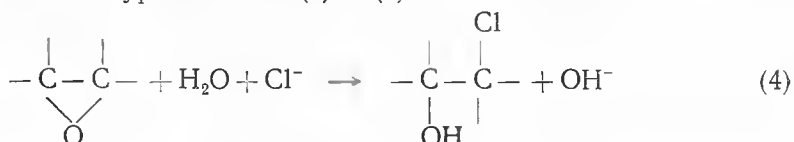
Разница между количеством добавленной и количеством непрореагировавшей кислоты, определяемая титрованием стандартным раствором основания, является мерой содержания эпоксидных групп. Для проведения реакции гидрохлорирования используются разнообразные растворители, например диоксан, сложные эфиры, пиридин или смесь хлороформа с пиридином в количестве, достаточном для связывания с хлористым водородом.

Большие количества воды или спирта могут вызвать другие реакции помимо гидрохлорирования оксида, например катализируемые кислотой

гидратацию или алкоголиз:



Эти реакции вызывают трудности при аналитических определениях, основанных на гидрохлорировании, и следует принимать меры для сведения их к минимуму. Степень протекания реакций (2) и (3) можно уменьшить увеличением концентрации хлор-ионов, благодаря чему будут преобладать реакции, выражаемые уравнениями (1) и (4):



(1) Метод с применением пиридинийхлорида

Один из первых методов, предложенных для определения α -эпоксидных групп в эпоксидных смолах и других полиэпоксидах, был основан на гидрохлорировании эпоксидной группы в растворе пиридина [4, 12]. Пиридин является хорошим растворителем для эпоксидных смол, а пиридинийхлорид увеличивает эффективность указанной реакции [8].

В этот метод было внесено изменение (в лаборатории фирмы «Sheel Development Company»), состоящее в замене пиридина раствором пиридинийхлорида в хлороформе [16]. Хотя определения таким видоизмененным методом осуществляются не так быстро и просто, но результаты отличаются большей точностью и на них меньше сказывается протекание промежуточных побочных реакций.

(2) Метод с применением хлористоводородной кислоты в среде диоксана

Диоксан, используемый в качестве растворителя указанной выше реакции, был изучен Кингом [17], который установил, что для успешного течения реакции не требуется безводный диоксан. Реагент готовится смешением 1—1,5 мл концентрированной хлористоводородной кислоты (12 н.) с 100 мл чистого диоксана (технический продукт предварительно обрабатывается с целью очистки твердой гидроокисью калия и затем подвергается дистилляции). Гидрохлорирование эпоксидов протекает в этом растворе быстро.

(3) Сравнение способов гидрохлорирования

Хорошими растворителями для эпоксидных смол являются пиридин, хлороформ и диоксан. Пригодность метода в большой мере определяется

тем, в какой степени протекают нежелательные побочные реакции. В указанных выше методах гидрохлорирования любая реакция с участием α -эпоксида, не приводящая к утилизации одного моля кислоты на эквивалент эпоксида, является нежелательной. При некоторых условиях α -эпоксидные группы изомеризуются в карбонильные производные или подвергаются гидролизу или алкоголизу. Такие реакции протекают наряду с основной реакцией гидрохлорирования и, таким образом, приводят к заниженным результатам.

Таблица 1

Сопоставление результатов определения эпоксидных групп в эпоксидных смолах различными методами (каждое значение является средним из результатов двух определений) *

Средний молекулярный вес эпоксидной смолы	Содержание эпоксидных групп (в экв./100 г), определенное в указанных условиях		
	НСI—диоксан, 0,2 н.; 15 мин 25° С	пиридинийхлорид—пиридин, 0,2 н.; кипятится 20 мин в колбе с обратным холодильником	пиридинийхлорид—хлороформ, 0,2 н.; кипятится 2 час в колбе с обратным холодильником
380	0,499	0,501	0,502
470	0,363	0,364	0,364
610	0,270	0,269	0,269
900	0,185	0,186	0,186
1400	0,105	0,106	0,106
2900	0,0561	0,0562	0,0559
3750	0,0354	0,0370 ^a	0,0346

^a Конечная точка выражена не ясно из-за образующегося во время титрования осадка.

* Содержание эпоксидных групп в эпоксидных соединениях выражают различным образом:

1) в виде эпоксидного числа (Э. ч.), т. е. числа эквивалентов эпоксидных групп, приходящихся на 100 г исследуемого соединения;

2) в виде эпоксизначения (Э. з.), выражаемого в эквивалентах эпоксидного кислорода Э_K , приходящегося на 100 г смолы. Э. з. эквивалентно Э. ч.;

3) в процентах кислорода эпоксидных групп:

$$\text{Э. з.} \times \text{Э}_K = \text{Э. ч.} \times 16.$$

Процентное содержание эпоксидного кислорода вычисляют по формуле

$$\% \text{ O} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot N \cdot 1,6}{a}$$

где V_1 —объем (в мл) стандартного раствора щелочи, израсходованного на титрование исследуемого образца; V_2 —объем (в мл) стандартного раствора щелочи, израсходованного на титрование в холостом опыте; N —нормальность стандартного раствора едкого натра; a —навеска смолы (в граммах). —Прим. ред.

Методы анализа с применением смеси НСI с диоксаном и пиридинийхлорида для определения эпоксидных групп приводят к идентичным результатам.

В табл. 1 сопоставлены данные, полученные при определении эпоксидных групп в ряде смол.

(3) Метод титрования бромистым водородом в среде уксусной кислоты

Первое прямое определение α -эпоксидных групп [6] было осуществлено путем титрования хлористым водородом в уксуснокислой среде. Титрование проводилось потенциометрическим методом. Этот метод впоследствии был улучшен и упрощен; титрование стало производиться бромистым водородом в среде уксусной кислоты [7]. Стало возможным пользоваться визуальным способом для установления конечной точки титрования, благодаря чему применимость метода значительно расширилась. НВг в этих условиях обнаруживает более сильные кислотные свойства, чем HCl, и реагирует быстрее с α -эпоксидной группой.

Б. Определение содержания α -эпоксидных групп в эпоксидных смолах

(1) Метод с применением хлористоводородной кислоты в диоксана

При реакции образца исследуемого вещества с хлористым водородом в среде диоксана при комнатной температуре происходит превращение α -эпоксидной группы в хлоргидрин. Количество израсходованной кислоты является мерой содержания присутствующих α -эпоксидных групп. При расчете результатов анализа вводят поправку на содержание свободной кислоты или основания в образце исследуемого продукта.

Реагенты

Если нет специальных указаний, описанное приготовление реагентов в основном отвечает инструкции Комитета аналитических реагентов Американского химического общества.

Индикатор крезоловый красный — исходный раствор. Для его приготовления добавляют 0,1 г сухого индикатора к 100 мл 50%-ного этанола и 2,62 мл 0,1 н. раствора основания или растворяют 0,1 г натриевой соли крезолового красного в 100 мл 50%-ного этанола.

Нейтрализованный индикаторный раствор крезолового красного. Добавляют 1 мл индикаторного раствора крезолового красного к 100 мл 95%-ного этилового спирта и нейтрализуют до появления фиолетовой окраски стандартным 0,1 н. метанольным раствором гидроксида натрия (см. примечание). Этот нейтральный раствор готовят непосредственно перед употреблением.

Примечание. Индикатор крезоловый красный в кислом спиртово-диоксановом растворе изменяет цвет от розового до желтого незадолго до конечной точки. Титрование продолжают до появления фиолетовой окраски.

Хлористоводородная кислота в диоксане, приблизительно 0,2 н. Растворяют концентрированную HCl (уд. вес 1,19) в количестве точно 1,6 мл в 100 мл очищенного диоксана, который находится в темной бутылке, снабженной завинчивающейся пробкой с тефлоновой прокладкой. Смесь тщательно перемешивают, пока не будет получен однородный раствор. Вода в диоксане замедляет растворение и мешает ему осуществиться полностью. Реагент готовят непосредственно перед употреблением и только в таком количестве, которое требуется для опыта.

Диоксан, используемый для приготовления гидрохлорирующего реагента, освобождают от активных примесей кипячением технического продукта в круглодонной колбе с обратным холодильником в присутствии КОН (в количестве, составляющем

3% от веса исходного диоксана); кипячение производится при медленном пропускании тока азота и длится 3 час. По истечении этого времени смесь перегоняют без применения колонки для фракционирования. Фракцию, кипящую ниже 98° С, отбрасывают, а остаток в количестве свыше 75% от веса исходного материала собирают в темную бутылку в атмосфере азота. Добавление ингибитора, как, например, ионолового антиокислителя (зарегистрированного под торговой маркой «Shell Chemical Corp.»), в концентрации 0,1% стабилизирует растворитель. Открытый сосуд должен находиться в атмосфере азота. Диоксан, приготовленный и хранящийся как указано, годен к употреблению не меньше чем в течение 3 месяцев.

Стандартный 0,1 н. метанольный раствор гидроокиси натрия. Вносят 4 г гидроокиси натрия в 200 мл безводного метанола и разбавляют до 1 л также безводным метанолом. Сосуд закрывают пробкой, оставляют стоять в течение 24 час и, если необходимо, фильтруют. Отбирают раствор при помощи сифона или пользуются автоматической бюреткой; предохранение его от действия CO₂ является обязательным. Титр устанавливают по бифталату калия.

Подготовка образца

Измельчают около 10 г образца смолы и отбирают порцию, прошедшую через сито в 2000 микрон (10 меш) и задержанную на сите в 840 микрон (20 меш). Смолы, которые являются слишком мягкими или текучими и потому не могут подвергаться размалыванию и просеиванию, обрабатывают другим подходящим методом.

Методика определения

Отвешивают пробу исследуемого вещества, содержащую 0,002—0,004 эквивалента α -эпоксидных групп (табл. 2), в коническую колбу емкостью 250 мл, содержащую 25 мл очищенного диоксана. Чтобы обеспечить растворение, содержимое колбы

Таблица 2

Оптимальные навески образцов смолы, требующиеся для определения эпоксидных групп

Содержание α -эпоксидных групп, экв/100 г	Средний молекулярный вес эпоксидной смолы	Навеска образца, г
0,5	380,470	0,4—0,8
0,3	610	0,7—1,3
0,2	900	1,0—2,0
0,1	1400	2,0—5,0
0,07 или меньше	2900,3750	3,0—5,0

перемешивают и нагревают до 40°. Охлаждают раствор до комнатной температуры, затем при помощи пипетки добавляют в колбу 25 мл диоксанового раствора НСІ и тщательно перемешивают. Реакционной смеси дают постоять при комнатной температуре 15 мин, после чего добавляют посредством градуированного цилиндра 25 мл нейтрализованного раствора крезолового красного в этиловом спирте и титруют избыток кислоты стандартным метанольным 0,1 н. раствором гидроокиси натрия до появления фиолетовой окраски; медленное уменьшение интенсивности окраски в конечной точке титрования в расчет не принимается. Если для титрования требуется менее 6 мл раствора гидроокиси натрия, то повторяют определение с меньшей пробой исследуемого вещества.

Проводят один или два холостых опыта описанным способом, используя такое же количество очищенного диоксана, как в опыте с образцом, и титруют до появления отчетливой фиолетовой окраски.

Определяют кислотность или основность, растворяя такую же навеску образца, как в предыдущих опытах, в 25 мл нейтрального раствора крезолового красного в этиловом спирте и титруют стандартным метанольным раствором основания или кислоты до появления желто-фиолетовой окраски, указывающей на конец титрования.

Вычисление результатов анализа

Содержание α -эпоксидных групп в образце исследуемой смолы в эквивалентах на 100 г (Э. з.) вычисляют по уравнению

$$\text{Э. з.} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot N}{10a} - A,$$

где V_2 — объем (в мл) раствора NaOH, израсходованного на титрование в холостом опыте; V_1 — объем (в мл) раствора NaOH, израсходованного на титрование образца исследуемой смолы; N — нормальность стандартного раствора NaOH; a — навеска исследуемого вещества (в граммах); A — кислотность образца (в эквивалентах на 100 г смолы). (Величина A имеет отрицательное значение при щелочной реакции раствора образца смолы.)

Для того чтобы вычислить содержание эпоксидных групп в процентах, указанную величину (Э. з.) умножают на 43.

Точность определения. Если результаты титрования в двух параллельных опытах, проведенных одним экспериментатором, отличаются более чем на 0,1 мл стандартного (титрованного) раствора, их следует считать ненадежными.

(2) Метод с применением пиридинийхлорида в среде пиридина

Навеску исследуемого образца растворяют в пиридиновом растворе пиридинийхлорида, после чего производят нагревание в течение короткого времени в колбе с обратным холодильником, чтобы полностью превратить эпоксидные соединения в соответствующий хлоргидрин. Количество израсходованной кислоты, определяемое титрованием избытка кислоты стандартным спиртовым раствором щелочи, является мерой содержания α -эпоксидных групп. При вычислении результатов анализа вводят поправку на кислотность или основность образца исследуемого вещества.

Реагенты

0,2 н. раствор пиридинийхлорида в пиридине. Для его приготовления осторожно вливают при помощи пипетки 17 мл х. ч. концентрированной HCl (уд. вес 1,18) в 1 л х. ч. пиридина.

Стандартный 0,1 н. раствор гидроокиси натрия в метаноле. Растворяют 4 г х. ч. NaOH в 500—600 мл х. ч. метанола. После охлаждения смесь разбавляют до 1 л х. ч. метанолом. Закрывают сосуд пробкой, оставляют на 24 час и, если необходимо, фильтруют. Полученный раствор помещают в склянку из стекла пирекс и отбирают его посредством сифона или пользуются автоматической бюреткой. Необходимо предохранять раствор от атмосферной двуокиси углерода. Для определения титра производят титрование по фенолфталеину стандартным 0,1 н. раствором серной кислоты в воде.

1%-ный раствор фенолфталеина в 60%-ном этаноле.

Методика определения

25 мл раствора пиридинийхлорида в пиридине помещают в коническую колбу на 250 мл, снабженную шлифованной пробкой. Добавляют пробу в количестве, указанном в табл. 2. Навеску растворяют при температуре 40° С и раствор кипятят с обратным холодильником в течение 20 мин. Сосуд охлаждают, добавляют 6 мл дистиллированной воды и около 0,2 мл раствора фенолфталеина и титруют стандартным 0,1 н. раствором гидроокиси натрия в спирте до появления отчетливого розового окрашивания.

Примечания. 1. Меры предосторожности. Нельзя вдыхать пары пиридина, которые токсичны. При отборе жидкости пипеткой нужно пользоваться всасывающим устройством или резиновой грушей и производить эту операцию под тягой.

2. Не рекомендуется начинать нагревание в колбе с обратным холодильником до тех пор, пока образец полностью не растворится. Неполное растворение вызывает потемнение раствора и приводит к заниженным результатам анализа из-за взаимодействия α -эпоксидных групп с пиридином.

3. Если образец исследуемого соединения плохо растворим, осадок может появиться во время титрования. Во многих случаях образование осадка может быть предотвращено путем добавления к реакционной смеси перед титрованием вместо 6 мл дистиллированной воды 50 мл метилэтилкетона. Холостой опыт с реагентом проводят таким же способом, как опыт с образцом, т. е. применяют такие же количества воды и индикатора и титруют до аналогичной окраски раствора.

При определении кислотности или основности исследуемого вещества в пиридиновом растворе применяют количество пробы, указанное в табл. 2, и титруют стандартным спиртовым раствором гидроокиси натрия или соляной кислоты в присутствии фенолфталеина.

Вычисление результатов анализа

Содержание α -эпоксидных групп в образце исследуемой смолы вычисляют по уравнению

$$\text{э. з.} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot N}{10a} + A,$$

где V_1 — объем (в мл) раствора NaOH, израсходованного на титрование образца; V_2 — объем раствора NaOH, израсходованного на титрование в холостом опыте; N — нормальность стандартного раствора NaOH; a — навеска исследуемого вещества (в граммах); A — кислотность образца (в экв/100 г).

Точность определения. Результаты титрования в параллельных опытах не должны различаться более чем на 0,1 мл стандартного раствора.

(3) Метод с применением пиридинийхлорида в среде хлороформа

Навеску образца растворяют в хлороформе, содержащем пиридинийхлорид, и раствор нагревают в колбе с обратным холодильником или в закрытом сосуде для полного превращения α -эпоксидных групп в соответствующий хлоргидрин. Количество израсходованной кислоты, определяемой титрованием ее избытка стандартным спиртовым раствором основания, является мерой содержания α -эпоксидных групп. При вычислении результатов анализа вносят поправку на кислотность или основность исследуемого вещества.

Приборы

Стекланные тонкостенные ампулы. Для их изготовления вытягивают 7-миллиметровую трубку из натриевого стекла в капилляр. На одном конце капилляра выдувают шарик диаметром приблизительно 15 мм. Длина капилляра составляет 60—80 мм. Емкость ампулы равна 1—1,5 мл.

Реакционный сосуд. Толстостенный сосуд емкостью 250—500 мл, закрытый завинчивающейся крышкой. Зазоры между стенками сосуда и крышкой должны быть герметизированы тефлоновой прокладкой толщиной 0,1 мм.

Реагенты

1%-ный раствор фенолфталеина в 60%-ном этаноле.

1 н. раствор пиридинийхлорида в хлороформе. Для приготовления приблизительно 1 л этого раствора вносят 75 г химически чистого обезвоженного пиридина в двухлитровый градуированный цилиндр, вливают туда 400 мл безводного хлороформа и взвешивают цилиндр с его содержимым на технических весах с точностью до 1 г. Помещают цилиндр в ледяную баню и медленно пропускают в раствор сухой хлористый водород через стеклянную трубку. Последняя снабжена двумя кранами, один из которых связан с сосудом, откуда поступает газ, а другой служит для регулирования скорости потока газа. Через несколько минут перекрывают подачу хлористого водорода (без изменения положения крана, регулирующего скорость потока газа), вынимают градуированный цилиндр из бани, вытирают досуха и взвешивают его. По увеличению веса цилиндра можно приблизительно установить скорость пропускания HCl в раствор

пиридина. После того как будет введено ~ 35 г хлористого водорода, оставляют смесь при комнатной температуре и вытесняют сухим воздухом пары HCl, находящиеся над жидкостью в цилиндре. Добавляют 10 мл аликвотного раствора в колбу, содержащую 5 мл воды, и титруют стандартным спиртовым 0,5 н. раствором NaOH по фенолфталеину. Вычисляют количество пиридина, которое следует добавить, чтобы нейтрализовать свободную соляную кислоту, если таковая имеется, и создать избыток ее в 5 %. Для этого пользуются следующим уравнением:

$$\text{Добавляемый пиридин (в г)} = \frac{V_1 \cdot N \cdot V_2 \cdot 79,1 \cdot 1,05}{1000 \cdot V_3} - G,$$

где V_1 — объем (в мл) раствора NaOH, израсходованного на титрование аликвотной порции; N — нормальность стандартного раствора NaOH; V_2 — общий объем (в мл) смеси после вливания в колбу аликвотной части раствора; V_3 — объем (в мл) аликвотной пробы; G — вес первоначально взятого пиридина.

Добавляют вычисленное количество пиридина и разбавляют раствор хлороформом до объема $V_1 N V_2 / V_3$.

Для того чтобы убедиться в том, что реагент приготовлен правильно, титруют 25 мл его 0,5 н. спиртовым раствором NaOH до изменения окраски фенолфталеина и подобным же образом титруют другую порцию реагента в 25 мл после ее осторожного кипячения под тягой в течение 15 мин. Полученные результаты не должны различаться более чем на 0,1 мл титрованного раствора.

0,2 н. раствор пиридинийхлорида в хлороформе. Для его приготовления разбавляют 200 мл 1 н. раствора пиридинийхлорида в хлороформе до 1 л безводным хлороформом.

Стандартный, 0,5 н. раствор NaOH в метаноле. Растворяют 20 г х. ч. NaOH в 500—600 мл х. ч. метанола для получения 1 л раствора. Последний охлаждают и разбавляют до объема в 1 л х. ч. метанолом. Сосуд закрывают пробкой, оставляют на 24 час и, если необходимо, производят фильтрование. Отбирают раствор посредством сифона или автоматической бюретки и все время предохраняют его от атмосферной двуокиси углерода. Определяют титр этого реагента при той же температуре, при которой реагент используют, или вносят поправку на изменение нормальности с температурой, отвечающее уравнению

$$N_2 = N_1 [1 + 0,0013 (t_1 - t_2)],$$

где N — нормальность и t — температура в градусах Цельсия.

Стандартный, 0,1 н. раствор гидроокиси натрия в метаноле. Разбавляют 200 мл 0,5 н. спиртового раствора NaOH до 1 л безводным метанолом. Определяют его титр таким же способом, как 0,5 н. раствора NaOH.

Методика определения

25 мл 0,2 н. раствора пиридинийхлорида в хлороформе помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, имеющую стандартный шлиф, добавляют навеску исследуемого вещества, соответствующую 0,002—0,003 экв α -эпоксида (см. табл. 2). Для растворения нагревают смесь при 40° С, затем кипятят ее в течение 2 час, присоединив к колбе обратный холодильник, и охлаждают до комнатной температуры. В реакционный сосуд добавляют 10 мл дистиллированной воды, 0,2 мл раствора фенолфталеина и титруют 0,1 н. спиртовым раствором NaOH до появления отчетливой розовой окраски (см. примечание 1). Смесь энергично встряхивают после каждого добавления титрованного раствора при приближении конечной точки титрования. Если для титрования требуется менее 15 мл раствора NaOH, то повторяют определение с меньшей навеской образца. Проводят таким же способом холостой опыт с реагентом, применяя те же количества воды и индикатора и титруют, как указано выше, до розовой окраски. Для определения кислотности или основности исследуемого вещества растворяют определенное количество его (см. табл. 2) в 25 мл хлороформа, добавляют 25 мл метанола и 10 мл дистиллированной воды и титруют стандартным спиртовым раствором NaOH по фенолфталеину (см. примечание 2).

Примечания. 1. Чтобы произошла полная нейтрализация нерастворимой в воде органической кислоты, которая может присутствовать в образце, реакционная смесь не должна содержать значительного количества второй жидкой (водной) фазы. Это обеспечивается добавлением в титруемый раствор не менее 25 мл метанола. Если для титрования требуется меньше чем 25 мл метанольного раствора NaOH, то должно быть добавлено дополнительное (до 25 мл) количество метанола.

2. Если в состав исследуемого продукта входят компоненты, которые во время кипячения в колбе с обратным холодильником гидролизуются, то указанным методом

нельзя правильно установить кислотность. Для определения в этом случае степени помех полезно прокипятить с обратным холодильником раствор образца в хлороформе в течение 30 мин.

Вычисление результатов анализа

Содержание α -эпоксидных групп (Э. з.) в образце вычисляют по следующему уравнению:

$$\text{Э. з.} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot N}{10a} - A.$$

где V_1 — объем (в мл) раствора NaOH, израсходованного на титрование навески; V_2 — объем (в мл) раствора NaOH, израсходованного в холостом опыте; N — нормальность стандартного раствора NaOH; a — навеска образца (в граммах); A — кислотность образца (в экв/100 г).

Для вычисления результатов в процентах эпоксидных групп умножают количество α -эпоксидных групп (в экв/100 г) на 43.

Точность определения. Результаты анализов не должны различаться больше чем на 0,5%.

(4) Аргентометрический метод с применением раствора HCl в диоксане [21]

При действии на образец смеси HCl — диоксан при комнатной температуре α -эпоксидные группы превращаются в хлоргидрин. Избыток хлорида определяют видоизмененным методом титрования по Фольгарду. Количество израсходованного хлорида является мерой содержания α -эпоксидных групп. Вводят поправку на содержание свободного хлорида в исследуемом образце.

Реагенты

Раствор хлористоводородной кислоты в диоксане приблизительно 0,2 н. Приготавливают раствор, как при определении эпоксида [см. раздел II-1-Б-(I), подраздел «Реагенты»].

Водный 0,1 н. раствор нитрата серебра.

Водный 0,05 н. раствор тиоцианата аммония.

Нитробензол технический. Этот реактив не должен давать осадка при добавлении к нему спиртового раствора нитрата серебра.

Азотная кислота приблизительно 30%-ная по весу. Для приготовления приблизительно 1 л раствора смешивают 345 мл х. ч. концентрированной азотной кислоты с 690 мл дистиллированной воды. Окислы азота вытесняют воздухом.

Индикатор нитрат железа (III). Растворяют 78 г х. ч. кристаллического нитрата железа $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ в 250 мл дистиллированной воды и добавляют 50 мл 30%-ной азотной кислоты.

Методика определения

Отбирают пипеткой 25 мл диоксанового раствора HCl в коническую колбу емкостью 500 мл. Отвешивают исследуемое вещество в количестве, отвечающем не более чем 0,004 экв α -эпоксидных групп + амины, растворяют его в диоксановом растворе и перемешивают до тех пор, пока смесь не станет однородной.

Реакционную смесь оставляют при комнатной температуре на 15 мин. Затем добавляют 50 мл воды, 5 мл 30%-ной азотной кислоты, 3 мл индикатора.

Вливают из бюретки 0,5 мл раствора тиоцианата аммония. Непрерывно перемешивая, титруют раствором нитрата серебра до исчезновения красного цвета и добавляют 2—5 мл избытка AgNO_3 . Вливают в колбу 10 мл нитробензола, закрывают ее пробкой и интенсивно встряхивают в течение 15 сек. Без повторного заполнения бюретки медленно титруют раствором тиоцианата до появления красного окрашивания, медленно ослабевающего при стоянии. Колбу закрывают, интенсивно встряхивают в течение 20—30 сек и продолжают титрование до тех пор, пока одна капля не вызовет отчетливого покраснения раствора, которое не исчезает при сильном встряхивании.

Производят по крайней мере один или лучше два холостых опыта с реагентами. Определяют содержание свободных галогенидов в исследуемом образце смолы таким же способом, какой применялся при определении эпоксидных групп, за исключением того, что в данном случае диоксан должен быть свободен от HCl.

Вычисление результатов анализа

$$\text{Э. з.} = \frac{(V_2N_1 - V_4N_2) - (V_1N_1 - V_3N_2)}{10a} \cdot A;$$

V_1 — объем (в мл) раствора нитрата серебра, израсходованного на титрование образца; N_1 — нормальность стандартного раствора нитрата серебра; V_2 — объем (в мл) раствора нитрата серебра, израсходованного на титрование в холостом опыте; V_3 — объем (в мл) раствора тиоцианата аммония, израсходованного на титрование образца; V_4 — объем (в мл) раствора тиоцианата аммония, израсходованного на титрование в холостом опыте; N_2 — нормальность стандартного раствора тиоцианата аммония; a — навеска образца (в граммах); A — содержание свободных галогенидов в образце (в экв/100 г).

Точность определения. Результаты титрования не должны отличаться от среднего значения больше чем на 0,1 мл нитрата серебра.

(5) Метод титрования с применением раствора бромистого водорода в уксусной кислоте

Навеску эпоксидной смолы растворяют в хлорбензоле и титруют уксуснокислым раствором НВг до появления синевато-зеленой окраски в присутствии индикатора кристаллического фиолетового.

Реагенты

Уксусная кислота ледяная, ч. д. а.

Бензол, ч. д. а.

Хлорбензол.

Индикатор кристаллический фиолетовый, 0,1%-ный раствор в ледяной уксусной кислоте.

Бромистый водород, безводный.

Бромистый водород, растворенный в уксусной кислоте, 0,1 н. раствор. Медленно пропускают безводный НВг в 1 л ледяной уксусной кислоты до получения требуемой нормальности. Для определения титра навеску карбоната натрия в 0,1 г растворяют в 5 мл ледяной уксусной кислоты и раствор титруют до появления синевато-зеленой окраски в присутствии индикатора кристаллического фиолетового.

Карбонат натрия, х. ч., высушенный до постоянного веса при 120° С.

Приборы

Бюретка с резервуаром типа бюретки Фишера. Заполняют осушающие трубки резервуара и бюретки универсальным абсорбентом Тодда. Заменяют осушительную трубку резервуара пробкой со стандартным шлифом, когда бюретка не находится в употреблении.

Резиновая пробка, сделанная из мягкой красной резины. В пробке просверливают отверстие достаточно большое, чтобы в него можно было вставить бюретку, и очень маленькие боковые отверстия для удаления воздуха во время титрования.

Магнитная мешалка с прокладкой из тефлона.

Магнитная мешалка с регулятором скорости.

Методика определения

Отвешивают точную навеску 0,3—0,6 г эпоксидной смолы, помещают ее в коническую колбу емкостью 50 мл и растворяют в хлорбензоле. Добавляют 5 капель 0,1%-ного раствора индикатора кристаллического фиолетового, закрывают резиновой пробкой и вставляют бюретку в колбу таким образом, чтобы ее носик находился несколько выше титруемой жидкости. Исследуемое вещество титруют при непрерывном перемешивании с небольшой скоростью до появления синевато-зеленой окраски.

Вычисление результатов анализа

Содержание α -эпоксидных групп (Э. з.) вычисляют по уравнению

$$\text{Э. з.} = \frac{VN}{10a}$$

где V — объем (в мл) используемого стандартного раствора НВг; N — нормальность стандартного раствора НВг; a — навеска исследуемого образца (в граммах).

Реакция реагента с определяемым веществом по этому методу протекает почти мгновенно, и ее скорость равна скорости титрования кислоты щелочью в водном растворе. Хотя в качестве растворителя можно использовать ледяную уксусную кислоту, применение хлорбензола приводит к более отчетливым конечным точкам титрования, причем замедления реакции не происходит. Хлорбензол предпочитают бензолу при титровании эпоксидных смол из-за его большей полярности. Такие растворители, как хлороформ, CCl_4 и гексан, не мешают определению. Амины легко титруются в среде ледяной уксусной кислоты и поэтому мешают определению. Дифференцированное потенциметрическое титрование аминов в присутствии α -эпоксидных групп возможно. Известно, что 1—1,5% воды не мешают титрованию, но ее влияние на результаты не полностью исследовано автором описываемого метода, и потому содержание воды должно быть как можно меньше.

Бромистоводородный метод титрования в уксусной кислоте позволяет быстро провести опыты, а время реакции при этом значительно меньше, чем при косвенных методах определения α -эпоксидных групп. Аппаратура проста и результаты очень хорошо воспроизводятся при соблюдении указанных условий.

В. Определение содержания гидроксильных групп в эпоксидных смолах

(1) Метод с применением алюмогидрида лития [22]

До введения алюмогидрида лития в практику аналитических определений активного водорода в органических соединениях не было вполне удовлетворительного метода определения гидроксила в присутствии эпоксидных групп. Это объясняется значительной и сильно меняющейся в зависимости от условий реакционной способностью α -эпоксидных групп. Опытным путем доказано, что эпоксидные группы не мешают определению гидроксильных групп при применении алюмогидрида лития. Следовательно, рассматриваемый метод можно использовать для анализа эпоксидных смол, содержащих гидроксильные группы.

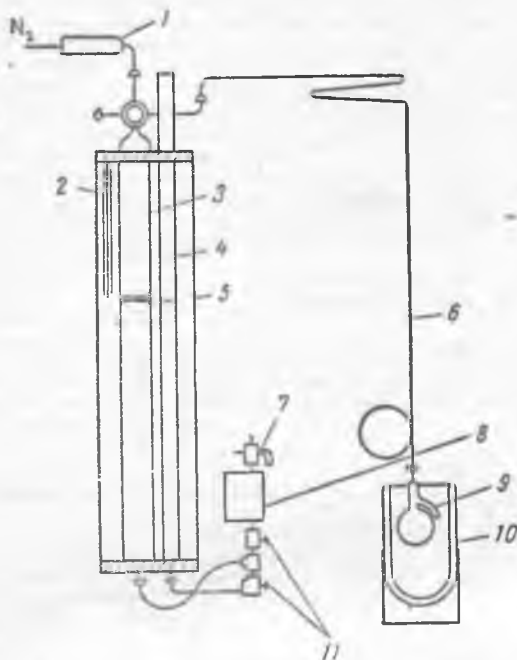
Навеску исследуемого вещества растворяют в определенном объеме тетрагидрофурана и обрабатывают избытком алюмогидрида лития при 0°C ; выделяющийся при реакции газообразный водород измеряют газометрическим методом. Проводят соответствующий холостой опыт, применяя такой же объем тетрагидрофурана. Выделенный объем водорода в опыте с исследуемым веществом после соответствующей поправки на воду, кислоту или другие соединения, содержащиеся в своем составе активный водород, является мерой содержания гидроксильных групп.

Аппаратура

Газоизмерительная система. Аппаратура для измерения выделяющегося водорода показана на рис. 1; она состоит из окруженной водяным кожухом газовой бюретки

емкостью 100 мл, градуированной на деления 0,2 мл и снабженной четырехходовым краном с L-образным ходом; уравнивающей трубки, расположенной рядом с газовой бюреткой; сосуда с металлической ртутью, служащей для регулирования уровня ртути в газовой бюретке и в уравнивающей трубке (ртутный регулятор), сообщаемого наверху посредством трехходового крана с вакуумом и приспособлениями для нагнетания воздуха, а внизу посредством стальных игольчатых клапанов и пластмассовой трубки с бюреткой и уравнивающей трубкой; толстостенной капиллярной трубки (из нержавеющей стали), присоединенной к газовой бюретке посредством металлического сферического затвора.

Термометр. Ртутный термометр, имеющий десятичную шкалу, разделенную на 0,1°.



Р и с. 1. Прибор, применяемый для определения содержания гидроксильных групп методом с использованием алюминогидрида лития. 1 — трубка для осушки азота; 2 — термометр; 3 — газовая бюретка; 4 — уравнивающая трубка; 5 — водяная кожух; 6 — толстостенная капиллярная трубка для соединения реакционной колбы с газовой бюреткой; 7 — трехходовой кран; 8 — сосуд с металлической ртутью; 9 — реакционная колба; 10 — дюжаровский сосуд; 11 — игольчатые клапаны.



Р и с. 2. Реакционная колба. 1 — круглодонная колба емкостью 50 мл; 2 — боковой отросток емкостью 10 мл.

Реакционная круглодонная колба со стандартным шлифом емкостью приблизительно 50 мл и с боковым отростком емкостью примерно на 10 мл (см. рис. 2.). Колба присоединяется к системе посредством адаптера.

Верхняя часть бокового отростка заканчивается

Прибор для приготовления и хранения реагента, состоящий из двух конических колб емкостью по 250 мл каждая; одна колба служит для приготовления реагента и имеет стандартный шлиф и пробку, а другая служит для хранения реагента и закрывается краном. Колбы соединяются друг с другом, как показано на рис. 3. Для фильтрации реагента, перетекающего из одной колбы в другую, между ними помещается стеклянная вата.

Сосуд для хранения и распределения тетрагидрофурана, состоящий из однолитровой склянки из стекла пирекс со шлифом, в которую входят две трубки, как указано на рис. 4. Одна из трубок с внутренним диаметром 12 мм имеет сверху стандартный шлиф, в который вставляется пипетка; пипетка снабжена краном и маленькой осушительной трубкой. Другая трубка с внутренним диаметром 6 мм соединена с осушительной трубкой и с расположенными за ней маленькой стеклянной Т-образной трубкой и баллоном с азотом. Под напором вдуваемого азота растворитель войдет в пипетку, если закрыть пальцем открытый конец Т-образной трубки.

Запорные пробки, вставляемые в стандартный шлиф. Подкожный шприц и игла, 5-миллиметровый стеклянный шприц и плунжер, градуированный на деления, отвечающие 0,2 мл, и игольчатые клапаны из нержавеющей стали.

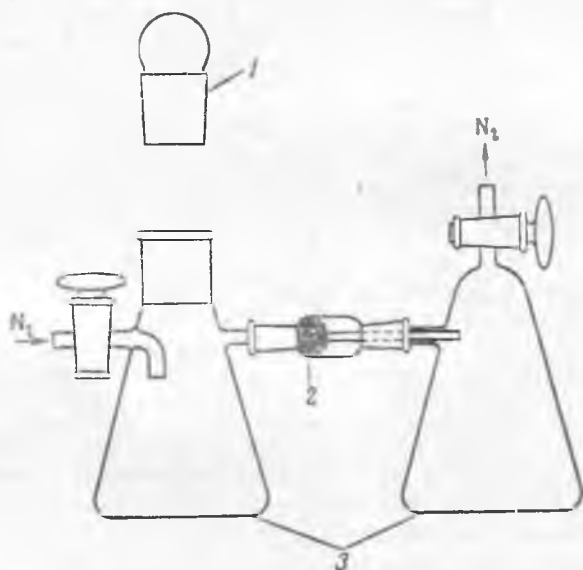
Стальные шарики диаметром приблизительно 9 мм.

Реагенты

Алюмогидрид лития, насыщенный раствор в тетрагидрофуране. Колбы соединяют, поместив между ними стеклянную вату, как показано на рис. 3, и пропускают азот. В колбу для приготовления реагента добавляют приблизительно 11 г алюмогидрида лития, 100 мл сухого, очищенного тетрагидрофурана и 0,15 мл 1%-ного раствора 4-фенилазодифениламина в бензоле. Раствор должен содержать следы 4-фенилазодифениламина в качестве индикатора для возможности обнаружения избытка реагента. Закрывают колбу пробкой и при открытых кранах ее энергично встряхивают. После того как основное количество алюмогидрида лития растворится, краны закрывают и раствор оставляют на ночь. Фильтруют его в колбу для хранения под небольшим давлением азота, чтобы облегчить перетекание. Разъединяют колбы и закрывают колбу для хранения мягкой резиновой пробкой, вставленной в стандартный шлиф.

Примечания. 1. Меры предосторожности. Следует надевать во время выполнения эксперимента на лицо маску и при попадании реагента на кожу немедленно его смывать.

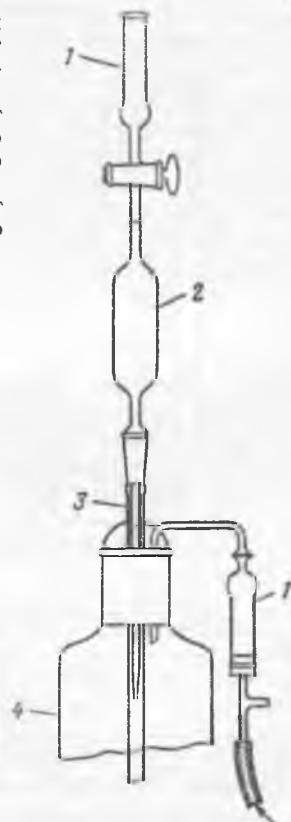
2. Тетрагидрофуран. С целью очистки вливают 1 л тетрагидрофурана в круглодонную колбу емкостью



Р и с. 3. Прибор для приготовления реагента.

1 — пробка; 2 — стеклянная вата; 3 — колбы емкостью по 250 мл (колба слева служит для приготовления реагента, колба справа — для его хранения).

2 л, снабженную стандартным шлифом. Из колбы вытесняют воздух сухим азотом и поддерживают медленный ток азота над растворителем. Добавляют небольшими количествами алюмогидрид лития (см. примечание 1) и перемешивают. Добавление продолжают до тех пор, пока не появится избыток гидрида, на что указывает прекращение выделения газа (обычно бывает достаточно 10—20 г). Соединяют колбу с дистилляционной колонкой и холодильником и перегоняют тетрагидрофуран, используя электронагреватель с рубашкой из стеклоткани. Первые 50 мл дистиллата отбрасывают, собирают около 800 мл в однолитровую бутылку из стекла пирекс (рис. 4), откуда вытесняют воздух, медленно пропуская ток сухого азота. Перегонку прекращают, когда в колбе остается примерно 100 мл жидкости. Дистиллат предохраняют от влаги, присоединяя сразу после прекращения перегонки трубку с осушителем.



Р и с. 4. Прибор для хранения и распределения растворителя.

1 — осушительные трубки; 2 — пипетка на 5 мл; 3 — стеклянная трубка с внутренним диаметром 10 мм (конец трубки доходит до дна склянки); 4 — склянка из стекла пирекс емкостью 1 л.

Подготовка аппаратуры

Прибор собирают, как показано на рис. 1. Сгибают соединительную трубку (см. рисунок), после чего припаивают стальной сферический шлиф к концу этой трубки и присоединяют стеклянный адаптер (рис. 2), используя для этой цели замазку. Внешнюю сторону сферических шлифов покрывают тонким слоем глифталевой смолы.

Помещают очищенный тетрагидрофуран в бюретку, чтобы газ всегда насыщался паром растворителя. Каждую неделю следует вводить свежую порцию этого вещества. Тетрагидрофуран не должен соприкасаться с краном бюретки, так как он растворяет смазку.

Ежедневно, до проведения анализов, прибор испытывают на герметичность. Поднимают ртуть в бюретке до определенного уровня, почти до верха, присоединяют склянку к прибору и открывают находящийся между ними кран. Столб ртути понижают на сколько возможно и записывают показания на бюретке; через 3—4 мин снова записывают показания. Если объем изменился, то кран бюретки и стеклянные шлифы вновь тщательно смазывают и испытание повторяют снова. При измерении объема записывают показания для верхнего уровня тетрагидрофурана в бюретке.

Все стеклянные изделия сушат в сушильном шкафу при 110° С в течение 30 мин и перед использованием охлаждают в токе сухого азота.

Взятие навески

Берут такое количество образца, чтобы получить около 60—80 мл водорода. Максимальные размеры навесок для основных безводных веществ указаны в табл. 3; вес не должен превышать 0,5 г, если нет сведений в отношении побочных реакций исследуемого вещества.

Методика определения

В сухую реакционную колбу, предварительно продутую сухим азотом, помещают определенное количество исследуемого образца, взвешенного с точностью до 1 мг (см. табл. 3). Вводят в колбу стальной шарик, добавляют 5 мл тетрагидрофурана, осторожно встряхивают, чтобы растворить навеску, и добавляют еще 5 мл тетрагидрофурана. Посредством подкожного шприца вводят 5 мл раствора алюмогидрида лития в боковой отросток колбы и закрывают стандартным шлифом.

Открывают кран, связывающий бюретку с реакционной колбой, устанавливают трехходовой кран ртутного регулятора в положение «вакуум» и открывают нижний игольчатый клапан. Вынимают реакционную колбу из бани со льдом, слегка приоткрывают верхний игольчатый клапан ртутного регулятора и наклоняют колбу так, чтобы часть реагента из бокового отростка колбы перетекла в раствор образца. Вращая колбу, продолжают добавлять реагент маленькими порциями до тех пор, пока он весь не израсходуется. Поддерживают давление возможно более близким к атмосферному.

Раствор тщательно смешивают, вращая колбу таким образом, чтобы стальной шарик способствовал диспергированию образующегося осадка. Помещают колбу в баню и выжидают несколько минут пока не будет достигнуто равновесие; устанавливают атмосферное давление в бюретке и записывают объем газа и температуру в кожухе. На некоторое время оставляют смесь и об окончании взаимодействия судят по постоянству объема газа; обычно требуется для завершения процесса от одного до 2,5 час. Содержимое колбы несколько раз перемешивают во время реакции и отмечают объемы газа через каждые 15—30 мин. При продолжительном времени реакции желательнее на время регистрирования объема трехходовой кран ставить в положение «вакуум». Проводят холостой опыт таким же способом, как описано выше, но без навески исследуемого вещества, и берут такое же количество тетрагидрофурана, как в опыте с образцом. При 5 мл растворителя в холостом опыте выделяется 1—5 мл газа. Содержание воды в пробе должно определяться в тот день, когда определяется содержание гидроксила. Анализ на свободную кислоту проводят титрованием стандартным раствором основания по фенолфталеину.

Таблица 3

Максимальные размеры навесок

Найденное содержание гидроксила, экв/100 г	Вес пробы,
0,1	2,0
0,5	0,4
1,0	0,2

Вычисление результатов анализа

Содержание гидроксильных групп в пробе вычисляют по следующей формуле:

$$\text{Содержание гидроксила, экв/100 г} = \frac{1,604 (V_1 - V_2) (P - Q)}{1000a (T - 273)} - \left(\frac{C}{9} + D \right),$$

где V_1 — объем (в *мл*) газа, выделяемого в опыте с образцом; V_2 — объем (в *мл*) газа, выделяемого в холостом опыте; P — атмосферное давление (в *мм*); Q — упругость пара тетрагидрофурана (в *мм*), вычисленная из уравнения; $Q = 6,8 T - 1$, T — температура в кожухе (в градусах Цельсия); a — навеска исследуемого вещества (в граммах); C — содержание воды в образце (в вес. %); D — содержание кислоты в образце (в экв/100 г); 1,604 — обратная величина газовой константы; 9 — эквивалентный вес воды в этом определении.

Точность определения. Результаты параллельных опытов, проведенных одним экспериментатором, не должны различаться более чем на 0,1 *мл* титрованного раствора.

Г. Определение хлоргидрина в эпоксидных смолах

После того как реакция между исследуемым веществом и КОН в спиртовом растворе длилась 1 час при комнатной температуре, смесь подкисляют и ионы хлора, образующиеся при омылении, определяют титрованием нитратом серебра по методу Фольгарда.

Реагенты

Индикаторный раствор железных квасцов. Растворяют 350 г х. ч. кристаллических железоммонийных квасцов в 1 л дистиллированной воды и добавляют 200 *мл* 30%-ной азотной кислоты, свободной от окислов азота.

Азотная кислота 30%-ная. Для приготовления около 1 л раствора смешивают 345 *мл* х. ч. концентрированной азотной кислоты (уд. вес 1,42) с 690 *мл* дистиллированной воды. Чтобы удалить окислы азота, через кислоту пропускают воздух.

Нитробензол технический. Нитробензол не должен давать видимого осадка при реакции со спиртовым раствором нитрата серебра.

Спиртовый раствор КОН. Растворяют 176 г х. ч. КОН в 100 *мл* воды, охлаждают и разбавляют до 1 л спиртом; наливают в бутылку из химически стойкого стекла и закрывают резиновой пробкой. Раствор сохраняют в атмосфере азота.

Стандартный 0,1 н. раствор нитрата серебра. Для приготовления раствора растворяют в дистиллированной воде 17 г х. ч. нитрата серебра и наливают в темную бутылку. Устанавливают титр, как описано ниже, применяя навеску в 0,23 — 0,24 г (взвешенную с точностью 0,1 мг) х. ч. NaCl, предварительно высушенного до постоянного веса при 120°.

Стандартный 0,05 н. раствор тиоцианата. Для приготовления 1 л раствора растворяют в дистиллированной воде 4,85 г х. ч. тиоцианата калия или 3,8 г х. ч. тиоцианата аммония. Чтобы определить титр, помещают 40 *мл* в колбу, содержащую 5 *мл* 30%-ной азотной кислоты и 50—60 *мл* воды. Непрерывно вращая колбу, добавляют из бюретки 22—24 *мл* стандартного 0,1 н. раствора нитрата серебра, закрывают колбу и встряхивают 20—30 сек. Добавляют 2—3 *мл* индикаторного раствора железоммонийных квасцов и оттитровывают избыток нитрата серебра стандартным раствором тиоцианата до появления красной окраски ферритиоцианата. Вычисляют нормальность стандартного раствора, исходя из суммарного объема растворов тиоцианата и нитрата серебра.

Методика определения

2 г исследуемого вещества растворяют в 20 *мл* диоксана в конической колбе емкостью 250 *мл*; добавляют 30 *мл* спиртового раствора гидроксида калия. Смеси дают постоять 1 час при комнатной температуре.

Добавляют 20 *мл* воды, 20 *мл* 30%-ной азотной кислоты, 10 *мл* нитробензола, 3 *мл* индикаторного раствора железоммонийных квасцов и приливают из бюретки 0,4—0,6 *мл* 0,05 н. раствора тиоцианата. При постоянном перемешивании полученную смесь титруют 0,1 н. раствором нитрата серебра до исчезновения красного цвета и добавляют 2—5 *мл* избытка AgNO₃. Колбу плотно закрывают и энергично встряхивают в течение 15 сек для коагулирования осадка и отделения его от водной его фазы (см. примечание). Затем производят титрование 0,05 н. раствором тиоцианата до конечной

точки, приближение которой заметно по более медленному ослаблению красной окраски, появляющейся по мере прибавления тиоцианата. Колбу закрывают, интенсивно встряхивают в течение 20—30 сек и продолжают титрование до тех пор, пока 1 капля раствора тиоцианата не вызовет отчетливого покраснения, которое не ослабляется при вращении или интенсивном встряхивании колбы.

Примечание. Меры предосторожности. Следует соблюдать осторожность при открывании колбы после встряхивания. Давление внутри колбы может увеличиться и вызвать разбрызгивание кислого раствора.

Проводят холостой опыт.

Определение свободного хлора. Образец весом в 2 г растворяют в воде или диоксане. Опыт проводят так, как описано выше, но используют 5 мл 30%-ной азотной кислоты вместо 20 мл.

Вычисление результатов анализа

Вычисляют содержание (в *мэкв*) ионов хлора по следующему уравнению:

$$\text{Содержание хлора} = V_1 \cdot N_1 - V_2 \cdot N_2,$$

где V_1 — объем (в *мл*) добавленного раствора нитрата серебра; N_1 — нормальность раствора нитрата серебра; V_2 — объем (в *мл*) использованного тиоцианатного раствора; N_2 — нормальность тиоцианатного раствора.

Содержание хлоргидрина в пробе вычисляют по уравнению

$$\text{Содержание хлоргидрина (в экв/100 г)} = \frac{A-B}{10a} - \frac{C}{10X},$$

где A — содержание ионов хлора в омыленном образце (в *мэкв*); B — содержание ионов хлора в растворе, исследованном в холостом опыте (в *мэкв*); C — содержание свободных ионов хлора, найденных в образце (в *мэкв*); a — навеска образца, взятого для омыления (в граммах); X — навеска образца, взятого для определения свободных ионов хлора.

Точность определения. Результаты титрования не должны различаться более чем на 0,1 *мл* нитрата серебра.

Д. Определение α -гликоля в эпоксидных смолах

(1) Периодатный метод с применением бензилтриметиламмония [23]

α -Гликолевые группы в эпоксидных группах можно определить периодатным методом. При очень большом содержании свободных фенольных групп результаты получаются слегка завышенными. Фенильные эфиры, эпоксины и хлоргидрины не мешают этому определению.

Исследуемый образец эпоксидной смолы реагирует с четвертичным аммониевым периодатом в тщательно контролируемых условиях в неводной среде. При этом образуется иодноватая кислота. Непрореагировавшую иодную кислоту восстанавливают иодидом калия, а выделившийся свободный иод титруют стандартным раствором тиосульфата натрия. Прореагировавший периодат является мерой содержания α -гликоля.



Реагенты

¶ Периодат бензилтриметиламмония. Для его приготовления растворяют 2,6 г дигидрата иодной кислоты в 475 *мл* метанола. Добавляют достаточное количество гидроокиси бензилтриметиламмония, чтобы нейтрализовать кислоту (см. примечание), затем 15 *мл* ледяной уксусной кислоты и 5 *мл* воды. Смесь перемешивают.

Примечание. 35%-ный раствор гидроокиси бензилтриметиламмония в метаноле поставляет фирма «Chemical Development Corp.» Раствор титруют стандартной кислотой по фенолфталеину.

20%-ный водный раствор иодида калия.

Индикатор крахмал, 0,2%-ный водный раствор, стабилизированный иодидом ртути (II).

Хлороформ х. ч.

Тиосульфат натрия, стандартный 0,1 н. раствор.

Серная кислота 10%-ная. Для ее приготовления медленно добавляют при перемешивании 61 мл 95%-ной серной кислоты к 800 мл холодной дистиллированной воды. Раствор охлаждают и разбавляют до 1 л.

Методика определения

Посредством мерного цилиндра вводят в склянку для бромирования 25 мл хлороформа. Взвешивают в ней 0,3—0,5 г образца смолы, содержащего не более чем 0,3 ммоль α -гликоля. Склянку охлаждают в бане со льдом. При помощи пипетки добавляют 25 мл периодата, смесь перемешивают и оставляют в бане на 2,5 час. В конце реакции вливают 100 мл ледяной воды. Склянку закрывают и энергично встряхивают в течение 30 сек. Добавляют 5 мл 10%-ной серной кислоты и 15 мл 20%-ного иодида калия. Титруют 0,1 н. раствором тиосульфата до конечной точки титрования, определяемой по крахмалу. Вблизи конечной точки титрования склянку необходимо закрыть и энергично и часто встряхивать.

Параллельно проводят подобным же образом холостой опыт.

Вычисление результатов анализа

Содержание α -гликоля вычисляют по следующему уравнению:

$$\text{Содержание } \alpha\text{-гликоля (в моль/100 г)} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot N}{20a}$$

где V_2 — объем (в мл) раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование в холостом опыте; V_1 — объем (в мл) раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованного на титрование образца; N — нормальность стандартного раствора тиосульфата натрия; a — навеска исследуемого вещества (в граммах).

2. АНАЛИЗ ОТВЕРЖДЕННЫХ СМОЛ

А. Определение конверсии методом инфракрасной спектроскопии

При обработке некоторыми агентами эпоксидные смолы преобразуются в тяжелую, неплавкую и нерастворимую форму по реакции, которую обычно называют «отверждение». Этот термин лишь приблизительно характеризует реакцию. Степень отверждения нелегко выразить количественно.

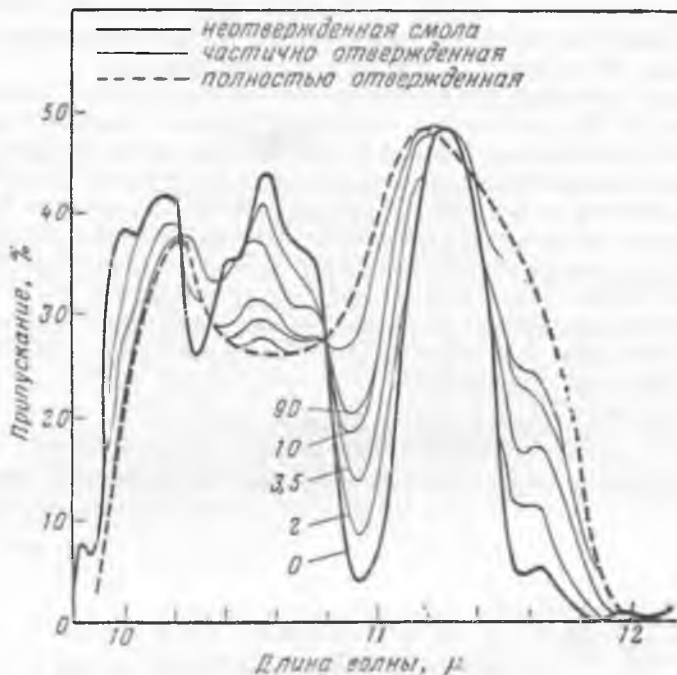
В случае эпоксидных смол Данненберг и Херп [5] попытались исправить положение, подразделив понятие «отверждение» на два термина: «конверсия» и «поперечное сшивание». Конверсия относится к степени протекания химической реакции, которая приводит во время отверждения и приводит к израсходованию реакционноспособных эпоксидных групп. Поперечное сшивание отражает образование трехмерной структуры при процессе отверждения. Степень поперечного сшивания зависит частично от степени конверсии и частично от функциональности веществ, вступающих в реакцию отверждения. Данненберг довольно убедительно показал, что конверсия и поперечное сшивание вместе дают полное описание отверждения термостойких эпоксидных смол, которое может выражаться количественно.

Процент конверсии отвержденных эпоксидных смол вычисляется по формуле

$$\frac{\text{Э. з. н.} - \text{Э. з. о.}}{\text{Э. з. н.}} \cdot 100,$$

где Э.з.н. и Э.з.о.— эпоксизначение соответственно неотвержденных и отвержденных смол.

Содержание эпоксидных групп неотвержденной смолы легко определить методами, описанными в предыдущем разделе. Для определения остаточного содержания эпоксидных групп в отвержденной смоле предложен метод инфракрасной спектроскопии. В этом методе использовано явление исчезновения полосы поглощения при $10,92 \mu$, обусловленной вибрацией



Р и с. 5. Инфракрасные спектры поглощения эпоксидных групп в смолах типа эпон [5].

Цифры указывают время отверждения в часах при 65°C .

трехчленного эпоксидного кольца. Типичный спектр поглощения эпоксидных групп приведен на рис. 5. В процессе отверждения поглощение неотвержденной смолы, указанное жирной линией, изменяется до полного завершения конверсии и в этом состоянии выражается пунктирной линией.

При серийных анализах спектроскопическим методом пользуются пресованными таблетками, в которых тонкоизмельченная отвержденная эпоксидная смола смешана с бромидом калия. Этот способ описан в литературе [14, 19, 20, 24]. Для измельчения отвержденной эпоксидной смолы до частиц требуемого размера, а именно в несколько микрон, применяют вибрационную шаровую мельницу. Измельчение твердых смол до размера частиц в 20 меш производится в лабораторной мельнице Вилли. Для окончательного превращения смолы в очень тонкий порошок с размером частиц порядка нескольких микрон наиболее эффективна вибрационная шаровая мельница. В большинстве случаев 10 г отвержденной смолы размалывают в течение 1 час. Ручная обработка и разделение тонкоизмельченных порошков бывают затруднены из-за накопления статического электричества. При

использовании мокрого метода устраняются все трудности при последующей обработке. Операции проводят в следующем порядке:

- 1) готовят суспензию исходного вещества в безводном этаноле;
- 2) отделяют мелкие частицы от грубого материала пропусканием суспензии через сито размером 325 меш;
- 3) производят отсасывание мелких частиц через воронку Бюхнера на ватманской бумаге № 50;
- 4) удаляют полностью спирт из порошка под вакуумом при 65°C.

Бромид калия является очень хорошим носителем для отвержденных эпоксидных смол. Линии спектра имеют такое же разрешение как для однородных частиц, измеряемых в ячейках из каменной соли.

Эпоксидное значение для отвержденной смолы вычисляют делением поглощения при 10,92 μ на поглощение эпоксигруппы. Последнее определяют для указанной полосы поглощения в спектре неотвержденной смолы, для которой эпоксидное значение получено химическим методом. Вносят поправку на толщину пленки и на поглощение веществ, помимо эпоксидов, при 10,92 μ . При применении этого метода инфракрасной спектроскопии предполагают, что абсорбция на одну эпоксигруппу при 10,92 μ не зависит от степени отверждения, а также, что нет отклонений от закона Бера. В табл. 4 представлены эпоксидные значения и величины конверсии, полученные при применении прессованных таблеток для некоторых смол, различающихся составом и степенью отверждения.

Таблица 4

Определение конверсии в процессе отверждения эпоксидной смолы

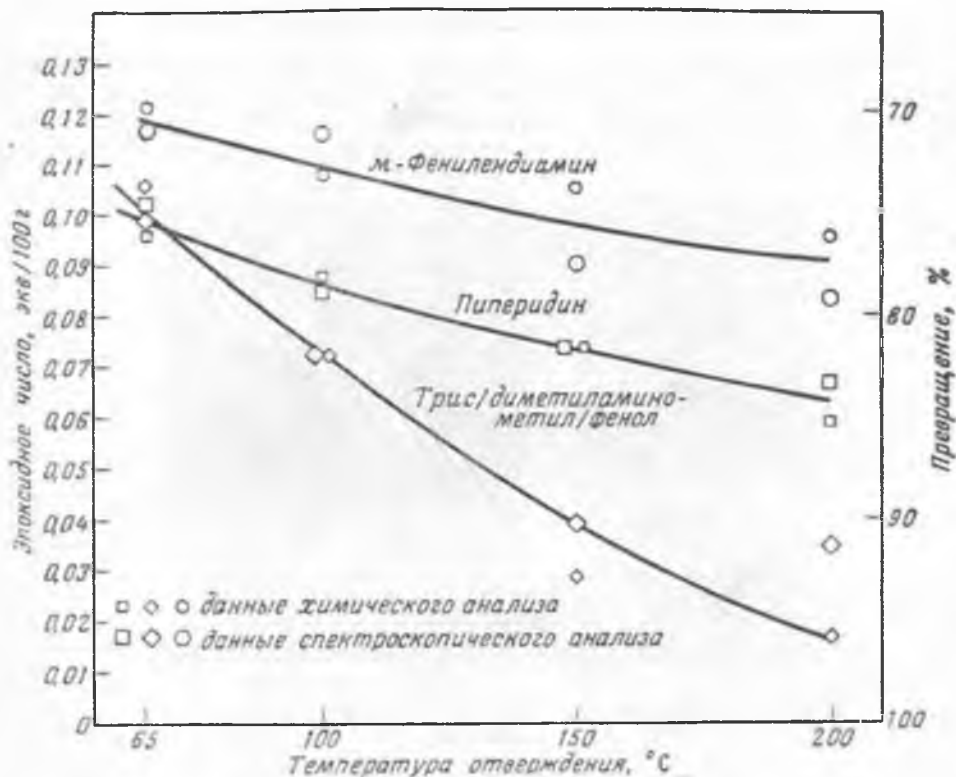
Отверждающий агент, части на 100 частей эпоксидной смолы (эпон 828)	Условия отверждения			Спектроскопический анализ		Химический анализ	
	температура, °C	периоды времени, час	общее время, час	эпоксидное значение, экв/100 г	конверсия, %	эпоксидное значение, экв/100 г	конверсия, %
Пиперидин ^а , 5	65	24	24	0,103	78,8	0,096	80,3
	100	4	28	0,085	82,5	0,087	82,5
	150	1	29	0,074	84,8	0,074	84,8
	200	0,5	29,5	0,067	86,2	0,059	87,9
трис(Диметиламинометил)фенол, 4	65	24	24	0,099	79,8	0,106	78,4
	100	4	28	0,072	85,3	0,072	85,3
	150	1	29	0,049	90,0	0,024	95,1
	200	0,5	29,5	0,045	90,8	0,016	96,7
м-Фенилендиамин ^а , 12,5	65	24	24	0,124 ^б	69,8	0,12	70,6
	100	4	28	1,117	71,5	0,108	73,5
	150	1	29	0,090	78,0	0,105	74,3
	200	0,5	29,5	0,083	79,7	0,095	76,8

^а Чистый продукт.

^б Применяемое для калибровки значение, полученное при измерении образцов в ячейках из каменной соли.

Б. Определение содержания эпоксидных групп химическими методами анализа

В методе Данненберга для определения остаточных эпоксидных групп в отвержденных эпоксидных смолах [5] исследуется химическая реакция в разбухшем твердом веществе. Отвержденную смолу размельчают до частиц очень малого размера; при суспендировании последних в жидкости,



Р и с. 6. Превращение смолы эпон 828 под влиянием различных отверждающих агентов при различных температурах [5].

вызывающей набухание, молекулы смолы приобретают способность диффундировать. В результате диффузии раствора аналитического реагента в набухшую частицу происходит аналитическая реакция, и образующиеся вещества удаляются из набухшей частицы.

Для обеспечения быстрого течения реакции необходимы крайне мелкие частицы порядка нескольких микрон. Их получают размалыванием на вибрационной шаровой мельнице, упомянутой в предыдущем разделе.

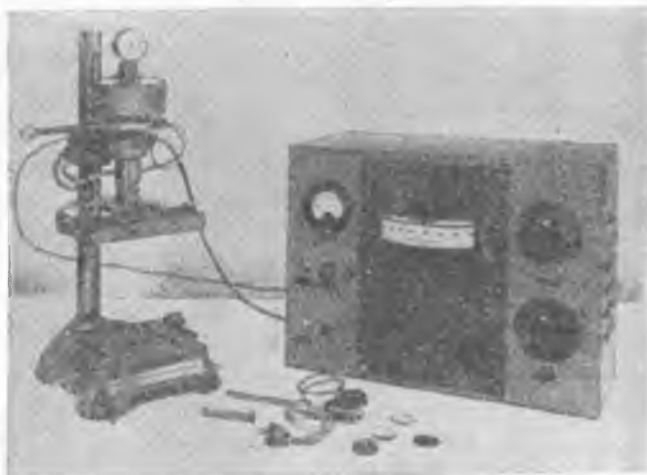
Метод Кинга [17] (раздел II-1-Б-(1)) применяется для определения эпоксидных групп в порошкообразной отвержденной смоле. Вещество суспендируют в диоксановом растворе соляной кислоты и через 15 мин непрореагировавшую кислоту оттитровывают. Результаты анализа этим способом смол, исследованных при помощи инфракрасной спектроскопии,

представлены в двух последних колонках табл. 4. Рисунок 6 дает возможность сравнить содержание эпоксидных групп, найденных спектроскопическим и химическим методами. Совпадение результатов довольно хорошее, и хотя указанные методы не очень точны, тем не менее они вполне пригодны для оценки и сравнения различных отвержденных эпоксидных смол.

В. Оценка степени поперечного сшивания молекул

(1) Метод температурного размягчения

Метод, применяемый для определения степени поперечного сшивания, основан на исследовании деформации образца смолы под действием нагрузки при высоких температурах и включает наблюдение за изменением формы [2], пластичности [2а] и твердости исследуемого образца. Испытания



Р и с. 7. Прибор для испытания твердости в собранном виде [5].

проводятся на обычных приборах, причем образцы предварительно нагреваются.

Положение осложняется в случае испытания эпоксидных смол, так как температуры, необходимые для получения измеримой деформации, часто выше, чем температуры отверждения. Желательно применять такой метод испытания, при котором масса смолы имеет комнатную температуру, а нагревается только небольшая часть поверхности и притом ограниченное время. С этой целью Данненберг спроектировал прибор с нагреванием в одной точке для испытания твердости [5]. Детально с этим прибором можно ознакомиться по оригинальной литературе. На рис. 7 дана фотография прибора, на рис. 8 представлены в разрезе основные части прибора.

Измерения проводят на тонких пластинках отвержденных эпоксидных смол толщиной 1 мм при требуемых температурах. В случае применения прибора Данненберга температура, при которой вдавливание происходит на глубину 0,2 мм, называемая условно температурой размягчения, является характеристикой отвержденных смол и служит относительной

мерой определения степени поперечного сшивания. Данные о температурах размягчения для некоторых отвержденных эпоксидных смол приведены в табл. 5. Температура отверждения и тип отверждающего агента оказывают влияние на температуру размягчения отвержденной смолы. Чем выше эта температура, тем больше сопротивление смолы деформации и тем больше степень поперечного сшивания молекул.

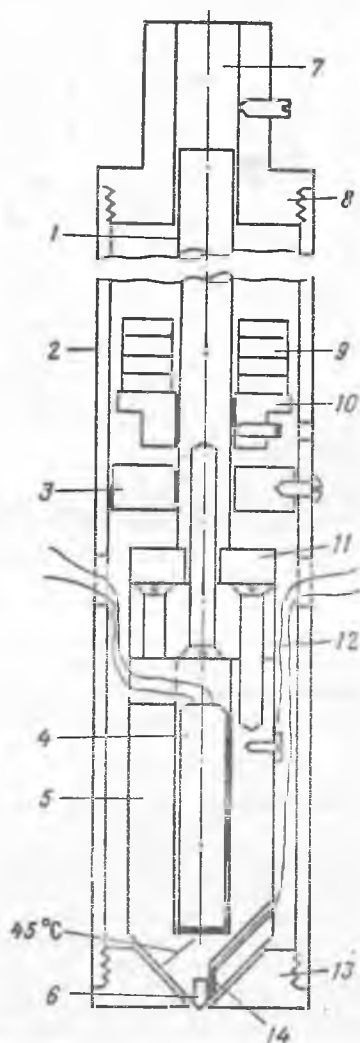


Рис. 8. Основные части прибора для испытания твердости (в разрезе).

1 — соединительный стержень; 2 — корпус; 3 — латунный вкладыш; 4 — нагреватель (50 ватт); 5 — хромированный медный цилиндр; 6 — стальной наконечник; 7 — вставной измерительный прибор с дисковой шкалой; 8 — верхний изолирующий вкладыш, который служит и держателем для измерительного прибора; 9 — свинцовые диски; 10 — загрузочная площадка; 11, 12 — переходные блоки; 13 — нижняя плита; 14 — термопара.



(2) Метод набухания

Набухание в растворителях веществ, характеризующихся наличием поперечных связей, также термодинамически связано со степенью поперечного сшивания молекул. Теоретически показано, что это имеет место при равновесном набухании. Любой процесс набухания продолжается до тех пор, пока не установится равновесие.

Таблица 5

Температуры размягчения и значения набухания в процессе отверждения эпоксидных смол

Отверждающий агент, части/100 частей эпоксисмола (эпон 828)	Условия отверждения			Условная температура размягчения ^а , °С	Набухание, %
	температура, °С	периоды времени, час	общее время, час		
Пиперидин ^б , 5	65	24	24	103	60,5
	100	4	28	131,5	56,5
	150	1	29	125,5	54,6
	200	0,5	29,5	135	55,2
трис(Диметил-аминометил)фенол, 4	65	24	24	125	51,8
	100	4	28	153	42,5
	150	1	29	178	40,5
	200	0,5	29,5	199	39,3
м-Фенилендиамин ^б , 12,5	65	24	24	113	49,2
	100	4	28	161	41,6
	150	1	29	185	39,2
	200	0,5	29,5	229	37,6

^а Принята условно для вдавливания на глубину 0,2 мм в течение 20 сек.

^б Чистое вещество.

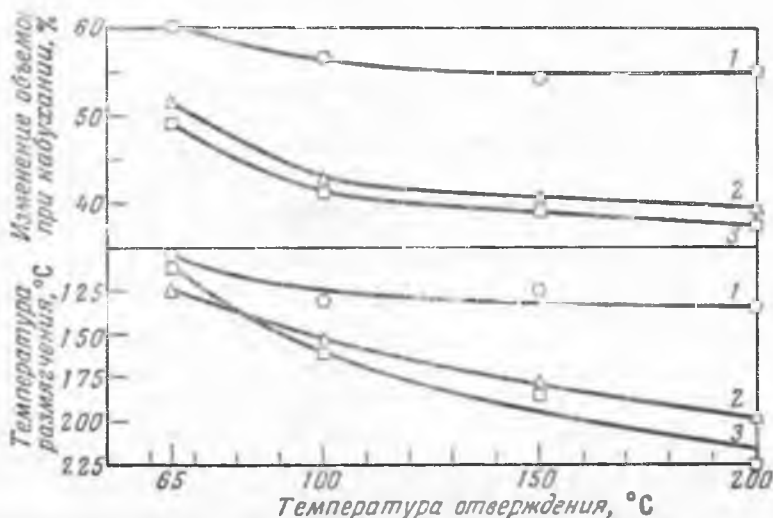
В методе такого типа, разработанного Данненбергом [5], набухание тонкоизмельченной порошкообразной смолы происходит при контакте с парами растворителя. Преимущества его состоят в следующем: а) не происходит никаких нарушений из-за выщелачивания и растрескивания, б) равновесие устанавливается быстро и в) можно точно установить весовым способом величину набухания.

Образец отвержденной эпоксидной смолы вначале размельчают до размера частиц в 1 м на вибрационной шаровой мельнице. Полученный порошок сушат в вакууме и выдерживают при 25°С в условиях 50%-ной относительной влажности. 0,5 г приготовленного таким образом образца взвешивают в открытом стеклянном бюксе, который помещают в эксикатор, содержащий смесь 1,2-дихлорэтана и цетана [в молярном отношении соответственно (95 : 5)]. Эксикатор откачивают и в течение 24 час в нем сохраняют неизменной температуру $25,0 \pm 0,3^\circ\text{C}$. Затем определяют прирост веса образца. Образец оставляют в парах растворителя еще на 24 час, чтобы быть уверенным, что равновесные условия достигнуты. Конденсации растворителя, которая может быть источником ошибки, можно избежать, если поддерживать температуру постоянной, разбавлять дихлорэтан нерастворителем, таким, как цетан, и впускать в эксикатор воздух постепенно при снятии вакуума.

Результаты, полученные этим методом, оказались вполне удовлетворительными: продолжительность опыта составляла 24 час, а воспроизводимость колебалась в пределах нескольких десятых долей процента. Значения набухания, выраженные в весовых процентах, приведены в табл. 5. Они варьируют от 38% для очень хорошо отвержденных эпоксидных смол до 60% для слабоотвержденных смол.

Полагая, что величины набухания являются мерой степени поперечного сшивания молекул, Данненберг сравнил их с температурами

размягчения, полученными при применении метода вдавливания. Такое сопоставление дано на рис. 9, где кривые в верхней части рисунка выражают изменения объема при набухании, а нижние кривые — температуры размягчения. Хотя точного соответствия двух семейств кривых не наблюдается, сходство между ними является несомненным. Это сходство позволяет



Р и с. 9. Кривые изменений объемов при набухании и температур размягчения отвержденных смол эпон 828 [5].

Отверждающие агенты: 1 — пиперидин; 2 — трис(диметиламинометил)фенол; 3 — *m*-фенилендиамин.

сделать вывод, что обоими методами можно оценить степень образования поперечных связей, и в пределах химически сходных групп сравнивать и анализировать отвержденные смолы.

III. КАЧЕСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Для идентификации эпоксидных смол было предложено несколько методов испытаний качественного характера. Эти испытания основаны на возникновении отчетливого и характерного окрашивания или на выпадении осадка под действием определенного реагента.

По способу Левина [18] добавляют 0,5—1 г смолы к раствору 30 мг *m*-фенилендиамина в 8 мл дистиллированной воды. Если вещество является эпоксидной смолой, наблюдается появление розовой окраски. Цвет становится более интенсивным, когда смесь оставляют при комнатной температуре на 12 час.

Фоукри [9] описал несколько качественных испытаний эпоксидных смол. Навеску смолы в 1 г растворяют в 100 мл холодной серной кислоты (уд. вес 1,84). Так как ни один из обычно используемых растворителей не дает положительной реакции с применяемыми в этих опытах реагентами, то можно подвергать анализу также растворы смол. В каждом из описываемых опытов берут для анализа 1 мл сернокислого раствора смолы. В одном случае добавляют 1 мл 63%-ной азотной кислоты. Через 5 мин эту смесь пере-

мешивают со 100 мл 1 н. раствора гидроокиси натрия. Появление оранжево-красного окрашивания указывает на присутствие эпоксидной смолы. В другом опыте 5 мл реактива Денижэ, приготовленного растворением 2,5 г окиси ртути в горячей смеси из 10 мл 98%-ной H_2SO_4 и 50 мл дистиллированной воды, добавляют к исходному раствору смолы в серной кислоте. После встряхивания и стояния в течение некоторого времени наличие эпоксидной смолы обнаруживается по образованию хлопьевидного оранжевого осадка.

Хермс [13] разработал метод инфракрасной спектроскопии, который может быть использован для идентификации отвержденных смол. Этот метод возник в связи с обнаружением того факта, что сухая перегонка подобных смол дает возможность получить продукты, дающие воспроизводимые инфракрасные спектры. Последние являются характеристикой исходной смолы, и их можно сравнивать со спектрами веществ известного состава, которые имеют такие же физические свойства и были подвергнуты аналогичной обработке. Таким путем можно быстро идентифицировать исследуемые смолы.

Согласно способу Хермса, полимер помещают в пробирку из боросиликатного стекла, нагреваемую на внутреннем голубом пламени газовой горелки. Температура пиролиза зависит от типа полимера и колеблется от $375^\circ C$ в случае сарана до $750^\circ C$ для силиконовой смолы с высоким содержанием метильных групп. Нагревание следует проводить по возможности быстро, чтобы уменьшить обугливание. Пиролизат конденсируется на более холодной части пробирки. Несколько капель полученной жидкости помещают между пластинками из каменной соли для спектрального анализа при помощи регистрирующего инфракрасного спектрофотометра.

Неотвержденные и не подвергавшиеся анализу эпоксидные смолы, изготовляемые на основе бисфенола А и эпихлоргидрина, дают отчетливые инфракрасные спектры. Отличительной особенностью эпоксидных смол и продуктов пиролиза является наличие при $12,1 \mu$ полосы поглощения, приписываемой *n*-замещенному производному бисфенола А.

IV. СВОЙСТВА И МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Промышленные эпоксидные смолы, синтезируемые на основе бисфенола А и эпихлоргидрина, по своим физическим свойствам варьируют от жидкостей до твердых и хрупких веществ. Типичные свойства обычных эпоксидных смол указаны в табл. 6. Следует заметить, что при повышении степени полимеризации или молекулярного веса смолы происходит увеличение эпоксидного эквивалента, температуры плавления, вязкости и гидроксильного числа. На рис. 10 показано влияние температуры на вязкость эпоксидных смол, полученных из бисфенола А и эпихлоргидрина.

Некоторые (а иногда и все) физико-химические свойства, отмеченные в табл. 6, определяются как изготовителями, так и потребителями. Первые проводят анализы с целью убедиться, что производственный процесс происходит должным образом и качество продукции отвечает установленным требованиям. Последнее интересует и потребителя. Кроме того, при особенно важных применениях потребителю желательно знать содержание некоторых функциональных групп в смоле для того, чтобы можно было рассчитать стехиометрическое количество смолы, требующееся для получения определенного продукта.

Однако прежде чем приступить к рассмотрению специальных методов, которые используются при определении физических и химических свойств,

Таблица 6

Типичные свойства промышленных эпоксидных смол

Средний молекулярный вес ^а	Физическое состояние	Эпоксидный эквивалент ^б	Температура плавления, °С	Вязкость по Гарднеру—Хольдту ^в	Вязкость, пуазы ^д	Цвет по Гарднеру (макс) ^г	Гидроксильное число, экв/100 г
330	Жидкая	175—195	—	—	5—9	5	0,05
350	Жидкая	180—195	—	—	40—100	5	0,06
380	Жидкая	180—200	—	—	100—190	5	0,06
470	Полутвердая	230—280	—	A ₂ —A ₁	0,2—0,3	5	0,16
610	Полутвердая	280—350	40—45	A ₁ —B	0,3—0,7	5	0,21
900	Твердая	425—550	65—75	D—G	1,0—1,7	4	0,28
1400	Твердая	875—1025	95—105	Q—U	4,6—6,6	4	0,32
2900	Твердая	1700—2400	125—135	Y—Z _i	18—28	5	0,36
3750	Твердая	2400—4000	145—155	Z ₂ —Z ₅	38—100	5	0,40

^а Определен эбуллиоскопическим методом.

^б Равен весу смолы в граммах, содержащей 1 г-эке эпоксидных групп.

^в Определена при 25° С для жидких смол в неразбавленном виде и для полутвердых и твердых смол в 40%-ных (по весу) растворах в бутилкарбитоле.

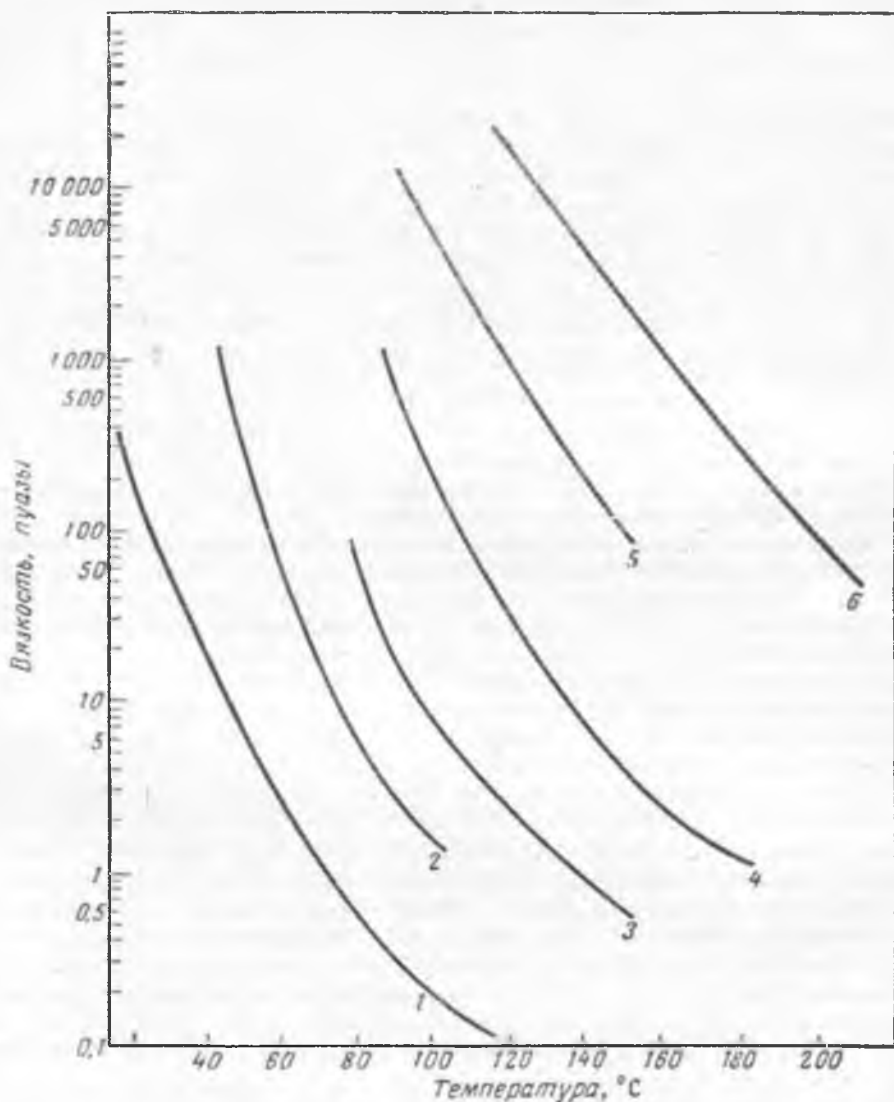
^г Значения даны для неразбавленных жидких смол со средними молекулярными весами 330, 350, 380; другие смолы исследовались в виде 40%-ных растворов в бутилкарбитоле.

следует привести краткие сведения о растворимости и совместимости эпоксидных смол.

Эти смолы растворимы в смесях эфира со спиртом, в циклических оксидах, во многих низкомолекулярных кетонах и эфирах и некоторых хлорированных растворителях. Растворимость смолы зависит от ее молекулярного веса и, как правило, уменьшается по мере увеличения молекулярного веса. Твердые эпоксидные смолы нерастворимы в спиртах, алифатических и ароматических углеводородах. Жидкие же смолы растворимы в ароматических углеводородах, но обычно не растворяются в спиртах. Хотя спирты и ароматические углеводороды не являются активными растворителями для твердых эпоксидных смол, они обладают как бы скрытой растворяющей способностью в отношении этих смол, которая проявляется в их смеси с активными растворителями. Таким образом, смешанные растворители, например смеси толуола или ксилола с активными растворителями или даже с некоторыми спиртами, могут быть использованы в качестве растворителей для эпоксидных смол. Тoluол как разбавитель немного превосходит ксилол.

Низкомолекулярные кетоны, эфиры и циклические оксиды дают растворы, отличающиеся относительно низкой вязкостью; в то время как эфироспиртовые смеси, кислородные соединения с более высоким молекулярным весом и хлорированные растворители дают растворы с относительно высокой вязкостью. При добавлении к ним растворителей со скрытой растворяющей способностью вязкость уменьшается, причем ароматические углеводороды в этом отношении проявляют себя более эффективно, чем спирты. Добавление этих «скрытых» растворителей к растворителям первого типа, например к ацетону или метилэтилкетону, вызывает значительное увеличение вязкости.

Обычно высокомолекулярные эпоксидные смолы не сочетаются с растительными маслами, алкидными смолами, производными целлюлозы, некоторыми меламина-формальдегидными смолами, метакриловыми, кремний-органическими и кумарониденовыми смолами, нафтеновыми кислотами,



Р и с. 10. Влияние температуры на вязкость смол типа эпон, синтезированных из бисфенола и эпихлоргидрина.

Средний молекулярный вес: 1 — 380; 2 — 470; 3 — 610; 4 — 900; 5 — 1400; 6 — 2900.

хлорированным воском, полистиролом, эфирами канифоли и обработанными фенолом эфирами канифоли. Эти эпоксидные смолы также плохо сочетаются с натуральными и синтетическими каучуками и винильными смолами. Смолы, используемые для покрытий, сочетаются с немодифицированными себациновыми алкидными смолами, поливинилформаль- и поливинилацеталь-

ными смолами, мочевино-формальдегидными смолами, арилсульфонимид-формальдегидными смолами и некоторыми органическими полисульфидными каучуками.

1. МЕТОДЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

А. Определение точки плавления

Для определения точки плавления твердых смол Дюраном был предложен метод, в котором точкой плавления называют температуру, отвечающую поднятию расплавленной смолы на поверхность ртути [11].

Аппаратура

Пробирки из стекла пирекс длиной 150 мм и внутренним диаметром $15 \pm 0,1$ мм. Масляная баня, снабженная мешалкой и нагреваемая со скоростью 2°C в 1 мин. Термометр с соответствующей шкалой.

Методика определения

Взвешивают $3 \pm 0,01$ г смолы (размолотой до размера частиц 10—20 меш) в чистой сухой пробирке. Последнюю помещают в масляную баню, предварительно нагретую до температуры, на 10°C превышающей предполагаемую точку плавления исследуемой смолы. Смолу нагревают до образования однородного расплава. В расплав помещают термометр с соответствующей шкалой так, чтобы около половины ртутного шарика находилось выше поверхности смолы. Масляную баню охлаждают до температуры на 30°C ниже точки плавления смолы. Когда последняя затвердеет, добавляют $50 \pm 0,1$ г чистой ртути, которая располагается по поверхности образца. Пробирку помещают в масляную баню и нагревают со скоростью 2°C в мин, контролируя скорость при помощи термометра, погруженного в смолу. При первых признаках появления расплавленной смолы на поверхности ртути записывают температуру, которую и считают точкой плавления смолы.

Наиболее важно учитывать толщину слоя ртути. Существенно, чтобы изменения диаметра пробирки по ее длине и веса ртути были как можно меньше.

Чем больше скорость нагрева, тем выше точка плавления, так как повышение температуры образца смолы отстает от повышения температуры ртути, находящейся в контакте с термометром.

Точность определения. Надежность данных вызывает сомнение, если результаты параллельных опытов, проведенных одним экспериментатором, отличаются больше чем на 2°C .

Иногда применяют метод кольца и шара [16]. Однако точки плавления, полученные этим методом, не эквивалентны точкам, полученным методом Дюрана, так как под точками плавления (или размягчения) в обоих методах понимают разные величины.

Б. Определение вязкости по Гарднеру—Холдту*

В описываемом ниже методе вязкость жидких смол или смоляных растворов определяется по скорости подъема пузырька воздуха. Вязкости определяют для неразбавленных смол с низким молекулярным весом (меньше чем 400) и для растворов с концентрацией 40% в бутилкарбитоле в случае смол с более высоким молекулярным весом. Все измерения вязкости проводят при 25°C .

* Описание метода Гарднера — Холдта см. в разделах 8, 9, 11, 12 работы [1].

Аппаратура

Баня с регулируемой температурой, дающая возможность поддерживать постоянную температуру $25 \pm 0,05^\circ \text{C}$.

Набор стандартных вискозиметрических трубок с размерами, указанными в инструкции D 154 АОИМ [1].

Пробирки для образцов с плоскими доньшками и двумя линиями, выгравированными на расстоянии 5 мм и 13 мм от открытого конца пробирки. Длина их равна 112 мм, внутренний диаметр — 10,75 мм.

Подготовка образца

Жидкие эпоксидные смолы. Измеряют вязкость неразбавленных проб, как описано ниже.

Полутвердые эпоксидные смолы. Помещают $15 \pm 0,01$ г бутилкарбитола в коническую колбу емкостью 50 мл, добавляют $10 \pm 0,01$ г исследуемого образца и смесь перемешивают до получения однородного раствора, вязкость которого измеряют, как описано ниже.

Твердые эпоксидные смолы. В коническую колбу емкостью 50 мл, снабженную термометром, помещают $15 \pm 0,01$ г бутилкарбитола и нагревают растворитель до температуры $130\text{—}140^\circ \text{C}$. В колбу добавляют $10 \pm 0,01$ г смолы (размолотой до размера частиц 10—20 меш) и перемешивают; смеси не дают охладиться ниже 120°C .

Для смол с температурой плавления, меньшей 115°C , вновь нагревают содержимое колбы до $130\text{—}135^\circ \text{C}$; процесс растворения не должен длиться более 10 мин, считая от момента добавления образца. Для смол, плавящихся $>115^\circ \text{C}$, максимальная температура не должна превышать 165°C и нагревание не следует производить дольше 20 мин.

Сразу после образования раствора смолы смесь охлаждают проточной водопроводной водой до 60°C или ниже, после чего ее оставляют до установления комнатной температуры. Вязкость раствора измеряют, как описано ниже.

Во время приготовления раствора эпоксидной смолы в бутилкарбитоле следует соблюдать осторожность, в противном случае происходит увеличение интенсивности окраски раствора и вязкости, вызываемых полимеризацией, происходящей в результате интенсивного нагревания при высоких температурах.

Методика определения

Наполняют стандартную стеклянную пробирку диаметром 10,75 мм, предназначенную для определения вязкости, жидкой смолой или раствором смолы в бутилкарбитоле до тех пор, пока верхняя часть мениска не достигнет нижней отметки на пробирке. Пробирку закрывают корковой пробкой, нижняя часть которой совпадает с верхней отметкой, и помещают в водяную баню при 25°C вместе со стандартными пробирками Гарднера — Холдта.

После получасового стояния при постоянной температуре, размер пузырька в пробирке с образцом устанавливают такой же, как в стандартных пробирках. Пробирки переворачивают, чтобы пузырьки достигли их верхнего конца, затем быстро приводят в первоначальное положение и сравнивают скорость подъема пузырька в пробирке с образцом со скоростью подъема в стандартных трубках, наблюдая при этом за нижним краем пузырьков.

Когда скорости пузырьков в пробирке с образцом и в стандартной пробирке одинаковы, следует отметить букву, которой обозначена стандартная пробирка. Если скорости не равны, то вязкость выражают буквой стандартной пробирки с плюсом в случае более медленного подъема пузырька в пробирке с образцом (большая вязкость) и с минусом в случае более быстрого подъема пузырька. Если скорость подъема средняя по сравнению со скоростями в двух стандартных пробирках, отмечают буквы обоих стандартных пробирок, например А — В, G — H и т. д.

Пробирки следует держать за края; время, требующееся для испытания, должно быть по возможности коротким, так как небольшое отклонение от температуры 25° вызывает значительное изменение вязкости.

Точность измерения. Достоверных данных, позволяющих судить о надежности результатов, не имеется.

Вязкость (в сантипуазах) жидкой смолы или смоляных растворов может быть определена непосредственно путем использования вискозиметра («Brookfield Engineering Laboratories», Sharon, Mass.), который изме-

ряет торможение вращающегося при постоянной скорости шпинделя при погружении в испытуемую жидкость. Аппарат сконструирован так, что полученные данные измерений непосредственно могут быть превращены в сантипуазы. Используя вискозиметр Уббелюде, можно точно определить кинематическую вязкость (в сантипуазах) жидкой смолы и растворов смолы [26]. Абсолютная вязкость (в сантипуазах) получается умножением кинематической вязкости на плотность смолы или смоляного раствора. Было найдено, что этот метод является наиболее точным из применяющихся методов.

В. Цвет (метод Гарднера—Хеллиджа)*

Этот метод основан на измерении окраски жидких смол и смоляных растворов. Окраску образцов смол исследуют визуально, пользуясь для сравнения стандартными дисками Гарднера в компараторе Хеллиджа. Цвет низкомолекулярной смолы (ниже 400) измеряют на неразбавленном образце; для смол с более высоким молекулярным весом для определения окраски применяют 40%-ный раствор смолы в бутилкарбитоле.

Аппаратура

Компаратор для сравнения окраски, состоящий из 18 стандартных стеклянных дисков [1], приводимых во вращение и установленных на двух колесах (№ 1—9 и 10—18) в приборе, где пробирка с образцом и стеклянные диски находятся на близком и точно установленном расстоянии.

Пробирки Гарднера — Холдта для измерения вязкости.

Источник света—белая флюоресцентная лампа дневного света.

Методика определения

Пробирки и образцы применяют такие же, как при определении вязкости по методу Гарднера — Холдта. После определения вязкости пробирку с исследуемым образцом помещают в компаратор. Аналогичную пробирку, содержащую дистиллированную воду, вставляют в компаратор вместе с цветными дисками (№ 1—9 для светлоокрашенных веществ и № 10—18 для темных проб). Вращают колесо с цветными дисками до тех пор, пока не будет достигнуто соответствие цветов, используя искусственный источник света. Записывают число Гарднера, указанное на держателе. Если цвет образца является промежуточным между цветами двух дисков, отмечают оба номера.

Как указывалось в разделе IV-1-Б, следует соблюдать осторожность при приготовлении образца, чтобы избежать повышения интенсивности цвета при перегреве. Источник света должен быть сконструирован так, чтобы диффузионная стеклянная пластина компаратора освещалась равномерно.

Точность измерения. Надежность результатов параллельных опытов, проведенных одним экспериментатором, вызывает сомнения, если расхождение между ними больше единицы.

Г. Определение молекулярного веса

Эпоксидные смолы представляют собой смеси молекул различных молекулярных весов, и, следовательно, молекулярные веса, приведенные в табл. 6, являются средними. Эти значения были определены эбуллиоскопическим методом при использовании 1,2-дихлорэтана в качестве растворителя. Эбуллиоскопы (приборы, чувствительные к температуре) и эбуллиоскопические методы подробно описаны в литературе, и для ознакомления с ними можно рекомендовать хороший обзор Боннара, Димбата и Стросса [3].

* Описание метода см. в разделах 5, 6, 7 работы [1].

В зависимости от метода определения молекулярного веса получаются для смесей различные средние значения этой величины. Молекулярный вес, найденный эбуллиоскопическим методом, является среднечисленным молекулярным весом. Эту величину можно определить и криоскопическим методом, а также измерениями газовой плотности и осмотического давления. Средневесовой молекулярный вес определяют методом рассеяния света и измерением вязкости. Для эпоксидной смолы последняя величина всегда больше первой. Таким образом, распределение молекулярного веса эпоксидной смолы можно оценить при сравнении полученных средневесовых и среднечисленных значений; чем больше различие между ними, тем шире распределение.

V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Так как эпоксидные смолы бывают разнообразных типов—от веществ, которые являются жидкостями при комнатной температуре, до твердых хрупких материалов, плавящихся выше 150°C, то их можно использовать для разных целей. Эпоксидные смолы с более низким молекулярным весом, для которых отношение содержания эпоксидных групп к содержанию гидроксильных выше, чем для смол с более высоким молекулярным весом, можно применять для изготовления вальцованных, отлитых и формовочных изделий, а также для целей склеивания. Твердые эпоксидные смолы используются преимущественно как поверхностные покрытия.

Таблица 7

Оценка качества эпоксидных смол

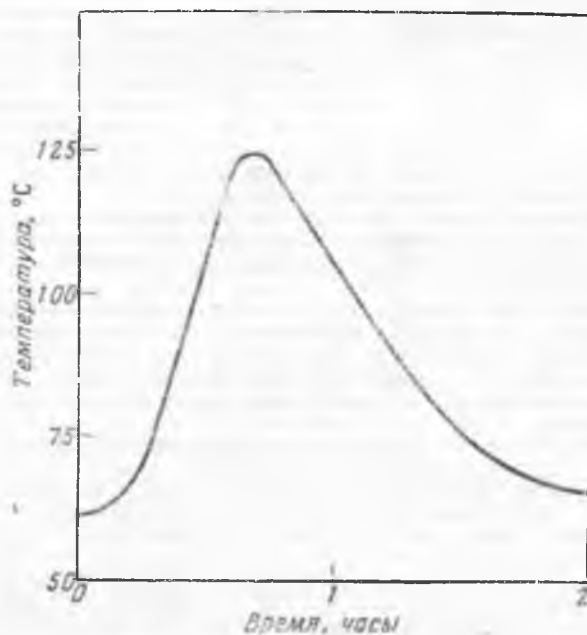
Тип эпоксидных смол (молекулярный вес)	Исследуемые характеристики
330 350—470	Способность смолы отверждаться; твердость отливки Способность смолы отверждаться; температура, при которой происходит деформация, твердость и сопротивление отливок термическим ударам
610—900 1400	Свойства пленок, отвержденных под действием амина Этерификационные свойства смолы, выраженные в количестве эфира, полученного этерификацией слабополимеризованных масел, входящих в состав смолы (этерификация проходит на 40% под действием касторовых жирных кислот), и в количестве эфира, полученного из высокополимеризованных масел (этерификация проходит на 80% под действием жирных кислот льняного масла); свойства обожженных и высушенных на воздухе эфирных пленок.
2900	Этерификационные свойства смолы, выраженные в количестве полученного эфира (этерификация проходит на 50% под действием жирных кислот льняного масла); свойства пленок эпоксидной, мочевино-формальдегидной смол и обожженной фенол-формальдегидной смолы
3750	Свойства пленок эпоксидных смол и обожженной мочевино-формальдегидной смолы

Чтобы определить пригодность эпоксидных смол для этих разнообразных применений, проводят ряд испытаний, которые обычно дают возможность оценить как реакционную способность смолы, так и некоторые важные свойства конечных продуктов [например: (а) возможность смолы отверждаться за данный отрезок времени и твердость получаемых из них отливок и (б) этерификационные свойства смолы и свойства пленок эмалей, полученных из эфиров]. В табл. 7 перечислены предварительные испытания, проводимые для установления применимости эпоксидных смол в определенных областях. Они необходимы, так как исследование свойств, отмеченных в табл. 6, недостаточно, чтобы решить вопрос о возможности использования эпоксидных смол для некоторых целей.

Чтобы проиллюстрировать типы испытаний эксплуатационных качеств эпоксидных смол, рассмотрим (а) жидкие смолы (мол. вес 380), применяемые для изготовления отливок, и (б) твердые смолы (мол. вес 1400), применяемые для поверхностных покрытий.

1. ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ЖИДКОЙ СМОЛЫ

Описываемый ниже метод дает возможность исследовать способность низкомолекулярной эпоксидной смолы (с молекулярным весом 380) к отверждению. Каталитические условия и условия, в которых происходит отверждение, выбираются таким образом, чтобы различия в способности отверждаться могли быть легко обнаружены. Метод включает три испытания:



Р и с. 11. Типичная экзотермическая кривая смолы эпон 828 при применении отверждающего агента D.

(а) исследование зависимости температуры от времени (построение «экзотермической кривой», рис. 11) для смеси смолы — катализатор, позволяющей определить время, требуемое для достижения максимальной температуры; б) испытание возможности противостоять напряжениям от термиче-

ских ударов; (в) измерение степени отверждения отливок. Так как этот метод эмпирический, смола сравнивается со стандартной смолой, характеристики которой известны.

Аппаратура

Прибор Баркола для испытания твердости («Barber — Colman Co.», Rockford, Ill.).

Чашки Дикси емкостью около 100 г.

Записывающий потенциометр, многоточечный.

Печь механическая, конвекционного типа.

Стальные кубики, ~13 мм, с присоединенной железо-константановой термопарой.

Методика определения

Навеску в 60 г исследуемой смолы (например, эпон 828) вносят в химический стакан емкостью 100 мл и 60 г стандартной смолы в другой химический стакан. Помещают достаточное количество (20 г) отверждающего агента [например, эпон-агент D, представляющий собой смесь стехиометрических количеств 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенола и 2-этилгексановой кислоты] в закрываемую стеклянной пробкой коническую колбу. Перед смешиванием образец смолы и отверждающий агент помещают в сушильный шкаф при 65° С на 30 мин. На проволочках термопары подвешивают чистые стальные кубики в центр двух бумажных чашек емкостью около 100 г таким образом, чтобы расстояние от дна составляло $\frac{1}{3}$ от общей высоты чашек. Помещают чашки в печь при 65° С на 20 мин.

После того как смолы, отверждающий агент и чашки примут температуру отверждения 65° С, навеску в 6,3 г отверждающего агента прибавляют к каждому образцу смолы (весом в 60 г) и тщательно перемешивают стеклянной палочкой 3—4 мин. Затем отвешивают 50 г этой смеси в чашку и по возможности быстро ставят в сушильный шкаф. Соединяют термопары с записывающим потенциометром для получения экзотермической кривой (рис. 11). Чтобы испытать твердость по Барколу, наполняют подобную чашку до глубины 6 мм указанной смесью и ставят ее в сушильный шкаф. Поддерживают температуру сушильного шкафа 65° С в течение 2 час. После отверждения оставляют смолу охлаждаться до комнатной температуры и для удобства наблюдения верхние бумажные чашки удаляют.

Экзотермические кривые, полученные для 50 г расплава исследуют, чтобы определить качество смолы сравнительно со стандартными смолами. Смола, способная нагреваться до более высокой температуры и за более короткое время, чем стандартная смола, считается лучше ее по качеству.

Чтобы испытать способность смол противостоять термическим ударам, 50 г расплава помещают в размолотый сухой лед на 1 час, затем вынимают и оставляют при комнатной температуре на 1 час. Если смола не растрескивается при нагревании до комнатной температуры, помещают ее в сухой лед для другого идентичного цикла. После того как смола проходит три таких цикла, она считается удовлетворяющей техническим требованиям.

Чтобы определить степень отверждения смолы, расплав толщиной в 6 мм испытывают на твердость в приборе Баркола. Среднее из 6 измерений в разных точках расплава дает твердость по Барколу [15]. Значение твердости по Барколу должно быть либо эквивалентно, либо больше, чем значение для стандартного образца.

Смола считается приемлемого качества, если полученный из нее расплав обнаруживает такие же или лучшие качества, чем расплав стандартного образца.

Размешивание смолы и отверждающего агента следует производить как можно быстрее, чтобы предотвратить быстрое падение температуры. Кроме того, необходимо следить за тем, чтобы температура сушильного шкафа оставалась постоянной в период отверждения, так как вследствие экзотермичности реакции температура его может повышаться. Поэтому нужно время от времени открывать дверцу шкафа, чтобы сохранялась температура 65° С.

Стальные кубики должны очищаться перед употреблением. Важно, чтобы они располагались как можно ближе к центру расплава для предотвращения поверхностных напряжений.

Точность измерения. Воспроизводимость результатов, полученных этим методом, не была определена. Изучаемая смола всегда сравнивалась со стандартной смолой приемлемого качества.

Для оценки качества жидких смол можно применять и другие методы, например определять скорость отверждения* смеси смола—отверждающий агент и температурные деформации отливок [2].

2. ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ТВЕРДОЙ СМОЛЫ

Исследование смолы (мол. вес 1400) методом, описанным ниже, дает возможность определить (а) скорость и степень протекания реакции ее (1,0 экв) с дегидрированными касторовыми жирными кислотами (0,4 экв) и (б) свойства пленок белой высушенной эмали, полученной на основе эфира эпоксидной смолы. Стандартная проба этого типа эпоксидной смолы готовится одновременно с исследуемым образцом, и полученный эфир испытывается такими же способами, как образец.

Аппаратура

Этерификационное оборудование описано при изложении методики определения. Стальные панели, 10×20 см.

Форсунка и камера для окраски распылением.

Коническая оправка для закрепления образца («Gardner Laboratory», Inc., Bethesda, Md.).

Прибор Гарднера для испытания на удар («Gardner Laboratory», Inc., Bethesda, Md.).

Методика определения

Приготовление эфира эпоксидной смолы. В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 1 л вносят 300 г эпоксидной смолы (например, эпоно 1004) и 200 г дегидрированных касторовых жирных кислот. Колбу помещают в нагреваемый кожух из стеклоткани, вставляют в нее мешалку, трубку для ввода азота и присоединяют к конденсатору Дина и Старка, служащему для собирания воды, образующейся при реакции. Впускают азот со скоростью около $1/90$ м³ в час. Нагревание производят таким образом, чтобы температура 260° С достигалась в течение 60 мин. Когда смола расплавится (~150° С), начинают перемешивание. Температуру реакции 260° С поддерживают до тех пор, пока число кислотности не станет меньше 2 и вязкость по Гарднеру—Холдту не будет отвечать букве U или следующей за ней (для 50%-ного раствора эфира в ксилоле). Пробы отбираются периодически во время реакции для проверки этих свойств. Полученные данные позволяют сравнить скорости этерификации стандартного и испытуемого образцов смолы.

Когда эфир с нужными свойствами будет получен, его охлаждают, производя перемешивание, и пропускают газ в течение 20 мин. Добавляют к эфиру равное по весу количество ксилола при перемешивании, прекращают ток азота и оставляют эфир охлаждаться до комнатной температуры. 50%-ный (по весу) раствор эфира, полученный из эпоксидной смолы с молекулярным весом 1400, должен иметь вязкость по Гарднеру — Холдту между U и X, а кислотное число эфира должно быть меньше 2.

Для испытаний применяется белая высушенная эмаль следующего состава.

Пигмент:	диоксид титана, размолотая на трехшаровой мельнице	100%	по весу
Связующее:	эфир эпоксидной смолы	70%	по весу
Меламино-формальдегидная смола		30%	по весу
Растворитель:	ксилол		
Характеристики этой эмали:			
Общее содержание твердых веществ		50	вес. %
Отношение пигмента к связующему (весовое количество)		5/1	

* Данненберг недавно разработал метод определения показателя преломления для изучения скоростей отверждения эпоксидных смол (доклад был сделан на заседании общества инженеров по пластмассам в Нью-Йорке, январь 27—30, 1959). Этот метод является лучшим из применяемых для оценки реакционной способности жидких эпоксидных смол. Им пользуются для серийных анализов в лабораториях фирмы «Shell» наряду с исследованиями деформаций при нагревании для оценки качества и однородности жидких эпоно-смол.

Оценка качества полученной эмали. Наносят распылением обе эмали (стандартный и исследуемый образцы), не разжижая их, на две стандартные предварительно обезжиренные стальные пластинки (10×20 см) до получения сухой пленки толщиной 0,03—0,04 мм. Оставляют пластинки при комнатной температуре на 20 мин и затем нагревают их 30 мин при 150° С. После охлаждения пластинок определяют перечисленные ниже свойства и сравнивают полученные результаты.

Гибкость [1a]. Используя коническую оправку Цура, наблюдают самый маленький диаметр загиба, при котором пленка не изменяется, т. е. не дает трещин, обнаруживаемых при помощи лупы 10-кратного увеличения.

Сопротивление удару [10]. Применяя прибор Гарднера для испытания на удар, отмечают максимальную силу удара, при которой пленка не изменяется, т. е. не образует трещин, обнаруживаемых при помощи лупы с 10-кратным увеличением.

Внешний вид. Следует отметить цвет и наличие блеска.

Сопротивление действию очищающей добавки. Помещают вторую пластинку в кипящий 1%-ный очищающий раствор и замечают время повреждения образца (образование раковин и пузырьков).

Точность определения. Не имеется достаточных данных, чтобы судить о воспроизводимости получаемых результатов. Исследуемую смолу всегда сравнивают со смолой удовлетворительного качества.

Если исследуемая смола и пленка эмали по своим свойствам (для смолы имеются в виду этерификационные свойства) равноценны или превосходят стандартную смолу и полученную из нее эмаль, качество смолы считается удовлетворяющим техническим требованиям. Важно, чтобы условия этерификации смолы и высушивания эмали строго соблюдались и чтобы стандартный образец исследовался одновременно, так как некоторые изменения в методиках могут создать ошибочное впечатление в отношении пригодности смолы. Этерификационные свойства эпоксидной смолы (мол. вес 1400), подвергаемой действию жирных кислот льняного масла, и свойства пленок эфиров, высушенных на воздухе, могут быть также определены, хотя они имеют меньшее значение при оценке качества смолы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 4, D 154—53, Philadelphia, 1955, p. 312.
- 1a. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 4, D 522—41, Philadelphia, 1955, p. 408.
16. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 4, E 28—51T, Philadelphia, 1955, p. 1281.
2. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 6, D 648—45T, Philadelphia, 1952, p. 1176.
- 2a. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 6, D 1238—52T, Philadelphia, 1952, p. 736.
26. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 5, D 445—52T, Philadelphia, 1952, p. 187.
3. Bonnar R. U., Dimbat M., Stross F. H., Determination of Molecular Weight, Interscience, New York—London, 1956.
4. Bradley T. F. (to Shell Development Co.), пат. США 2500600 (1950).
5. Dannenberg H., Harp W. R., Jr., Anal. Chem., 28, 86 (1956).
6. Durbetaki A. J., J. Am. Oil Chemists' Soc., 33, 221 (1956).
7. Durbetaki A. J., Anal. Chem., 28, 2000 (1956).
8. Eastham A. M., J. Chem. Soc., 1952, 1936.
9. Foucry M. J., Peint. pigm. vernis, 30, 925 (1954).
10. Gardner H. A., Sward G. G., Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Lacquers and Colors, 11th ed., Henry A. Gardner Laboratory, Bethesda, Md., 1950, p. 188A.

11. Gardner H. A., Sward G. G., Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Lacquers and Colors, 11thed., Henry A. Gardner Laboratory, Bethesda, Md., 1950, p. 468.
12. Greenlee S. O. (to Devoe and Reynolds Co., Inc.), пат. США 2502145 (1950).
13. Harms D. L., Anal. Chem., 25, 1140 (1953).
14. Harp W. R., Jr., Stone H., Otvos J. W., Quantitative Absorption Spectrometry of Solids, Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Pittsburgh, Pa., March, 1954.
15. Hruska H. J., Iron Age, 152, № 16, 84 (1943).
16. Jungnickel J. L., Peters E. D., Polgar A., Weiss F. T., Organic Analysis, Vol. I, Interscience, New York — London, 1953, p. 136.
17. King G., Nature, 164, 706 (1949).
18. Lewin G., Paint Manuf., 24, 434 (1954).
19. Perkin-Elmer Instrument News, 4, 1 (1953).
20. Schiedt V., Z. Naturforsch., 76, 270 (1952).
21. Stenmark G. A., Anal. Chem., 29, 1367 (1957).
22. Stenmark G. A., Weiss F. T., Anal. Chem., 28, 1784 (1956).
23. Stenmark G. A., Weiss F. T., Anal. Chem., 30, 381 (1958).
24. Stimson M. M., O'Donnell M. J., J. Am. Chem. Soc., 74, 1805 (1952).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Байбаева С. Т., Томилова Н. Д., Совещание по органическому анализу, Тезисы докладов, Изд. МГУ, 1961, 65.
2. Богатырев П. М., Навяжская Э. А., Спорыхина В. С., Совещание по органическому анализу. Тезисы докладов, Изд. МГУ, 1961, 601.
3. Дринберг А. Я., Технология пленкообразующих веществ, 2-е изд., Госхимиздат, 1948.
4. Калинин Л. С., Барулина М. В., Совещание по органическому анализу. Тезисы докладов, Изд. МГУ, 1961, 62.
5. Крешков А. П., Михайленко Ю. Я., Рыбальченко М. Н., Вестник техн. и эконом. информации, № 9, 26, 1960.
6. Крешков А. П., Рыбальченко М. Н., Совещание по органическому анализу. Тезисы докладов, Изд. МГУ, 1961, 60.
7. Лазарев А. И., Сорокин М. Ф., Ж. хим. пром., № 5, 280 (1954).
8. Рудакова С. Е., Жарков В. В., Совещание по органическому анализу. Тезисы докладов, Изд. МГУ, 1961, 63.
9. Суворовская Н. А., Хим. наука и пром., IV, 3, 303 (1959).
10. Anderson H. A., Plastics Technol., 5, № 7, 40 (1959).
11. Austin R. Drew J., Paint Oil Chem. Review, 117, 15 (1954).
12. Barron H., Rubber and Plast. Age, 36, 26 (1955).
13. Breslau A. J., Crancker K. R., SPE Journal (Society of Plastics Engineering), 12, 36, 59 (1956).
14. Bring A., Kaldecsek Fr., Plaste und Kautschuk, 5, 43 (1958).
15. Bruin R., Kunststoffe, 45, 335 (1955).
16. Hummel Dieter, «Kunststoff-, Lack- und Gummianalyse». Care Hanser Verlag München, 1958.
17. Feazel C. E., Verchot E. A., J. Polym. Sci., 25, 351 (1957).
18. Field R. B., Robinson C. F., Ind. and Eng. Chem., 49, 369 (1957).
19. Gulinsky E., Gruber H., Fette, Seifen, Anstrichmittel., 59, 1093 (1957).
20. Hennart C., Merlin E., Chim. Anal., 39, 269 (1957).
21. Hoppel T. R., Am. Paint J., 38, 60 (1954).

22. Keenan H. W., J. Oil Colour Chemists' Assoc., 39, 299 (1956).
23. Knecht E., Chem. Rundschau (Solothurn), 9, 88 (1956).
24. Kolthoff I., Mitchell J., J. Organic Analysis, 1, 129 (1953).
25. Korfhage L., Fette u. Seifen, 54, 95 (1952).
26. Lee H., Neville K., Epoxy Resins, McGraw-Hill, New York, 1958.
27. Lewin G. et al., Verfkroniek, 27, 292 (1954).
28. McNabb J. V., Payne H. F., Ind. and Eng. Chem., 44, 2334 (1952).
29. Meier K. et al., Fette, Seifen, Anstrichmittel., 57, 702 (1955).
30. Mitchell W. S., Off. Dig. Feder. Paint and Varnish Prod. Clubs, 28, 352 (1956).
31. Mulliken S. R., Methode for Identification of Pure Organic Compounds, Vol. II, p. 15, Wiley, New York, 1916.
32. Narracott E. S., Chem. Rundschau (Solothurn), 7, 248 (1954).
33. Narracott E. S., Brit. Plast., 26, 120 (1953).
34. North A. G., J. Oil Colour Chemists' Assoc., 39, 318 (1956).
35. O'Neill L. A., Cole C. P., J. appl. Chem., 6, 356 (1956).
36. Ott G. H., Zumstein H., Farbe und Lack, 62, 413 (1956).
37. Paguin A. M., Epoxydverbindungen und Epoxydharzen, Springer-Verlag. Berlin (Gottingen) Heidelberg, 1958.
38. Patterson W. A., Anal. Chem., 26, 823 (1954).
39. Robitschek P., Nelson S. Y., Ind. and Eng. Chem., 48, 1951 (1956).
40. Rudd H. W., Zonsveld J. J., J. Oil Colour Chemists' Assoc., 39, 314 (1956).
41. Rudd H. W., Zonsveld J. J., Peint., pigm., vernis, 33, 35 (1957).
42. Schechter L. et al., Ind. and Eng. Chem., 48, 86 (1956).
43. Snowacka A., Chemia Analit., 4, 959 (1959).
44. Sorg E. H., McBurney C. A., Mod. Plastics, 34, 197, 294 (1956).
45. Swann M. H., Esposito G. G., Anal. Chem., 28, 1006 (1956).
46. Tess R. W. et al., Ind. Eng. Chem., 46, 385 (1954).
47. Theile K., Colomb P., Fette, Seifen, Anstrichmittel, 57, 686 (1955).
48. Turner J. H. W., Paint Manuf., 26, 151, 321 (1956).
49. Wheller R. N., J. Oil Colour Chemists' Assoc., 39, 346 (1956).
50. Wheller R. N., Paint Technol., 19, 261 (1956).
51. Wilborn F., Morgner J., Fette, Seifen, Anstrichmittel, 57, 178 (1955).
52. Ulbrich V., Makes J., Chem. prumysl, 8, 163 (1958).

VI. ЭТИЛЕНОВЫЕ И ФТОРЭТИЛЕНОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ

P. Voter

R. C. Voter (Polychemical Department, E. I. du Pont
de Nemours and Co., Inc.)

В данной статье рассматриваются этиленовые и фторэтиленовые пластики, нашедшие широкое практическое применение в различных областях промышленности, а именно: полиэтилен, политетрафторэтилен и полихлортрифторэтилен, обладающие одним общим характерным свойством — химической инертностью. Поэтому для оценки их качества пользуются как физическими, так и химическими методами анализа.

I. АНАЛИЗ ПОЛИЭТИЛЕНА

Полиэтиленовые смолы в промышленном масштабе получают путем полимеризации этилена. Для этих смол можно написать эмпирическую формулу — $(\text{CH}_2)_n$ —. Промышленные типы смол на основе этилена весьма разнообразны. Они включают низкомолекулярные смазки, парафины с промежуточным по величине молекулярным весом и высокомолекулярные вязкие полимеры. Рассмотрение полиэтиленов в данной статье ограничено высокомолекулярными смолистыми продуктами, имеющими большой молекулярный вес, хотя многие из описанных методов анализа применимы также к веществам с меньшим молекулярным весом.

Полиэтиленовые смолы изготавливают в виде брусков, гранул и тонких порошков. Чистый полимер имеет белый цвет. Изделия, полученные из полимера отливкой или методом экструзии, внешне и на ощупь напоминают воск. Толстые пленки полиэтилена полупрозрачны, в то время как тонкие вполне прозрачны.

Жидкие пластификаторы редко используются для пластифицирования полиэтиленовых смол. Для получения продуктов определенного назначения этиленовые смолы смешивают с другими материалами, включая полимеры. Широко практикуется добавление красящих ингредиентов. В тех случаях, когда изделия на основе полиэтилена должны находиться в эксплуатации продолжительное время и на открытом воздухе, для повышения устойчивости в отношении атмосферных влияний и действия ультрафиолетовых лучей в состав полиэтиленов включают газовую сажу и антиокислители.

Технические полиэтилены классифицируются АОИМ по трем категориям в зависимости от плотности [5а]. Большинство технических полиэтиленов, отличающихся низкой и средней плотностью (соответственно 0,910—0,925 и 0,926—0,940), изготавливаются в настоящее время путем полимеризации в условиях повышенного давления и высокой температуры, инициируемой по свободнорадикальному механизму.

Вследствие наличия большого числа боковых цепей в структуре полимера иногда используется термин «разветвленный полиэтилен» для опре-

деления такого типа веществ. Полимеры с высокой плотностью (0,941—0,965) получают главным образом полимеризацией при более низких давлениях в присутствии твердых катализаторов; их структура характеризуется меньшим числом боковых цепей. Анализ всех перечисленных выше веществ проводится по существу одними и теми же методами [1, 16, 64, 85].

1. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА [1, 16, 64, 85]

Для успешного проведения аналитических исследований полиэтилена желательно располагать сведениями о его физических и химических свойствах. Данный полимер отличается большой химической инертностью и при температурах, близких к комнатной, устойчив по отношению к большинству реакционноспособных веществ, включая кислоты и щелочи. При комнатной температуре полиэтилен не растворяется ни в одном из известных растворителей, но бензол и четыреххлористый углерод вызывают его легкое набухание. При повышенных температурах эти вещества, а также алифатические, галогензамещенные углеводороды и ароматические углеводороды растворяют полимер [5]. Полиэтилен обладает отличными электрическими свойствами. В пределах большого диапазона частот его низкие электрические потери и диэлектрическая проницаемость остаются неизменными. Он эластичен, вязок и гибок, даже при температурах значительно ниже точек хладоломкости большинства других пластиков. Полиэтилен устойчив по отношению к воде, пары которой проходят через него с очень малой скоростью. Изделия, изготовленные из чистого полимера, не имеют вкуса, запаха и не токсичны. Полиэтилен имеет малый удельный вес. У полиэтиленового линейного полимера жесткость, температура плавления в кристаллическом состоянии и предел прочности на растяжение выше, а температура ломкости, газо- и паропроницаемость ниже, чем у разветвленных полимеров.

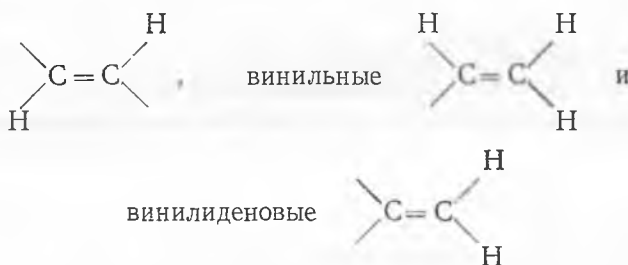
Благодаря необычной комбинации свойств полиэтилен находит разнообразное применение. Этиленовые полимеры используются в телефонной связи и электропромышленности в качестве изоляционного материала для проводов и кабелей, а также для изготовления лент и литых деталей, особенно для высокочастотного оборудования и приборов. В качестве упаковочного материала полиэтилен применяется для изготовления пленки, бутылок, гибких трубок, колб для кислот, пленок для выстилания тары, мешков и перегородок. В химической промышленности он служит для изготовления лабораторного оборудования, трубок разного диаметра, футеровки резервуаров и труб. Из полиэтилена изготавливают столовую утварь, кухонное оборудование, игрушки, метеорологические шары и защитные покрытия. Полиэтилен используется в качестве покровного слоя для различных материалов, включая бумагу, ткань и фольгу. Смеси полиэтилена с другими веществами также находят разнообразное применение. Существуют буквально сотни сортов и видов полиэтилена, обладающих самыми различными свойствами. Сведения о фирмах, поставляющих полиэтиленовые смолы, читатель может найти в специальной литературе.

Температуры плавления кристаллических форм полиэтиленовых смол низкой плотности лежат в пределах 105—115°С, в то время как для кристаллического вещества с более высокой плотностью они достигают 135°С. При температурах, значительно превышающих точку плавления в инертной атмосфере, эти смолы пиролизуются, образуя различные насыщенные и ненасыщенные углеводороды с низким молекулярным весом. Разложение протекает довольно быстро при температурах выше 400°С. Природа выделен-

ных продуктов и скорость разложения в некоторой мере зависят от степени разветвленности полимера [80].

2. СТРУКТУРА ПОЛИЭТИЛЕНА [1]

Технические полиэтилены обычно отличаются такими структурными особенностями, как разветвление цепей и незначительное содержание ненасыщенных связей и карбонильных групп. Для полиэтиленов, характеризующихся низкой плотностью, ответвления бывают двух типов: длинные боковые цепи, возникающие в результате межмолекулярных переносов цепей [11а, 12, 55], и короткие цепи, которые возникают, по-видимому, при внутримолекулярной перегруппировке [67]. Длинные боковые цепи могут иметь такой же размер, как неразветвленные молекулы полимера. Гораздо чаще встречаются короткие ответвления в количестве до 50, считая на молекулу, причем это количество изменяется в зависимости от типа исследуемого полимера. Методом инфракрасной спектроскопии [17], а также бомбардировкой частицами большой энергии [23, 32, 44] было установлено, что боковые цепи состоят в основном из этиловых и бутиловых групп. В разветвленных полиэтиленах обычно встречаются следующие группы с ненасыщенной олефиновой связью: симметрично двузамещенные этиленовые группы (*транс*-конфигурация)



Карбонильные группы, входящие в состав полимера, являются главным образом кетонными [68]. Концентрации указанных четырех групп также зависят от типа основного продукта, но обычно они очень малы, и в среднем их менее единицы в расчете на одну молекулу полимера [73]. В наибольшей концентрации присутствуют винилиденные группы, хотя в окисляющемся веществе на одну молекулу может приходиться несколько карбонильных групп. В случае менее разветвленного продукта, получаемого при низком давлении, обычно преобладают винильные группы [73].

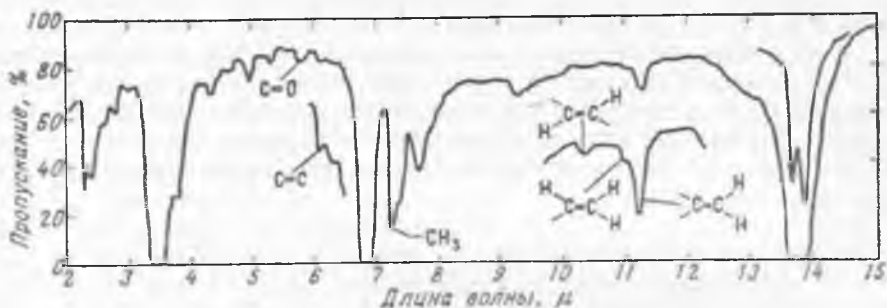
Полиэтилен является типичным полукристаллическим полимером, в котором обнаруживается частично кристаллическая, частично аморфная фаза. Относительные количества этих фаз в значительной степени зависят от концентрации коротких боковых цепей. Согласно данным последних исследований, кристалличность типичного полиэтилена высокой плотности составляет 75—85%, в то время как полиэтилены низкой плотности кристалличны примерно на 60% [35, 60а]. Среднечисловые молекулярные веса полиэтиленов низкой плотности обычно имеют порядок 20 000—50 000 [10]. Для этих соединений наблюдается широкое распределение по молекулярному весу [10, 16].

Элементарная ячейка кристаллического полиэтилена является орторомбической и имеет следующие размеры: $a = 7,40 \text{ \AA}$; $b = 4,93 \text{ \AA}$ и $c = 2,53 \text{ \AA}$. Цепи полимера лежат в одной плоскости в растянутом состоянии и характеризуются зигзагообразной формой [19].

Бомбардировка полиэтилена частицами большой энергии вызывает образование поперечных связей, влияя тем самым на физические свойства вещества. Например, полимер, подвергнутый облучению, может сохранять свою форму при температурах, превышающих точку плавления в кристаллическом состоянии [21, 26].

3. КАЧЕСТВЕННАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА

Если предположить, что исследуемое вещество является полиэтиленом, то для качественной идентификации наиболее удобно пользоваться методом инфракрасной спектроскопии. В качестве предварительных испытаний полезно провести измерение физических констант, например плотности, а также исследовать химическую реакционную способность и растворимость.



Р и с. 1. Инфракрасный спектр поглощения типичного полиэтилена низкой плотности.

На рис. 1 показан инфракрасный спектр типичного полиэтилена низкой плотности, снятый в области 2—15 μ . Представлены кривые для пленок различной толщины, чтобы продемонстрировать имеющиеся данные в отношении наличия метильных групп, ненасыщенных связей и продуктов окисления. Как и можно было ожидать, разветвленные и линейные полиэтилены отличаются по спектральным свойствам.

При обычной количественной идентификации эти различия должны быть учтены, они часто позволяют получить дополнительные сведения относительно типа исследуемого полимера. Например, спектр полиэтилена с разветвленной цепью характеризуется полосой поглощения при 7,25 μ , отвечающей метильным группам, в то время как полимер, полученный в присутствии твердых катализаторов, обычно имеет гораздо более интенсивную полосу при 11,0 μ , соответствующую ненасыщенным винильным группам. При более тщательном исследовании рекомендуется пользоваться данными о спектрах стандартных образцов.

Рагг, Смит и Бейкон изучали различные типы карбонильных групп, возникающих при термо- и фотоокислении полиэтилена [68], посредством точного определения положения полос поглощения. Гидроперекиси в окисленном полиэтилене были обнаружены по полосе поглощения при 2,81 μ , обусловленной валентными колебаниями гидроксильной группы [20, 68].

Инфракрасный спектр полиэтилена обнаруживает дихроизм, что может быть использовано, например, для определения степени натяжения пленки, но этот вопрос выходит за рамки настоящей статьи.

Лучи, падающие на термпару, в большинстве лабораторных спектрофотометров частично поляризуются и это необходимо учитывать при коли-

чественном исследовании пленок, подвергнутых растяжению. Некоторые полосы спектра чувствительны к кристалличности, например дублет 13,7—13,9 μ в спектре твердого полиэтилена превращается в одинарную полосу при 13,9 μ в спектре расплава [18].

Исследования с помощью инфракрасной или масс-спектрометрии основных продуктов, получающихся при пиролизе полиэтилена, проводятся в целях качественных определений. В этих случаях могут применяться очень маленькие навески образцов или образцы, содержащие наполнители, но условия опытов должны быть теми же, что и при испытаниях контрольных образцов [33, 43].

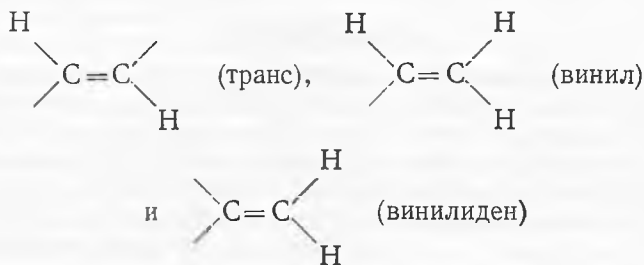
4. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

При исследовании полиэтилена применяется мало подлинно химических методов анализа. Поэтому количественные измерения физических свойств и определения химической и физической структуры полимера имеют большое значение.

А. Структурные компоненты

Для количественного определения концентрации таких структурных компонентов, как метильные группы, ненасыщенные связи и карбонильные группы, наиболее пригоден метод инфракрасной спектроскопии. На практике перевод интенсивностей инфракрасного поглощения в величины концентрации производят исходя из значений поглощения, рассчитанных по эталонным соединениям. В методе, применяемом для определения метильных групп, используется величина интенсивности поглощения при 7,25 μ , полученная с учетом поправки на перекрытие величин поглощений соседних полос при 7,31 и 7,39 μ . Эти поправки найдены при исследовании полимера с очень низкой концентрацией метильных групп. Для того чтобы исключить влияние различия кристалличности на интенсивности поглощений рассматриваемых полос, были произведены предварительные измерения с веществами в расплавленном состоянии. Подробное описание метода приведено в работе [18].

Подобным же образом интенсивности поглощения для ножничных колебаний водородных связей в олефиновых группах



можно пересчитать на концентрации, пользуясь данными, полученными при исследовании модельных соединений. В случае определения интенсивности в максимуме поглощения группы винилидена (11,27 μ) должна быть внесена поправка на полосу при 11,18 μ , являющуюся результатом наличия бутильных боковых цепей [17, 18, 26]. Рагг применял тот же способ для количественной оценки карбонильных групп [68].

Поскольку короткие боковые цепи в полиэтилене низкой плотности состоят главным образом из алкильных групп, по концентрациям метильных групп устанавливают содержание коротких цепей. Последняя величина представляет часто интерес из-за ее связи с плотностью и кристаллическостью [74].

Биллмейер описал метод определения содержания длинных боковых цепей в полиэтилене с разветвленной структурой, в основе которого лежит определение молекулярного веса с помощью метода измерения светорассеяния, а также измерения характеристической вязкости [12].

Б. Молекулярный вес

Определение молекулярного веса полиэтиленовых смол не является легкой задачей, и для получения имеющихся в настоящее время ценных данных было затрачено много труда.

Чтобы ознакомиться с этими исследованиями, читателю рекомендуется обратиться к соответствующей литературе [14].

Методы, базирующиеся на коллигативных свойствах полимера, включают осмометрию, эбуллиоскопию и криоскопию [10]. Недостаток осмотического метода заключается в том, что вещество, имеющее малый молекулярный вес, диффундирует через мембрану, в то время как в эбуллиоскопическом методе встречаются трудности, вызываемые вспениванием. Эшби с сотрудниками провел успешные исследования улучшенным криоскопическим методом, применив прибор, оборудованный очень чувствительным термистором и мостиковой схемой. В качестве растворителя был использован гексахлорбензол [10].

Метод светорассеяния с успехом применялся для определения средневесового молекулярного веса многих полиэтиленов высокой плотности [11]. Муус и Бильмейер [55] изучали полиэтилен низкой плотности. Эткинс с сотрудниками исследовали связь между средневесовым молекулярным весом и характеристической вязкостью линейного полиэтилена [11]. Петиколас и Уоткинс [58] показали, что вязкость плава линейного полиэтилена пропорциональна средневесовому молекулярному весу в степени 3,4.

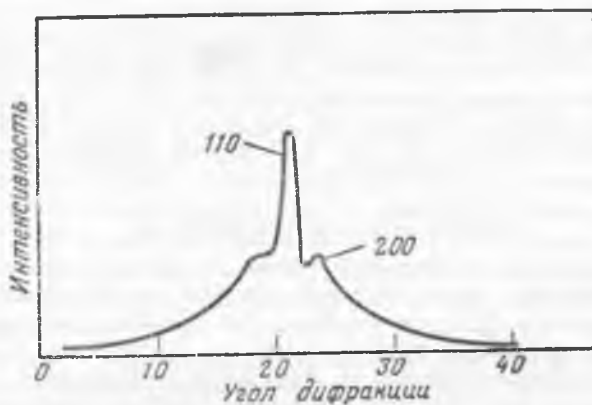
Они установили, что при внесении поправки на количество коротких боковых цепей, тот же метод может быть использован для полиэтиленов с более разветвленной структурой.

В. Кристалличность

Степень кристалличности полиэтиленовой смолы оказывает большое влияние на многие его механические и физические свойства, включая жесткость и точку плавления [74]. Интерес к методам измерения кристаллической фракции объясняется тем, что эта величина связана с плотностью и степенью образования коротких боковых цепей. Одним из наиболее широко применяемых прямых методов является рентгеновский метод. На дифракционной рентгенограмме (рис. 2) полиэтилена показаны два кристаллических пика (индексы 110 и 200), наложенные на аморфное поле. Методика пересчета этих данных при стандартизованных условиях с целью определения отношения кристаллической фракции к аморфной изложена в литературе [50, 56, 60a].

Интенсивности нескольких полос в инфракрасном спектре полиэтилена зависят от степени кристалличности (содержания кристаллической фазы). Например, Тобин и Каррано [78] при изучении кристалличности полити-

леновых пленок пользовались полосой при $13,7 \mu$ (чувствительной к кристалличности). Наиболее удовлетворительными из всех опубликованных методов являются методы инфракрасной спектроскопии, с использованием чувствительной к аморфному состоянию полосы при $7,67 \mu$, которая, по-видимому, возникает при веерных колебаниях метиленовых связей [52]. Из интенсивностей поглощения данной полосы (с поправкой на обычную толщину) в спектре образцов толщиной $1/7-1/4 \text{ мм}$ легко определить содержание аморфной фазы, пользуясь аналогичными данными о жидких (аморфных) углеводородах с длинными цепями. Найденные значения хорошо согласуются с результатами, полученными рентгеновским методом [52]. Для



Р и с. 2. Кривая дифракции рентгеновских лучей полиэтилена.

построения калибровочной кривой в методе инфракрасной спектроскопии [79] можно применять также набор образцов, аморфное содержание которых определялось рентгеновским методом.

Изучение аморфного содержания полиэтилена методом ядерно-магнитной спектроскопии описано Уильсоном и Пейком [83, 84]. Из результатов своих наблюдений H^1 ядерного резонанса образца они определили процентное содержание кристаллической фазы, которое оказалось в соответствии с предполагаемым пределом для этого вещества. Хорошо согласуются значения этой величины, полученные Смитом [73] при комнатной температуре рентгеновским методом и методом ядерно-магнитного резонанса на ограниченном числе образцов полиэтилена. Однако Сликтер, Мак-Колл [72] и другие [28] показали, что такое соответствие не всегда сохраняется при других температурах, а также для иных полиэтиленовых смол. Это понятно, поскольку данные ядерно-магнитного резонанса определяются собственным движением сегментов цепи, в то время как кристалличность определяется порядком расположения атомов.

Широко применяемый косвенный метод измерения кристалличности полиэтилена включает определение плотности образца. Поскольку каждая область, как кристаллическая, так и аморфная, имеет свои характерные плотности, между плотностью и процентом кристалличности имеется определенное соотношение. По данным, полученным путем определения плотности и содержания кристаллической фазы в различных образцах, была установлена аналитическая рабочая кривая [50, 56, 74].

Г. Удельный вес

Измерения удельного веса или плотности полиэтилена проводятся часто, поскольку существует связь между плотностью и степенью кристалличности, а также другими свойствами, поддающимися измерению [74]. Для этого определения пользуются методом вытеснения АОИМ [6]. Описаны методики для больших и малых образцов и для пресспорошков. Абсолютный метанол является хорошей средой для погружения образца при измерениях плотности. Образцы не должны иметь пустот, неровностей или пузырей, в которые могла бы проникнуть жидкость. Целесообразность кондиционирования образца перед проведением измерения зависит до некоторой степени от требуемых сведений. Если требуется определить плотность при снятых внутренних напряжениях, то необходимо выдержать исследуемый образец в течение 1 час при температуре, которая ниже его температуры плавления в кристаллическом состоянии приблизительно на 5—15°. Затем для получения наилучших результатов образец следует выдержать перед измерением плотности при $23 \pm 2^\circ \text{C}$ в течение не менее 24 час.

Другим важным средством определения данной величины является измерение градиента плотности. Подробности данного способа приведены в описании метода АОИМ [4]. Исследуемые образцы могут быть нарезаны пилой или микротомом из больших кусков материала. Так же как и в случае метода замещения, если требуется высокая степень точности, следует провести операцию кондиционирования. Это особенно желательно в случае образцов, предварительно подвергнутых термообработке, например формовке, когда изменение плотности при кондиционировании может превысить точность измерений. Множество жидкостей было предложено для определения градиента плотности полиэтилена [4]. Необходимое требование состоит в том, чтобы жидкость не растворяла и не вызывала набухания образца во время проведения измерений. Одна из наиболее успешно примененных жидких систем включает этанол и раствор тригидрата ацетата натрия (40 г ацетата на литр).

Растворы, состоящие из трех «слоев», готовят следующим образом.

Верхний слой: 165 мл этанола и 55 мл раствора ацетата натрия.

Средний слой: 110 мл этанола и 110 мл раствора ацетата натрия.

Нижний слой: 20 мл этанола и 200 мл раствора ацетата натрия.

Путем осторожного кипячения или создавая вакуум, удаляют из трех растворов пузырьки воздуха и выдерживают их в течение 30 мин при $23 \pm 0,1^\circ \text{C}$.

Далее готовят прибор согласно указаниям, изложенным в работе [4].

Поплавки для калибровки жидкостного градиента в обозначениях положение — плотности могут быть получены от фирмы «Scientific Glass Apparatus Co.», Broomfield, N. J.; их легко изготовить самостоятельно из трубки длиной 10—11 мм, сделанной из стекла пирекс [69].

Запаивают только что обломанный конец трубки при помощи кислородной паяльной лампы, избегая избыточного скопления стекла в месте запайки. После охлаждения обрезают трубку на расстоянии 15—20 мм от запаянного конца. Припаивают стеклянный стержень к запаянному концу и, пользуясь им как рукояткой, запаивают открытый конец трубки. Затем удаляют этот стержень легким ударом о твердый предмет. Зачищают оставшееся шершавое место мелким напильником. Пользуясь данной жидкостной системой, готовят трубку для определения градиента плотности. После охлаждения помещают поплавок в трубку с тем, чтобы установить, отвечают ли полученные плотности требуемому диапазону. Для получения плотностей в заданном интервале пользуются трубками разной длины. Нумеруют поплавки, отобранные для калибровки, карандашом с алмазным наконечником.

Калибровка стеклянных поплавков производится путем обычного определения плотности раствора, в котором поплавок остается висеть в течение не менее 30 мин [4].

Д. Температура плавления кристаллов

Температура плавления образцов полиэтилена в кристаллическом состоянии определяется при помощи микроскопа, оборудованного нагреваемым предметным столиком и скрещенными призмами Николя. За точку плавления в кристаллическом состоянии принимается температура (которая до некоторой степени изменяется в зависимости от скорости нагревания), при которой оптическое изображение, обусловленное кристаллическостью, внезапно исчезает.

Е. Коэффициент преломления

Коэффициент преломления образца полимерной пленки можно измерить при помощи рефрактометра Аббе, пользуясь монобромонафталином в качестве контактирующей жидкости.

При применении метода, описанного Бильмейером, были получены значения 1,515 и 1,519 для двух образцов полиэтилена, исследованных при температуре 25° С с зеленым ртутным излучением [13].

Ж. Коэффициент плавления

Измерение величины, связанной с вязкостью плавленного полиэтилена, производится при помощи пластометра по методу выдавливания, описанному в инструкции АОИМ [3]. Полученная величина называется «коэффициентом плавления» и выражается числом грамм полимера, выдавливаемого за 10 мин через отверстие определенного размера при постоянной температуре и под действием постоянной нагрузки.

З. Вязкость раствора

Измерение вязкости раствора является одним из важнейших средств, позволяющих охарактеризовать полиэтиленовые смолы. Например, вязкость раствора линейного полиэтилена связана с средневесовым значением его молекулярного веса [11, 14]. Эта взаимосвязь не сохраняется для полимера с низкой плотностью. Вследствие нерастворимости полиэтилена при комнатных температурах в органических растворителях метод АОИМ для определения вязкости разбавленного раствора [5] предусматривает повышенную температуру в 130° С. В данном методе пользуются видоизмененным вискозиметром Уббелоде и в качестве растворителя — декагидронафталином с небольшим количеством стабилизатора. Вследствие самого характера измерения нецелесообразно исследовать образцы, содержащие нерастворимые вещества, такие, как наполнители и пигменты. Метод содержит указания по определению относительной вязкости раствора (отношение вязкостей), логарифмической приведенной вязкости (логарифмическое число вязкости) и характеристической вязкости (предельное число вязкости).

5. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

А. Элементарный анализ

Количественный анализ на содержание углерода и водорода в полиэтиленовых смолах может быть осуществлен с помощью обычного метода микросжигания Прегля [57]*, Пикхардт, Сафранский и Митчелл описали мето-

* Советскими учеными разработаны новые методы элементарного микроанализа [2, 3, 5—9, 14] (см. дополнительную литературу). — Прим. ред.

дику сжигания в соответствующем приборе, особенно пригодную для анализа органических веществ с высоким содержанием водорода, например полиэтилена. Для предотвращения возможной конденсации воды между трубкой для сжигания и водопоглотительным аппаратом [59] вместо обычной температуры 175—178° С нагревают лодочку с образцом до 190—195° С.

Химически связанный кислород, входящий в состав карбонильных групп, определяется методом инфракрасной спектроскопии. Благодаря высокой чувствительности и сравнительно большой точности этот метод особенно удобен для данного анализа.

Б. Определение содержания газовой сажи

Содержание газовой сажи количественно определяют путем взвешивания осадка, оставшегося после полного пиролиза образца в токе азота при 500° С. Для анализа, как правило, применяется образец весом в 1 г. Пиролиз проводится в течение приблизительно одного часа при постепенном повышении температуры печи с тем, чтобы предотвратить слишком быстрое разложение полимера, при котором горячий образец будет выплескиваться из лодочки для сжигания. Точность метода определяется в основном точностью взвешивания осадков. Для данного анализа должен применяться азот, содержащий кислорода менее 20 частей на миллион. Хотя метод АОИМ предназначен для анализа смол с газовой сажой в качестве наполнителя [2], он может быть применен к смолам с другими добавками, сохраняющими устойчивость в условиях пиролиза. Однако озоление, если оно пригодно, происходит быстрее и в большинстве случаев позволяет получить более точные результаты.

В. Определение содержания золы

Содержание неорганических веществ в полиэтиленовой смоле может быть определено путем взвешивания остатка после термического разложения образца в платиновой чашке в регулируемых условиях. Эта операция должна проводиться в вытяжном шкафу с хорошей тягой. Поскольку процесс сопровождается выделением воспламеняющихся газообразных углеводородов, для исключения опасности взрыва пары углеводородов должны сжигаться.

Отвешивают 50 г образца в чистую, тарированную платиновую чашку, которую предварительно нагревают до 800° С, охлаждают и взвешивают. Вносят в чашку 15—25 г образца и помещают ее на горячую плитку. Прекращают нагрев, как только образец полностью расплавится. Сжигают пары в беззольном пламени (т. е. в пламени газовой горелки). Образец должен гореть без кипения. После его выгорания помещают в чашку новую порцию в 15—25 г исследуемого образца и повторяют операцию. Когда все органическое вещество в образце будет выжжено, остаток прокаливают при 800 ± 50° С в течение 15—20 мин. Снимают чашку с плитки, охлаждают и вновь взвешивают.

Содержание золы (в частях на миллион) определяют по формуле

$$\text{Содержание золы} = 10^6 \cdot \frac{A}{a},$$

где A — вес золы (в граммах); a — навеска исследуемого вещества (в граммах).

В. Определение содержания металлических добавок и примесей

С целью качественной идентификации присутствующих в смоле металлов полиэтилен можно сжечь в электрической дуге непосредственно

в эмиссионном спектрографе без предварительного озоления. Для полуколичественного анализа данных металлов могут применяться методики, являющиеся видоизменением метода Уоринга и Аннелла [81].

II. АНАЛИЗ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Тетрафторэтиленовые смолы представляют собой высокомолекулярные фторуглеродные полимеры, синтезированные путем каталитической полимеризации тетрафторэтилена при повышенном давлении. Политетрафторэтилены можно представить в виде эмпирической формулы — $(CF_2)_n$ —. Чистые смолы отличаются белым цветом, а отформованные из них образцы имеют цвет от светло-серого до белого и внешне похожи на воск. Однако пленки из этих смол прозрачны. Пластификаторы обычно не используются с тетрафторэтиленовыми смолами, хотя с целью изменения физических свойств добавляются неорганические наполнители. Для придания различной окраски применяются неорганические пигменты.

Тетрафторэтиленовые смолы производятся в двух различных формах и называются гранулированными и дисперсными полимерами. Дисперсный полимер получают в виде водной суспензии или в форме коагулированного, мелкораздробленного порошка. Помимо указанных форм, смолы встречаются в виде листов, стержней, труб, лент, отформованных изделий и волокон. Они также используются в виде лаков, эмалей, покрытий (футеровки) и в смесях с другими веществами [22, 76].

1. СВОЙСТВА ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОВЫХ СМОЛ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

В целях ознакомления аналитика с конкретным применением тетрафторэтиленовых смол, а также для указания трудностей, возникающих при анализе данных смол, ниже рассматриваются их свойства. Поскольку с этими веществами проводится очень мало анализов химического характера, приходится полагаться на результаты исследований их физических констант и физической структуры.

Из всех существующих технических пластиков тетрафторэтиленовые смолы обладают наивысшей степенью химической инертности. Они поддаются воздействию лишь щелочных металлов, галогенов и некоторых галогенсодержащих соединений и то только в особых условиях, как, например, при повышенной температуре или высоком давлении. Кипячение тетрафторэтиленовых смол в царской водке, фтористоводородной, серной и азотной кислотах не приводит к каким-либо изменениям веса или свойств смол. Последние характеризуются необычными электрическими свойствами, например низкими диэлектрическими потерями, низкой диэлектрической проницаемостью и высокой диэлектрической прочностью, которые весьма благоприятны при высоких температурах и частотах. Механическая прочность фторэтиленовых смол велика в широком диапазоне температур. Эти смолы в очень малой степени поглощают воду и фактически неподвержены разрушению в атмосферных условиях. Предметы, отформованные из тетрафторэтиленовых смол, имеют очень малый коэффициент трения, и другие вещества не пристаю прочно к необработанной поверхности образца.

Благодаря описанным свойствам данные смолы находят применение в электротехнике в качестве изоляционных материалов для проводов и кабелей и используются при высоких частотах и напряжениях, а также при повышенных температурах. Они применяются в виде высококачественной изоляционной ленты в моторах, генераторах и для электропроводов.

Вследствие своей инертности и прочности тетрафторэтиленовые смолы используются для изготовления труб, контейнеров для коррозионных материалов, сальников, прокладок для насосов и клапанов, применяемых в химической промышленности. Они служат в качестве теплоизоляционных материалов, применяемых для покрытий пленочной тары, хлебопекарных валков и другого оборудования, которое должно обладать гладкой и нелипкой поверхностью [15, 22, 25, 76].

«Тефлон» является зарегистрированной торговой маркой политетрафторэтиленовых смол, выпускаемых отделом химикалиев фирмы «E. I. du Pont de Nemours and Co.». Тетрафторэтиленовые полимеры также производятся и поставляются отделом пластиков фирмы «Imperial Chemical Industries» в Англии под названием флуон, а также фирмой «Montecatini» в Италии под названием алгофлон.

Тетрафторэтиленовые полимеры обладают отличной термостойкостью [22, 76]. При температуре плавления, которая в кристаллическом состоянии составляет 327°C , не наблюдается каких-либо резких изменений в ряде физических свойств. При температуре выше 390°C происходят изменения молекулярного веса [77]. Выше 550°C полимер претерпевает быструю деполимеризацию [46].

При нагревании тетрафторэтиленовых смол выше 200°C рекомендуется соблюдать ряд мер предосторожности. Поскольку небольшие количества фторсодержащих соединений могут быть выделены из полимера даже при температурах ниже тех, при которых происходит пиролиз, и поскольку токсикологические свойства некоторых компонентов, содержащихся в ничтожно малом количестве в отходах газов, не вполне изучены, нужно нагревать полимер под тягой. Не следует курить табак, который может быть случайно загрязнен упомянутыми веществами, поскольку температура горящего табака превышает указанную температуру [9, 22].

2. СТРУКТУРА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Политетрафторэтилен подобно многим другим полимерам существует в кристаллическом и в аморфном состояниях. Относительная пропорция этих двух фаз определяется главным образом температурой нагрева образца полимера, методом его приготовления и его термической и механической обработкой. Кристаллическая фаза содержится в большем количестве обычно в пределах 45—95% при нормальных рабочих температурах.

Тетрафторэтиленовые полимеры претерпевают первое превращение кристаллической фазы при температуре $\sim 20^{\circ}\text{C}$ и второе при $\sim 30^{\circ}\text{C}$. Эти превращения были установлены с помощью рентгеновского метода [60, 66] и инфракрасной спектроскопии [54], а также по наблюдаемым прерывностям на кривой теплового расширения. Изменение удельного объема на 1% наблюдается при температуре $19\text{—}20^{\circ}\text{C}$ и на 0,2% — при температуре 30°C [63]. Колориметрические данные подтверждают эти превращения [27]. Превращение при 20°C было отмечено во время изучения ядерно-магнитного резонанса [83]. Имеются и другие дополнительные данные об этих и других превращениях политетрафторэтилена.

После детального рентгеновского исследования кристаллической структуры Пирс, Кларк, Уитни, Брайант и Муус [60] сделали вывод, что молекула политетрафторэтилена при температуре ниже 19°C имеет спиральную форму, такую, которая получилась бы от поворота на 180° звена из 13 групп CF_2 плоскостной зигзагообразной структуры. Повторяющееся расстояние при этой форме составляет $16,8 \text{ \AA}$, а элементарная ячейка является, по-ви-

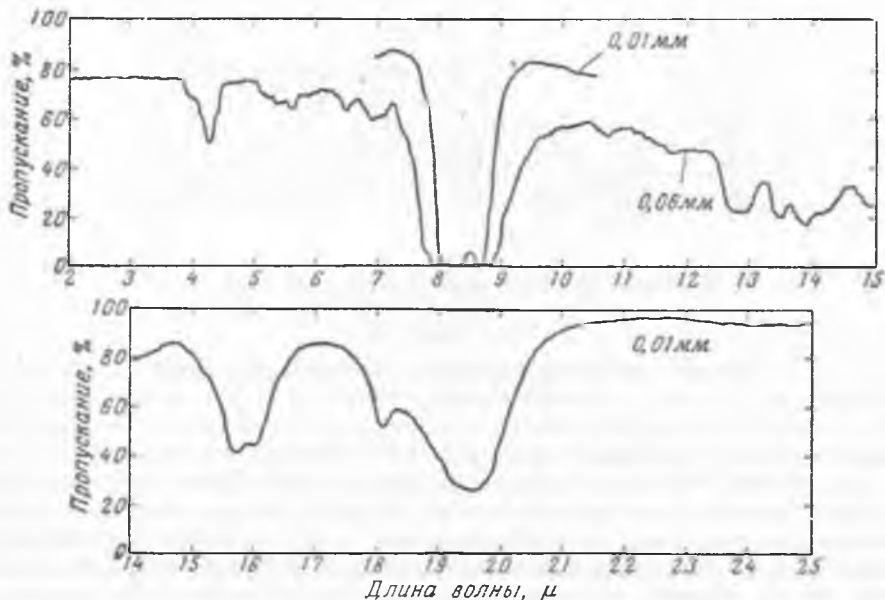
димому, триклинической. В результате превращения при 19°C происходит поворот на 180° звена цепи из 15 групп CF_2 в элементарной ячейке.

Повторяющееся расстояние $19,5 \text{ \AA}$ наблюдается при шестигранной элементарной ячейке. Превращение при 30°C вызывает нарушение плотности цепей, в то время как при более высоких температурах происходит нарушение формы цепей.

Среднечисловой молекулярный вес тетрафторэтиленовых смол изменяется в зависимости от условий, в которых происходит полимеризация. В основном он высок (несколько миллионов) по сравнению с молекулярными весами других полимеров [24].

3. КАЧЕСТВЕННАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Предварительные сведения о полимере, который, согласно предположению, является политетрафторэтиленом, могут быть получены при исследовании его реакционной способности, физических свойств или же значений физических констант. Для подтверждения результатов качественных испытаний лучше всего провести сравнение инфракрасного спектра исследуемого образца со спектрами известных веществ.



Р и с. 3. Инфракрасный спектр политетрафторэтилена.

На рис. 3 представлен инфракрасный спектр образцов политетрафторэтилена, исследованных в спектральной области $2\text{--}25 \mu$. Максимумы поглощения, лежащие при 4μ , появляются благодаря обертонам и комбинированным валентным колебаниям связи углерод—фтор. Сильные полосы поглощения в области $8\text{--}9 \mu$ отвечают основным валентным колебаниям связи углерод—фтор. Полосы поглощения при $15,7$ и $16,0 \mu$ возникают за счет веерных колебаний CF_2 . Полоса поглощения при $18,1 \mu$ возникает от ножничных колебаний групп CF_2 и при $19,4 \mu$ — за счет маятниковых колебаний CF_2 [54]. На некоторые полосы влияет величина отношения кристаллической и аморфной фаз. Интенсивности полос в области $12\text{--}15 \mu$ усили-

ваются с увеличением аморфного содержания образца [54]. Некоторые из инфракрасных полос проявляют дихроичные свойства [47].

Методы, подобные предложенным Хармсом [33], а также Крузе и Уолласом [43], по которым пиролизат полимера исследуется с помощью инфракрасной или масс-спектропии, иногда оказываются полезными для исследования очень малых образцов политетрафторэтилена или его образцов с большим количеством наполнителя.

4. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

А. Кристалличность

Количественное измерение степени кристалличности политетрафторэтилена имеет первостепенное значение вследствие того, что кристалличность оказывает большое влияние на многие физические свойства полимера [75]. Для определения этой величины наиболее широко применяется рентгеновский метод. Рентгенограммы данного полимера показывают широкую



Р и с. 4. Кривая дифракции рентгеновских лучей политетрафторэтилена.

аморфную область (кольцо) под углом $16,4^\circ$ и острый кристаллический пик под углом $18,2^\circ$. Области аморфного кольца и кристаллического пика измеряются с помощью планиметра (рис. 4). Применяя соответствующие поправочные коэффициенты для дифракционного угла, поляризации и действия температуры, можно, исходя из отношения этих областей, найти количество (в вес. %) аморфного или кристаллического вещества [70]. Уравнения для расчета аморфного содержания имеют следующий вид:

$$M_c/M_a = K I_c/I_a,$$

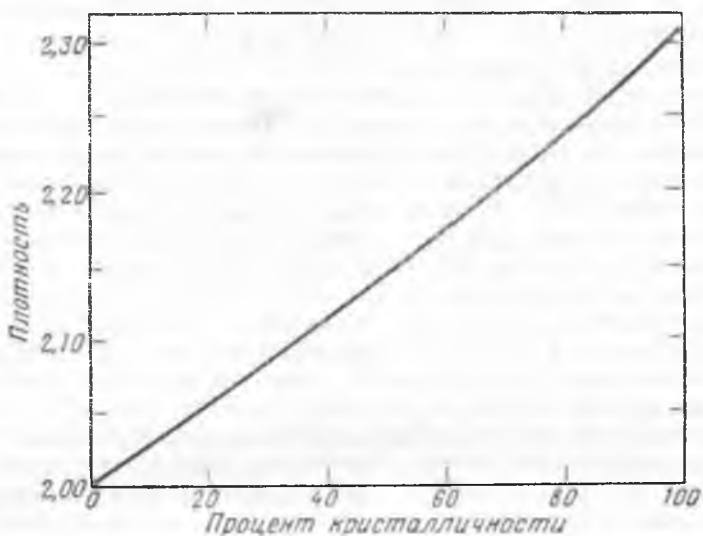
$$\% \text{ аморфного вещества} = \frac{100}{1 + M_c/M_a},$$

где K — поправочный коэффициент; M_c — весовая доля кристаллического вещества; M_a — весовая доля аморфного вещества; I_c — область под кристаллическим пиком; I_a — область, занимаемая аморфным кольцом.

Аморфная фаза в политетрафторэтилене подобно кристаллической фазе характеризуется определенной плотностью. Если известны эти две величины, определение плотности образца позволяет количественно оценить процентное содержание кристаллической фазы (см. рис. 5) в образце

[75]. При наличии микропустот в исследуемых образцах получаются ошибочные результаты анализа (см. раздел II-4-Ж). Если требуется определить кристалличность чистого порошка, то образец до определения плотности не следует подвергать спеканию, так как степень кристалличности чрезвычайно меняется, если тетрафторэтиленовые смолы спекают и снова охлаждают.

Методы инфракрасной спектроскопии также используются для измерения кристалличности образцов политetraфторэтилена, но требуют наличия серии стандартных образцов. Мойнихан [54] обнаружил, что полоса поглощения при $12,8 \mu$ в спектре политetraфторэтилена возникает, по-видимому,



Р и с. 5. Зависимость плотности от процента кристалличности политetraфторэтилена [87].

от вибраций аморфного вещества. Интенсивности этой полосы в максимуме поглощения находят из спектров серии образцов с различным аморфным содержанием и наносят в виде кривой в зависимости от процентного аморфного содержания, определяемого с помощью метода рентгеновской дифракции; этим путем получают аналитическую калибровочную кривую. Для того чтобы исключить необходимость измерения толщины каждого образца, интенсивность полосы в $12,8 \mu$ делится на интенсивность полосы при $4,25 \mu$, которая пропорциональна толщине исследуемого образца. Необходимо проявлять осторожность, чтобы двуокись углерода, которая сильно поглощает в интервале спектра, включающем последнюю полосу поглощения, была удалена из спектрометра. Такая предосторожность особенно необходима в случае применения однолучевого прибора, но важна также и для двухлучевых приборов. В данных опытах применяются образцы толщиной в $1/20$ мм, которые часто удобно готовить из больших образцов, пользуясь микроатомом. Исследование образцов с малой площадью поперечного сечения может быть произведено на инфракрасном однолучевом спектрометре, оборудованном микроскопом. Точность метода составляет приблизительно $\pm 1\%$ [54].

Мак-Крам использовал метод, основанный на измерении модуля кручения образца. Для калибровки используются образцы известной степени кристалличности [48].

Изучение и подсчет степени кристалличности политетрафторэтилена при применении метода ядерно-магнитного резонанса были проведены Уилсоном и Пейком [83, 84]. Хотя их исследование дало результаты, согласующиеся с результатами, полученными другими методами, эта взаимосвязь, несомненно, не сохраняется в широком диапазоне температур [28, 72].

Б. Измерение удельного веса

Измерение удельного веса политетрафторэтилена весьма важно в качественном анализе исследуемого продукта и для определения содержания в нем микропустот, степени кристалличности и, при некоторых условиях, средневесового молекулярного веса [24] (см. раздел II-4-Г).

В случае неспекшегося порошка измерение проводится обычным методом взвешивания его сначала на воздухе, а затем погруженного в смачивающую жидкость [6]. В качестве жидкости при данном определении служит тетрахлорэтилен. Его плотность (около 1,61 г/мл) должна быть тщательно определена. Необходимо принять меры для полного удаления из порошка полимера всего включенного в него газа, перед тем как проводить взвешивание полимера, погруженного в жидкость. Газы удаляют, помещая на непродолжительное время склянку для взвешивания, содержащую полимер и тетрахлорэтилен в количестве, достаточном для покрытия полимера, в вакуум-эксикатор, в котором поддерживается пониженное давление [6].

Для определения удельного веса применяют порошки, отформованные в небольшие куски, которые подвергают спеканию. Для достижения высокой точности образец готовят в тщательно контролируемых условиях, описанных в инструкции АОИМ «Условия испытаний тетрафторэтиленовых формовочных смол и прессовочных материалов» [9]. Необходимо предотвратить включение воздуха в образец во время процесса формовки. Определение удельного веса образца исследуемого вещества проводится согласно стандартному методу АОИМ [6], основанному на вытеснении. Для полного смачивания образца во время измерения в воду добавляют 2 капли смачивающего агента.

Другой важный метод проведения этого измерения предусматривает использование специальных трубок для определения градиента плотности [4]. Образцы для исследования готовят из кусков большого размера путем отрезания острым ножом или бритвой или пользуясь микротомом. В табл. 1 [71] приведен список жидкостей, пригодных для приготовления

Таблица 1

Жидкости, применяемые для определения градиента
плотности в трубках

Нижний слой	100 мл бромформа	} 500 мл смеси
	400 мл 1,2-дибромэтана	
Верхний слой	500 мл 1,3-дибромпропана или 1,2-дибромпропана	

Предупреждение.

Данные реагенты токсичны. Их нельзя вдыхать, и следует остерегаться попадания их на кожу.

жидких градиентных систем специально для тетрафторэтиленовых смол. Чувствительность градиента плотности для этих систем достигает 0,0002 г/мл/мм высоты столба жидкости. Если требуется высокая степень

точности, нужно следить, чтобы отклонения от постоянной температуры жидкости превышали $\pm 0,1^\circ\text{C}$ (рекомендуется температура в 23°C).

Поплавки соответствующей плотности могут быть изготовлены из капиллярных трубок из стекла пирекс (см. раздел I-4-Г). Выбор соответствующей трубки зависит от требуемой плотности (см. табл. 2) [71]. Для

Таблица 2
Приблизительные величины удельных весов
поплавок, изготовленных из капиллярных трубок
из стекла пирекс

Длина трубки, мм	Интервал удельного веса
8—10	2,04—2,09
7—8 (внутренний диаметр $1\frac{3}{4}$ — $2\frac{1}{4}$ мм)	2,04—2,09
7—8 (внутренний диаметр $1\frac{1}{4}$ — $1\frac{3}{4}$ мм)	2,09—2,15
6—7	2,15—2,20
5—6	2,18—2,25

облегчения получения требуемого интервала плотностей в капиллярные трубки запаивают короткие кусочки медной проволоки. Калибровка поплавков осуществляется методом флотации [4].

Кажущаяся плотность тетрафторэтиленовых смол численно равна весу в граммах порошка, занимающего объем в 1000 мл. Она измеряется путем взвешивания полимера в сосуде известного объема, наполненного до определенного уровня порошком при строго контролируемых условиях [9]. Необходимо следить за тем, чтобы во время наполнения порошок не уплотнился.

В. Температура плавления в кристаллическом состоянии

За точку плавления образца политетрафторэтилена в кристаллическом состоянии принимается температура, при которой стружка, снятая с поверхности образца, меняет свой цвет от молочно-белого до серого и становится прозрачной. Методика данного измерения описана в инструкции АОИМ [9].

Г. Определение относительного молекулярного веса

Было показано, что относительный молекулярный вес тетрафторэтиленовых смол связан со стандартным удельным весом (т. е. с удельным весом, определенным на образце, отформованном и охлажденном в установленных и тщательно контролируемых условиях, в которых обеспечивается высокая степень воспроизводимости) [15, 24]. Образцы с большими удельными весами отличаются меньшими молекулярными весами. При переводе значений относительных молекулярных весов в абсолютные значения исходили из результатов исследования образцов политетрафторэтилена, содержащего радиоактивные концевые группы [24].

Д. Термическая неустойчивость

За меру термической неустойчивости принимается уменьшение молекулярного веса полимера, определенное по изменению удельного веса образца, в результате его нагревания при 380°C в течение 30 мин и 2 час. Разность в молекулярном весе, умноженная на 1000, называется коэффициентом термической неустойчивости [9].

Е. Показатель преломления

Для измерения показателя преломления пленки политетрафторэтилена может быть использован рефрактометр Аббе [7]. Монобромнафталин является хорошей контактной жидкостью. С помощью метода, описанного Бильмейером при исследовании политетрафторэтилена, было получено значение 1,378 при 25°C при использовании белого света для образца плотностью 2,18 и значение 1,376 при использовании натриевого света для образца плотностью 2,12 [13].

Ж. Содержание микропустот

Изделия, изготовленные из тетрафторэтиленовых смол, могут содержать микропустоты. Наличие микропустот оказывает вредное влияние на ряд свойств политетрафторэтиленовых смол, таких, как сопротивление изгибу и диэлектрическая прочность [77]. Для количественной оценки содержания микропустот можно использовать данные, полученные при определении удельного веса, вместе с результатами исследования методом инфракрасной спектроскопии. Поскольку значения кристалличности тетрафторэтиленовых полимеров, определенные последним методом, не зависят от уплотненности, можно рассчитать на основании их ожидаемую плотность образца (рис. 5). Действительную или объемную плотность его определяют экспериментальным путем. Разница между ожидаемой и объемной плотностью прямо пропорциональна содержанию в образце микропустот [54].

Вместо данных, получаемых методом инфракрасной спектроскопии, могут быть использованы данные о модуле кручения, поскольку это свойство также заметно изменяется в зависимости от кристалличности, но лишь незначительно подвержено влиянию изменения в объеме пустот. Как и в случае инфракрасного метода, для расчета используется разница между ожидаемой и экспериментально найденной плотностью [48].

З. Размер частиц

Распределение частиц по размерам в порошках тетрафторэтиленовых смол значительно влияет на их производственные характеристики. Это распределение, а также средний размер частиц определяют мокрым методом просеивания [9]. Струей перхлорэтилена разрушают комки смол (предотвращая тем самым возможность засорения в дальнейшем), и образец фракционируют через ряд сит. Для получения требуемых сведений пользуются данными о количестве вещества, удержанного на каждом сите. Описанный метод применим к порошкам со средним диаметром частиц 0,15—1,0 мм.

5. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Количественные химические методы анализа тетрафторэтиленовых полимеров применяются довольно редко. Несколько чаще проводятся исследования добавок и жидкостей, служащих для диспергирования.

А. Определение содержания фтора в полимере

Метод определения общего содержания фтора в политетрафторэтилене был разработан Хазламом и Веттемом [34]. При этом анализе размолотый и высушенный образец полимера сплавляют с перекисью натрия в бомбе Парра. Водный экстракт продуктов разложения дистиллируют в присутствии хлорной кислоты и двуокиси кремния по способу Уилларда и Уинтера [82]. Фтористое соединение также может быть перегнано с водяным паром из сернокислового раствора [53]. Фториды определяют в дистиллате путем титрования нитратом тория. В качестве индикатора применяют ализаринсульфонат натрия и конечную точку титрования определяют путем сравнения с окраской специально приготовленных цветовых стандартов. Установку титра раствора нитрата тория производят с применением образца чистого фторида натрия известного веса, предварительно подвергнутого всем операциям обработки, проводимым при определении фтора в исследуемом образце, а именно плавлению, экстрагированию, перегонке и титрованию. Эта методика подробно изложена Хазламом и Веттемом [34].

Б. Определение содержания влаги в полимере

Содержание воды в образце тетрафторэтиленовой смолы может быть определено путем титрования реактивом Фишера. К заранее протитрованному метанолу осторожно добавляют взвешенное количество порошка. После непродолжительного перемешивания проводят титрование реактивом Фишера [9].

Содержание влаги может быть также определено измерением потери веса образца после сушки до постоянного веса при 150°C в вакууме. Любое вещество, содержащееся в образце, которое является летучим или разлагается в условиях данного анализа, сильно мешает определению содержания воды [9].

В. Определение содержания наполнителя

Количественное определение наполнителя в образцах политетрафторэтиленовых смол основано на взвешивании вещества, остающегося после пиролиза полимера. Поскольку пиролиз тетрафторэтиленовых смол проводится при 600°C в течение свыше 4 час, нужно следить за тем, чтобы определяемые наполнители не улетучивались и не разлагались при этих условиях, а также не реагировали химически ни с одним из продуктов разложения политетрафторэтилена. Главной причиной ошибки при выполнении данного анализа является потеря наполнителя из-за образования летучих фтористых соединений. Это особенно относится к наполнителям, представляющим собой глины и мелкораздробленную двуокись кремния, которые поэтому нельзя определять данным методом. Анализ приводит к удовлетворительным результатам в случае графита, угольной сажи и некоторых неорганических соединений. Опыты проводятся в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу с использованием приборов того же типа, которые применяются при анализе полиэтилена.

Г. Определение содержания диспергирующих агентов

Во время технологического процесса получения тетрафторэтиленовых смол для их диспергирования часто добавляют неионизирующие поверхностно-активные вещества. Одним из таких веществ, широко используемых в промышленности, является тритон X-100 («Rohm and Haas Co.»), алкилзамещенный ароматический эфир. Для его количественного анализа применяется исследование в ультрафиолетовом спектре полосы при 276 мμ.

Фильтруют образец через двойной слой материн для удаления коагулята. 1 мл фильтрата наливают в колбу емкостью 250 мл. Добавляют 50—60 мл метанола, свободного от примесей, поглощающих в ультрафиолетовой области спектра. Подогревают смесь до 50° С и энергично встряхивают в течение 1 мин. Декантируют маточный раствор в мерную колбу на 100 мл через фильтр из стеклянной ваты. Промывают коагулированное вещество три раза порциями метанола в 10 мл, разбавляют до требуемого объема метанолом и переносят раствор в кварцевую кювету (1 см). Исследуют спектр раствора в области 240—320 мμ на ультрафиолетовом спектрофотометре с самописцем, используя метанол в соседней кювете в качестве сравнительного раствора. (Если используется спектрометр без самописца, то строят кривую зависимости величин поглощения, наблюдаемых при 245, 276, 290, 300 и 310 мμ, от длин волн.) Проводят основную линию, касательную к спектральной кривой в минимуме поглощения при приблизительно 245 мμ и к плоской части кривой между 290 и 310 мμ. Определяют разницу между поглощением A_p в нике и A_b при 276 мμ.

Концентрация C тритона X-100 в маточном растворе, выраженная в мг/мл, определяется по формуле

$$C = \frac{(A_p - A_b) V_2 / V_1}{ab}$$

где V_1 — объем исследуемого образца (в мл); V_2 — конечный объем (в мл); a — абсорбционная способность, выраженная в см²/мг; b — длина кюветы (в см).

Абсорбционная способность определяется для растворов с известными концентрациями тритона X-100, которые были подвергнуты такой же обработке, как раствор с неизвестной концентрацией [86].

Для того чтобы установить концентрацию тритона X-100 в полимере, необходимо определить содержание твердых диспергированных частиц. Это определение проводится путем взвешивания остатка, полученного при нагревании известного количества водной дисперсии в течение 1 час при 100—105° С и последующего прокалывания при 390° С в течение 10 мин для удаления органического вещества.

Д. Определение содержания металлических добавок и примесей

Для качественной идентификации и полуколичественного определения металлов, содержащихся в тетрафторэтиленовых смолах, успешно применяются эмиссионные спектрографические методы.

Для полуколичественных определений используется метод, предложенный Уорингом и Эннеллем [81]. Полимер исследуется в вольтовой дуге без предварительного разложения. Преимущество данного метода заключается в том, что такие вещества, как железо, которое было бы полностью потеряно в виде летучего фтористого соединения на стадии озольнения, могут быть обнаружены спектрографически. Некоторые потери могут происходить во время опыта, но данный метод все же позволяет оценить концентрации металлических добавок или примесей при низком их содержании.

III. АНАЛИЗ ПОЛИХЛОРТРИФТОРЭТИЛЕНА

Хлортрифторэтиленовые полимеры готовят путем полимеризации хлортрифторэтилена в присутствии перекисных инициаторов в тщательно контролируемых условиях температуры и давления. Эти полимеры имеют

общую химическую формулу — $(CF_2-CClF)_n$ — и производятся в промышленном масштабе в виде различных материалов, начиная от масел и кончая пластиком с большим молекулярным весом. В данном разделе книги будут рассмотрены лишь соединения с высоким молекулярным весом. Формовочные порошки при комнатной температуре имеют молочно-белый цвет. Изготовленные из них изделия могут быть вполне прозрачны или непрозрачны в зависимости от характера их термообработки. Пластификаторы, такие, как полихлортрифторэтиленовые масла с низким молекулярным весом, иногда применяются в смеси с хлортрифторэтиленовыми смолами в количестве от 5 до 30% для варьирования физических свойств в более широких пределах. Смолы поступают в продажу в виде формовочных порошков и дисперсий в летучих органических жидкостях. Конечные продукты иногда содержат инертные наполнители и красители [38, 39].

1. СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ И СТРУКТУРА ПОЛИХЛОРТРИФТОРЭТИЛЕНОВЫХ СМОЛ

В отношении химической инертности и сопротивляемости действию высоких температур хлортрифторэтиленовые смолы занимают второе место, уступая в этом отношении лишь полностью фторированным смолам. Хотя они нерастворимы при комнатной температуре в обычно встречающихся растворителях, некоторые вещества, как, например, галогенированные углеводороды с высокой степенью замещения, вызывают набухание хлортрифторэтиленовых смол [38]. При температурах выше 200°C полимер реагирует с многими органическими соединениями с образованием хлористого водорода. Реакционная способность повышается в присутствии аминов, металлов и металлических солей. Эти реакции сопровождаются разложением полимера [30]. Изделия из данного полимера не поглощают влагу, весьма слабо пропускают пары, характеризуются высокой прочностью на растяжение, большим сопротивлением удару, а также неклеякой поверхностью. Вещество сохраняет свои полезные свойства при температурах до 150°C и не становится хрупким при —100°C. Несмотря на то что оно является термопластичным и имеет хорошие качества в отношении текучести расплава, температуры, которые требуются для обработки выдавливанием, приближаются к температурам, при которых начинается термодеструкция.

Указанные полимеры обладают очень хорошими электрическими свойствами. Однако они уступают полностью фторированным смолам, особенно при использовании для высоких частот, что объясняется полярной природой полимера, вызванной присутствием атомов хлора. Полихлортрифторэтилены находят применение в химической промышленности для изготовления электронных приборов, а также прокладок, изолирующих слоев, контейнеров, обшивок, антикоррозийных покрытий, диафрагм, изоляционных материалов, трубок и покрытий для металлических проводов [15, 38, 39, 45]. Поставщиками этих смол являются фирмы «Minnesota Mining and Manufacturing Co.» (торговая марка Kel-F), «Allied Chemical and Dye Corporation» (пластик HL), «Acme Resin Corporation» (полифлуорон).

Полихлортрифторэтилен считается полукристаллическим полимером, хотя изготавливаемый формовочный порошок может быть аморфным [38]. Если быстро охладить расплавленный полимер, то получается прозрачный, по-видимому, аморфный образец [29, 61]. При медленном охлаждении может быть получен продукт, отличающийся высокой степенью кристалличности; при этом происходит рост сферолитов и наблюдается изменение физических свойств полимера [65]. Результаты рентгеноскопических исследова-

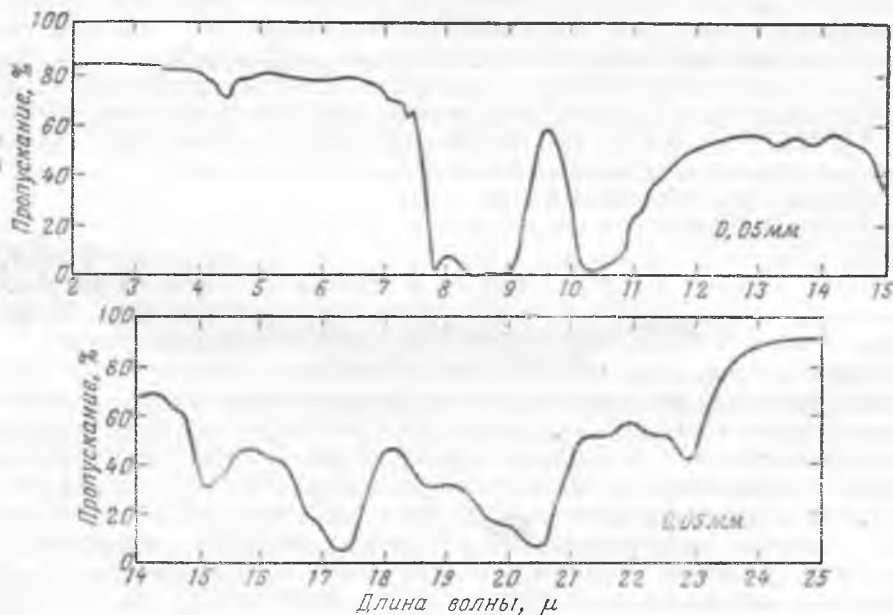
ний указывают на наличие гексагональной ячейки для кристаллического полихлортрифторэтилена [40]. Считают, что форма цепи, так же как и в случае политетрафторэтилена, является спиральной [47].

Установлено, что температура плавления хлортрифторэтиленовых смол в кристаллическом состоянии изменяется в пределах от 210 до 218°С [15, 61]. Эти смолы характеризуются сравнительно высокой термоустойчивостью. В процессе нагревания при 350°С в вакууме потеря веса составляет 0,044% в минуту. (При тех же условиях для политетрафторэтилена эта величина составляет 0,000002% в минуту.) Летучие продукты, образующиеся в результате пиролиза в температурном интервале 347—418°С, включают мономер и другие ненасыщенные хлорфторуглероды [49]. Мономер токсичен [38].

Молекулярные веса (среднечисловые) технических пресспорошков равны 75 000—110 000 [38]. Они распределяются, очевидно, в довольно широких пределах [31, 41, 42].

2. КАЧЕСТВЕННАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛИХЛОРТРИФТОРЭТИЛЕНОВЫХ СМОЛ

Как и в случае других химических инертных смол, подтверждение качественной идентификации образца полихлортрифторэтилена лучше всего производится путем сравнения с данными изучения инфракрасных спектров



Р и с. 6. Инфракрасный спектр поглощения полихлортрифторэтилена.

(см. рис. 6). (Лайанг и Кримм [47] опубликовали результаты детальных исследований инфракрасного спектра этого полимера). Однако сведения о химической реакционной способности, растворимости, численных значениях физических констант и составе продуктов пиролиза являются очень полезными для целей идентификации [33, 43]. Методом инфракрасной спектроскопии также очень удобно пользоваться для установления присутствия

второстепенных структурных компонентов в полихлортрифторэтилене. Ивасаки и его сотрудники [37] сообщили о структурных изменениях, происходящих при термообработке данного полимера в вакууме и на воздухе. Они установили, что двойные связи между атомами углерода и различные карбонилсодержащие группы легко обнаруживаются и идентифицируются при изучении спектров образцов после термообработки. Полоса поглощения

при 5,31 μ , относящаяся к $\text{—C}=\overset{\text{O}}{\text{—}}\text{F}$, была обнаружена после обработки исследуемых продуктов на воздухе при температуре 300°C.

3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ И МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Поскольку многие из физических и механических характеристик хлор-трифторэтиленовых смол зависят от молекулярного веса, его количественные измерения имеют весьма важное значение.

А. Молекулярный вес

Кауфман и Мутана проводили измерения осмотического давления при высоких температурах для определения молекулярных весов (средне-числовых) образцов полихлортрифторэтилена. Они растворяли полимеры в хлорфторбутановых растворителях. Измерения проводились при 99,2° [41]. Холл пользовался методом светорассеяния для определения средневесового молекулярного веса [31]. Кауфман и Соломон определяли молекулярные веса в отдельных фракциях полихлортрифторэтилена, используя при этом данные о характеристической вязкости, что позволило получить необходимые сведения о распределении молекулярного веса [42].

Б. Кажущийся молекулярный вес

Поведение полимера в процессе производства конечных продуктов зависит от его молекулярного веса. Так как производственные температуры довольно высоки и приближаются к температурам, при которых происходит быстрая термическая деструкция полимера, то большое значение приобретает измерение величин, пропорциональных молекулярному весу полимера [29]. Подробные описания трех методов определения таких величин, называемых кажущимися молекулярными весами, приведены в инструкции АОИМ [8].

Определение кажущегося молекулярного веса по вязкости раствора является наиболее точным из трех методов, но оно требует наибольшей затраты времени. Этим методом исследуют образцы, которые либо имеются в ограниченном количестве, либо не могут быть легко изучены двумя другими методами. Поскольку получаемые данные могут быть без затруднений связаны со средневесовыми молекулярными весами [14], такие измерения весьма удобны для получения данных для калибровки при применении других методов. В этих опытах применяют видоизмененный вискозиметр Уббелоде, а в качестве растворителя — 2,5-дихлорбензотрифторид при температуре 130°C.

Определение кажущегося молекулярного веса по методу предельной прочности широко используется в качестве контрольного метода, потому что оно может быть проведено быстро и полуавтоматически. При этом

опыте надрезанные образцы со стандартными грузиками, прикрепленными к нижнему концу, подвешиваются в термостате при температуре 250° С. Показателем предельной прочности называется число секунд, по истечении которых образец сломается, дав упасть грузику. Подробное описание этой операции и использованного прибора дано при изложении метода.

Испытание на истечение также служит средством установления кажущихся молекулярных весов. Эта величина определяется на приборе, который по существу является пластометром, измеряющим скорость выдавливания при заданных давлении и температуре через отверстие известного размера [8].

В. Кристалличность

Степень кристалличности полихлортрифторэтилена определяется количественно методами, основанными на измерении удельного объема [62], удельной теплоемкости [36], и в последнее время она определялась методом инфракрасной спектроскопии, согласно сообщению Матсуо [51]. Последний метод представляет особый интерес, поскольку он, по-видимому, может быть широко использован. В этом случае определяются интенсивности полос поглощения при 22,7 и 13,3 μ , которые указывают соответственно на содержание кристаллической и аморфной фазы полимера, и можно определить кристалличность без учета данных, полученных другими способами. Результаты хорошо согласуются с результатами, полученными методом измерения удельной теплоемкости по Гоффману [36].

Г. Определение второстепенных структурных компонентов

Определение концентрации химических групп, присутствующих в незначительных количествах [37], может быть произведено путем исследования инфракрасных спектров и сравнения их со спектрами эталонных соединений. О методах подобных измерений сообщается при описании исследований других полимеров [26, 68].

Д. Температура плавления в кристаллическом состоянии

Для определения температуры плавления полимера в кристаллическом состоянии широко применяется микроскоп со скрещенными призмами Николя, снабженный предметным столиком [61].

Е. Удельный вес

Удельный вес полихлортрифторэтилена, который равен приблизительно 2,1 [38], может быть определен стандартным методом замещения АОИМ. В качестве жидкости для погружения используется вода [6, 8]. Метод определения градиента плотности [4] также успешно применяется для быстрых и точных измерений больших и малых образцов.

Ж. Показатель преломления

Показатель преломления хлортрифторэтиленовой смолы может быть измерен методом АОИМ, описанным для прозрачных органических пластиков [7]. Юпа [38] получил значение n_D^{25} , равное 1,43. Метод, предложенный Бильмейером, также является удовлетворительным [13].

3. Определение содержания хлора и фтора

Метод Хазлама и Веттема [34] для количественного определения фтора в политетрафторэтилене (см. раздел II-5-A) применим и к полихлортрифторэтилену [53]. Содержание хлора определяют путем титрования методом Мора или Фольгарда [53] раствора, полученного при растворении плава исследуемого образца с перекисью натрия.

И. Определение содержания металлических добавок и примесей

Как и в случае тетрафторэтиленовых смол, количественная идентификация и определение металлических примесей лучше всего проводятся методом эмиссионной спектроскопии [81]. Методы, основанные на озолении исследуемого полимера, часто непригодны вследствие потери ряда металлов в виде летучих галогенидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aggarwal S. L., Sweeting O. J., Chem. Revs., 57, 665 (1957).
2. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards on Plastics, «Tentative Method of Test for Carbon Black in Ethylene Plastics», D 1603—58T, Philadelphia, 1958.
3. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards on Plastics, «Tentative Method of Test for Measuring Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer», D 1238—57T, Philadelphia, 1958.
4. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards on Plastics, «Tentative Method of Test for Measurement of Density of Plastics by the Density-Gradient Technique», D 1505—57T, Philadelphia, 1958.
5. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards on Plastics, «Tentative Method of Test for Dilute Solution Viscosity of Ethylene Polymers», D 1601—58T, Philadelphia 1958.
- 5a. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards on Plastics, «Tentative Specifications for Polyethylene Molding and Extrusion Materials», D 1248—58T, Philadelphia, 1958.
6. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards on Plastics, «Standard Method of Test for Specific Gravity of Plastics», D 792—50, Philadelphia, 1958.
7. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards on Plastics, «Standard Methods of Test for Index of Refraction of Transparent Organic Plastics», D 542—50, Philadelphia, 1958.
8. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards on Plastics, «Tentative Specifications and Methods of Test for Polychlorotrifluoroethylene Molding and Extrusion Materials», D 1430—58T, Philadelphia, 1958.
9. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards on Plastics, «Tentative Specifications for Tetrafluoroethylene Resin Molding and Extrusion Materials», 1457—56T, Philadelphia, 1958.
10. Ashby C. E., Reitenour J. S., Hammer C. F., J. Am. Chem. Soc., 79, 5086 (1957).
11. Atkins J. T., Muus L. T., Smith C. W., Pieski E. T., J. Am. Chem. Soc., 79, 5089 (1957).
- 11a. Beasley J. K., J. Am. Chem. Soc., 75, 6123 (1953).
12. Billmeyer F. W., Jr., J. Am. Chem. Soc., 75, 6118 (1953).
- Billmeyer F. W., Jr., J. Appl. Phys., 18, 431 (1947).

14. Billmeyer F. W., Jr., *Textbook of Polymer Chemistry*, Interscience, New York—London, 1957, Chs. XII—XIV.
15. Billmeyer F. W., Jr., *Textbook of Polymer Chemistry*, Interscience, New York—London, 1957, Ch. XXXVII.
16. Billmeyer F. W., Jr., *Textbook of Polymer Chemistry*, Interscience, New York—London, 1957, Ch. XXXVIII.
17. Boyd D. R. J., Voter R. C., Bryant W. M. D., presented at the 132nd Meeting of the Am. Chem. Soc., New York, N. Y., September 9, 1957.
18. Bryant W. M. D., Voter R. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6113 (1953).
19. Bunn C. W., Peiser H. S., *Nature*, **159**, 161 (1947).
20. Burnett J. D., Miller R. G. J., Willis H. A., *J. Polym. Sci.*, **15**, 592 (1955).
21. Campbell J. B., *Materials and Methods*, **40**, № 3, 91 (1954).
22. Campbell R. M., *Modern Plastics (Encyclopedia Issue)*, **34**, № 1A, 115 (1956).
23. Diller D. E., Rowe E. H., Jr., presented at the 5th Annual Meeting of ASTM Committee E-14 on Mass Spectrometry, New York, N. Y., May 20, 1957.
24. Doban R. C., Knight A. C., Peterson J. H., Sperati C. A., presented at the 130th National Meeting of the Am. Chem. Soc., Atlantic City, N. J., Sept. 18, 1956.
25. Doban R. C., Sperati C. A., Sandt B. W., *SPE Journal*, **11**, 17 (1955).
26. Dole M., Keeling C. D., Rose D. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4304 (1954).
27. Furukawa G. T., McCoskey R. E., King G. J., *J. Res. Natl. Bur. Standards*, **49**, 273 (1952).
28. Fuschillo N., Rhian E., Sauer J. A., *J. Polym. Sci.*, **25**, 381 (1957)
29. Giannotta C. R., *SPE Journal*, **9**, 38 (1953).
30. Gladstone M. T., *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1555 (1953).
31. Hall H. T., *J. Polym. Sci.*, **7**, 443 (1951).
32. Harlen F., Simpson W., Waddington F. B., Waldron J. D., Baskett A. C., *J. Polym. Sci.*, **18**, 589 (1955).
33. Harms D. L., *Anal. Chem.*, **25**, 1140 (1953).
34. Haslam J., Whettem S. M. A., *J. Appl. Chem.*, **2**, 339 (1952).
35. Hines R. A., Bryant W. M. D., Larchar A. W., Pease D. C., *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1071 (1957).
36. Hoffman J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1696 (1952).
37. Iwasaki M., Aoki M., Kojima R., *J. Polym. Sci.*, **25**, 377 (1957).
38. Jupa J. A., *Chem. Eng.*, **61**, № 6, 272 (1954).
39. Jupa J. A., *Modern Plastics (Encyclopedia Issue)*, **34**, № 1A, 116 (1956).
40. Kaufman H. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1477 (1953).
41. Kaufman H. S., Muthana M. S., *J. Polym. Sci.*, **6**, 251 (1951).
42. Kaufman H. S., Solomon E., *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1779 (1953).
43. Kruse P. F., Wallace W. B., *Anal. Chem.*, **25**, 1156 (1953).
44. Lawton E. J., Zemany P. D., Balwit J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3437 (1954).
45. Lee H., *Prod. Eng.*, **25**, 168 (1954).
46. Lewis E. E., Naylor M. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1968 (1947).
47. Liang C. Y., Krimm S., *J. Chem. Phys.*, **25**, 563 (1956).
48. McCrum N. G., в печати.
49. Madorsky S. L., Straus S., *J. Res. Natl. Bur. Standards*, **55**, 223 (1955).
50. Matthews J. L., Peiser H. S., Richards R. B., *Acta Cryst.*, **2**, 85 (1949).
51. Matsuo H., *J. Polym. Sci.*, **25**, 234 (1957).
52. Miller R. G. J., Willis H. A., *J. Polym. Sci.*, **19**, 485 (1956).
53. Mitchell J., Jr., частное сообщение.

54. Moynihan R. E., presented at the 130th National Meeting of the Am. Chem. Soc., Atlantic City, N. J., September 18, 1956.
55. Muus L. T., Billmeyer F. W., Jr., J. Am. Chem. Soc., **79**, 5079 (1957).
56. Nichols J. B., J. Appl. Phys., **25**, 840 (1954).
57. Niederl J. B., Niederl V., Micromethods of Quantitative Organic Analysis, 2nd ed., Wiley, New York, 1942, Ch. V.
58. Peticolas W. L., Watkins J. M., J. Am. Chem. Soc., **79**, 5083 (1957).
59. Pickhardt W. P., Safranski L. W., Mitchell J., Jr., Anal. Chem., **30**, 1298 (1958).
60. Pierce R. H. H., Jr., Clark E. S., Whitney J. F., Bryan W. M. D., presented at the 130th National Meeting of the Am. Chem. Soc., Atlantic City, N. J., Sept. 18, 1956; Clark E. S., Muus L. T., presented at the 132nd National Meeting of the Am. Chem. Soc., New York, N. Y., Sept., 9, 1957.
- 60a. Pierce R. H. H., Jr., Holmes J., Wilson F. C., Bryant W. M. D., presented at the 132nd National Meeting of the Am. Chem. Soc., New York, N. Y., Sept., 9, 1957.
61. Price F. P., J. Am. Chem. Soc., **74**, 311 (1952).
62. Price F. P., J. Chem. Phys., **19**, 973 (1951).
63. Quinn F. A., Jr., Roberts D. E., Work R. N., J. Appl. Phys., **22**, 1085 (1951).
64. Raff R. A. V., Allison J. B., Polyethylene, Interscience, New York—London, 1956.
65. Reding F. P., Brown A., Ind. Eng. Chem., **46**, 1962 (1954).
66. Rigby H. A., Bunn C. W., Nature, **164**, 583 (1949).
67. Roedel M. J., J. Am. Chem. Soc., **75**, 6110 (1953).
68. Rugg F. M., Smith J. J., Vason H. C., J. Polym. Sci., **13**, 535 (1954).
69. Ryland A. L., частное сообщение.
70. Ryland A. L., J. Chem. Ed., **35**, 80 (1958).
71. Ryland A. L., Roberts R., частное сообщение.
72. Slichter W. P., McCall D. W., J. Polym. Sci., **25**, 230 (1957).
73. Smith D. C., Ind. Eng. Chem., **48**, 1161 (1956).
74. Sperati C. A., Franta W. A., Starkweather H. W., Jr., J. Am. Chem. Soc., **75**, 6127 (1953).
75. Sperati C. A., McPherson J. L., presented at the 130th National Meeting of the Am. Chem. Soc., Atlantic City, N. J., September 18, 1956.
76. «Teflon Tetrafluoroethylene Resin» (Bulletin), E. I. du Pont de Nemours and Co., Inc., Wilmington, Del., 1957.
77. Thomas P. E., Lontz J. F., Sperati C. A., McPherson J. L., SPE Journal, **12**, 89 (1956).
78. Tobin M. C., Carrano M. J., J. Polym. Sci., **24**, 93 (1957).
79. Voter R. C., Day C. E., неопубликованные данные.
80. Wall L. A., Madorsky S. L., Brown D. W., Strauss, Simka R., J. Am. Chem. Soc., **76**, 3430 (1954).
81. Waring C. L., Ansell C. S., Anal. Chem., **25**, 1174 (1953).
82. Willard H. H., Winter O. B., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **5**, 7 (1933).
83. Wilson C. W., Pake G. E., J. Chem. Phys., **27**, 115 (1957).
84. Wilson C. W., Pake G. E., J. Polym. Sci., **10**, 503 (1953).
85. Wolford E. Y., Kiessling G. C., Sollenberger G. H., Mod. Plastics (Encyclopedia Issue), **34**, № 1A, 110 (1956).
86. Wright C. L., Wymann P. J., частное сообщение.
87. Billmeyer F. W., Jr., Textbook of Polymer Chemistry, Interscience, New York—London, 1957, p. 318.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Гарбар М. И., Пластические массы в народном хозяйстве, Госхимиздат, 1958.
2. Климова В. А., Коршун М. О., Березницкая Е. Г., Ж. анал. химии, **11**, 223 (1956).
3. Климова В. А., Меркулова Е. Н., Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, № 5, 781 (1959).
4. Коршак В. В., Методы высокомолекулярной органической химии, Изд. АН СССР, 1953.
5. Коршун М. О., Гельман Н. Э., Новые методы элементарного микроанализа, Госхимиздат, 1949.
6. Коршун М. О., Терентьева Е. А., Климова В. А., Ж. анал. химии, **9**, 275 (1954).
7. Коршун М. О., Шевелева Н. С., Ж. анал. химии, **11**, 376 (1956).
8. Коршун М. О., Гельман Н. Э., Шевелева Н. С., Ж. анал. химии, **13**, 695 (1958).
9. Крешков А. П., Борк В. А., Бондаревская Е. А., Мышляева Л. В., Сявцилло С. В., Шемятенкова В. Т., Практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнийорганических соединений, Госхимиздат, 1962.
10. Лосев И. П., Петров Г. С., Химия искусственных смол, Госхимиздат, 1951.
11. Лосев И. П., Федотова О. Я., Практикум по химии высокополимерных соединений, Госхимиздат, 1962.
12. Тарутина Л. И., ЖФХ, **29**, 975 (1955).
13. Тарутина Л. И., Ж. анал. химии, **14**, 504 (1959).
14. Федосеев П. Н., Сабко М. Я., Ж. анал. химии, **10**, 323 (1955).
15. Шифрина В. С., Самосатский Н. Н., Полиэтилен высокого давления, Госхимиздат, 1958.
16. Шифрина В. С., Самосатский Н. Н., Полиэтилен. Переработка и применение, Госхимиздат, 1961.
17. Bolleter W. T., Anal. Chem., **31**, 201 (1959).
18. Brown E. G., Hayes T. I., Analyst, **80**, 755 (1955).
19. Brown E. G., Mfg. Chemist, **26**, 441 (1955).
20. Das M. N., Anal. Chem., **26**, 1086 (1954).
21. Günzler H., Z. anal. Chem., **17**, № 1, 152, 1959.
22. Malkemus J. D., Swan J. D., J. Am. Oil Chemists's Soc., **34**, 342 (1957).
23. Moretti J., Cheftel M-me R. J., Bull. Soc. chim. biol., **37**, 699 (1955).
24. Slowinski E. J., Jr., Walter H., Miller R. L., J. Polym. Sci. **19**, 353 (1956).
25. Telep G., Ehrlich R., Anal. Chem., **30**, 1146 (1958).
26. Ziegler K., Brenstoff-Chemie, **35**, 321 (1954).

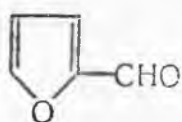
VII. ФУРАНОВЫЕ СМОЛЫ

Л. Браун

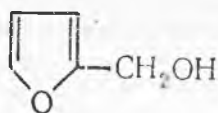
Lloyd H. Brown (The Quaker Oats Company)

I. ВВЕДЕНИЕ

К фурановым смолам относятся те полимерные соединения, которые получают из фурфурола (I) и фурилового спирта (II):



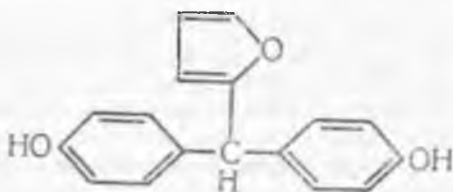
I



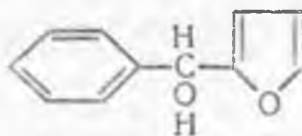
II

Эти вещества являются бесцветными или желтыми подвижными жидкостями, кипящими при высокой температуре. Их способы получения и свойства изучались уже в 1832 г. Доберейнером. Однако в промышленном масштабе фурфурол начал изготавливаться лишь в 1922 г., а фуриловый спирт — в 1934 г. Чистота промышленных продуктов, определяемая по разности, составляет свыше 99%. Известными в настоящее время методами нельзя точно определить степень их чистоты; количественно анализировать можно лишь те примеси, наличие которых в этих исходных веществах уже установлено.

Смолы, получаемые на основе фурфурола и фенола, были впервые изготовлены для технических целей Новотным, которому был выдан первый патент в 1922 г. Реакция фурфурола с фенолом протекает аналогично реакции конденсации формальдегида с фенолом, хотя существуют и осложняющие факторы, обуславливаемые тем, что в кислой среде фурановое кольцо может



III

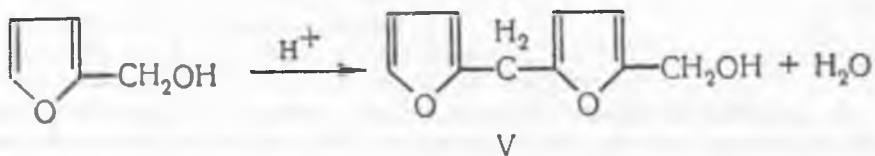


IV

быть активировано. В зависимости от условий в результате реакции получают продукты, подобные (III) или (IV), но, как показывает опыт, соединение (IV) и его гомологи обычно образуются первыми [10—13, 17, 23].

Смолы, получаемые из гомологов соединения (III), широко используются в виде пресспорошков и носят название новолаков. Они отличаются легкоплавкостью и растворимостью, если не смешаны с гексаметилентетрамином или каким-либо другим веществом, содержащим метиленовые группы. Основное преимущество наличия связанного фурфурола в таких смолах состоит в увеличении под его влиянием времени истечения; это дает возможность изготовлять прессованные изделия большого размера.

Смолы на основе фурилового спирта получают нагреванием мономера с катализатором (обычно с кислотой) в колбе с обратным холодильником. Преобладающей реакцией является реакция дегидратации, происходящая между гидроксильной группой одной молекулы и водородом в положении 5 другой молекулы [см. (V)]. Полученный димер может реагировать с молекулой мономера и димера, и таким путем образуются короткие цепи [7, 14]. Другими конкурирующими процессами являются: раскрытие фуранового кольца с образованием левулиновой кислоты или ее гомологов, взаимодействие двух гидроксильных групп (дегидратация) с образованием ди-2-фурилового эфира или его гомологов и удаление формальдегида, сопровождающееся получением дифурилметана или его гомологов. Формальдегид может снова связаться с фурановыми кольцами или с производными левулиновой кислоты.



При получении смол на основе фурилового спирта добавляют формальдегид. Как и следовало ожидать, добавление этого соединения очень облегчает образование поперечных связей. Полученные смолы отверждаются быстрее, чем немодифицированные смолы, синтезируемые из фурилового спирта.

Для исследования смол, получаемых на основе фурилового спирта и продуктов конденсации фурилового спирта с формальдегидом, применяются одинаковые методы, хотя свободный формальдегид может мешать определению гидроксила и влиять на число омыления. Не следует забывать о его влиянии на значения среднего молекулярного веса. Однако методы испытания этих двух типов смол не будут в отдельности рассматриваться в данной статье.

Смолы на основе фурилового спирта используются главным образом в тех случаях, когда имеет значение их высокая степень устойчивости против агрессивного действия кислот, щелочей и растворителей [24]. Они были впервые изготовлены сравнительно недавно, и вполне возможно, что найдут более широкое применение благодаря тому, что при любой желательной вязкости они сохраняют на 100% свою реакционную способность. В этом отношении они отличаются от других конденсационных полимеров.

II. АНАЛИЗ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Поскольку способы испытания фенола и формальдегида описаны в другой статье данной книги, здесь они не рассматриваются.

1. МЕТОДЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КАК ФУРФУРОЛА ТАК И ФУРИЛОВОГО СПИРТА

А. Физические методы исследования

Удельный вес определяется с помощью ареометра в пределах 1,120—1,190 (тысячные доли единицы) при температуре 20° С. Ареометр сконструирован для жидкостей с поверхностным натяжением 40 *дин/см*. Удельный вес технического фурилового спирта равен 1,134—1,137, а минимальное его значение для фурфурола составляет 1,160.

Показатель преломления определяется посредством рефрактометра при 20° С. Для фурфурола значения показателя преломления должны находиться в пределах от 1,524 до 1,527, а для фурилового спирта — в пределах 1,485—1,488.

Б. Химические методы анализа

(1) Определение содержания влаги

Для измерения влажности применяется прибор Бидуэлла и Стерлинга или Дина и Старка. Влажность определяется путем азеотропной перегонки с бензолом. Для этой цели используют образец объемом в 100 *мл* в смеси с 100 *мл* бензола. Содержание влаги в техническом фурфуроле должно составлять не более 0,2%, а в фуриловом спирте 0,3%.

(2) Определение кислотности

В результате окисления кислотность фурфурола во время хранения медленно увеличивается. Следовательно, определение кислотности имеет большое значение.

Описываемая ниже методика является некоторым видоизменением метода АОИМ [2а]. Хотя метод предусматривает использование индикатора, можно с успехом применять и рН-метр; конечная точка титрования лежит при 8,8. Кислотность технического фурфурола достигает 0,020 *экв/л*.

Реагенты

- 1%-ный раствор фенолфталеина.
- 0,1 н. раствор гидроксида натрия.

Методика определения

Около 300 *мл* дистиллированной воды наливают в колбу и добавляют индикатор (4 капли). Затем жидкость подщелачивают, приливая по каплям водный раствор щелочи до тех пор, пока бледно-розовый цвет не будет сохраняться в течение 1 *мин*. После этого добавляют пипеткой фурфурол (10 *мл*) и взбалтывают до полного растворения. Полученный раствор титруют 0,1 н. раствором NaOH до конечной точки титрования, в которой окраска индикатора должна удерживаться в течение 1 *мин*.

Вычисление результатов анализа

Кислотность выражают в эквивалентах кислоты на литр фурфурола с точностью до трех значащих цифр. Расчет производится по формуле

$$\text{Кислотность (в экв/л)} = \frac{V \cdot N}{10},$$

где *V* — объем (в *мл*) стандартного раствора едкого натра, израсходованного на титрование образца; *N* — нормальность стандартного раствора едкого натра.

Если фурфурол предназначен для изготовления катализируемых щелочью фенол-фурфуrolьных смол, желательнo добавить к раствору фурфурола 10 мл 0,1 н. раствора NaOH, дать постоять 90 мин при комнатной температуре и обратно оттитровать 0,1 н. раствором HCl. Этот метод дает более высокие значения, чем прямое титрование, а расход в нем щелочного катализатора является обычным при подобных процессах.

Кислотность фурилового спирта обычно мала, и специальных указаний по ее определению не дается. В этом случае пригоден тот же метод, что и для анализа фурфурола.

2. АНАЛИЗ ФУРФУРОЛА

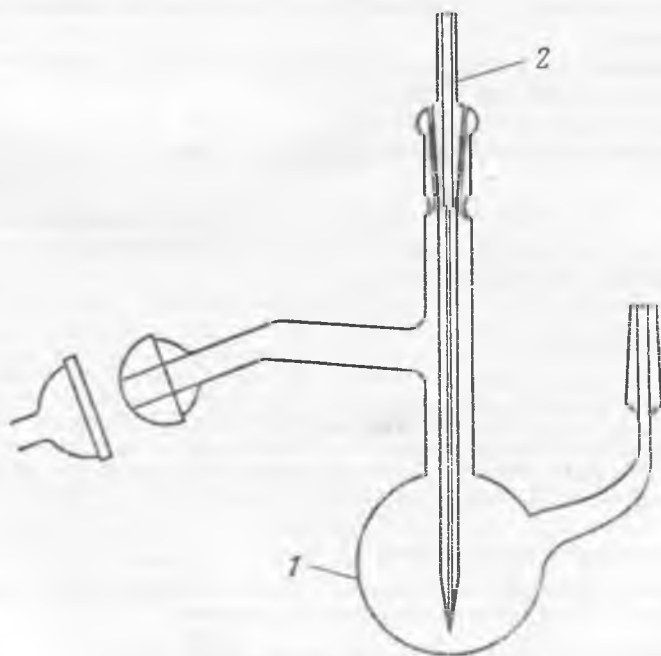
А. Остаток после вакуумной дистилляции

По мере увеличения кислотности при хранении фурфурола образуется полимер, который при наличии его в большом количестве может влиять на свойства конечного продукта.

Описываемая ниже методика заимствована из описания метода Хиллэйра и Дейчмана [16] для определения полимеров. Для технического фурфурола допускается максимальное количество остатка в 0,5%.

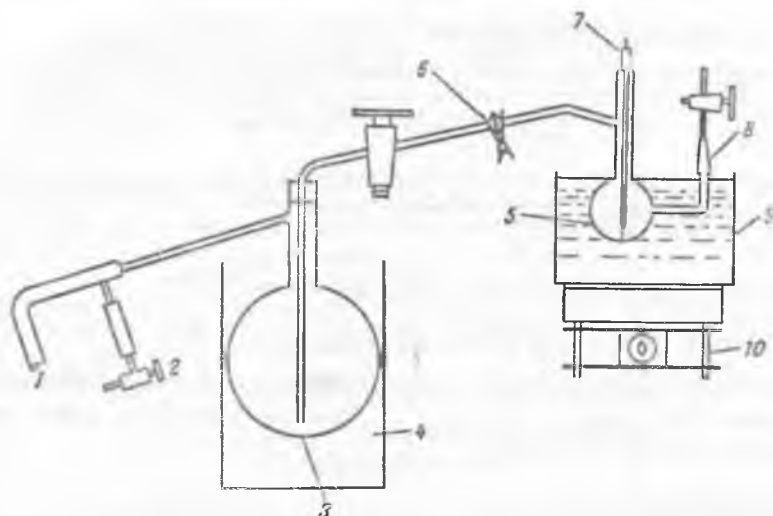
Приборы

Перегонная колба (рис. 1) и установка для перегонки (рис. 2).
Вакуумный насос, способный обеспечить вакуум в 1 мм рт. ст. или меньше.
Пипетка или подкожный шприц с длинной иглой, емкость 10 мл.
Пипетка емкостью 5 мл.



Р и с. 1. Перегонная колба, применяемая для определения содержания полимера.

1 — перегонная колба емкостью 50 мл; 2 — эбуллятор.



Р и с. 2. Установка для определения содержания полимера.

- 1 — трубка, ведущая к вакуум-наосу и манометру; 2 — игольчатый клапан; 3 — приемник, представляющий собой перегонную колбу емкостью 500 мл; 4 — баня с сухим льдом; 5 — перегонная колба; 6 — зажим; 7 — эбуллятор; 8 — шлиф со стеклянным краном; 9 — водяная баня; 10 — нагревательная плитка.

Реагенты

Ацетон химически чистый.

Методика определения

Установку собирают без перегонной колбы, как показано на рис. 2. Охлаждающая баня, в которую устанавливается приемник емкостью 500 мл, наполняется смесью сухого льда и охлаждающей жидкости (например, ацетоном). Водяная баня опускается ниже положения, которое займет перегонная колба, и наполняется кипящей водой; затем включается нагревательная плитка.

Перегонную колбу тщательно промывают, высушивают, протирают влажной замшей и дают ей постоять не менее получаса при комнатной температуре; затем определяют вес (G_1) колбы на аналитических весах.

Фурфурол (10 мл) наливают пипеткой или впрыскивают в колбу через ее боковой отросток посредством подкожного шприца. Колбу снова взвешивают для определения веса фурфурола (G_2).

Перегонную колбу присоединяют к установке для перегонки. Боковой отросток колбы закрывают краном и в ее горло вставляют трубку, вытянутую на конце в капилляр (эбуллятор), для просасывания воздуха. Водяную баню поднимают до тех пор, пока широкая часть перегонной колбы не покроется кипящей водой. Включают вакуумный насос и давление постепенно понижают путем медленного закрывания игольчатого клапана до тех пор, пока не установится требуемая скорость перегонки (что бывает обычно через 3 мин).

После перегонки всего фурфурола давление уменьшают приблизительно до 1 мм рт. ст. и нагревание продолжают в течение 3 мин.

Нагревательную баню опускают и вакуум осторожно нарушают, открывая игольчатый клапан. Эбуллятор вынимают, добавляют 5 мл ацетона и тотчас же вставляют его обратно в горло колбы. (Некоторое количество ацетона перегонится вследствие того, что колба остается в некоторой степени нагретой.) Удаление ацетона завершается путем поднятия бани на прежнюю высоту, и затем в течение 2 мин устанавливают максимальный вакуум. Последний снова нарушают после опускания бани, добавляют еще одну порцию ацетона и перегоняют его, как прежде. Такую же операцию проводят и с третьей порцией ацетона. Опустив нагревательную баню, нарушают вакуум и опускают колбу. Наружная сторона колбы высушивается, и ее затем вытирают влажной замшей. После того как колба постоят при комнатной температуре не менее 0,5 час, ее взвешивают и обозначают вес через G_3 .

Вычисление результатов анализа

Процентное содержание остатка рассчитывают по следующей формуле:

$$\% \text{ остатка} = \frac{100 (G_3 - G_1)}{G_2} .$$

При опыте (перегонка) со свежеперегнанным фурфуролом (вторая из указанных порций) вес остатка в перегонной колбе должен составлять 0,1 %. Манометр следует проверять не реже одного раза в месяц.

3. АНАЛИЗ ФУРИЛОВОГО СПИРТА**А. Точка помутнения**

Этот обычно позволяет определить содержание полимера. К сожалению, он не может быть использован для фурфурола вследствие плохой смешиваемости последнего с водой.

Методика определения

В пробирку размером 25×200 помещают подходящий термометр и наливают 15 мл фурилового спирта и 30 мл дистиллированной воды. Смесь охлаждают в ванне со льдом, перемешивая ее до тех пор, пока не произойдет хорошо заметное помутнение. Продолжают охлаждение при перемешивании до снижения температуры смеси еще на 1—2° С. Затем пробирку вынимают из ванны и дают ей медленно нагреться, не прекращая перемешивания. В тот момент, когда помутнение исчезнет и смесь станет прозрачной, отмечают температуру. Точка помутнения должна быть резкой; помутнение можно вызвать снова, если дотронуться пробиркой до ледяной ванны.

Точка помутнения выражается в градусах Цельсия. Для технического фурилового спирта ее значение не должно превышать 10° С.

Б. Определение содержания фурфурола в фуриловом спирте

Так как фуриловый спирт получается путем гидрогенизации фурфурола, то небольшие количества (максимально 0,7%) непрореагировавшего фурфурола могут содержаться в техническом фуриловом спирте.

Ниже описывается метод определения фурфурола, точность которого для большинства исследований вполне приемлема. Для более точных определений следует пользоваться методом Дюнлопа и Тримбля [8]. Единственное существенное различие между двумя методами состоит в том, что в последнем из них используется номограмма для компенсации различий в температуре и концентрации фурфурола. Эти переменные величины слегка влияют на равновесие.

Реагенты

0,1 н. раствор бисульфита натрия. При хранении этот раствор изменяет свой титр. Если для холостого опыта требуется менее 20 мл 0,1 н. раствора иода, то должен быть приготовлен свежий раствор бисульфита.

0,1 н. раствор иода, стандартизованный по титрованному раствору тиосульфата натрия.

Крахмал в качестве индикатора.

Методика определения

В коническую колбу наливают пипеткой 2 мл фурилового спирта и 25 мл 0,1 н. раствора бисульфита натрия. Смесь тщательно перемешивают и дают постоять в тече-

ние 15 мин. Добавляют крахмал (5 капель) и быстро титруют раствор (менее чем за 2 мин) 0,1 н. раствором иода до тех пор, пока голубой цвет, вызываемый индикатором, не будет сохраняться в течение по крайней мере 10 сек.

В холостом опыте титруют 25 мл 0,1 н. раствора бисульфита натрия 0,1 н. раствором иода в присутствии крахмала.

Вычисление результатов анализа

Процентное содержание фурфурола определяют из уравнения

$$\% \text{ фурфурола} = (V_2 - V_1) \cdot N \cdot 2,5,$$

где V_2 — объем (в мл) стандартного раствора иода, израсходованного на титрование 25 мл бисульфита натрия; V_1 — объем (в мл) стандартного раствора иода, израсходованного при титровании исследуемого образца; N — нормальность стандартного раствора иода.

В. Определение содержания метилфурана в фуриловом спирте

Хотя технический фуриловый спирт по существу не содержит метилфурана, описываемый ниже метод его определения в ряде случаев может оказаться полезным. Он не специфичен для метилфурана; любое вещество, перегоняющееся с водяным паром, может мешать определению.

Приборы

Перегонная колба на 250 мл.

Холодильник с небольшой подставкой.

Цилиндр емкостью 10 мл, градуированный на деления в 0,1 мл и снабженный притертой стеклянной пробкой. Цилиндр с пробкой должен быть тщательно вымыт.

Реагент

Раствор NaCl, 35 г в 100 г H₂O.

Методика определения

В перегонную колбу наливают с помощью пипетки 50 мл дистиллированной воды и 50 мл исследуемого фурилового спирта. В колбу помещают несколько кусочков пемзы или неглазурованного фарфора для облегчения кипения и присоединяют к ней холодильник. Затем раствор подвергается быстрой дистилляции до тех пор, пока в градуированном цилиндре не будет собрано 4 мл дистиллата. Наливают пипеткой в цилиндр 1 мл раствора соли, крепко закрывают пробкой (без применения смазки) и тщательно перемешивают содержимое цилиндра. Спустя 10 мин измеряют объем верхнего слоя жидкости, отмечая нижний край каждого из менисков, рассматриваемых на светлом фоне. Таким путем можно точно определить объем в 0,3 мл. При меньшей величине точность снижается, но данным методом пользоваться все еще можно.

Содержание метилфурана может быть определено из прилагаемого графика (рис. 3).

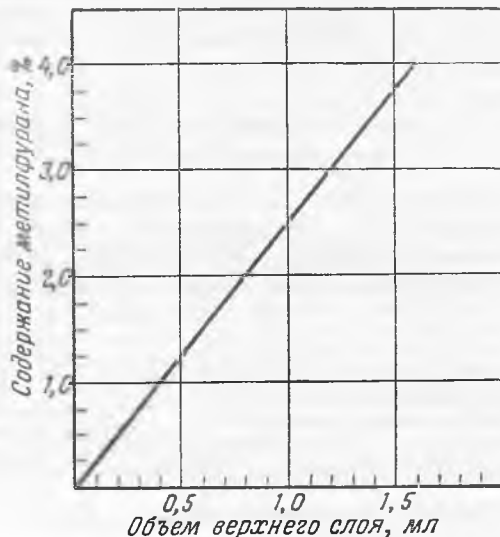
Г. Скорость смолообразования фурилового спирта

Скорость смолообразования фурилового спирта под действием кислот отличается большим постоянством. Однако вследствие старения и других причин она может изменяться. Степень изменения трудно оценить путем испытаний на кислотность, содержание буферных веществ или определением величины рН.

Для этих исследований было предложено несколько методов. Можно

определить количество разбавленной серной кислоты, необходимой для протекания экзотермической реакции при 100°C . Можно измерить скорость подъема температуры от комнатной до 100°C , проведя опыты с различными количествами катализатора H_2SO_4 . Оба эти метода кажутся с точки зрения техники безопасности несколько рискованными, и их трудно применять в условиях производства смолы.

В другом методе измеряют время до начала помутнения системы исследуемого образца при нагревании в бане с постоянной температурой и при наличии определенного количества водного раствора кислоты в качестве



Р и с. 3. Содержание метилфурана в фуриловом спирте.

катализатора. Этот метод требует, по-видимому, много времени, поскольку экспериментатор должен в каждом опыте наблюдать раствор до начала помутнения, т. е. 15—30 мин. Трудно установить условия проведения опыта, которые соответствовали бы условиям применения данного продукта, и, кроме того, трудно достигнуть воспроизводимых результатов при определении точки помутнения фурилового спирта.

Метод, используемый фирмой «The Quaker Oats Company», основан на измерении увеличения показателя преломления для образцов, полимеризованных в течение 30 мин при 99°C в присутствии точно установленного количества водного раствора кислоты (катализатора). Поскольку отмечается два показания рефрактометра с точностью $\pm 0,0001$, отклонения в получаемых значениях могут быть равны 0,0004. При увеличении показателя преломления в среднем на 0,0060 это расхождение соответствует 7%.

Приборы

Термостат для полимеризации, в котором поддерживается постоянная температура $99 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Водяная баня с температурой $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Рефрактометр.

Пробирки 20×150 мм.
 Пипетки емкостью 1 мл и 10 мл.
 Небольшие часовые стекла.
 Передвижная подставка для пробирок, помещаемых в обе бани.

Реагент

Катализатор, состоящий из 4 г 85%-ной H_3PO_4 , содержащейся в 100 мл раствора.

Методика определения

В каждую из двух пробирок наливают пипеткой по 10 мл фурилового спирта и по 1 мл катализатора. Пробирки с растворами энергично встряхивают, быстро определяют показатели преломления и, укрепив на подставке, погружают в термостат с температурой 99°. Спустя 30 мин пробирки вынимают из ванны, немедленно охлаждают до 25° С в бане с постоянной температурой и после встряхивания определяют показатель преломления. Отмечается увеличение показателя преломления.

Примечания. 1. Если пробирки очищаются для повторного использования в растворе каустика, они должны быть затем погружены в раствор разбавленной кислоты и несколько раз промыты водой.

2. Необходимо следить за тем, чтобы пробирки были примерно одного размера.

3. Если для полимеризации используется масляная баня, в охлаждающей бане должен находиться мыльный или моющий раствор.

III. ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ СМОЛЫ

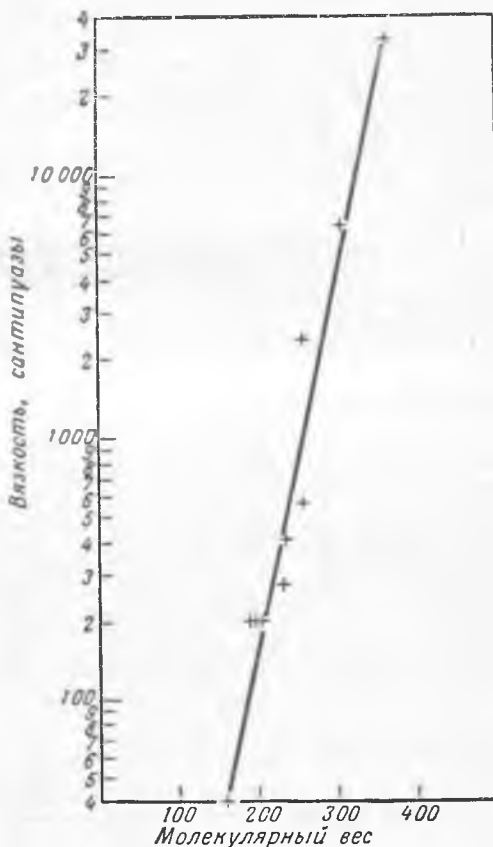
1. ИССЛЕДОВАНИЯ СМОЛ НА ОСНОВЕ ФУРИЛОВОГО СПИРТА И ФУРФУРОЛ-ФЕНОЛЬНЫХ СМОЛ

А. Определение влажности

Для определения содержания влаги в смолах применяют по существу такой же метод, как при исследовании фурфурола и фурилового спирта (см. раздел II-1-Б), а именно азеотропную перегонку с бензолом. Для предотвращения смолообразования в процессе дистилляции образцы смол на основе фурилового спирта должны быть нейтрализованы добавлением приблизительно 1 г $NaHCO_3$. Твердые фурфурол-фенольные смолы должны быть мелко размолоты.

Б. Определение молекулярного веса

Для определения молекулярного веса обычно используются криоскопические методы. Для смол на основе фурилового спирта хорошим растворителем является ледяная уксусная кислота [3]. Нет сведений об ее исполь-



Р и с. 4. Вязкость смол на основе фурилового спирта при различных величинах молекулярного веса.

зовании для фурфурол-фенольных смол, но известно, что Хачихама [11—13, 17] успешно применил в качестве растворителя диоксан.

Как видно из рис. 4, вязкость смол, получаемых на основе фурилового спирта, является логарифмической функцией молекулярного веса. Несмотря на то что эти смолы являются до некоторой степени тиксотропными, из данных о вязкости можно примерно оценить величину молекулярного веса. При повышенной температуре или других условиях, способствующих уменьшению тиксотропии, можно было бы, несомненно, получить несколько более точные результаты.

В. Определение содержания гидроксильных групп

Общее содержание гидроксильных (фенольных и спиртовых) групп можно легко установить ацелированием, пользуясь видоизмененным методом Огга, Портера и Уиллитса [20]. Результаты получаются ненадежными из-за присутствия свободного формальдегида, но небольшие количества свободного фурфурола, по-видимому, не мешают определению.

Данный метод применим только для смол, содержащих незначительные количества воды, так как вода реагирует с уксусным ангидридом с образованием уксусной кислоты.

Реагенты

Ацелирующий реагент, состоящий из 1 объема уксусного ангидрида и 4 объемов х. ч. пиридина; пиридин должен быть высушен над NaOH. Этот реагент должен приготавливаться ежедневно.

Ацетон х. ч.

Стандартный, приблизительно 0,5 н. раствор NaOH в 90%-ном этаноле.

Методика определения

В колбу из оранжевого стекла емкостью 250 мл отвешивают образец исследуемой смолы, содержащий 5—10 экв гидроксидов, и добавляют пипеткой 10 мл ацелирующего реагента. Стеклянная пробка должна быть смочена пиридином и неплотно вставлена в горло колбы. Последнюю помещают на паровую баню, где она находится 45 мин (или больше, если образец растворяется медленно). Затем медленно через резервуар сверху колбы наливают 10 мл воды и вращают колбу, чтобы обеспечить хорошее перемешивание жидкостей. Через 2 мин производят быстрое охлаждение, приоткрывая пробку для предотвращения образования вакуума. Когда жидкость остынет, ее количественно переводят в химический стакан, споласкивая остаток ацетоном (150 мл). (При применении специальных колб, рекомендуемых Оггом, Портером и Виллитсом, переливать жидкость не нужно). Образцы титруют до $pH = 10$, пользуясь pH-метром. Одновременно должен проводиться холостой опыт.

Вычисление результатов анализа

Результаты анализа могут быть выражены в виде гидроксильного числа (количество KOH (в мг), эквивалентное содержанию гидроксидов), или процентного содержания гидроксидов. Однако в большинстве случаев предпочтительно вычислять эквивалентный вес, отвечающий содержанию одной гидроксильной группы.

Если D — разность в миллилитрах между объемами стандартного раствора, израсходованными на титрование в холостом опыте и в опыте с исследуемым образцом, то после внесения поправки на содержание свободной кислоты или щелочи в образце получаем

$$\text{ОН, экв. вес} = \frac{a \cdot 1000}{DN},$$

где a — вес образца; N — нормальность стандартного раствора щелочи.

Значения для параллельных опытов должны согласовываться в пределах $\pm 0,5\%$. При достаточном избытке реагента реакция протекает количественно.

Фурфуроловые аналоги метилольных групп (см. формулы I-IV), образующиеся в результате добавления альдегида к фенолу, не сопровождаемого процессом конденсации, являются вторичными спиртами. Эти группы определяют наряду с фенольными гидроксильными группами путем ацетилирования. Чтобы установить содержание лишь одного спиртового гидроксила, необходимо пользоваться другим методом. Поскольку в состав исследуемых продуктов входят вторичные спирты, то метод Лиллея и Осмонда [19], основанный на окислении метилольных групп до муравьиной кислоты, в данном случае не применим.

Фталевый ангидрид в среде пиридина не реагирует с фенольными гидроксилами, но этерифицирует первичные и вторичные спирты [9]. Следовательно, метод с применением этого реагента должен быть вполне пригоден для определения спиртовых групп в фурфурол-фенольных смолах.

Описываемая ниже методика была разработана Вербеком и Сиггия [25]. Необходимо соблюдать особые предосторожности, для того чтобы смола оставалась в растворе, и, очевидно, вследствие помех, вызываемых другими веществами, следует прибавлять щелочь в количестве, большем, чем требуется для нейтрализации, и затем оттитровать ее избыток. При наличии фенольных смол нельзя достигнуть конечной точки путем прямого титрования. Поскольку слишком большой избыток NaOH может привести к омылению эфира, необходимо добавлять минимальный избыток щелочи и титровать возможно быстрее.

Реагенты

1 M пиридиновый раствор свободного от кислоты фталевого ангидрида; применяется химически чистый пиридин, который высушивается над NaOH.

Водный 1,0 н. раствор NaOH.

Водный 1 н. раствор HCl.

Ацетон х. ч.

Методика определения

Отвешивают образец исследуемой смолы, содержащий около 50 мэкв гидроксила, и растворяют его при перемешивании в 150 мл пиридина. Любое нагревание, необходимое для завершения растворения, должно быть сведено к минимуму, поскольку спиртовые группы в смоле являются термореактивными. Раствор количественно переводят в мерную колбу емкостью 250 мл, используя для промывки пиридин, и доводят пиридином до требуемого объема. В колбы оранжевого стекла емкостью 250 мл, снабженные стеклянными пробками, наливают с помощью пипетки по 50 мл аликвотных частей исследуемого раствора. Если раствор обладает заметной вязкостью, необходимо смыть вещество из пипетки в колбу дополнительным количеством пиридина. Добавляют раствор фталевого ангидрида (50 мл) и смачивают стеклянную пробку пиридином. Нагревают образец на паровой ванне в течение 1 час, охлаждают до комнатной температуры, приоткрыв пробку, и переводят в химический стакан емкостью 600 мл, содержащий 75 мл ацетона. Взбалтывая раствор, наливают в него пипеткой 100 мл 1 н. раствора NaOH и затем, пользуясь рН-метром, быстро оттитровывают избыток щелочи до рН = 8,8 1н. раствором HCl. Одновременно проводят холостой опыт.

Вычисление результатов анализа

Если D — разница между объемом стандартного раствора, израсходованным на титрование в холостом опыте и в опыте с образцом после нейтрализации свободной кислоты или щелочи в образце, N — нормальность стандартного раствора HCl, a — вес образца, гидроксильный эквивалентный вес определяют по формуле

$$\text{ОН, экв. вес} = \frac{a \cdot 1000}{SDN}$$

2. АНАЛИЗ ФУРФУРОЛ-ФЕНОЛЬНЫХ СМОЛ

А. Определение содержания свободного фенола

Большинство методов, которыми пользуются для определения несвязанного фенола в фенольно-формальдегидных смолах, не применимо для анализа фурфурол-фенольных смол вследствие помех, вызываемых со стороны свободного альдегида. При работе по методу Смита, Рагга и Баумана [27], основанному на использовании полосы поглощения при 14,4 μ в инфракрасном спектре ацетоновых растворов смолы, присутствие свободного альдегида не мешает определению. Однако мы не располагаем данными об использовании указанного метода для исследования фурфурол-фенольных смол.

Во всех других методах [15, 20, 21] фенол предварительно отделяется от смолы путем перегонки с водяным паром или экстрагированием и производится анализ дистиллата или экстракта. Методы, предложенные Ошима и Имото [21], а также Хасламом и др. [15], основаны на титровании дистиллата смесью KBr с KBrO_3 . Так как этот реагент также бромует фурфурол [1], то метод не применим к фурфурол-фенольным смолам. В методе Петрова и Шмидта [22] проводят осаждение трибромфенола из экстракта и определяют фенол путем взвешивания осадка. Поскольку продукты бромирования фурфуrolа остаются в растворе при этих условиях, альдегид не мешает определению.

Автор пользуется вариантом последнего метода; свободный фенол и фурфурол подвергаются перегонке с водяным паром из этиленгликолевого раствора смолы. Ниже приведена подробная методика.

Реагенты

Этиленгликоль х. ч.

Бромирующий раствор. Раствор 10 г брома и 15 г KBr в 100 мл дистиллированной воды.

Методика определения

В перегонную колбу помещают тщательно отвешенную навеску в 1,5 г образца исследуемой смолы и добавляют 100 мл этиленгликоля. Смесью нагревают до тех пор, пока смола не растворится. Колбу соединяют с холодильником и с капельной воронкой. Капельную воронку заполняют водой, которую добавляют в колбу по каплям примерно с той же скоростью, с какой происходит ее перегонка. Вода в колбе допускается лишь в ограниченном количестве, так как она вызывает осаждение смолы. Перегонка продолжается до тех пор, пока образец не даст отрицательной реакции на фенол с бромной водой. Дистиллат разбавляют дистиллированной водой до 500 мл. Затем к аликвотной части раствора объемом в 100 мл добавляют бромирующий реагент до тех пор, пока желтая окраска раствора перестанет исчезать. Дав постоять 5—10 мин, осадок отфильтровывают через тарированный фильтр из спекшегося стекла, промывают раствором тиосульфата натрия и дистиллированной водой в количестве не большем 100 мл. Затем сушат его 12 час в вакуум-эксикаторе и взвешивают. Сушку при повышенных температурах производить не рекомендуется, так как продукт возгоняется.

Вычисление результатов анализа

Вычисление процентного содержания фенола производится по формуле

$$\% \text{ фенола} = \frac{G \cdot 94,1 \cdot 5 \cdot 100}{330,8 \cdot a} = \frac{142,07 G}{a},$$

где G — вес осадка и a — вес образца смолы.

Для двух параллельных опытов отклонение равно $\pm 0,50\%$ от общего веса. Количество найденного фенола составляет 95—99% от присутствующего в образце.

Б. Определение содержания свободного фурфурола

После определения свободного фенола изложенным выше методом, казалось бы, что можно определить фурфурол в аликвотной части дистиллата при помощи любого подходящего способа. Однако, как показывает опыт, таким путем очень трудно добиться получения воспроизводимых результатов.

При исследовании смол в органических растворителях можно пользоваться видоизмененным методом Брайента и Смита [4] с применением солянокислого гидроксилamina. Вследствие того что смоляные растворы обычно бывают окрашены, необходимо титрование производить потенциометрическим методом. Наблюдаемые при этом конечные точки титрования не очень резкие и результаты плохо воспроизводимы. Бисульфитный метод Дюнлопа и Тримбла [8] не может быть применен для анализа смол в органических растворителях, поскольку большинство смоляных растворов сильно окрашено. Для таких растворов был успешно использован метод Сиггиа с применением лаурилами́на [26]; он дает более резкую конечную точку титрования, чем метод с применением солянокислого гидроксилamina, а отклонения результатов параллельных анализов составляют менее 1% (абсолютных).

В методе Сиггиа реакционная система должна быть безводной, так как реакция обратима и избыток воды может гидролизовать основание Шиффа. Как и большинство кетонов, формальдегид и ароматические альдегиды мешают определению.

Реагенты

Раствор лаурилами́на. Два моля лаурилами́на растворяют в 1 л 50/50 (по объему) смеси этиленгликоля с изопропанолом. Лауриламин может быть приобретен под названием армин 12 D у фирмы «The Chemical Division of Armour and Co.».

1 н. раствор салициловой кислоты в смеси этиленгликоля с изопропанолом, установленный по спиртовому раствору NaOH.

Раствор равных частей (по объему) изопропанола и бензола.

Методика определения

В колбу емкостью 100 мл, снабженную стеклянной пробкой, вносят навеску образца исследуемой смолы, содержащую около 0,02 моля свободного фурфурола, и растворяют ее в 50 мл смеси спирта с бензолом. Добавляют точно 20 мл раствора лаурилами́на, вставляют на место пробку и встряхивают смесь в течение нескольких минут. Дав раствору постоять в течение 1 час, переводят его вместе со смесью этиленгликоля и изопропанола в химический стакан емкостью 250 мл и избыток лаурилами́на оттитровывают потенциометрически 1 н. раствором салициловой кислоты до $pH = 7$. С реагентом проводят холостой опыт. Для определения свободной кислоты или щелочи, содержащихся в образце, растворяют отдельную навеску образца в спирто-бензольной смеси, добавляют соответствующее количество этиленгликоля и титруют до $pH = 7$.

Вычисление результатов анализа

Если D — разность в миллилитрах между объемами стандартного раствора, израсходованными на титрование в холостом опыте и в опыте с образцом, N — нормальность раствора салициловой кислоты и a — вес образца в граммах, то

$$\% \text{ альдегида} = \frac{DN \cdot 96,1 \cdot 100}{1000a} = \frac{9,6DN}{a}$$

Значения, полученные автором при исследовании образцов с известным содержанием свободного фурфурола, составляют около 97% от теоретических.

В. Температура плавления

Так как некоторые фурфурол-фенольные смолы при нагревании образуют поперечные связи в отсутствие катализатора, то необходимо быстро производить определение температуры плавления. Для этой цели очень полезен стержень Денниса-Парра или аналогичный ему прибор. Стержень нагревают с одного конца, что приводит к возникновению вдоль него температурного градиента. Смолу в виде порошка рассыпают по поверхности стержня и оставляют на 10 сек. Затем ее счищают и по показаниям потенциометра отмечают температуру, при которой смола прилипает к стержню.

3. АНАЛИЗ СМОЛ, ПОЛУЧАЕМЫХ НА ОСНОВЕ ФУРИЛОВОГО СПИРТА

А. Число омыления

Вследствие реакций раскрытия кольца, которыми сопровождается смолообразование, смолы на основе фурилового спирта содержат незначительные количества омыляемых веществ. Смолы недостаточно хорошо растворимы в водной щелочи, чтобы омыляться в обычных условиях. Однако было обнаружено, что при добавлении к омыляющему раствору фурилового спирта, получается гомогенная система. Добавляемый фуриловый спирт должен быть обработан бисульфитом натрия для удаления свободного фурфурола, так как альдегид может либо вступать в реакцию конденсации со смолой, либо в реакцию Канинциаро.

Приборы

рН-метр.
Большие пробирки 29 × 200 мм, снабженные специальным приспособлением, называемым «холодными пальцами», или другим охлаждающим устройством.
Химические стаканы емкостью 250 мл.
Паровая баня или баня с горячей водой и подставка для пробирок.

Реагенты

Омыляющий раствор, состоящий из 45 частей 0,5 н. раствора КОН в фуриловом спирте, 45 частей этанола и 10 частей воды.
0,5 н. спиртовый раствор HCl в 90%-ном спирте.

Методика определения

Отвешивают в большую пробирку 2—3 г образца исследуемой смолы и наливают пипеткой 50 мл омыляющего раствора. Присоединяют «холодные пальцы» и нагревают систему в течение 10 час при температуре около 90° С. После охлаждения раствор переводят в химический стакан и пробирку промывают 20 мл воды. Полученные растворы титруют 0,5 н. спиртовым раствором HCl до рН = 9,5. Проводят холостой опыт. Израсходованное на омыление количество щелочи равно разности объемов стандартного раствора, пошедших на титрование в холостом опыте и в опыте с образцом.

Вычисление результатов анализа

Число омыления (ч. о.), выраженное в миллиграммах КОН, израсходованного на омыление 1 г образца, вычисляется по формуле

$$\text{ч. о.} = \frac{D \cdot N \cdot 56,1}{a}$$

где D — разность объемов (в мл) стандартных растворов едкого кали, израсходованных на титрование в холостом опыте и в опыте с образцом; N — нормальность стандартного раствора едкого кали; a — навеска исследуемого вещества (в граммах).

Б. Буферный эквивалент

Смолы на основе фурилового спирта обычно готовят нагреванием мономера с кислотой в колбе с обратным холодильником. Когда достигается требуемая степень протекания реакции, кислотный катализатор и любая дополнительная кислота, образовавшаяся во время реакции, нейтрализуются щелочью. Буферное действие любых солей, оставшихся после этой операции, должно быть предотвращено при конечном отверждении смолы под действием катализатора. Буферным эквивалентом называют число миллиэквивалентов кислоты, необходимых для доведения 100 г смолы до $pH=2$.

Реагенты

Смесь метанола с бензолом, состоящая из равных объемов обоих компонентов. Стандартный 0,1 н. раствор HCl в этаноле.

Методика определения

В два химических стакана тщательно отвешивают по 25 г смолы и каждый образец растворяют в 57 мл спирто-бензольной смеси. Добавляют воду (10 мл) и титруют растворы спиртовым раствором HCl до $pH = 2$, пользуясь pH-метром.

Вычисление результатов анализа

Буферный эквивалент вычисляется по формуле

$$\text{Буферный эквивалент} = \frac{V \cdot N \cdot 100}{a},$$

где V — объем (в мл) стандартного раствора HCl, израсходованного на титрование образца; N — нормальность стандартного раствора HCl; a — навеска исследуемого вещества (в граммах).

В. Определение свободного формальдегида

Смолы на основе фурилового спирта и формальдегида часто содержат некоторое количество несвязанного формальдегида. Для его определения может быть использован метод с применением гидроксилamina. Однако при этом не исключается некоторая погрешность, так как фуриловый спирт и его полимеры взаимодействуют с кислотами с образованием карбонильных соединений. В этом случае предпочтительнее пользоваться методом Сиггиса с применением лаурилами́на [26], описанным в разделе III-2-Б.

IV. ИСПЫТАНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ КАЧЕСТВ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СМОЛ

1. ИСПЫТАНИЯ, ПРОВОДИМЫЕ КАК ДЛЯ ФУРФУРОЛ-ФЕНОЛЬНЫХ СМОЛ, ТАК И ДЛЯ СМОЛ НА ОСНОВЕ ФУРИЛОВОГО СПИРТА

Большинство смол на основе фурилового спирта используется в смоляных растворах, где их конечное отверждение достигается под действием кислотного катализатора. При оценке таких промежуточных смол с целью контроля производственного процесса либо с целью их усовершенствования важно знать:

а) скорость отверждения; б) допустимое количество кислотного катализатора при приемлемом сроке применения смолы без нарушения ее каче-

ства; в) степень предельного отверждения; г) количество кислоты, необходимое для отверждения смолы.

Для фурфурол-фенольных смол, которые обычно используются в пресс-порошках вместе с гексаметилентетрамином в качестве вулканизирующего агента, только скорость отверждения и степень предельного отверждения представляют интерес. Последняя может быть определена для формованной смолы экстрагированием ацетоном по методу АОИМ [2].

А. Скорость отверждения

Пожалуй, наиболее распространенным методом оценки скорости отверждения смол является так называемое испытание «ударного отверждения». Этот метод мало применим при оценке смол, которые быстро застудневают, но могут в течение долгого времени находиться в каучукообразном состоянии. Метод Софера и др. [28], по которому измеряются изменения в скорости и затухании ультразвуковых волн на образцах в закрытых формах, дает отличные результаты. Однако многие из смол, подлежащих испытанию, могут, по-видимому, прилипнуть к стенкам формы.

Метод Данненберга [6], измерявшего температуру размягчения и набухание отвержденных эпоксидных смол, явно не применим к смолам, которые не набухают под действием растворителей и не размягчаются при нагревании.

Хорошо известно, что, когда растворимость отверждаемой смолы в ацетоне достигает минимальной величины, получается оптимальное отверждение. Описанный ниже метод основан на определении экстрагируемого ацетоном вещества из листов бумаги, пропитанной смолой, которая отверждалась под давлением в течение разных периодов времени и с различным количеством катализатора [3]. Поскольку используется умеренное давление, испытание вполне можно сравнить с условиями формовки. Если бумага пропитана в слабой степени, то можно быстро осуществить полное экстрагирование и одновременно получить большое число кривых.

Приборы

Аналитические весы.

Сосуд для экстрагирования ацетоном емкостью ~ 20 л.

Подставка для образцов, подвергаемых сушке и экстрагированию. Такая подставка может быть изготовлена из проволоки. На ней должно помещаться около 50 листов бумаги.

Эксикатор, в котором может уместиться подставка.

Две небольшие чашки для погружения образцов и для их осушения.

Горячий пресс с пластинами размером 30 см × 30 см.

Два сушильных шкафа с искусственной вентиляцией, один при температуре 60° С и другой при 120° С.

Кусок асбеста размером 30 см × 30 см.

Несколько листов алюминиевой фольги размером 30 см × 30 см.

Вещества и реагенты

Листки фильтровальной бумаги (или любой α -целлюлозной бумаги) размером 11 см. 50%-ный раствор свежеприготовленной *n*-толуолсульфокислоты (для полимеров на основе фурилового спирта).

20%-ный раствор гексаметилентетрамина в смеси спирта с водой (50/50), приготовленный путем разбавления этого вещества в воде и последующего разбавления полученного водного раствора спиртом (для фурфурол-фенольных смол).

Ацетон х. ч.

25% -ный раствор смолы (для полимеров на основе фурилового спирта; для фурурол-фенольных полимеров концентрация должна быть 20%). Содержание твердых частиц должно быть таково, чтобы можно было достигнуть пропитывания до 20%. В качестве растворителя используется смесь равных объемов метанола с бензолом.

Методика определения

Четыре листка бумаги, предназначенные для определения скорости отверждения, высушивают в течение 2 час в сушильном шкафу при 120° С. По окончании сушки их помещают на подставке в эксикатор для охлаждения. Для эксикатора используется специальная крышка из плексигласа с тем, чтобы при вращении подставки образцы можно было вынимать через щель в крышке. Для сведения к минимуму влагопоглощения следует производить взвешивание как можно быстрее.

Раствор катализатора добавляют к смоляному раствору в требуемых пропорциях. Полученную смесь помещают в чашку для пропитывания и погружают четыре кусочка бумаги, предназначенных для аналогичных испытаний. (Таким образом, если должны быть испытаны смолы, отверждаемые в течение трех различных промежутков времени, то погружают 12 листов.) Затем жидкости дают стечь с листов до тех пор, пока они не станут почти сухими, а избыток жидкости удаляют посредством фильтровальной бумаги, которой касаются нижней части каждого листка. Листки переворачивают для того, чтобы испарился избыток влаги, помещают на подставку и сушат в течение 30 мин в сушильном шкафу при 60° С.

Четыре куска пропитанной и высушенной бумаги помещают на кусок алюминиевой фольги (размером 30 см × 30 см), по одному куску в каждый угол. Фольгу кладут на нажимную подушку прессы (несколько листов бумаги). Затем все это устройство помещают на лист асбеста. Образцы накрывают листом алюминиевой фольги и помещают на нижнюю плиту горячего прессы, в котором поддерживается требуемая температура. Пресс приводят в действие и создают давление не менее 0,7 кг/см². Отсчет времени начинается с того момента, как образец коснется верхней плиты. Через определенный промежуток времени образцы вынимают из прессы и помещают как можно быстрее на подставку в эксикатор. После охлаждения их взвешивают и определяют количество отвержденной смолы путем вычитания первоначального веса бумаги.

Снова помещают образцы на подставку и погружают в ацетон на 30 мин. Если ацетон вследствие экстрагирования большого количества смолы сильно окрашивается, то следует взять свежую его порцию. Если экстракт снова окрашивается, нужно опять заменить жидкость, и делать это до тех пор, пока экстракт не будет бесцветным. Образцы высушивают в течение 2,5 час при 120° С, помещают для охлаждения в эксикатор и взвешивают.

Вычисление результатов анализа

Для вычисления %-ного содержания экстрагируемых веществ вычитают вес смол после экстрагирования из веса отвержденных смол. Вес смолы определяют путем вычитания первоначального веса листов чистой бумаги из веса листов бумаги с отвержденной смолой.

$$\% \text{ экстрагируемых веществ} = \frac{G \cdot 100}{a};$$

G — вес экстрагированного вещества (в граммах); a — вес смолы (в граммах).

Расхождение в результатах анализа двух параллельных проб при большом содержании экстрагируемых веществ должно колебаться в пределах $\pm 2\%$, а при малом содержании в пределах $\pm 0,5\%$.

Этим методом могут быть получены данные для построения кривых зависимости количества экстрагируемых веществ от времени отверждения при постоянном количестве катализатора или от процентного содержания катализатора при постоянном времени отверждения.

2. ИСПЫТАНИЯ СМОЛ, ПОЛУЧАЕМЫХ НА ОСНОВЕ ФУРИЛОВОГО СПИРТА

А. Продолжительность жизни

Продолжительностью жизни называют период, в течение которого смола остается пригодной для эксплуатации; это время отсчитывается от

момента добавления катализатора, используемого для конечного отверждения. Вследствие изменений в клейких и тиксотропных свойствах применение измерителя времени желатинизации [5] не считается целесообразным для смол на основе фурилового спирта. Результаты определения продолжительности жизни систем, содержащих наполнитель, таких, как смолистые растворы, очень плохо воспроизводимы, и большие количества наполнителей маскируют до некоторой степени свойства смол.

Смолистые растворы часто охлаждают (особенно при перемешивании); однако степень охлаждения весьма различна и во многих случаях охлаждение не производится. Поэтому продолжительность жизни определяется в адиабатических условиях, и можно ожидать, что она может быть продлена путем охлаждения.



Р и с. 5.
Прибор для испытания продолжительности жизни смолы.

1 — стеклянный стержень толщиной 2 мм; 2 — резиновые пробки; 3 — пробирка размером 29×200 мм; 4 — пробирка размером 16×150 мм.

Приборы

Микробюретка на 2 мл, снабженная резервуаром емкостью 50 мл. Прибор для испытания (см. рис. 5). Термостат с постоянной температурой 30° С.

Реагент

50%-ный раствор *n*-толуолсульфокислоты в изопропанол. Его следует готовить незадолго до употребления.

Методика определения

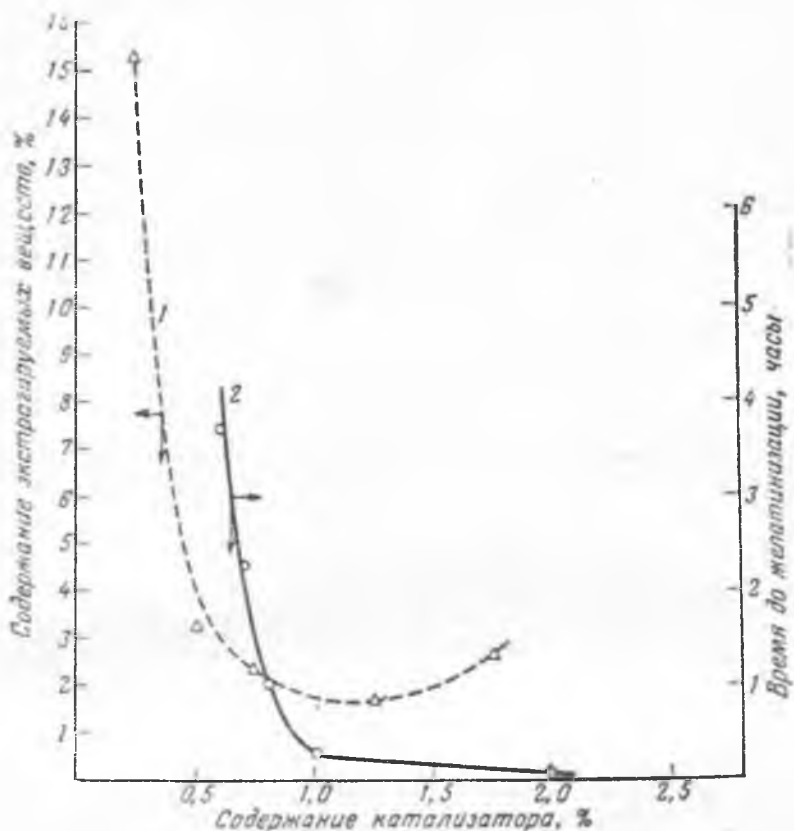
Выдерживают смолу и пробирки в течение некоторого времени при 30° С. Образцы (каждый по 10 г) отвешивают в пробирки и до употребления хранят в термостате. Затем медленно при перемешивании добавляют из микробюретки раствор кислоты в различных пропорциях (например, 0,25—5%). При большом содержании катализатора необходимо соблюдать осторожность, так как реакция может быть сильно экзотермичной. Пробирки в металлических кожухах помещают в термостат сразу после добавления катализатора, но перемешивание продолжают еще 2 мин. Затем в образце оставляют стержень для перемешивания, но пробирку неплотно закрывают пробкой с одним отверстием для сведения к минимуму радиации. Стержень для перемешивания должен свободно двигаться в отверстии пробки. Время от времени проверяют консистенцию, медленно вынимая стержень. Конечной точкой считается тот момент, когда образец становится каучукообразным. Как только стержень вынут, смола перестает вытягиваться и слегка оседает. Отмечается время застудневания. Результаты анализа двух параллельных проб должны совпадать в пределах 10%. Можно построить кривые зависимости продолжительности жизни от содержания катализатора в процентах. Часто представляет интерес построить на том же графике кривую зависимости количества экстрагируемых веществ от процентного содержания катализатора (см. рис. 6). График показывает количество катализатора, требуемое для отверждения смолы, и соответствующую продолжительность жизни.

Примечание. Если пробирки используются повторно и моются в растворе каустика, то перед употреблением их следует вымочить в разбавленной кислоте и несколько раз промыть.

Б. Степень предельного отверждения

Так как смолы на основе фурилового спирта обычно чаще отливаются, нежели формируются, то был разработан метод, в котором производится отливка смолы в контролируемых условиях, полученный образец размалывается,

экстрагируется смесью спирта с бензолом и затем определяется содержание твердого вещества в экстракте. Смесью спирта с бензолом предпочитают ацетону, потому что последний реакционноспособен в присутствии следов кислоты.



Р и с. 6. Кривые продолжительности жизни и отверждения типичной смолы на основе фурилового спирта.

1 — кривая содержания экстрагируемых веществ после отверждения; 2 — кривая продолжительности жизни.

Приборы

Две пробирки 20 × 150 мм.

Микробюретка емкостью 1 или 2 мл с делениями, каждое из которых отвечает 0,01 мл. Ледяная баня с подставкой для пробирок.

Два термостата, один при температуре 60°, другой при 100° С.

Стальная ступка для предварительного размола смол.

Молотковая мельница.

Сита, 40 и 140 меш.

Аппарат Вилея — Ричардсона [2] для экстрагирования.

Реагенты

50%-ный раствор *n*-толуолсульфокислоты в изопропанол, свежеприготовленный.

Смесь этанола с бензолом, получаемая путем смешения равных объемов обоих компонентов.

Методика определения

В две пробирки отвешивают образцы исследуемой смолы (каждый по 15 г) и добавляют к ним из микробюретки 0,90 мл 50%-ного раствора *n*-толуолсульфокислоты,

энергично перемешивая смесь для избежания местной желатинизации. Пробирки погружают в ледяную баню и встряхивают в течение 5 мин. Образцы оставляют в водяной бане на 2 час и дают им нагреться до комнатной температуры, после чего вместе с водяной баней помещают в термостат при температуре 60° С на 16 час. По истечении указанного времени образцы вынимают из бани, подвергают отверждению 3 час в термостате при 110° С и затем осторожно разбивают пробирки для отделения их от образцов. Отливки разламывают в стальной ступке, размельчают в порошок в молотковой мельнице и просеивают так, чтобы отделить частицы, проходящие через сито в 40 меш и остающиеся на сите в 140 меш. Измельченные в порошок смолы (1—2 г образца в каждом из параллельных опытов) отвешивают в фильтровальные гильзы и накрывают стеклянной ватой для предотвращения потери смолы в результате разбрызгивания растворителя. Экстрагирование проводится в течение 10 час смесью спирта с бензолом в аппарате Вилея — Ричардсона [2].

Пробирки, содержащие этот растворитель, осторожно высушивают и перед употреблением взвешивают. В конце экстрагирования растворитель выпаривают на паровой бане. Пробирки сушат в течение 3 час при 110° С и после охлаждения в эксикаторе снова взвешивают.

Вычисление результатов анализа

$$\% \text{ экстрагируемых веществ} = \frac{G \cdot 100}{a};$$

G — вес экстрагированного вещества (в граммах); a — навеска образца (в граммах). Результаты анализа двух параллельных проб не должны отличаться более чем на $\pm 0,25\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Angel F. G., *Analyst*, 72, 178—184 (1947); *Chem. Abstr.*, 41, 5057 f (1947).
2. *Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 6, D 494—46, Philadelphia, 1955, p. 375.*
- 2a. *Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 5, D 847—47, Philadelphia, 1955, p. 1243.*
3. Brown L. H., Huettt P. G., *Preprints, Am. Chem. Soc., Division of Paint, Plastics, and Printing Ink Chemistry*, 14, № 2, 49—64 (Sept. 1954).
4. Bryant W. M. D., Smith P. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 57 (1935).
5. Burnett R. E., *Preprints, Am. Chem. Soc., Division of Paint, Varnish, and Plastics Chemistry*, Sept., 1952, p. 221.
6. Dannenberg H., *Preprints, Am. Chem. Soc., Division of Paint, Plastics, and Printing Ink Chem.*, 15, № 1, 252—255 (Apr. 1955).
7. Dunlop A. P., Peters F. N., Jr., *Ind. Eng. Chem.*, 34, 814—817 (1942).
8. Dunlop A. P., Trimble F., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 11, 602—603 (1939).
9. Elving P. J., Warshowsky B., *Anal. Chem.*, 19, 1006 (1947).
10. Hachihama Y., Imoto M., *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 47, 183 (1944); *Chem. Abstr.*, 43, 5225 (1949).
11. Hachihama Y., Imoto M., Kuwata T., *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 47, 178 (1944); *Chem. Abstr.*, 43, 5225 (1949).
12. Hachihama Y., Imoto M., Kuwata T., *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 47, 180 (1944); *Chem. Abstr.*, 43, 5225 (1949).
13. Hachihama Y., Imoto M., Kuwata T., Ishii Y., *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 47, 186 (1944); *Chem. Abstr.*, 43, 5225 (1949).
14. Hachihama Y., Shono T., *J. Chem. Soc. Japan., Ind. Chem. Sect.*, 55, 260—262 (1952); *Chem. Abstr.*, 47, 10889h (1953).
15. Haslam J., Whettem S. M. A., Newlands G., *Analyst*, 78, 340—347 (1953); *Chem. Abstr.*, 47, 11160j (1953).

16. Hillyer J. C., Deutschman A. J., Jr., *Anal. Chem.*, **20**, 1146 (1948).
17. Imoto M., Kuwata T., Asao C., *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **47**, 359 (1944); *Chem. Abstr.*, **43**, 5225 (1949).
19. Lilley H. S., Osmond D. W. J., *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, **66**, 340—341 (1947); *Chem. Abstr.*, **42**, 1578i (1948).
20. Ogg C. L., Porter W. L., Willits C. O., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 394—397 (1945).
21. Oshima K., Imoto E., *Chem. High. Polymers (Tokyo)*, **3**, 51—56 (1946); *Chem. Abstr.*, **44**, 1160i (1950).
22. Петров Г. С., Шмидт Ю., *Пром. орг. химии*, **2**, 102—104 (1936); *Chem. Abstr.*, **31**, 1775 (1937).
23. Порай-Кошиц А. Е., Кудрявцев Н. А., Машкилейсон Б. Е., *Kunststoffe*, **23**, 917 (1933); *Chem. Abstr.*, **27**, 3709 (1933).
24. Reineck E. A., *Mod. Plastics*, **30**, № 2, 127 (1952).
25. Siggia S., *Quantitative Organic Analysis via Functional Groups*, Wiley, New York, 1949, p. 7.
26. Siggia S., Segal E., *Anal. Chem.*, **25**, 830—831 (1953).
27. Smith J. J., Rugg F. M., Bowman H. M., *Anal. Chem.*, **24**, 497—498 (1952); *Chem. Abstr.*, **46**, 5355i (1952).
28. Sofer G. A., Dietz A. G. H., Hauser E. A., *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 2743 (1953).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Итинский В. И., Каменский И. В., Остер-Волков Н. Н., *Пластические массы*, № 6, 19 (1960).
2. Итинский В. И., *Пластические массы*, № 6, 46 (1960).
3. Итинский В. И., *Пластические массы*, № 1, 76 (1961).
4. Итинский В. И., Остер-Волков Н. Н., Каменский И. В., *Пластические массы*, № 42 (1962).
5. Итинский В. И., Вилесов Г. И., Козин В. М., *Вестник техн. и эконом. информ.*, № 3, 47 (1961).
6. Итинский В. И., *Пластические массы*, № 6, 46 (1960).
7. Каменский И. В., Итинский В. И., Унгуреан Н. В., *Пластические массы*, № 10, 8 (1960).
8. Каменский И. В., Итинский В. И., Корзнева Ю. И., *Изв. Высш. уч. зав., Химия и хим. технология*, № 1, 89 (1959).
9. Каменский И. В., Унгуреан Н. В., Коварская Б. М., Итинский В. И., *Пластические массы*, № 12, 9 (1960).
10. Каменский И. В., Итинский В. И., Пешехонова А. Л., *Пластические массы*, № 10, 15 (1961).
11. Каменский И. В., Итинский В. И., Теплов Н. Е., Андрианов Б. В., *Пластические массы*, № 8, 12 (1961).
12. Каменский И. В., Санин И. К., Коршак В. В., *Пластические массы*, № 3, 8 (1962).
13. Коршак В. В., *Методы высокомолекулярной органической химии*, Изд. АН СССР, 1953.
14. Лазарев А. И., Сорокин М. Ф., *Синтетические смолы для лаков*, Госхимиздат, 1953.
15. Nagg E. V., *Acta chim. Acad. Scient., Hung.*, **12**, 15 (1957).
16. Sprasi P., Teodorescu G., *Ser. stiint. nat.*, **16**, 75 (1957).

VIII. ПРИРОДНЫЕ СМОЛЫ

Ч. Ферри

Charles M. Ferri (Thurston and Braidich Division, Morningstar-Paisley, Inc.)

I. ВВЕДЕНИЕ

В течение многих лет природные смолы служили основным источником сырья для производства защитных покрытий. Несмотря на то что за последнее время в связи с развитием производства синтетических смол значение их уменьшилось, они продолжают применяться самостоятельно или в качестве добавок к синтетическим смолам, и потому сведения об анализе их весьма полезны.

Природные смолы представляют собой вещества, выделяемые растениями различных видов и продаются под специальными названиями. Кроме того, природные смолы являются ископаемыми, образовавшимися из давно погибших деревьев.

Канифоль и шеллак здесь рассматриваться не будут.

В лакокрасочной промышленности природные смолы обычно называют камедями. Однако, если пользоваться строгой терминологией, камеди следует отнести к сахарам и углеводам. Эти вещества растворяются в воде, образуя вязкие растворы, и не растворяются в высыхающих маслах и органических растворителях. При нагревании камеди, не плавясь, полностью разлагаются. В отличие от них, другие природные смолы нерастворимы в воде, более или менее растворимы в органических растворителях и растительных маслах и по химическим свойствам относятся к терпенам или к эфирным маслам. При нагревании смолы плавятся и перегоняются с образованием летучих масел, являющихся терпенами. Остаток, который изготовители лаков называют «плавленной камедью» или смолой, растворим в горячих растительных маслах. Некоторые из более мягких смол непосредственно растворимы в органических растворителях или маслах, но во всех случаях совершенно нерастворимы в воде.

В основном природные смолы с точки зрения их использования подразделяются на спирторастворимые (термин «спирт», первоначально обозначавший этиловый спирт, теперь включает многие другие растворители) и масло-растворимые. Смолы, относящиеся к первому классу, обычно растворимы непосредственно, тогда как смолы второго класса требуют обработки в условиях нагревания. Спирторастворимые смолы в основном являются мягкими, в то время как смолы, растворимые в маслах, представляют собой твердые вещества. Смолы известны под названиями, указывающими либо на их происхождение, либо на отличительную особенность, либо на название порта, откуда происходит транспортировка смолы. Затем они классифицируются на четыре основные группы: дамары; восточно-индийские смолы, которые являются полускопаемыми; копалы, в том числе манильский копал, варьирующие по твердости от мягких и полутвердых до твердых и окаменелых, включая конго — наиболее твердую из натуральных смол, и каури; четвертая группа представляет собой смешанный класс, включающий

очень мягкую смолу элеми, акроиды, мастикс и сандарак. Практически можно считать, что смолы непрерывно изменяются по растворимости и твердости, образуя ряд, начинающийся от самых твердых — копалов (ископаемых) до самых мягких — дамаров, получаемых путем свежих подсечек живых деревьев.

Природные смолы первоначально были найдены в основном в районе Конго в Африке. Эти смолы получают из определенных видов растений, обычно под наблюдением правительственных органов. Природные смолы классифицируются следующим образом [1, 2].

Дамары. Низкое кислотное число, недавнее происхождение, растворимы в органических растворителях и в маслах.

А. Батавский.

Б. Сингапурский.

Восточно-индийские смолы. Полуископаемые смолы недавнего происхождения, относящиеся к дамарам, растворимы в органических растворителях и маслах.

А. Бату.

Б. Черные.

В. Светлые восточно-индийские смолы Сингапур (Разак).

Г. Светлые восточно-индийские смолы Макассар (Хайрое).

Копалы. Они отличаются в основном более высокими кислотными числами по сравнению с дамарами.

А. Манильские смолы

1. Меленгкет, или мягкие смолы, недавнего происхождения, растворимые в спирте.

2. Лоба, или полутвердые, более позднего происхождения, растворимые в спирте.

3. Филиппино-манильские (альмасига), более позднего происхождения, растворимые в спирте и в маслах.

4. Понтианак, полуископаемые, твердые, растворимые в спирте и маслах.

5. Боеа, ископаемые, твердые, растворимые в маслах.

Б. Конго, африканские ископаемые, твердые, растворимые в маслах

1. Белые, цвета слоновой кости, соломенного и янтарного цвета.

В. Каури, ново-зеландские ископаемые, твердые, растворимые в маслах.

1. Светлые и коричневые.

2. Буш.

Смолы смешанного типа

А. Акроиды, красная камедь, или травянистая камедь, недавнего происхождения, растворимая в спирте.

Б. Элеми, мягкая, недавнего происхождения, бальзамного типа, растворимая в спирте.

В. Мастикс, недавнего происхождения, растворимая в спирте.

Г. Сандарак, недавнего происхождения, растворимая в спирте.

II. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

1. ТВЕРДОСТЬ

В основном наиболее твердые смолы дают самые твердые пленки, но на качество конечных пленок могут также влиять другие составные части лака или раствора, такие, как пластификатор, растворитель и т. д. Поэтому наиболее целесообразно исследовать твердость конечной пленки.

Таблица 1

Физические и химические свойства технических природных смол [1, 2]

Название смолы	l	Температура размягчения, °С	Температура плавления, °С	Удельный вес	Кислотное число		Число омыления	Иодное число	Вещества, растворяющие смолу	Вещества, не растворяющие смолу
					определенное методом прямого титрования	определенное методом обратного титрования				
Светлая восточно-индийская смола Макассар Чистая Кусковая Стружкообразная Пылевидная	1,543	101—112	127—156	1,03—1,04	16—21	23—30	40	90—115	Ароматические углеводороды, гидрогенизированные алифатические углеводороды	Спирты, сложные эфиры, кетоны
	1,542	103—110	127—143	1,03—1,05	20—23	28—32	47	66—85		
	1,540	105—120	133—137	1,03—1,05	24—30	37—43	54	82—84		
		116—122	140—156		28—35	46—69	65	88—80		
Светлая восточно-индийская смола Сингапур Чистая Кусковая Стружкообразная Пылевидная	1,541	109—128	147—156	1,04—1,05	20—27	37—38	35	83—85	Ароматические углеводороды, гидрогенизированные алифатические углеводороды	Спирты, сложные эфиры, кетоны
	1,541	110—117	153—163	1,04	19—25	28—35	33	79—81		
	1,540	110—122	138—149	1,03—1,06	23—31	33—34	40	73—87		
		114	150		27	43		81		
Багу восточно-индийская Очищенная Неочищенная Кусковая и стружкообразная Пылевидная	1,538	111—132	168—180	1,00—1,05	18—20	33	33	81	Ароматические углеводороды, гидрогенизированные алифатические углеводороды	Спирты, простые и сложные эфиры, кетоны, терпены
		124	169	1,00—1,02	28	40	47	77		
		127	160	1,02—1,03	32	41	51	71		
		131	165		46	50	56	64		

Манильские смолы (Филиппины), растворимые в спирте										Спирты и кетоны	Ароматические и алифатические углеводороды
Экстра чистая светлая	86	123	1,06	107	138	140	125				
Чистая светлая	89	129	1,07	109	130	136	123				
Экстра светлая чистая	96	128	1,07	111	135	143	124				
Чистая светлая стружкообразная	91	129	1,07	114	143	151	120				
Светлая мелкая стружкообразная	93	130	1,08	113	135	143	116				
Чистая янтарно-желтая	103	128	1,07	110	139	148	113				
Зернистая и пылевидная	110	132	1,08	110	142	157	104				
Понтианак											
Очищенный	87—135	135—161	1,07—1,08	113—118	122—131	149—180	119—142				
Смешанный чистый	95	126	1,07	121	135	148	131				
Обрезки	91	138	1,08	118	135	151	127				
Куски	99—135	136—169	1,07—1,08	112—118	126—135	151—180	106				
Стружки	82—132	136—156	1,07—1,08	119—120	127—131	154—180	125				
Босея Манильская смола											
Твердая чистая белая	79	130	1,07	118	147	143	137				
Твердая чистая янтарно-желтая	80	131	1,07—1,08	120—123	145—147	159	110—129				
Твердая чистая темная	80	132	1,07	122—141	147—150	175	110—133				
Различные смолы											
Камедь элеми	Пластики			20—35	22—35	21—44	118			Ароматические углеводороды и сложные эфиры	Алифатические углеводороды, спирты и кетоны
Камедь мастикс	55	76	1,04—1,06	50—70	57	62—90	64—142			Спирты, ароматические углеводороды	Алифатические углеводороды

Название смолы	n	Температура размягчения, °С	Температура плавления, °С	Удельный вес	Кислотное число		Число омыления	Иодное число	Вещества, растворяющие смолу	Вещества, не растворяющие смолу
					определенное методом прямого титрования	определенное методом обратного титрования				
Красная камедь кукушковая (аккрориды)		75	110—128	1,34		123	65	200	Спирты	Ароматические и алифатические углеводороды
Красная камедь поросшкообразная (аккрориды)		85	134			133		196		
Саидаракская камедь	1,545	100—130	135—150	1,05—1,09	117—155	128—155	145—157	112—141	Спирты	Ароматические и алифатические углеводороды
Каури										
Светлая XXXXX		105	130	1,04	62	66	70	148	Спирты и кетоны	Ароматические и алифатические углеводороды
Светлая XXX		110	129	1,04	62	72	76	149		
Светлая XX		105	130	1,04	57	63	67	154		
Светлая № 1		90	128	1,04	64	85	88	132		
Светлая № 2		105	127	1,04	67	88	94	120		
Светлая № 3	1,546	130	134	1,03—1,04	81	100	101	107		
Светлая стружкообразная	1,546	125	133	1,04	75	93	101	112		
Светлая пылевидная		126	131		75	103	117	82		
Кориичневая XXX		120	128	1,04	66	72	77	141		
Кориичневая X		125	141	1,04	62	74	79	133		
Кориичневая № 1		120—125	152—161	1,04	57—68	67—81	79	120—177		
Кориичневая № 2		130	153	1,04	68	81	84	114		
Кориичневая № 3	1,544	117	160	1,04	74	104	110	104		

									Нет	Все растю рители
Коричневая стружкообразная	125	162	1,04	76	127	117	84			
Коричневая пылевидная	135	225		62	93	117	56			
Баш чистая	90	121	1,04	76	79	88	146			
Баш стружкообразная	93	127	1,05	85	119	124	112			
Конго белая и цвета слоновой кости										
№ 1 белая прозрачная	1,540	128	1,05—1,07	100	115	124	115			
№ 2 мутно-белая	84	135	1,06	112	115	124	117			
№ 14 отобранная полностью очищенная белая	75—91	143—144	1,06—1,07	92—94	111—120	119	113			
№ 15 обычного сорта белая	74	144	1,05—1,06	106	118	121	114			
№ 16 промежуточного сорта белая	79	140	1,06	103	123	127	111			
№ 24 № 2 белая кусковая	89	138	1,06	95	125	119	116			
№ 25 № 2 натуральная белая кусковая	87	145	1,06	105	127	124	116			
Конго соломенно-желтая										
№ 3 отобранная чистая светло-желтая	89	176	1,06	96	114	124	127			
№ 4 чистая светло-желтая	81	178	1,05	100	118	126	133			
№ 5 чистая светло-желтая	85—97	179—220	1,06—1,07	95—110	119—132	123	131			
№ 7 чистая промытая светло-желтая	87	172	1,06	98	119	126	123			

№ 10 повторно-очищенная твердая темная желтая	82	204	1,06	94	120	126	124		
№ 11 твердая чистая темно-желтая	91 104	193-200	1,06-1,07	95-102	120-123	123-132	124		
№ 20 твердая темная желтая кусковая	95	162	1,06	99	123	124	123		
Контро сортированный и отобранный								Нет	
№ 12 отобранная чистая	86	174	1,06	101	120	124	124	Нет	124
№ 13 чистая темная	88	160	1,05	101	119	133	123		123
№ 21 отобранная кусковая обычная	93	161	1,06	99	124	127	124		124
№ 22 смешанная мелкая кусковая	95	143	1,05	109	124	128	121		121
№ 23 смешанная темная кусковая	90	147	1,05	103	124	131	121		121
									116

Если приведено одно значение, оно является средним

Ископаемые смолы являются обычно более твердыми, чем дамары; копалы тверже дамаров, хотя эти классы в данном отношении перекрещиваются в случаях наиболее мягких копалов и наиболее твердых дамаров. Обычно твердые ископаемые смолы должны быть «расплавлены» или термически обработаны; полученные таким путем так называемые плавленные смолы мягче, чем исходные материалы. Твердость природных смол уменьшается в следующем порядке: 1) конго, 2) каури, 3) боеа, 4) понтианак, 5) лоба, 6) светлая восточно-индийская смола, 7) черная восточно-индийская смола, 8) бату, 9) манильская, 10) дамар, 11) аккроиды, 12) мастикс, 13) сандарак, 14) элеми.

2. МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Исследование природных смол под микроскопом показало, что этим путем нельзя точно определить тип смолы. Сток нашел, что исследование природных смол под микроскопом полезно при оценке твердости, хрупкости и степени полимеризации, а также при определении происхождения некоторых образцов. Описание этих исследований дано в работе [4].

3. ПОВЕДЕНИЕ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ

Вследствие своей некристаллической структуры природные смолы не отличаются резкими температурами плавления. При нагревании они претерпевают постепенное разложение, при котором можно отметить начало размягчения и наконец температуру, отвечающую полному разложению которую иногда называют температурой плавления.

А. Определение температуры размягчения

Образец размолотой смолы помещают в капиллярную трубку, предназначенную для определения температуры плавления, и нагревают в бане, наполненной соответствующей жидкостью. За точку размягчения принимают температуру, при которой острые края частиц смолы размягчаются и округляются.

Б. Определение температуры плавления

Осторожно расплавляют приблизительно 0,2 г смолы на дне широкого фарфорового тигля емкостью около 17 мл. После охлаждения на образец выливают 50 г ртути, предварительно нагретой до температуры, отличающейся не более чем на 30° от предполагаемой точки плавления смолы, и в ртуть погружают шарик термометра. Тигель медленно нагревают (приблизительно со скоростью 2° С в минуту). За точку плавления принимают температуру, при которой расплавленная смола впервые появляется на поверхности ртути.

Ни один из вышеупомянутых методов не дает истинной температуры плавления, однако при идентификации и оценке исследуемой смолы особое значение придается воспроизводимости результатов. В табл. 1 приведено большое число данных о температурах размягчения и плавления различных сортов природных смол.

4. УДЕЛЬНЫЙ ВЕС

Удельный вес природных смол лежит в узком интервале 1,04—1,06, и, следовательно, возможность идентификации на основании его значений весьма ограничена.

Однако было найдено, что определения удельного веса полезны, когда требуется отличить природные смолы от синтетических.

Методика определения

Приготавливают ряд растворов солей с удельным весом 1,020; 1,030; 1,040 и т. д. Тщательно смачивают водой кусок образца смолы и погружают его в соляные растворы. За удельный вес смолы принимается удельный вес соляного раствора наименьшей плотности, в котором будет плавать смола. Удельные веса смол приведены в табл. 1.

5. ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Показатель преломления, подобно удельному весу, изменяется в очень небольших пределах 1,15—1,16, и, следовательно, значение этих определений как средства идентификации весьма невелико. В табл. 1 приведены показатели преломления наиболее распространенных природных смол.

Методика определения

Приготавливают ряд растворов смолы (в одном и том же растворителе, но с разной концентрацией) и с помощью рефрактометра измеряют показатели преломления. Нанося эти значения в виде кривой зависимости от концентраций смолы, получают путем экстраполяции показатель преломления для чистой смолы.

6. ВРАЩЕНИЕ ПЛОСКОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Плонет и Лебманн [6] определили вращение плоскости поляризации растворов различных копалов, приготовленных путем экстрагирования смол эфиром и последующего растворения экстракта в эфире и диоксане. Результаты их исследований показали, что существуют значительные различия в этой величине для разных типов смол, но для каждого типа значения изменяются в больших пределах, и потому этим методом нельзя широко пользоваться для качественных испытаний (см. табл. 2).

Таблица 2

Вращение плоскости поляризации различных сортов копала

Занзибарский	от —25 до —30
Конго	от —24 до —34
Бенгелаский	от — 3 до —21
Анголасский	от +12 до — 2
Бразильский	от +11 до +23
Манильский	от +31 до +53
Восточно-индийский	от +32 до +37
Каури	от —1 до +23

7. ЦВЕТ

Равные части (100 г) смолы и растворителя помещают в сосуд и непрерывно взбалтывают в течение 15—18 час, после чего оставляют на 24 час. Затем порцию полученного раствора наливают в трубку вискозиметра (11 см длиной и 10,65 мм диаметром) и сравнивают цвет с цветовыми стандартами Гарднера.

8. ВЯЗКОСТЬ

50%-ный раствор, применяемый при определении цвета исследуемой смолы, используется для определения вязкости путем сравнения подъема

пузырька в растворе образца с подъемом в вискозиметре Гарднера — Холдта. В качестве стандартов служат жидкости (минеральные масла) с предварительно определенной вязкостью, запаянные в стеклянные трубки диаметром 10,75 мм и длиной приблизительно 11 см. Эти стандарты широко известны в США. Они обозначаются буквами алфавита, причем «А» обозначает наименьшую вязкость.

Жидкость неизвестной вязкости наливают в запаянную с одного конца трубку, имеющую такие же диаметр и длину, как стандартные трубки, и закрывают ее пробкой, оставляя воздушное пространство приблизительно такое же, как в стандартных трубках. Температуру неизвестной жидкости и стандартной доводят до 25° С и затем трубки устанавливают рядом в вертикальном положении. За вязкость образца принимают вязкость стандартной жидкости, в которой пузырек движется с той же скоростью, что пузырек в трубке с образцом.

Указания вязкости Гарднера — Холдта могут быть переведены в абсолютные единицы вязкости, измеряемые в пуазах:

A	0,50	I	2,25	Q	4,35	Y	17,6
B	0,65	J	2,50	R	4,70	Z	22,7
C	0,85	K	2,75	S	5,00	Z-1	27,0
D	1,00	L	3,00	T	5,50	Z-2	36,2
E	1,25	M	3,20	U	6,27	Z-3	46,3
F	1,40	N	3,40	V	8,84	Z-4	63,4
G	1,65	O	3,70	W	10,70	Z-5	98,5
H	2,00	P	4,00	X	12,9	Z-6	148,0

III. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Ниже описываются анализы, проводимые для контроля качества и в серийных опытах по изучению свойств природных смол. Во всех случаях, когда требуется растворитель, используются либо толуол, либо этиловый спирт, в зависимости от исследуемой смолы.

В табл. 3 приведены данные о растворимости некоторых широко используемых смол в спирте или в толуоле.

Таблица 3

Растворимость природных смол

Смолы, растворимые в толуоле	Смолы, растворимые в этиловом спирте
Батавский дамар	Манильская
Сингапурский дамар	Понтианак
Бату	Боеа
Черная восточно-индийская смола	Мастикс
Светлая восточно-индийская смола	Аккroidы
Элеми	

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ

А. Содержание нерастворимых веществ (по объему)

Растворяют 10 г исследуемого образца в градуированном цилиндре емкостью 100 мл в 40 мл растворителя (толуола или спирта) и встряхивают на смесителе до тех пор, пока вся смола не перейдет в растворимое состояние. Затем содержимому цилиндра дают отстояться в течение 24 час и измеряют объем осадка в миллилитрах. Это испытание проводится в трех параллельных опытах, и берется среднее из показаний.

Б. Содержание нерастворимых веществ (в процентах)

Образец смолы в 1 г растворяют в 250 мл растворителя (толуол для дамаров и этиловый спирт для манильских смол). Раствор медленно кипятят 2 час и фильтруют через взвешенный фильтр из спекшегося стекла. Остаток промывают горячим растворителем, а тигель высушивают в сушильном шкафу при 115° С. Растворы не следует оставлять на ночь, так как образующийся белый шлам делает дальнейшее фильтрование невозможным. Проводят три параллельных опыта, и на основании экспериментальных данных подсчитывают среднее процентное содержание нерастворимых веществ.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЗОЛЫ

Тигель Гуча с нерастворимыми веществами, полученными при испытании на их содержание в смоле (раздел III-1-Б), нагревают над горелкой Бунзена до постоянного веса и вычисляют процентное содержание золы.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОГО ЧИСЛА [5]

Для определения кислотного числа применяются два основных метода: (а) прямое титрование смоляного раствора стандартным спиртовым раствором гидроокиси калия; (б) обратное титрование, при котором смоляному раствору дают постоять в контакте с избытком гидроокиси калия в течение определенного периода времени, а затем избыток щелочи оттитровывают стандартным раствором кислоты. Первый метод является более удобным.

А. Прямой метод

Один грамм исследуемого образца растворяют в конической колбе емкостью 500 мл в смеси 50 мл толуола и 50 мл этилового спирта. (Образцы дамаровой смолы растворяют в первую очередь в толуоле, затем добавляют спирт и через 2—4 час титруют.) Дав раствору (мутному в случае дамаровых смол) постоять в течение нескольких минут, титруют его 0,1 н. спиртовым раствором гидроокиси калия, пользуясь в качестве индикатора фенолфталеином. Одновременно проводят холостые опыты. Кислотное число выражают числом миллиграммов гидроокиси калия, необходимой для нейтрализации одного грамма смолы.

Б. Обратный метод

К смеси, полученной при определении кислотного числа прямым методом, добавляют 5—10 мл избытка 0,1 н. раствора гидроокиси калия. Колбу закрывают пробкой и дают ей постоять 12 час при комнатной температуре. Затем отфильтровывают избыток КОН 0,1 н. водным раствором серной кислоты. Кислотное число, как и в случае прямого титрования, выражают в числе миллиграммов гидроокиси калия, требующейся для нейтрализации одного грамма смолы. Каждый раз проводят холостые определения.

В. Метод определения кислотных чисел темных смол

Для смол темного цвета (особенно плавленных смол) конечная точка титрования часто настолько маскируется, что точные определения становятся затруднительными. Для смол этого типа быстрые и надежные определения кислотных чисел могут быть проведены по методике, разработанной первоначально для анализа синтетических смол.

Методика определения

5 г исследуемой смолы растворяют в 110 мл нейтрализованной бензоло-спиртовой смеси (75/35). Перед титрованием полученного раствора 0,5 н. раствором гидроокиси

калия к нему добавляют 25 мл насыщенного раствора хлорида натрия и 10 г сухого хлорида натрия. В качестве индикатора применяют фенолфталеин.

При этом методе титрование проводят в двухфазной среде, состоящей из верхнего слоя растворителя и нижнего водного слоя. Окрашенные вещества, которые обычно маскируют конечную точку титрования, остаются в слое органического растворителя, в то время как изменение цвета индикатора происходит в водном слое. Поэтому конечная точка титрования получается вполне отчетливой. Более резкая граница между слоями получается при применении раствора соли вместо одной воды. Для сохранения насыщенного раствора добавляют твердую соль, растворяющуюся в добавляемой воде или в воде, образующейся в процессе титрования.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА ОМЫЛЕНИЯ

В колбе на 300 мл, содержащей смесь 25 мл толуола и 25 мл этилового спирта, растворяют 1 г исследуемой смолы. Пользуясь пипеткой, добавляют 10 мл 0,5 н. раствора гидроксида калия в этиловом спирте. Колбу соединяют с вертикальным холодильником и кипятят ее содержимое на паровой бане в течение 45 мин. Затем добавляют фенолфталеин и титруют жидкость стандартным 0,3 н. водным раствором серной кислоты. С каждой серией образцов проводят параллельно холостое определение. Число омыления выражают числом миллиграммов гидроксида калия, необходимой для полного связывания кислот, содержащихся в 1 г смолы.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОДНОГО ЧИСЛА (ПО ГЮБЛЮ)

Реагент

Раствор тиосульфата натрия готовят растворением 24 г кристаллической соли в 1 л воды. Для установки его титра применяют следующую методику. 3,8657 г бихромата калия растворяют в 1 л воды. 20 мл полученного раствора добавляют к смеси из 10 мл 10%-ного раствора иодида калия и 5 мл соляной кислоты. Так как каждый миллилитр данного раствора бихромата калия выделяет точно 0,01 г элементарного иода, то при добавлении 20 мл раствора бихромата выделится 0,2 г иода. Полученную смесь титруют приготовленным раствором тиосульфата натрия и концентрацию последнего выражают в эквивалентах иода.

Методика определения

25 г иода растворяют в 500 мл 95%-ного этилового спирта. 30 г хлорида ртути (II) растворяют в 500 мл 95%-ного этилового спирта. Рабочий иодный раствор готовят путем смешивания этих растворов и дают ему постоять 12—24 час. 0,2 г образца смолы растворяют в 10 мл чистого четыреххлористого углерода в колбе емкостью 500 мл. К полученной смеси пипеткой наливают 25 мл ранее приготовленного раствора иода, колбу закрывают пробкой и ставят на 12 час в темное место. Затем добавляют 15 мл 10%-ного водного раствора иодида калия, хорошо встряхивают жидкость и разбавляют водой до объема 250 мл. Избыток свободного иода титруют стандартным раствором тиосульфата натрия. В качестве индикатора применяют несколько капель раствора крахмала. Иодное число выражают числом сантиграммов иода, связываемого одним граммом исследуемой смолы*. С каждой серией образцов должно параллельно проводиться холостое определение.

6. РАСТВОРИМОСТЬ

В описании результатов испытаний на растворимость термины «слегка растворимая», «частично растворимая» и «сильно растворимая» используются тогда, когда растворитель разделяет смолу на растворимые и нерас-

* У нас принято иодное число выражать количеством граммов иода, связываемого 100 г исследуемого вещества. — *Прим. ред.*

Основные физические и химические свойства плавленых смол

Название смолы	Потери, %	Температура размягчения, °C	Температура плавления, °C	Удельный вес	Кислотное число		Число омыления	Итоговое число
					опреде- ленное методом прямого титро- вания	опреде- ленное методом обратного титро- вания		
Багавский дамар, A/D	10	80	120	1,04	13	17	22	107
Багавский дамар, A/E стандарт	10	70	110	1,04	10—15	17	15	119
Бату восточно-индийская смола кусковая и струж- кообразная	10—15	95—115	135—160	1,04	15	33	36	95
Черная восточно-индийская очищенная	10—15	110—120	135—145	1,03	12—15	14	36	88
Боеа твердая чистая янтарно-желтая	20—25	105	125—135	1,06	75—85	86	91	106
Конго № 1 белая прозрачная	25	70—80	110—120	1,04	40—60	53	64	88
Конго № 4 чистая соломенно-желтая	25	80—90	105—110	1,05	60—80	75	82	89
Конго № 11 твердая чистая темно-желтая	25	80—90	115—125	1,04	60—75	68	72	85
Конго № 21 отобранная кусковая	25	80—90	115—125	1,05	60—75	76	81	85
Каури № 2 светлая	20—25	80—90	120—130	1,06	12—20	16	27	79
Каури № 2 светлая	20—25	80	120—130	1,06	20—30	21	36	87
Манильская СВВ	25	80—90	115—120	1,06	60	67	70	99
Манильская DBB	25	85—90	125—135	1,05	50—60	53	67	96
Манильская лоба С	20	85—90	125—130	1,05	55—65	72	89	104
Восточно-индийская смола Макаassar светлая кусковая	10—15	100	140—145	1,04	12—15	22	21	95
Светло-восточно-индийская Сингапур светлая кус- ковая	10—15	100	135—140	1,04	9—14	16	17	89
Манильская (Филиппины) чистая светлая струж- кообразная	20	85	127	1,06	50—55	62	2	93
Поттванак очищенный	20—25	105	125—130	1,06	75—85	92	86	99

творимые части. Термины «студенистая жидкость» и «прозрачный вязкий гель» используются для указания, что большая часть смолы находится в растворе и остался лишь небольшой процент коллоидного нерастворимого вещества, который вызвал застуднение раствора. Обозначение «растворимый» используется тогда, когда одного растворителя будет достаточно для растворения смолы. Вещества с меньшей растворимостью в смеси с более сильными растворителями могут быть весьма полезны при применении их в качестве модифицирующих реагентов или для удешевления продукции. В этом случае обозначения «сильно растворимая», «частично растворимая» и «слегка растворимая» указывают на количество такого растворителя, который может быть использован для растворения смолы. Термин «нерастворимая» применяется для указания, в каких растворителях устойчива пленка смолы. Это относится к лакам и покрытиям, растворимым в спирте или другом органическом растворителе.

Обычно не принимается во внимание, что изменение характера нефтяных растворителей может вызвать изменение в растворимости смолы, что может привести к большим различиям в вязкости.

7. ОСНОВНЫЕ СОСТАВНЫЕ ЧАСТИ

Основные составные части природных смол классифицируются следующим образом: (а) ароматические и алифатические кислоты, (б) резинолы и резинол-таннолы (спиртовые составные части), (в) смоляные кислоты, (г) резины и (д) эфирные масла.

Подробные сведения по разделению и свойствам этих составных частей даны в работе [3].

IV. ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА СМОЛ

Для идентификации природных смол можно провести термообработку или плавку. Смолы нагревают до 300° С в течение 1,25 час (смоле конго до 340° С в течение 1,5 час) и выдерживают при этой температуре до тех пор, пока они не станут растворимыми в маслах; обычно для этого требуется около 0,5 час (для манильской смолы СВВ и лоба — около 2 час). Свойства плавленых смол приведены в табл. 4.

ЛИТЕРАТУРА

1. American Gum Importers Laboratories, Inc., Natural Resin Handbook, New York, 1939.
2. American Gum Importers Laboratories, Inc., Resin Specifications, New York, 1939.
3. Barry T. H., Natural Varnish Resins, Benn, London, and Van Nostrand, New York, 1932.
4. Dieterich R., Stock E., Analyse der Harze, Springer, Berlin, 1930.
5. Mantell C. L., Kopf C. W., Curtis J. L., Rogers E. M., Technology of Natural Resins, Wiley, New York, 1942.
6. Pionait C., Loebmann S., Chem. Umschau, 37, 321, 323, 342 (1930).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Дринберг А. Я., Технология пленкообразующих веществ, Госхимиздат, 1955.
2. Киселев В. С., Олифа и лаки, Госхимиздат, 1940.
3. Никитин В. М., Химия терпенов и смоляных кислот, Гослесбумиздат.
4. Пигулевский Г. В., Вестник АН СССР, № 3, 84 (1958).

IX. ФЕНОЛЬНЫЕ СМОЛЫ

Х. Рилей

H. E. Riley (Union Carbide Plastics Co., Divison of Union Carbide Corp.)

I. ВВЕДЕНИЕ

В производстве фенольных смол необходимо применять такие методы анализа, которые давали бы возможность охарактеризовать исходные сырьевые материалы, обеспечить контроль производственного процесса и исследовать конечные продукты. Кроме того, для исследователей, занимающихся разработкой синтеза новых смол или вопросами применения существующих смол в новых областях, представляет интерес возможность определения некоторых структурных особенностей исследуемых смол. Исследования с применением подобных методов способствуют развитию технологии пластических масс и улучшению свойств конечного продукта.

Изготовление фенольных пластиков в виде поверхностных покрытий, формовочных изделий, слоистого материала и т. д. включают по меньшей мере три производственные стадии: (а) приготовление полуфабрикатов из сырьевых материалов; (б) промежуточная обработка, при которой могут добавляться различные модификаторы (некоторые модификаторы добавляются на первой стадии); (в) окончательная обработка с целью получения готового изделия. В каждой стадии проводят исследования химических или физических свойств вещества. Продукт, полученный на последней стадии, подвергают затем испытаниям с целью определения его эксплуатационных характеристик, на основании которых делается заключение о его качестве. При фиксированных условиях проведения производственного процесса в некоторых его стадиях свойства конечного продукта могут быть определены весьма точно и воспроизведены в каждой из последовательных загрузок.

В настоящей статье рассмотрены лишь методы испытаний, применяемые на нескольких этапах первой стадии производства фенольных смол. Однако количество их так велико, что исчерпывающий обзор невозможен. Поэтому будут кратко изложены только общепринятые методы с указанием значения каждого из них и приведены ссылки на соответствующую литературу.

Описание методов определения свойств конечных продуктов, получаемых на основе фенольных смол (формовочные материалы, слоистые материалы и т. п.) дано в публикациях Американского общества испытания материалов (АОИМ) [3], фирм по изготовлению пластических масс [61] и в ряде литературных источников [48, 58].

II. АНАЛИЗ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Любой фенол может при определенных условиях реагировать с любым альдегидом, образуя смолы. Некоторые фенолы могут также реагировать с определенными кетонами с образованием особого типа смолистых веществ, которые приобрели большое значение в промышленности. Фактически лишь

Таблица 1

Главные сырьевые материалы, применяемые в производстве фенольных смол

Соединение	Температура плавления, °С	Пределы кипения, °С
Фенолы		
Фенол ^а	40,6	180—182
Кислые фракции каменноугольного дегтя ^{б,в}	—	180—260
Фенол	40,6	181,6
о-Крезол	30,6	191
м-Крезол	11,9	202,8
п-Крезол	34,1	201,1
о-Этилфенол	24,3	207
2,4-Ксиленол	26	211,5
2,5-Ксиленол	74,5	211,5
2,6-Ксиленол ^г	48	203 ^а
м-Этилфенол	—3,4	214
2,3-Ксиленол ^г	75	218
п-Этилфенол	45,1	219
3,5-Ксиленол	68	222 ^е
3,4-Ксиленол	65	225
п-Фенилфенол	164	305—308
п-трет-Амилфенол	93	260—265
п-трет-Бутилфенол	99	236—238
Бисфенол А	155	200—220
Резорцин	110	276
Альдегиды		
Формальдегид	—	98—99 ^ж
Параформальдегид	120—170 ^з	Возгоняется и разлагается
Гексаметилентетрамин ^и	280	Разлагается
Фурфурол	—	158—162
Катализаторы		
Различные органические и неорганические кислоты, основания и соли		
Другие материалы		
Высыхающие масла, жирные кислоты, природные и синтетические смолы, пластификаторы и наполнители		

^а Натуральный и синтетический. Натуральный фенол может также содержать некоторое количество о-крезола.

^б Эти продукты также называются техническими крезолами; они представляют собой смесь компонентов. Кислые фракции каменноугольного дегтя могут быть подвергнуты фракционной перегонке, и полученные фракции применяются в чистом виде или в смеси для получения требуемых концентраций отдельных компонентов. В таблице указаны фенолы, которые могут присутствовать в кислых фракциях каменноугольного дегтя.

^в Кислые фракции каменноугольного дегтя, кипящие в пределах от 230 до 260°С, являются смесями три-, тетра- и пентаметилфенолов, 3-метил-5-этилфенола и инданола.

^г Может содержаться в небольших количествах.

^д В литературе большей частью приводится значение 212°С.

^е В литературе большей частью приводится значение 219,5°С.

^ж 37%-ный водный раствор.

^з Применяется заплавляемая трубка.

^и Обычно сокращенно называется «гекса».

немногие сырьевые материалы в силу тех или иных причин имеют техническое значение, и именно они будут рассмотрены в данном разделе.

Важнейшие сырьевые материалы, применяемые для производства фенольных смол, и некоторые из их физических свойств указаны в табл. 1.

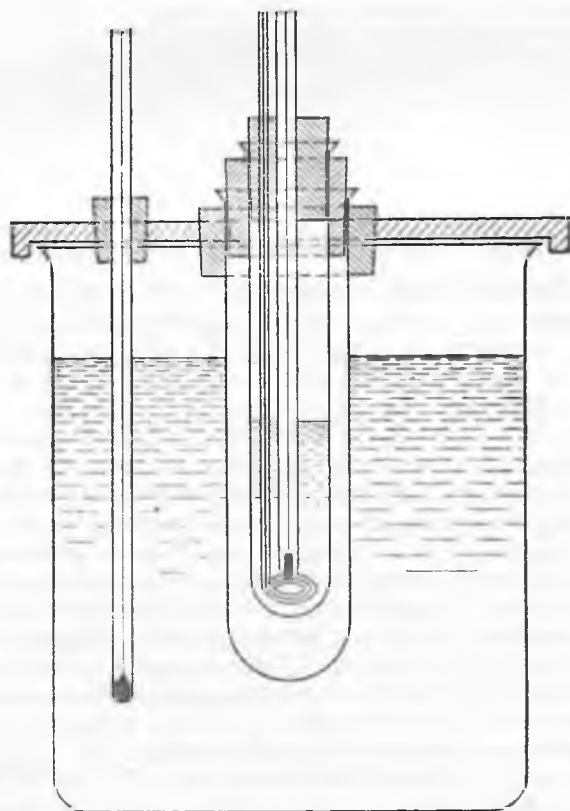
1. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ФЕНОЛОВ

А. Температура затвердевания

Термин «затвердевание» используется вместо термина «кристаллизация» потому, что им выражается скорее техническая, нежели чисто химическая характеристика. Испытание состоит в исследовании качества и однородности состава вещества в отдельных партиях. Температуры обычно более точно определяются, чем обычным методом с применением капиллярной трубки. Результаты опытов воспроизводимы в пределах $0,2^\circ\text{C}$ и контрольные значения—в пределах $0,1^\circ\text{C}$ [69]. Этот метод может быть применен к однокомпонентным фенолам или к техническим крезолом, разделенным фракционированной перегонкой их смесей.

Методика определения

Пробирку размером $2,5 \times 15$ см, вставленную в несколько большую пробирку, которая выполняет роль воздушной бани, наполняют приблизительно на $1/3$ расплавлен-



Р и с. 1. Прибор, применяемый для определения температуры затвердевания.

ным сухим фенолом. Вставляют термометр с ценой делений $0,1^{\circ}\text{C}$ и палочку для перемешивания. Весь сосуд подвешивают в бане с водой или глицерином на глубину, большую чем высота столбика жидкости в пробирке (рис. 1). При понижении температуры исследуемый образец непрерывно перемешивают. Когда начинается кристаллизация, температура остается постоянной в течение 15—30 сек, затем снова начинает понижаться или же может подняться на величину от нескольких десятых градуса до 1°C и снова понизиться. Температура в постоянной точке, или в точке максимального подъема, отмечается как температура затвердевания. При переохлаждении можно внести в качестве затравки кристаллик фенола. Для фенолов, затвердевающих несколько ниже 75°C , температура бани должна быть на $4\text{--}5^{\circ}\text{C}$ ниже ожидаемой точки затвердевания.

Б. Пределы дистилляции [17]

Описываемый ниже метод определения пределов дистилляции применим к сравнительно чистым фенолам или многокомпонентным смесям кислых фракций каменноугольного дегтя, отличающихся довольно широким интервалом дистилляции. Этот метод удобен для проверки однородности образцов различных партий исследуемого продукта и в умелых руках дает приблизительное представление о составе.

Методика определения

100 мл исследуемого образца перегоняют из дистилляционной колбы емкостью 200 мл, пользуясь 76-миллиметровым погружным термометром на 360° с ценой делений 1° . Во избежание кристаллизации в холодильнике температуру воды поддерживают достаточно высокой. Образцы, которые кристаллизуются при температурах выше 80°C , могут быть перегнаны без применения жидкости, охлаждающей трубку холодильника. Скорость перегонки поддерживается в пределах 4—5 мл в минуту. Температуру отмечают, когда первая капля упадет с конца трубки холодильника в приемный градуированный цилиндр и когда перегонится 5 мл, а затем каждый раз после отгонки порций в 10 мл дистиллируемого продукта до тех пор, пока последняя капля жидкости не испарится из колбы. В показания температур вносят поправки на влияние барометрического давления и поправку, относящуюся к калибровке термометра.

В. Исследование кислых фракций каменноугольного дегтя

Отдельные компоненты кислых фракций каменноугольного дегтя, за некоторым исключением, не используются в производстве смол. Промышленные смеси могут состоять из нескольких или из всех известных фенолов, перегоняющихся в пределах $180\text{--}260^{\circ}\text{C}$. Эти фенолы обычно встречаются в каменноугольном дегте; они получают разложением углей а также путем извлечения из сырой нефти. Воспроизведение состава определенного типа смолы, получаемой на основе технических крезолов, зависит в известной мере от точного воспроизведения состава исходной смеси кислой фракции каменноугольного дегтя. Отдельные компоненты и их относительные количества также оказывают значительное влияние на свойства получаемой смолы. Обычно для воспроизведения требуемой смеси кислой фракции каменноугольного дегтя отбирают определенные дистилляционные фракции или их смеси, причем при выборе руководствуются интервалом температур кипения и легкостью получения этих фракций в нужных количествах. Определение состава или отдельных компонентов производится тремя способами: (а) проводят тщательную фракционную перегонку и анализируют полученную кривую зависимости веса отогнанного вещества от температуры дистилляции; (б) применяют специальные методы анализа некоторых основных компонентов, например фенола, *о*-крезола, *м*-крезола и *м*-ксиленола; (в) пользуются оптическими методами исследования, например инфракрасной спектроскопией. Ниже рассмотрен каждый из указанных методов.

(1) Фракционная дистилляция

В настоящем разделе не дается описания специальных методов фракционной перегонки. Для выбора типа существующего оборудования и методов работы с ним следует обратиться к соответствующей литературе [36]. Отметим только, что эффективность дистилляционной колонки должна соответствовать не менее 25 теоретическим ступеням разделения. Дефлегматор, позволяющий периодически отбирать флегму, упрощает работу. При точном фракционировании объем каждой фракции составляет 1—2%. Считается удобной загрузка в 200—500 г, к которой добавляется 50—150 г высококипящего носителя, например даутерма. Во время дистилляции отмечается вес перегнанного продукта, приходящегося на каждый градус подъема температуры, измеренной в верхней части перегонного куба. Фракционирование кислых фракций каменноугольного дегтя, отгоняющихся при температуре выше 230° С, требует применения носителя, кипящего при более высокой температуре, такого, как *o*-фенилфенол.

Интерпретация результатов дистилляции. Значения веса перегнанного продукта, отвечающего 1 градусу, наносят на график в зависимости от температуры, в результате чего получается зигзагообразная кривая. На графике отмечают точки, соответствующие средним температурам кипения фенолов, которые, возможно, содержатся в исследуемой смеси. Суммарный вес отогнанного продукта между двумя средними точками, можно считать весом отдельного компонента, например для фенола берется температурный интервал 180—187° С, для *o*-крезола 188—196,5° С, для *m*- и *p*-крезола 196,5—206,5° С.

Если такой вес дистиллата, пересчитанный на 1 градус и выраженный в процентах, нанести на график в зависимости от температуры, то получится ступенчатая кривая. Через кривую проводят горизонтальные линии в точках истинных температур кипения компонентов. Пересекающие вертикальные линии проводятся через центр промежуточных участков и отмечаются количества дистиллированного вещества между соседними вертикальными линиями.

Вследствие близости точек кипения нескольких компонентов в ряду ксиленола описанный метод нанесения на график результатов дистилляции не применим при температурах выше 207° С.

(2) Химические методы анализа

Как уже отмечалось, прямые химические методы определения индивидуальных компонентов сложных смесей кислот, входящих в состав каменноугольного дегтя, приемлемы только для четырех фенолов.

(а) **Фенол.** Метод Чепина [29] основан на обработке образца реактивом Миллона и последующем сравнении полученных окрасок с окраской стандартных образцов, приготовленных одновременно. Этот метод применим для определения фенола при содержании его ниже 15%.

(б) ***o*-Крезол** [24]. Определение основано на установлении точки затвердевания комплекса с цинеолом.

Методика определения

Разбавляют образец сухого технического крезола достаточным количеством *o*-крезола, имеющего точку затвердевания не ниже 30,6° С, с таким расчетом, чтобы общее его содержание составляло 30—40%. Осторожно нагревают 8,4 г этой смеси с 12,0 г *o*-цинеола, точка затвердевания которого равна 1,2—1,4° С. С помощью метода,

описанного в разделе II-1-A, определяют примерную точку затвердевания данной смеси. Снова расплавляют образец и устанавливают температуру бани на 2°C ниже высшей отмеченной температуры и повторяют операцию сначала. Отклонение между результатами опытов не должно превышать $0,2^{\circ}\text{C}$. Допускается затравка кристаллами *o*-крезола. Процентное содержание *o*-крезола в смеси определяется путем сравнения со стандартной кривой. В значение вносится поправка на количество *o*-крезола, которое было добавлено во время эксперимента.

(в) *м*-Крезол [51]. Для определения *м*-крезола проводят нитрование по видоизмененному методу Рашига. Так как фенол и ксиленолы полностью не разлагаются в процессе нитрования, то результаты анализа получаются завышенными на 2—4%. Если содержание *м*-крезола низкое, допускается добавление достаточно чистого *м*-крезола, точка затвердевания которого должна быть не ниже $11,8^{\circ}\text{C}$, с тем чтобы довести его содержание до 50%. В результаты испытания должна быть внесена поправка на добавленное количество *м*-крезола. Метод является эмпирическим, и все установленные условия испытаний должны точно соблюдаться.

Методика определения

Нагревают в течение 1 час при $100\text{--}105^{\circ}\text{C}$ в химическом стакане емкостью 600 мл 10,0 г исследуемого образца с 15 мл концентрированной серной кислоты. Затем смесь охлаждают в ледяной бане, добавляют под тягой 90 мл концентрированной азотной кислоты, перемешивают до полного растворения тяжелого сиропа и, накрыв часовым стеклом, оставляют стоять. Когда начнется выделение коричневых окислов азота, стакан немедленно помещают в ледяную баню для замедления реакции. Реакция может протекать очень бурно, но при небольшом навыке в использовании ледяной бани можно создать условия для протекания процесса с умеренной скоростью. Через 15 мин, когда обильное выделение коричневых паров приостановится, добавляют 80 мл дистиллированной воды и производят нагрев на паровой бане в течение 15 мин. Раствор, который обычно является мутным, снимают с бани и дают ему постоять до охлаждения. Всплывающую жидкость декантируют через взвешенный тигель с пластинкой из пористого стекла. Оставшиеся кристаллы размельчают стеклянным стержнем, расплюснутым с одного конца, и переводят полностью в тигель, пользуясь для переноса и промывания кристаллов дистиллированной водой в количестве точно 100 мл. После отсасывания в течение нескольких минут для удаления возможно большего количества жидкости тигель с его содержимым нагревают 10 час при $65\text{--}70^{\circ}\text{C}$, после чего охлаждают и взвешивают.

Вычисление результатов анализа

$$\% \text{ м-крезола} = \frac{G_1}{G_2 \cdot 1,74} ;$$

G_1 — вес нитрованного крезоло; G_2 — вес образца.

(г) 3,5-Ксиленол [38]. Определение 3,5-ксиленола основано на нерастворимости его натриевой соли в концентрированном растворе гидроокиси натрия. Для этой цели лучше всего применять кислую фракцию каменноугольного дегтя, кипящую при $217\text{--}222^{\circ}\text{C}$.

Методика определения

В круглодонной колбе, снабженной воздушным холодильником, кипятят в течение 10 мин смесь 25,00 г исследуемого образца и 200 мл 15%-ного раствора гидроокиси натрия. Затем производят охлаждение и фильтруют при разрежении через асбест. Фильтрат переводят в мерную колбу емкостью 500 мл, которую доливают до метки дистиллированной водой. Аликвотную часть раствора объемом в 100 мл переносят в химический стакан на 400 мл, добавляют 76 г гидроокиси натрия, растворенной в 100 мл воды. Затем смесь нагревают до полного растворения выпавшей соли, и, не перемешивая, дают ей медленно остыть. Когда раствор охладится, его профильтровывают через асбест и производят отсасывание до тех пор, пока не будет удалена свободная жидкость. Обмывают химический стакан и кристаллы на фильтре порциями 35%-ного раствора гидроокиси натрия в 2—50 мл и каждый раз производят отсасы-

вание жидкости. Растворяют кристаллы на фильтре горячей водой. Доводят фильтрат до требуемого объема и бродируют аликвотную часть по методу Коппешаара [39a] с тем исключением, что бродирование проводят в течение 30 мин перед титрованием.

Вычисление результатов анализа

Рассчитывают кажущееся содержание фенола, после чего производят вычисление по уравнению

$$\% \text{ 3,5-ксиленола} = G \cdot 1,3,$$

где G — кажущееся содержание фенола (в %).

(3) Исследование инфракрасных спектров

Метод инфракрасной спектроскопии является сравнительно новым средством оценки многих компонентов кислых фракций каменноугольного дегтя. Мало соединений (если такие вообще существуют) имеют идентичные спектры. Смеси родственных соединений, таких, как изомерные и гомологические фенолы, содержащиеся в кислых фракциях каменноугольного дегтя, имеют участки спектра, в которых обнаруживаются характерные различия. Различия могут быть незначительными или полосы спектров могут накладываться друг на друга. Для облегчения интерпретации кривых инфракрасных спектров кислая фракция дегтя должна быть предварительно подвергнута перегонке на фракции так, чтобы в каждой из них содержалось как можно меньше компонентов. Возможна следующая серия фракций.

Температура, °C	Компоненты
Ниже 180	Вода и фенол
180—190	Фенол и <i>o</i> -крезол
190—200	<i>o</i> -, <i>m</i> - <i>p</i> -Крезолы
200—205	<i>m</i> - и <i>p</i> -Крезолы, <i>o</i> -этилфенол
205—218	<i>o</i> -Этилфенол, 2,4-, 2,5-, 2,6- и 2,3-ксиленолы и <i>m</i> - и <i>p</i> -этилфенолы
218—223	<i>p</i> -Этилфенол и 2,3-, 3,5- и 3,4-ксиленолы
223—228	3,5- и 3,4-Ксиленолы

Могут также содержаться небольшие количества фенолов, кипящих ниже или выше температурного интервала каждой фракции.

Область поглощения от 8 до 15 μ является наиболее важной для исследования частью спектра. Ниже приведены приближенные аналитические данные о длинах волн отдельных компонентов.

Компонент	Длина волны, μ	Компонент	Длина волны, μ
Фенол	9,36	2,6-Ксиленол	13,10
<i>o</i> -Крезол	9,03—13,31	2,3-Ксиленол	9,41
<i>m</i> -Крезол	12,90—14,55	<i>m</i> -Этилфенол	11,04—14,46
<i>p</i> -Крезол	12,18	<i>p</i> -Этилфенол	12,08
<i>o</i> -Этилфенол	13,35	3,5-Ксиленол	11,98
2,4-Ксиленол	12,28	3,4-Ксиленол	9,98
2,5-Ксиленол	10,06		

Приведенные данные относятся к растворам исследуемых веществ в сероуглероде; измерения производились в кювете с толщиной слоя 0,1 мм. Другие рабочие факторы, такие, как скорость, с которой можно проводить исследование, ширина щели, возникающие помехи и концентрации растворов, зависят от используемых спектрометров и т. п. Вполне удовлетворительными оказались модели Перкин — Элмера 12-С или 21 и Бекмана IR-2.

Для количественной оценки сравнивают наблюдаемые спектры с калибровочными кривыми, выражающими зависимость оптической плотности ($\log I_0/I$) от концентрации каждого чистого фенола. В случае смесей фенолов может оказаться необходимым приготовить и исследовать известную смесь чистых фенолов с составом, отвечающим кажущемуся составу образца с целью исключить возможность каких-либо помех или искажений.

Для более подробного ознакомления с исследованиями кислых фракций каменноугольного дегтя методами инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии можно рекомендовать ряд работ (см. [21]).

Г. Количественный анализ и определение реактивных позиций

Определение степени чистоты данного фенола не всегда требуется, но если это необходимо, то можно воспользоваться двумя методами, в одном из которых проводится бромирование, а в другом — щелочное иодирование. Последний наиболее пригоден для исследования *n*-*трет*-амил- и бутилфенолов и *n*-фенилфенола. При применении первого метода к техническим крезолом не удастся идентифицировать отдельные компоненты анализируемой смеси, но результаты анализа могут быть рассчитаны на первичный фенол. Этим методом можно также установить потенциальную реакционную способность в отношении формальдегида, если результаты выразить в виде суммы реактивных позиций.

Фенол, *m*-крезол, *m*-этилфенол и 3,5-ксиленол имеют три реактивных позиции. Все другие компоненты, входящие в состав технического крезоло, которые кипят между 180 и 230° С, имеют одну или две реактивные позиции.

(1) Фенолы, крезолы и ксиленолы [39а, б]

Методика определения

В широкогорлой колбе емкостью 250 мл, снабженной стеклянной притертой пробкой, встряхивают исследуемый образец, содержащий 50 мл фенолов, растворенных в воде или в слегка щелочном растворе, 50 мл стандартного 0,1 н. раствора $KVgO_3$ и 0,5 г KVg . Добавляют 5 мл концентрированной HCl (должен содержаться ее избыток), закрывают колбу пробкой, содержимое колбы хорошо встряхивают и дают смеси постоять в течение 15 мин. Затем добавляют 2 г KJ , сильно встряхивают и титруют выделившийся иод стандартным 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до исчезновения голубой окраски индикатора крахмала.

Вычисление результатов анализа

Если было израсходовано V мл 0,1 н. раствора тиосульфата и вес образца составлял a граммов, то

$$\% \text{ фенолов} = \frac{(50 - V) \cdot 0,4568}{a}$$

Для резорцина множитель равен 0,1835.

Если желают выразить результаты анализа в терминах реактивных позиций, то производится следующий расчет:

$$\text{Реактивные позиции} = \frac{\text{Мол. вес образца} \cdot V_1}{2 \cdot 1000 \cdot a};$$

V_1 — объем (в мл) 0,1 н. раствора KBrO_3 , реагирующего с фенолом; a — навеска образца (в граммах).

Множитель 2 необходим потому, что лишь половина общего количества использованного брома отражает реактивные позиции, в то время как другая половина его идет на образование НВг. Молекулярный вес образца, преимущественно крезола, может быть принят равным 108. Для образцов, содержащих преимущественно ксиленолы, можно считать, что молекулярный вес равен 122. Для получения более точных результатов требуется определить средний молекулярный вес кислой фракции каменноугольного дегтя [47].

(2) Алкилфенолы [39в]

Методика определения

В широкогорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную притертой стеклянной пробкой, вводят слабощелочной раствор образца, содержащий около 50 мг фенола, наливают 100 мл воды и 30 мл 1/30 н. раствора иода. Колбу закрывают пробкой и непрерывно встряхивают в течение 5 мин. Затем добавляют 50 мл 2 н. H_2SO_4 и титруют свободный иод 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, используя в качестве индикатора крахмал. Проводят холостой опыт. Если образец является *p*-фенилфенолом, то до введения его в колбу наливают 50 мл 1 н. раствора NaHCO_3 для предотвращения образования окраски, мешающей определению конечной точки титрования.

Вычисление результатов анализа

Если V_2 и V_1 — объемы (в мл) раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованных соответственно в холостом опыте и в опыте с образцом, и N — нормальность тиосульфата натрия, то

$$\% \text{ фенола} = \frac{(V_2 - V_1) NF}{a},$$

где $F = 3,755$ для *n*-трет-бутилфенола; 4,106 для *n*-трет-амилфенола; 4,255 для *p*-фенилфенола; 2,85 для бисфенола А; a — навеска образца (в граммах).

Д. Определение содержания воды

В исходных сырьевых материалах количество воды обычно невелико. Если оно более 2%, то определение может быть проведено путем азеотропной перегонки с углеводородом [8]. Меньшие количества воды, требующие большей точности измерения, определяют путем титрования реактивом Фишера [32]. Результаты параллельных опытов по последнему методу не должны различаться более чем на 0,005% воды.

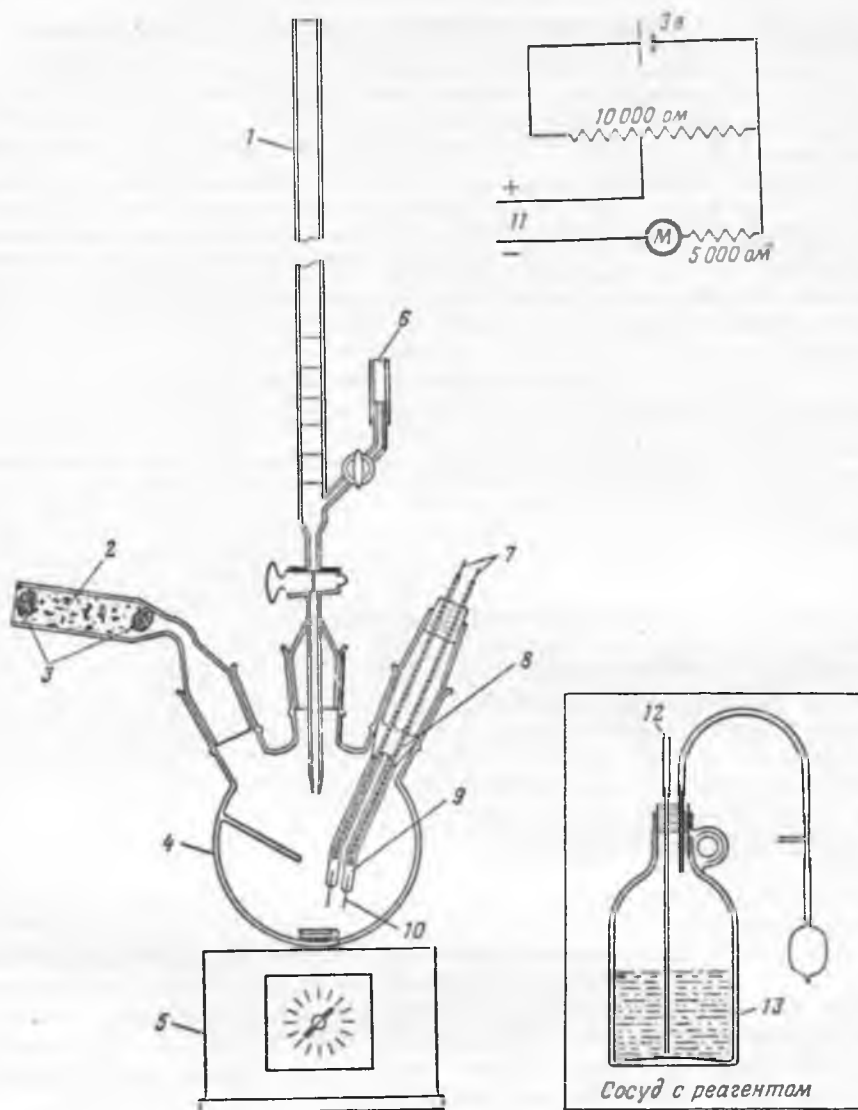
(1) Определение содержания значительных количеств воды

10—100 г исследуемого образца перегоняют в присутствии 100 мл толуола. Конденсат, стекающий из вертикально установленного холодильника и представляющий собой азеотропную смесь воды и углеводорода, возвращается в систему через ловушку Дина—Старка. Вода отделяется в нижней калиброванной части ловушки; объем отстоявшейся воды отмечается после 1 час кипения.

(2) Определение содержания малых количеств воды

Визуальные методы титрования, описанные первоначально Фишером, пригодны для анализа образцов, являющихся по существу бесцветными.

Образцы, окрашенные в темные цвета, лучше всего исследовать потенциометрическим методом титрования. Ниже описан один из вариантов этого метода; основные детали прибора показаны на рис. 2.



Р и с. 2. Прибор Фишера.

1 — бюретка емкостью в 50 мл; 2 — дриерит; 3 — вата; 4 — колба емкостью 500 мл; 5 — магнитная мешалка; 6 — полиэтиленовая трубка, ведущая к сосуду с реагентом; 7 — изолированная медная проволока; 8 — замазка; 9 — ртуть металлическая; 10 — платиновая проволока; 11 — к электродам; 12 — трубка, ведущая к бюретке; 13 — стеклянный сосуд емкостью 4 л.

Реагенты

Раствор иода. Растворяют 150 г х. ч. кристаллического иода в 3 л безводного метанола (который должен быть подвергнут повторной перегонке и содержать не более 0,05% воды). Полученный раствор помещают в реактивную склянку, присоединенную к бюретке, как показано на рис. 2.

Пиридиновый раствор двуокиси серы. Переводят 3400 мл свежеперегнанного пиридина в подходящий стеклянный сосуд, снабженный пробкой с двумя отверстиями. В одно из отверстий вставляют кусок стеклянной трубки, доходящей почти до дна сосуда, а в другое отверстие — короткую выводную трубку. Через длинную трубку

добавляют 400 г охлажденной двуокиси серы (работу производят под вытяжным колпаком), высушенной предварительно путем пропускания через концентрированную серную кислоту. Полученному раствору дают остыть. Надевают на выводную трубку резиновую грушу и соединяют длинную трубку с наставной трубкой для введения реагента в колбу для титрования. (Важно, чтобы пиридин был чистым и раствор двуокиси серы был приготовлен немедленно после его перегонки.)

Установка титра раствора Фишера. В колбу для титрования добавляют достаточное количество пиридинового раствора двуокиси серы, чтобы покрыть концы электродов, после чего присоединяют осушительную трубку. Включают магнитную мешалку и поворачивают установленную на нуль ручку до показания 70 μ а на амперметре. Добавляют из бюретки по каплям раствор иода до тех пор, пока амперметр не покажет максимальное значение — около 130 μ а. Снимают боковую осушительную трубку и наливают из пипетки 4—5 капель (0,10—0,12 г) дистиллированной воды. Пипетку взвешивают до и после добавления воды с точностью до 0,0001 г. Присоединяют осушительную трубку. Снова титруют раствором иода до максимального показания амперметра. Количество граммов воды (F), эквивалентное 100 мл реагента, вычисляется по формуле

$$F = \frac{G \cdot 100}{V},$$

где G — вес воды; V — объем (в мл) раствора иода, израсходованного на титрование.

Методика определения

Если раствор после установки титра содержит достаточное количество двуокиси серы, то добавляют исследуемый образец, который должен содержать не более 0,1 г воды и снова титруют до максимального показания амперметра 130 μ а. К сухому раствору может быть добавлено и оттитровано несколько исследуемых образцов, до того как будет приготовлен новый раствор реагента Фишера. Для приготовления последнего колбу для титрования следует вымыть, высушить, влить в нее свежий пиридиновый раствор двуокиси серы и обезвожить, как описано в разделе установки титра. Чувствительность реагента к влаге требует быстрого проведения всех операций и наименее длительного контакта титруемого раствора с воздухом.

Вычисление результатов анализа

Процентное содержание воды в образце определяется следующим образом:

$$\% \text{ воды (по весу)} = \frac{V \cdot F}{a},$$

V — объем раствора иода (в мл), необходимого для титрования исследуемого образца; a — навеска исследуемого вещества (в граммах).

2. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ К АЛЬДЕГИДАМ

А. Анализ формальдегида [68]

Используемый в настоящее время в производстве смол технический формальдегид представляет собой 37%-ный по весу (41%-ный по объему) водный раствор CH_2O , который может содержать менее 1 и в пределах до 15% метанола. Некоторые исследователи считают, что присутствие метанола препятствует выделению полимера. Однако он может оказывать неблагоприятное действие на некоторые реакции смол; часто предотвращают осаждение полимера путем разбавления раствора формальдегида водой до концентрации порядка 30% или иными средствами.

(I) Количественный анализ

Имеется много методов количественного определения формальдегида, например сульфитный, перекисно-щелочной, иодометрический и цианидный. Мы рассмотрим видоизмененный метод Броше и Камбье, основанный на при-

менении солянокислого гидроксиламина [26], поскольку он может быть также успешно применен для количественного определения формальдегида в присутствии смолы в качестве контрольного испытания реакционной смеси.

Методика определения

Смешивают в конической колбе емкостью 250 мл 2 г исследуемого раствора формальдегида, 50 мл воды и 10 мл 10%-ного водного раствора солянокислого гидроксиламина. Спустя 10 мин добавляют 2 капли раствора индикатора бромфенола голубого и титруют смесь нормальным раствором едкого натра до светло-пурпурной окраски. Холостой опыт проводят только с раствором гидроксиламина. Если исследуется реакционная смесь, содержащая фенол наряду с формальдегидом, то образец сначала разбавляют 10—20 мл метанола.

Вычисление результатов анализа

$$\% \text{CH}_2\text{O} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 3,002}{a};$$

V_1 — объем (в мл) раствора NaOH, израсходованного на титрование исследуемого образца; V_2 — объем (в мл) раствора NaOH, израсходованного на титрование в холостом опыте; N — нормальность раствора NaOH; a — навеска образца (в граммах). Необходимо также вносить поправку на кислотность формальдегидного раствора.

(2) Определение кислотности

20 мл исследуемого образца разбавляют 20 мл воды и титруют 0,1 н. раствором NaOH, не содержащим в своем составе карбоната натрия; в качестве индикатора применяют бромтимоловый голубой.

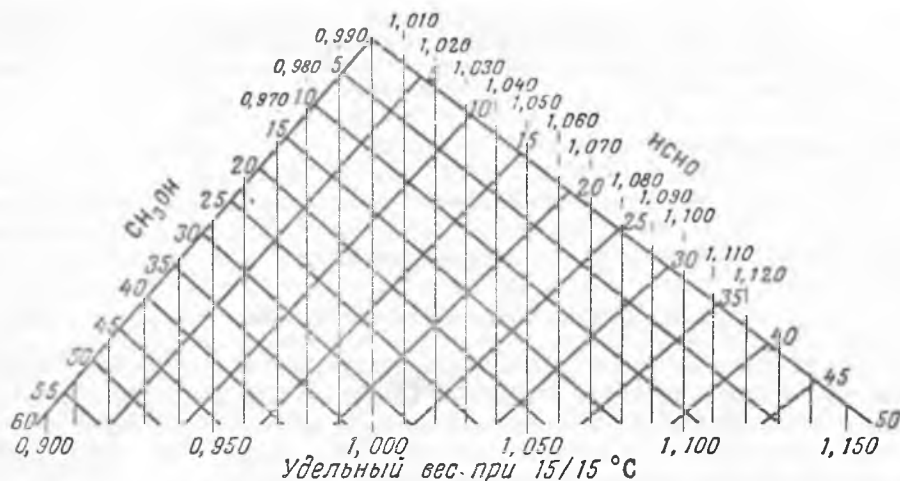
$$\% \text{НСООН} = \frac{V \cdot N \cdot 4,602}{a};$$

V — объем (в мл) раствора NaOH, израсходованного на титрование муравьиной кислоты; N — нормальность раствора NaOH; a — навеска исследуемого вещества (в граммах).

Плотность раствора формальдегида определяется при комнатной температуре, и объем образца пересчитывается в весовые единицы.

(3) Определение содержания метилового спирта в растворе формальдегида

Один из методов определения метилового спирта [25] основан на окислении формальдегида, метилового спирта и муравьиной кислоты, содержащихся в исследуемом растворе, стандартной хромовой смесью. Поправки вносятся на содержание формальдегида, а содержание кислоты определяется отдельно. Точность метода сомнительна, поскольку невозможно учесть все погрешности, которые сказываются на данных анализа метилового спирта. Известен другой удобный метод [37], в котором определяют удельный вес раствора и содержание формальдегида в растворе. Для этого вычерчивают трехкоординатный график (рис. 3), составленный на основании данных анализа большого числа тройных смесей, удельный вес которых известен. По этому графику имеется возможность непосредственно определить весовой процент метилового спирта. Удельный вес определяется при точно установленной температуре с помощью точного ареометра или пикнометра.



Р и с. 3. График для вычисления количества (в вес.%) метанола в формальдегиде.

Б. Анализ параформальдегида

(1) Количественный анализ

Параформальдегид может быть анализирован тем же путем, что и формальдегид. Взвешенный образец суспендируют в воде, и, хотя первоначально параформальдегид лишь частично растворим в ней, он по мере течения реакции постепенно переходит в раствор. Результаты анализа пересчитывают на формальдегид.

(2) Определение температуры плавления

Показатель степени полимеризации параформальдегида определяют по его точке плавления. Низшие полимеры типа октаоксиметиленгликоля плавятся при $\sim 120^\circ\text{C}$, полимеры, в которых n равно 100 или более, плавятся при 170°C .

Методика определения

В капиллярную трубку, запаивную с одного конца, набивают слой параформа высотой около 1 см. Вещество уплотняют и капиллярную трубку запаивают на расстоянии 1 см от верхнего уровня слоя образца. Точку плавления определяют обычным способом, но погружают всю запаивную часть капилляра в нагревающую среду.

(3) Реакционная способность [1]

Описанный ниже метод испытания позволяет определить показатель степени полимеризации и, следовательно, легкость и скорость, с которой параформ вступает в реакцию.

Методика определения

Приготавливают буферный раствор с значением pH, точно равным 7,8, пользуясь раствором одноосновного фосфата калия и нормальным раствором гидроксида натрия. К 50 мл буферного раствора при 25°C добавляют 2,00 г параформа и встряхивают ров-

но 40 мин. Быстро фильтруют через воронку Бюхнера и не промывают. В общем объеме фильтрата определяют формальдегид описанным выше методом с применением солянокислого гидроксиламина. Следует строго придерживаться всех установленных условий проведения испытания.

Вычисление результатов анализа

$$\% \text{ реакционной способности} = \frac{G_1 \cdot 100}{G_2 \cdot 2,00},$$

G_1 — вес CH_2O в фильтрате; G_2 — содержание параформа.

В. Анализ гексаметилентетрамина

До настоящего времени не существует удовлетворительного метода анализа гексаметилентетрамина. Результаты получаются ненадежными вследствие наличия таких примесей, как аммиак или соли аммония и небольшие количества промежуточных продуктов реакции, которые трудно полностью удалить или точно определить с целью установления поправок. Ниже описывается вариант обычного гидrolитического метода [49].

Методика определения

К 1,00 г исследуемого образца, растворенного в 50 мл воды, добавляют точно 40 мл 1 н. раствора H_2SO_4 и несколько кусочков спекшегося карборунда. Раствор осторожно кипятят на нагревательной плитке в течение 5 час или до исчезновения запаха формальдегида. Для сохранения первоначального объема периодически добавляют воду. Точно таким же путем готовят холостой раствор, смешивая только кислоту и воду. После охлаждения избыточную кислоту оттитровывают стандартным нормальным раствором NaOH , пользуясь в качестве индикатора метиловым красным. Титрование ведут до появления желтоватой окраски раствора.

Вычисление результатов анализа

$$\% (\text{CH}_2)_6 \text{N}_4 = \frac{(V_2 - V_1) \cdot N \cdot 3,505}{a};$$

V_2 — объем (в мл) раствора NaOH , израсходованного на титрование H_2SO_4 в холостом опыте; V_1 — объем (в мл) раствора NaOH , израсходованного на титрование образца; N — нормальность стандартного раствора; a — навеска образца (в граммах).

Однако Фриц [35] отмечает, что определение гексаметилентетрамина может быть осуществлено путем титрования исследуемого образца хлорной кислотой в среде диоксана.

Г. Анализ фурфурола

Технический фурфурол обычно исследуется на плотность и диапазон дистилляции. В последнем испытании при температуре между 159 и 163° С должно быть отогнано 95 мл. Если требуется провести количественный анализ, можно воспользоваться вполне удовлетворительным методом с применением флороглуцина, но который требует довольно много времени [20]. Более быстрый бисульфитный метод описан Дюнлопом и Тримбле [31].

В настоящей статье не рассматриваются специальные методы исследования катализаторов и различных дополнительных сырьевых материалов, используемых в производстве фенольных смол. Описание классических объемных и весовых методов дано в обычных практических руководствах [65].

III. КОНТРОЛЬНЫЕ И ПРИЕМНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

В общих чертах производство фенольной смолы включает операцию приготовления смеси исходных компонентов соответствующего состава и проведение синтеза при определенной температуре и в течение заданного времени. Допустимое отклонение в любом отношении ограничено. Необходимо широкое экспериментальное исследование для установления условий, обеспечивающих успешный синтез любой смолы. Фактически производство смолы является лишь первой из операций в изготовлении продукта, достигающего потребителя. Для того чтобы смола и изготовленные из нее изделия обладали нужными техническими свойствами, требуется соответствующая обработка. Затем необходимо располагать методами, позволяющими контролировать течение реакции и проводить исследования смолы в целях обеспечения однородности свойств получаемых продуктов от партии к партии. С этой целью могут быть использованы многие из методов, применяемых для анализа сырьевых материалов.

Для большинства физических испытаний заимствованы методы, длительное время применявшиеся при исследовании асфальтов, кислых фракций каменноугольного дегтя и натуральных смол; разработаны также специальные методы исследования свойств смолы определенного типа или состояния и, в частности, ее поведения во время какой-либо стадии обработки. В табл. 2 приведены широко применяемые на практике методы контроля и исследования фенольных смол.

Таблица 2

	Контрольные испытания	Приемные испытания
pH реакционной смеси	×	
Состав реакционной смеси	×	
Содержание непрореагировавших исходных сырьевых материалов	×	
Показатель преломления	×	
Вязкость	×	×
Температура плавления смол	×	×
Реакционная способность смол	×	×
Удельный вес	×	×
Содержание твердых веществ	×	×
Цвет		×
Содержание влаги в смоле		×
Содержание золы		×
Общее содержание азота		×

Характер испытаний и их число определяются типом испытуемого продукта. При этом следует иметь в виду, что проведение всех испытаний, перечисленных в приведенной выше таблице, не всегда обязательно. С другой стороны, при производственном контроле или проверке качества готовой продукции иногда нельзя ограничиться этими испытаниями и для получения требуемых сведений необходимо проводить ряд дополнительных исследований.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ рН

Для стимулирования реакции, протекающей между фенолом и формальдегидом, обычно применяют кислые или основные катализаторы. Смолы можно синтезировать и без добавления катализатора путем использования специальных производственных методов. В основном реакционная способность фенола остается одной и той же при определенном значении рН в реакционной смеси независимо от используемого катализатора. Хотя на практике некоторые свойства получаемых смол могут быть одинаковыми, такие свойства, как цвет, характер структуры и распределение молекул полимера по молекулярному весу, могут значительно различаться, и потому замена катализатора не допускается.

рН измеряется после тщательного перемешивания всех компонентов, участвующих в реакции, обеспечивающего необходимую однородность реакционной смеси.

Хотя для определения рН можно воспользоваться так называемой универсальной индикаторной бумагой, на которую помещают каплю содержимого реакционного сосуда и затем сравнивают образовавшуюся окраску с таблицей цветов, характерных для различных диапазонов рН, однако такой метод обычно является недостаточно точным. Предпочитают применять стеклянный электрод [6] и один из типов автоматических дистанционных потенциометров (фирмы «Leeds and Northrup» № 7661-A-1 и фирмы «Fischer» № 11-505-400). Правила пользования ими должны точно соблюдаться. Потенциометр должен быть стандартизован по известным буферным растворам с рН приблизительно равным рН исследуемого образца. Если рН последнего несколько выше 10, то необходимо применять специальные стеклянные электроды, не подвергаемые действию щелочей.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ

Состав кислой фракции каменноугольного дегтя и отношение фенола к альдегиду должны сохраняться постоянными для данной смолы. Основными компонентами реакционной смеси могут быть любые из загруженных в реактор сырьевых материалов. Формальдегид определяют при помощи метода с применением солянокислого гидроксилamina (раздел II-2-A(1)). Содержание фенола может быть также установлено методом бромирования Коппешаара (раздел II-1-Г-[1]), но результаты получаются завышенными в присутствии формальдегида.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕПРОРЕАГИРОВАВШИХ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Количество формальдегида, появляющегося в дистиллате после обезвоживания, является показателем степени взаимодействия между фенолом и формальдегидом. Сырьевые материалы, не вошедшие в реакцию, распределяются между смолой и дистиллатом. Дистиллат исследуют методами, применяемыми как для фенолов, так и для формальдегида. Однако фенолы должны быть предварительно отделены от смолы перегонкой с водяным паром.

При некоторых реакциях в полученных жидких смолах неизменно содержится вода из водного раствора формальдегида и вода, образующаяся в процессе конденсации. Непрореагировавший формальдегид (если таковой имеется) может быть определен непосредственно, но непрореагировавшие

фенолы отделяют при помощи перегонки с водяным паром. Если смола достаточно сухая, можно воспользоваться методом инфракрасной спектроскопии для определения содержания свободного фенола [60].

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ [16]

Показатель преломления определяют до начала реакции для контроля состава сырой смеси, а также периодически в ходе реакции. Этот метод не пригоден для реакций, катализируемых кислотой, вследствие отделения воды и неоднородности исследуемой смеси. При приемных испытаниях он дает возможность судить о степени происшедшей полимеризации [56].

Рефрактометр типа Аббе весьма удобен для определения показателя преломления как жидких, так и твердых образцов. Требуется всего лишь одна или две капли жидкого образца, но твердые образцы должны иметь по крайней мере одну полированную поверхность с острыми краями, сходящимися приблизительно под прямыми углами. Оптический контакт полированной поверхности и верхней призмы рефрактометра достигается с помощью одной или двух капель жидкости, не являющейся растворителем, показатель преломления которой выше, чем у исследуемого образца. Небольшие хлопья смолы могут быть исследованы под микроскопом по методу Веста [70]. Для освещения применяют косой свет.

5. ИЗМЕРЕНИЕ ВЯЗКОСТИ

Вязкость гомогенной реакционной смеси или растворов смолы указывает на степень протекания реакции. В основном чем выше вязкость, тем больше степень превращения и сложнее структура продуктов реакции. Это не означает, однако, что две полученные смолы с одинаковой вязкостью являются идентичными. Различия в составе исходных компонентов, термообработке и катализаторе также влияют на структуру смолы, причем это влияние сказывается не только на одной вязкости. Тем не менее измерение вязкости является полезным средством контроля и исследования смол.

Измерение вязкости производят тремя основными методами: (а) при применении пробирок Гарднера — Холдта, где происходит подъем пузырьков [13]; (б) посредством торзионных вискозиметров Мак-Михела [9] и Брукфилда [27] и (в) различных типов вискозиметров по истечению [15]. В работе Маршалла [45] изложен метод изменения вязкости термоактивных смол с помощью пластометра, а Рот и Рич [53] описали ультразвуковой метод определения вязкости.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ СМОЛ

Температура плавления смолы позволяет примерно оценить степень взаимодействия фенола и альдегида, но используется главным образом для установления однородности смолы от партии к партии. Плавление смолы является постепенным процессом изменения от твердого до мягкого состояния в процессе нагревания в отличие от резкого превращения органических кристаллов в жидкость, и условия проведения опыта должны быть точно установлены. Известно много методов определения температуры плавления смолы. Согласно методу Крамера — Сарнова [40], измеряется

температура, при которой смола выдавливается из трубки под весом налитой на нее ртути. По другому методу кубик смолы подвешивается за крючок в ртутной бане, которая постепенно нагревается, и измеряется температура, при которой смола всплывает на поверхность. Это испытание вполне сходно с испытанием в воде образца асфальта (в виде кубика) [5]. Опыт можно также провести методом с применением капиллярной трубки. В этом случае отмечается температура, при которой частицы смолы, помещенные в трубку, становятся жидкими. По методу Денниса [30] небольшие гранулы смолы распределяют по стержню, в котором в результате нагревания одного его конца установлен температурный градиент. С помощью пирометра отмечается температура в части стержня, соответствующем границе раздела расплавленной и нерасплавленной смолы. Пожалуй, наиболее распространенным является так называемый метод кольца и шара [4]. Величины, получаемые различными способами, нельзя непосредственно сравнивать. По этому вопросу следует обратиться к статье Маллизо-на [44].

7. ИСПЫТАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СМОЛ

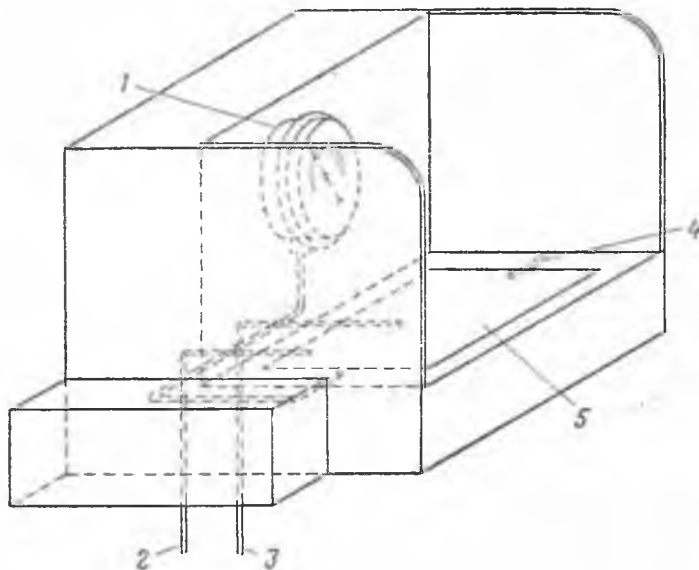
Метод определения термической реакционной способности является удобным для идентификации смол по типам, но в производстве используется в основном с целью установления однородности смол в разных партиях. Фенольные смолы подразделяются на два типа: (а) термопластические, например новоллак (получается двустадийным способом), и (б) терморезактивные (или отверждающиеся), например резол (получается в одну стадию, называемую также стадией А) [18]. Первые могут быть подразделены в свою очередь на два типа: (1) смолы, которые можно сделать быстроотверждающимися путем добавления гексаметилентетрамина перед нагреванием, и (2) смолы, которые можно сделать лишь медленно отверждающимися (если вообще последний процесс возможен) добавлением гексаметилентетрамина. Многие из смол, растворимых в маслах, которые изготавливаются на основе синтетических алкилфенолов, относятся ко второму типу. Метод испытания состоит в нагревании смолы и наблюдении за происходящими изменениями. Смола сначала становится жидкой, и если она терморезактивна, то за несколько минут или быстрее превратится в каучукообразную или твердую массу, практически нерастворимую в ацетоне или этаноле. Для целей контроля и наблюдений в ходе реакции все условия проведения опытов должны быть твердо определены, чтобы возможно было получение сравнимых результатов.

Методика определения

Нагреваемую паром пластину обычной формы (см. рис. 4) с полированной верхней поверхностью поддерживают при температуре 150 или 160° С посредством соответствующих контрольных приборов. На середину пластины помещают 1,0 г образца смолы (или 2 мл, если смола жидкая) и распределяют с помощью небольшого стального шпателя по площади около 13 см². В тот же момент включают автоматический прибор для измерения времени. Периодически разминают смолу и сглаживают ее поверхность, наблюдая происходящие изменения. Смола обрабатывается до тех пор, пока при подъеме шпателя нити больше не образуются и смола становится сухой на ощупь. Истекший промежуток времени принимается за меру реакционной способности.

Для практических целей смола, которая все еще тянется по прошествии 5 мин, считается нетерморезактивной. Если испытание показывает, что

смола нереакционноспособна, то следует испытать свежий образец, измельчив и смешав его с 10% гексаметилентетрамина.



Р и с. 4. Нагреваемая пластина.

1—регулятор температуры; 2—входное отверстие для пара; 3—к сборнику конденсата; 4— отверстие для термометра; 5 — нагреваемая пластина.

8. ИЗМЕРЕНИЕ УДЕЛЬНОГО ВЕСА

Определение удельного веса служит главным образом испытанием на однородность разных партий смолы. Этот метод также применяется для установления содержания твердого вещества в растворах смол или лаков, а также для перевода вязкости по истечению, выраженной в сантистоксах, в сантипуазы. Для установления соотношения между удельными весами и содержанием твердого вещества в растворе смолы, используются данные, получаемые методом выпаривания, описанным ниже. Испытание может быть проведено всего лишь в несколько минут, в то время как метод определения термической реакционноспособности требует 3—4 час.

Легче всего измерить удельный вес при помощи ареометра, если имеет существенное значение быстрота определения, а большая точность не требуется. Простым прибором являются гидростатические весы Вестфаля, пригодные для исследования жидких и твердых образцов. Пробирка емкостью 25 мл с прямыми стенками и плоским дном известна под названием пикнометра Хьюбарда [7]. Такой же тип сосуда может быть изготовлен из металла для испытания вязких образцов. Для наиболее точного измерения применяется пикнометр Лича [11], снабженный термометром для точного измерения температуры.

9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Примерное содержание растворенного вещества в растворах смол и лаков обычно определяют с целью выяснить, различаются ли между

собой отдельные партии смолы. Эти опыты полезны в тех случаях, когда требуется определить приблизительное содержание пленкообразующих компонентов или остатка при заданных условиях. Нецелесообразно проводить специальные испытания с целью исследовать все условия нагревания, которые могут встретиться при конечном использовании смолы, а именно интервал температур от комнатной до 200° С. Если исследуемый образец представляет собой такого типа продукт, который покрывается пленкой на воздухе или при нагревании, то следует принимать особые меры предосторожности при проведении опытов.

Методика определения

Образец, отобранный с таким расчетом, чтобы он содержал около 0,7 г нелетучих веществ, нагревают в течение 3 час в плоскодонной неглубокой металлической чаше, помещенной в сушильный шкаф при температуре 135° С. Отмечают уменьшение веса чаши и подсчитывают процентное содержание твердых веществ. Важно, чтобы остаточная пленка имела однородную толщину (около 0,1 мм) для того, чтобы не происходило неравномерной потери летучих веществ [10].

10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦВЕТА ФЕНОЛЬНЫХ СМОЛ

Определение интенсивности окраски фенольных смол и их растворов производится главным образом путем сравнения интенсивности наблюдаемого цвета со стандартами, а не сложным методом спектрального анализа. Существует 10 или 12 способов, основанных на использовании жидких или стеклянных стандартов, но ни один из них не подходит для всех встречающихся цветов.

Возможно, что проще всего было бы отбирать образцы от светлого до темного из производственных партий данных смол для использования их в качестве стандартов. Однако цвета таких образцов не устойчивы, так как со временем смолы темнеют. Изменение происходит не очень быстро, но все же примерно через три месяца требуется замена образцов. В этом случае измерение проводят визуально путем сравнения образца и стандарта, имеющих приблизительно одинаковые размер и толщину.

Другими, широко применяемыми на практике методами определения цветов являются методы Хазена [19], Хеллиджа [12] и Ловибонда [14] с использованием колориметра. В каждом методе жидкие образцы в стандартизованных трубках или ячейках сравниваются в специальных приборах со стеклянными стандартами. Твердые смолы сначала растворяют в этаноле или толуоле для приготовления 50%-ного по весу раствора.

11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВЛАГИ В СМОЛЕ

Термин «влага» употребляется в ограниченном смысле: он относится к свободной воде в количестве, меньшем 2%, которая может остаться в смоле после обезвоживания. Количество более 0,5% бывает нежелательным для ряда смол. Точным методом анализа является титрование реактивом Фишера [раздел II-1-Д-(2)]. Азеотропная перегонка с углеводородом при применении ловушки Дина—Старка [раздел II-1-Д-(1)] пригодна только для смол, растворимых в используемом для этой цели углеводороде. Нагревание в печи для удаления влаги не рекомендуется вследствие одновременной потери других летучих веществ, а также потому, что такая обработка способствует конденсации, приводящей к потерям, гораздо ольшим, чем при удалении одной лишь свободной воды.

12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЗОЛЫ В СМОЛЕ

Количество золы определяют с целью установить содержание неорганических веществ в смоле. Неорганические соли и основания часто используются в качестве катализаторов процесса образования смолы или же добавляются на последних стадиях реакции для различных целей. Удаление их путем промывания или фильтрования не всегда требуется. В результате озоления органическое вещество разрушается, и в зависимости от температуры неорганические вещества могут оставаться в виде исходной соли или же превращаются в окислы металла. При нагревании в течение 3—4 час при 500—550° С большинство неорганических катализаторов не изменяется и не сплавляется в фарфоровых тиглях. При температурах 900—1000° С обычные неорганические катализаторы за несколько часов превращаются в окислы. В любом случае полученная зола может быть исследована с помощью классических методов анализа [65].

13. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ АЗОТА

Аммиак и гексаметиленetetрамин являются наиболее распространенными катализаторами для смолообразующих реакций. Последнее соединение находит очень широкое применение в качестве вещества, способствующего увеличению твердости формовочных смол. Хотя оба указанных вещества подвергаются различным реакциям в процессе обработки смол, а гексаметиленetetрамин, в частности, превращается в активированные метилены, аммиак и другие азотистые соединения, значительное количество азота остается в смоле и может быть определено. Для этого можно применить видоизмененный метод Кьельдаля [41].

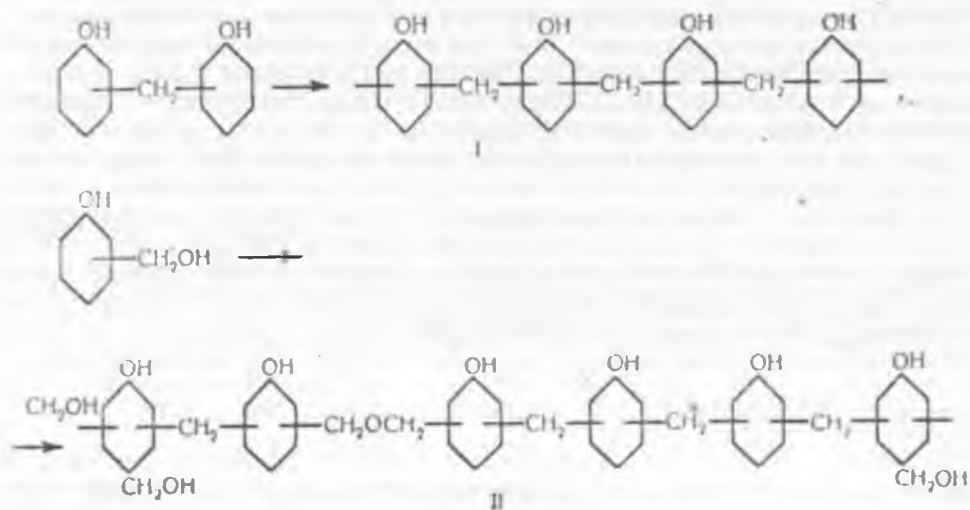
IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ФЕНОЛЬНОЙ СМОЛЫ

В отличие от полимеризации ненасыщенных мономеров, при которой происходит в основном один тип химического взаимодействия, при синтезе фенольной смолы одновременно наблюдаются реакции присоединения, конденсации, полимеризации и перегруппировки. Ход реакции и свойства образующейся смолы определяются типом фенола, соотношением количеств фенола и альдегида, типом и количеством модифицирующих сырьевых материалов и катализатора, температурой и временем, в течение которого происходит процесс.

Синтезированная смола может быть термопластической или терморезактивной (некоторые из термопластичных смол превращаются в терморезактивные при добавлении гексаметиленetetрамина), хрупкой, вязкой, или жидкой и представляет собой смесь продуктов реакции. В простейшем случае (только для фенолформальдегидной смолы) эти продукты варьируют от диоксидифенилметанов и фенолспиртов до комплексных полиядерных арилметанов и спиртов.

Ниже приводятся структурные формулы для неотвержденной фенольной смолы двухстадийного (I) и одностадийного (II) типов. Формулы представлены таким образом, чтобы показать группы, поддающиеся оценке с помощью химических методов. На основании формулы (I) можно, например, заключить, что в состав смол входит фенольный гидроксил и диоксидифенилметан, а на основании формулы (II) сделать вывод о наличии гидроксильных, метилольных и метилэфирных структур, которые могут быть

определены. Метилен, метилол и метиленэфирные группы занимают *орто*- или *пара*-положение по отношению к фенольному гидроксилу.



Типичные структурные формулы фенольных смол

Формулы представлены в очень упрощенном виде и не показывают сложных ответвлений и поперечных связей, которые могут образовываться при синтезе смолы. Формулы также не отражают возможного образования изомеров и гомологов.

Опубликованы сведения о методах разделения и свойствах некоторых продуктов реакции, полученных в строго ограниченных условиях; на основании этих данных можно сделать интересные предположения о возможных молекулярных структурах и конечном составе отвержденных и неотвержденных смол [28]. Исследование всех продуктов реакции было непосильной задачей, но можно осуществить анализ основных соединений и определить их структуру. Ниже рассмотрены структурные элементы фенольных смол. Приводятся данные только для неотвержденных фенольно-формальдегидных смол. Смолы, синтезированные на основе других фенолов, могут быть подвергнуты аналогичным исследованиям.

Методы, пригодные для классификации смол и для определения свободной воды и не вошедших в реакцию сырьевых материалов, уже были описаны, и дополнительные сведения по этим вопросам даваться не будут. Следует иметь в виду, что необходимо принимать во внимание данные этих определений при решении вопросов, связанных с интерпретацией результатов испытаний, полученных с помощью методов, описанных ниже.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП

Как было упомянуто выше, фенольный гидроксил непосредственно не участвует в смолообразующей реакции. (Сообщалось о бензодиоксане и хиноидно-метидном типе структур; первое соединение было обнаружено в небольших количествах в новолаках, а о существовании второго было сделано предположение в соответствии с теоретическим объяснением процесса конечного отверждения.) В случае фенола простейший продукт реак-

ции — диоксифенилметан содержит 17% гидроксила. Общее содержание гидроксила в соединении, выраженном формулой (I), составляет ~ 16%. В случае простейшего фенольного спирта (II) общее содержание гидроксила составляет 27,4%. Содержание гидроксила в диметиловом спирте достигает 33,1%. В смоле общее содержание гидроксила несколько меньше приведенных значений, но составляет не менее 15%. За исключением случаев, когда в реакциях участвуют оксифенолы и возникают пространственные затруднения, общее содержание гидроксила может быть измерено с помощью метода ацелирования, описанного Верли и Болсингом [67].

Методика определения

0,5 г исследуемого образца нагревают в течение 0,5 час при 70—75° С с измеренным количеством (15—20 мл) 12%-ного раствора уксусного ангидрида в свежеперегнанном пиридине. Время от времени смесь встряхивают. Затем, продолжая встряхивать, добавляют 50 мл воды, смесь охлаждают и избыток кислоты оттитровывают стандартным 1 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина. Таким же образом проводят холостой опыт. Результаты титрования рассчитывают обычным путем в процентах гидроксила. Поскольку ацелированная смола подвергается слабому гидролизу и некоторое количество кислоты может быть удержано образующимся осадком, для растворения осадка перед титрованием добавляют 50 мл бензола. Если кислотное число для образца больше 25, то должна быть внесена поправка на кислотность. По крайней мере $\frac{5}{6}$ ацелирующей смеси должно содержаться в избытке сверх того количества, которое требуется для ацелирования исследуемого образца.

Существуют различные модификации данного метода.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТИЛОЛЬНЫХ ГРУПП

Метиллолы являются характерными структурными элементами термоактивных фенольных смол; они могут служить центрами для конденсации, протекающей после первоначального добавления формальдегида к фенолу. Количество метилола в смоле указывает на степень протекания реакции. Если, например, одностадийная смола после первоначального добавления формальдегида реагирует дальше, метилольные группы в конечном счете исчезнут и появится эквивалентное количество воды. На некоторой стадии процесса конденсации, незадолго до полного исчезновения метилольных групп, смола настолько изменится в отношении растворимости, что ее трудно будет анализировать, но до этого остаточные метилольные группы могут быть определены достаточно надежно.

При определении общего содержания гидроксильных групп по методу Верли и Болсинга, нельзя провести различия между фенольными и метилольными гидроксильными группами. Лилли и Осмонд [43] отмечают, что щелочной раствор иода окисляет только метилольные группы, но Ранк [55] заявляет, что результаты анализа Лилли и Осмонда не надежны вследствие того, что при этом способе наряду с окислением — восстановлением происходят реакции замещения в фенольном кольце. Согласно Спрунгу [62], фенольные спирты бромруются так, как будто метилольная группа не содержится в их составе, но Рудерман [54] отмечает, что это верно лишь в случае *o*- и *n*-оксibenзиловых спиртов. Мартин [46] разработал метод, основанный на реакции, протекающей между фенольными спиртами и избытком фенола с образованием дифенилметанов и воды, причем последняя образуется в количествах, эквивалентных присутствующим метилольным группам.

Методика определения

Навеску исследуемого образца, достаточную для получения 2—4 мл воды, нагревают в колбе, снабженной вертикальным холодильником, с 500 мл фенола, 250 мл бензола и 15 г моногидрата *n*-толуолсульфокислоты. Образующаяся вода конденсируется в ловушке Бидуелла и Стерлинга.

В величину объема отделенной воды должна быть внесена поправка на свободную воду в системе и на воду, эквивалентную содержанию свободного формальдегида в смоле. Метилэфирные группы ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) также должны реагировать с образованием свободной воды, но считается, что их присутствие не оказывает заметного влияния на точность определений [63].

Более точные результаты получаются при значительно меньшей навеске и проведении реакции в присутствии катализатора и избытка фенола в запаянной трубке. В этом случае реакцию смесь титруют непосредственно реактивом Фишера.

Фримен [34] предлагает проводить определение метилола методом хроматографии на бумаге, но применять его только при исследовании первичных фенольных спиртов.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ДИАРИЛМЕТАНА

Содержание диоксифенилметана в фенольных новолаках может быть определено с помощью простой перегонки исследуемого образца в высоком вакууме.

Методика определения

Помещают смолу в двугорлую кляйзеновскую колбу с боковым отростком, непосредственно присоединенным ко второй колбе для перегонки, которая выполняет роль приемника и конденсатора и омывается потоком охлаждающей воды. Создают вакуум менее 5 мм и начинают нагревание. Вода и свободный фенол перегоняются первыми; приемник меняют тогда, когда температура смолы достигает 160° С. Перегонку продолжают до достижения температуры в перегонной колбе около 220° С. Изомерные диоксифенилметаны перегоняются вместе в виде зеленовато-желтого масла, которое очень медленно кристаллизуется. Остаток в колбе через некоторое время переходит при такой температуре в неплавкую массу.

Представляет интерес метод Бендера [23], применяющего технику обработки двустадийных смол бромом, взятым в избытке. Удовлетворительные результаты получаются также при исследовании инфракрасных спектров поглощения в области 9—13,5 м.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭФИРНЫХ СВЯЗЕЙ

Присутствие эфирной соединительной связи ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) в терморезистивных фенольных смолах было продемонстрировано при изучении метилолпроизводных замещенных фенолов [71]. Когда метилольные производные нагревают, например, при 130—140° С, вода и формальдегид отщепляются и образуется смола. Этот тип разложения возможен только при наличии связи эфирного типа ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$). Конденсация двух фенольных спиртов приводит сначала к образованию эфирной связи, которая затем разрушается, как указывалось выше. В этих условиях метиленовые группы (CH_2) инертны. Эта эфирная связь сравнительно неустой-

чива по сравнению со связью в метилольной структуре и может быть причиной постепенного увеличения вязкости и конечной желатинизации одностадийных фенольных смол и лаков при старении даже при комнатной температуре. Значительный интерес представляет установление количества эфирных связей в смоле, а также скорости, с которой протекают вышеуказанные физические изменения. Для этой цели может быть использован метод, применяемый для определения метилольных групп, если в составе смол не имеется этих групп. Можно было бы определить формальдегид, выделяемый при нагревании смолы, но метилольные группы также разлагаются с образованием формальдегида. Прямое измерение полосы инфракрасных спектров при 9,3—9,4 μ является вполне удовлетворительным. Раствор смолы, не содержащей свободного фенола, в диацетоновом спирте (20%) приготавливают на холоду и измеряют светопоглощение в кювете; измерение производят при ширине щели 0,088 мм [59].

5. ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СМОЛ

Фракционирование различных сортов фенольных смол применяется в течение многих лет. Первоначально к фракционированию прибегали для «очистки» смолы; при этом преследовалась цель изучения этого нового органического соединения. Более поздние исследователи установили неполноту реакций, протекающих при образовании смол, выделив остаток сырьевых материалов. Были также выделены и идентифицированы такие основные продукты, как диоксидифенилметан и салигенин. До работ Штаудингера по исследованию высших полимеров [64], в частности полистирола, не делалось попыток установить содержание полимера в фенольных смолах.

Ваншейдт [66] и его сотрудники первые осуществили тщательное фракционирование фенольной смолы с целью получения полимеров, различающихся величиной молекулярного веса. Они вначале отделили свободный фенол из смолы новолак при помощи перегонки с водяным паром. Остаточная смола высушивалась при 90—150°С в течение 100 час при давлении 20 мм и затем была проанализирована на содержание углерода, водорода и гидроксила. Был также определен молекулярный вес, среднее значение его оказалось равным 642. Затем смола была подразделена на 5 фракций путем дробного осаждения водой из раствора в спирте. Средние молекулярные веса фракций варьировали от 200 до 1300. Были предприняты попытки провести фракционирование путем повторных операций экстрагирования растворами гидроокиси калия, взятой в количестве, недостаточном для полного растворения смолы. В этом методе встречаются трудности, связанные с самоокислением щелочного раствора.

Тот же метод был применен к одностадийным смолам, конденсированным в присутствии щелочи. При этом оказалось, что опыты необходимо проводить на холоду и что фракции должны высушиваться над пятиокисью фосфора в вакуумном эксикаторе в течение месяца.

Адамс и Пауерс [2], исследуя полимеры, входящие в состав лаковых смол, осаждали отдельные фракции полимеров из разбавленного раствора определенными количествами нерастворителя и определяли уменьшение пропускания света в каждой из последовательных фракций. Они фактически не выделяли отдельные полимеры фенольных смол для определения молекулярного веса, но им удалось установить наличие взаимосвязи между размером полимера и количеством нерастворителя, соответствующей уравнению Шульца [57].

Последующие исследователи [22], улучшив методику Ваншейдта, выделили и изучили 30 фракций как из одностадийных, так и из двухстадийных смол. Этот метод очень утомителен и требует много времени; в нем применяются большие объемы жидкостей, что требует длительного выпаривания и специальных методов сушки, особенно в случае фракционирования одностадийных смол [42].

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА

Определение молекулярного веса является одним из испытаний, на которых основывается химик при характеристике органических веществ. Обычно такие определения проводятся для очищенных однокомпонентных кристаллических соединений, применительно же к смолам они дают либо среднечисловой, либо средневесовой молекулярный вес; обе эти величины связаны со степенью протекания реакции конденсации. Таким путем может быть исследована смола в целом или ее отдельные части, выделенные методом фракционирования.

Криоскопический метод Раста [52] основан на измерении понижения температуры замерзания камеров. Молекулярные веса термопластических полимеров устанавливаются почти исключительно путем исследования их растворов (средневесовой молекулярный вес). Молекулярный вес затем подсчитывается с помощью какого-либо варианта уравнения Штаудингера [64]. Для фенольных смол предпочтительнее пользоваться описанным ниже методом Мензиса — Райта [47] (среднечисловой молекулярный вес).

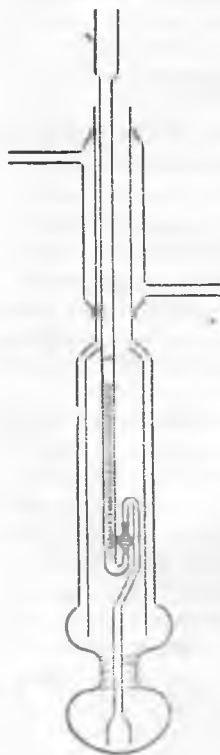


Рис. 5. Прибор Мензиса—Райта для определения молекулярного веса.

Приборы

Прибор, показанный на рис. 5, состоит из короткого холодильника, припаянного к верхней части наружной трубки окружающей паровую трубку, ко дну которой через калиброванное суженное горлышко припаяна маленькая колба емкостью около 30 мл. Наполненный водой дифференциальный термометр подвешен с колбой у нижнего конца двустенной трубки. Он регистрирует косвенным путем разницу между температурой кипящей жидкости и ее паром.

Методика определения

Температуру кипения растворителя измеряют с помощью термометра Аншютца с точностью до $0,1^{\circ}\text{C}$. Рабочий объем растворителя отмечают по делениям на суженном горле колбочки в момент, когда выделение пузырьков прекращается, и перед тем, как избыток растворителя стечет со стенок (когда будет убрано пламя). Термометр заменяют насосом Коттрелла, вставляют дифференциальный термометр и колбу присоединяют к насосу. Кипячение возобновляют и спустя 15 мин, необходимых для установления температурного равновесия, отмечают уровень жидкости в верхней и нижней частях термометра, причем предпочтительно пользоваться катетометром. Это—нулевое или основное показание. В кипящую жидкость бросают взвешенное количество растворенного вещества в форме гранулы, и после растворения отмечают изменившиеся уровни жидкости в коленах термометра. Разность между нулевым показанием и показанием после растворения гранулы переводят в температуру (T) с помощью соответствующей таблицы. Может быть добавлено дополнительное количество растворенного вещества, и каждый раз отмечают показания термометра.

В результате трех добавок будет получено три значения молекулярного веса. Веса добавленных веществ для различных диапазонов молекулярного веса приведены в табл. 3.

Таблица 3

Вычисление молекулярного веса

Молекулярный вес рассчитывают из данных о температуре T , весе растворенного вещества, объеме растворителя и константе (K_1), зависящей от растворителя, которые подставляют в уравнение

$$\text{Мол. вес} = \frac{G \cdot K_1 \cdot 100}{T \cdot V},$$

где G — вес растворенного вещества; V — объем растворителя.

Для ацетона, этанола и бензола, применяемых в качестве растворителей, коэффициенты (K_1) равны соответственно 22,9, 15,8, 32,0. Ацетон является лучшим растворителем для фенольных смол. Вода в количестве до 0,1 г, приходящемся на все количество растворенного вещества, не мешает определению.

Для определения молекулярных весов, превышающих 2500, в дифференциальных термометрах используется не вода, а другие жидкости.

7. ДРУГИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Помимо изучения структурных элементов полимера, при изучении фенольных смол требуется установить общее содержание углерода и водорода и по разности — кислорода. Располагая этими данными аналитик может достаточно точно охарактеризовывать фенолальдегидные смолы и идентифицировать их многие разновидности.

Предпочтительно пользоваться методами Фишера [33]. Вполне удовлетворительные результаты дают и микрометоды [50].

Настоящий обзор отличается разнообразием представленных в нем методов испытания сырьевых материалов и методов контроля, что отражает чрезмерную тенденцию подчинить стандартизацию местным требованиям. Описанные в третьем разделе методы исследования состава смол относятся к химическим методам, которые служат для определения величин, влияющих на ход реакций и на свойства конечного пластика. Строго химический подход имеет свои ограничения. Химические измерения требуют, чтобы смола была полностью растворима и структура сравнительно проста. Сложные структуры еще предстоит исследовать, и надо ожидать, что при этом найдут широкое применение такие способы, как инфракрасная и ультрафиолетовая спектроскопия, рентгенография и электронная микроскопия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aalto T. R., Heyden Chem. Co., частное сообщение.
2. Adams H. E., Powers P. O., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 711 (1943).
3. Am. Soc. Testing Materials, publications of D-1, D-9, D-14, D-16, and D-20 Committees, Philadelphia.
4. Am. Soc. Testing Materials, Method of Test E 28, Philadelphia, see also Houwink H., Heinze P. N., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10, 680 (1938); Williams I., Ind. Eng. Chem., 16, 362 (1924); Grotlisch V. E., Burstein H. N., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 476 (1945).
5. Am. Soc. Testing Materials, Method of Test D 61—38, Philadelphia.

6. Am. Soc. Testing Materials, Method of Test E 70—52T, Philadelphia.
7. Am. Soc. Testing Materials, Method of Test D 70—52T, Philadelphia.
8. Am. Soc. Testing Materials, Method of Test D 95—56T, Philadelphia.
9. Am. Soc. Testing Materials, Method of Test D 115—55, Appendix, Philadelphia.
10. Am. Soc. Testing Materials, Method of Test D 115—55, Sections 18—22, Philadelphia.
11. Am. Soc. Testing Materials, Method of Test D 153—54, Philadelphia.
12. Am. Soc. Testing Materials, Method of Test D 154—53, Sections 5—7, Philadelphia.
13. Am. Soc. Testing Materials, Method of Test D 154—53, Sections 8—12, Philadelphia.
14. Am. Soc. Testing Materials, Method of Test D 155—45T, Philadelphia; see also Tilleard D. L., *J. Oil Colour Chemists' Assoc.*, 20, 124 (1937).
15. Am. Soc. Testing Materials, Method of Test D 445—53T, Philadelphia.
16. Am. Soc. Testing Materials, Method of Test D 542—50, Philadelphia.
17. Am. Soc. Testing Materials, Method of Test D 850—56, Philadelphia.
18. Am. Soc. Testing Materials, Method of Test D 883—56T, Philadelphia.
19. Am. Soc. Testing Materials, Method of Test D 1209—54, Philadelphia.
20. Assoc. Offic. Agr. Chemists, *Official & Tentative Methods of Analysis*, 4th ed., Washington, 1955.
21. Barnes R. B., Liddel U., Williams V. Z., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 15, 659 (1943); Kletz T. A., Price W. C., *J. Chem. Soc.*, 1947, 644; Whiffen D. H., Thompson H. W., *J. Chem. Soc.*, 1945, 268; Friedel R. A., Pierce L., McGovern J. J., *Anal. Chem.*, 22, 418 (1950); Woolfolk E. Q., Golumbic C., Friedel R. A., Orchin M., Storch H. H., *Characterization of Tar Acids from Coal Hydrogenation Oils*, Bull. 487, Bureau of Mines, Washington D. C., 1950.
22. Barr E. A., Auerbach V., Bakelite Co., частное сообщение.
23. Bender H. L., *Mod. Plastics*, 30, № 6, 136 (1955); Bender H. L., пат. США 2475587 (July 12, 1945).
24. Bellucci I., Grassi L., *Gazz. chim. ital.*, 43, 712 (1913); Potter F., Williams H., *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, 51, 59T (1932); 57, 212T (1938).
25. Blank O., Finkenbeiner H., *Ber.*, 39, 1326 (1906); Blank O., Finkenbeiner H., *Pharm. Ztg.*, 219, 409 (1918); Nicloux M., *Bull. soc. chim. France* [3], 17, 839 (1897); Nicloux M., *Comp. rend.*, 3, 841 (1896).
26. Brochet A., Cambier R., *Compt. rend.*, 120, 449 (1895); Lockemann G., Croner F., *Chem. Zentr.*, 59, 203 (1910); Lockemann G., Croner F., *Z. Anal. Chem.*, 54, 22 (1915).
27. Brookfield Engineering Labs., Stoughton, Mass, частное сообщение.
28. Carswell T. S., *Phenoplasts (High Polymer Series, Vol. VII)*, Interscience, New York—London, 1947.
29. Chapin A., *J. Ind. Eng. Chem.*, 12, 771 (1920); *Chemical and Physical Methods for the Control of Specified Cresol Solutions*, Dept. Bull. 1308. U. S. Dept. of Agriculture, Washington, D. C., 1924.
30. Dennis L. M., Shelton R. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 3128 (1930).
31. Dunlop A. P., Trimble F., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 11, 602 (1939).
32. Fischer K., *Angew. Chem.*, 48, 394 (1935); Smith D. M., Bryant W. M. D., Mitchell J., Jr., *Am. Chem. Soc.*, 61, 2407 (1939); Mitchell J., Jr., Smith D. M., *Aquametry*, Interscience, New York—London, 1948.
33. Fisher H. L., *Laboratory Manual of Organic Chemistry*, 4th ed., Wiley, New York, 1938.
34. Freyman J. H., *Anal. Chem.*, 24, 955, 2001 (1952).
35. Fritz J.'S., *Acid-Base Titration in Non-Aqueous Solvent*, G. F. Smith Chemical Co., Columbus, O., 1952.

36. Hill J. B., Ferris S. W., *Ind. Eng. Chem.*, **19**, 379 (1927); Podbielniak W. J., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **5**, 119, 135 (1933); **13**, 639 (1949); Todd F., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 175 (1945).
37. Homer H. W., *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, **60**, 213T (1941).
38. Kester E. B., *Ind. Eng. Chem.*, **24**, 771 (1932).
- 39a) Koppeschaar W. F., *Z. Anal. Chem.*, **15**, 233 (1876); 6) Messinger J., Vortmann G., *Ber.*, **23**, 2753 (1890); Lloyd S. J., *Am. Chem. Soc.*, **27**, 16 (1905); в) Wilkie J. M., *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, **39**, 398T (1911); 208T (1912).
40. Kramer G., Sarnow C., *Chem. Ind.*, **26**, 55 (1903).
41. Lauro M. F., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **3**, 401 (1931); *Am. Soc. Testing Materials*, D 1013—52.
42. Lewis F. M., Mayo F. R., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 134 (1945).
43. Lilley H. S., Osmond D. W. J., *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, **66**, 425 (1947).
44. Mallison H., *Teer u. Bitumen*, **26**, 602 (1938).
45. Marshall D. I., *ASTM Bull.*, № 204, p. 40, Philadelphia, February, 1955.
46. Martin H. W., *Anal. Chem.*, **23**, 883 (1951).
47. Menzies W. C., Wright S. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 2309, 2314 (1921); Kitson R. E., Oemler A. N., Mitchell J., Jr., *Anal. Chem.*, **21**, 404 (1949); Bender H. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1812 (1939).
48. *Modern Plastics Encyclopedia, Plastics Catalogue Corp.*, Bristol, Conn., 1957.
49. *Pharmacopoeia of the United States of America, U. S. P. XII*, Mack Printing Co., Easton, Pa., 1942.
50. Pregl F., *Quantitative Organic Microanalysis*, 5th Engl. ed., completely rev. and ed. by J. Grant, Churchill, London, 1951.
51. Raschig F., *Z. Angew. Chem.*, **14**, 759 (1900).
52. Rast K., *Ber.*, **55**, 3727 (1922); Pirsch J., *Ber.*, **65B**, 862 (1932).
53. Roth W., Rich S. R., *J. Appl. Phys.*, **24**, 940 (1950).
54. Ruderman I. W., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 753 (1946).
55. Runk R. H., *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 2110 (1950).
56. Schmidt A., de Senarclens G., *Helv. Chim. Acta*, **16**, 10 (1933); Ormody W. R., Craven E. C., *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, **42**, 18T (1923); Novak J., Cech V., *Ind. Eng., Chem.*, **20**, 796 (1928); **24**, 1275 (1932); Медведков Е. С., Сухина А. Ф., *Промышленность органической химии*, **6**, 565 (1939).
57. Schulz G. V., *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **A179**, 321 (1937).
58. Simonds J. R., Weith A. J., Bigelow M. H., *Handbook of Plastics*, 2nd ed., Van Nostrand, New York, 1948.
59. Smith J., Rugg F. M., Bakelite Co., частное сообщение.
60. Smith J., Rugg F. M., Bowman H. M., *Anal. Chem.*, **24**, 497 (1952).
61. *SPI Handbook, Society of the Plastics Industry, Inc.*, **67**, West 44th St., New York, 1954.
62. Sprung M. M., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **13**, 35 (1941).
63. Sprung M. M., Gladstone M. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2907 (1949).
64. Stauding er H., *Ber.*, **66** (1933); Stauding er H., *Die hochmolekularen organischen Verbindungen*, Springer, Berlin, 1932.
65. Treadwell F. P., Hall W. T., *Analytical Chemistry*, 9th ed., Vol. II, Wiley, New York, 1937; Scott W. W., ed., *Standard Methods of Chemical Analysis*, 5th ed., Vols. I and II, Van Nistrand, New York, 1939; Mellan I., *Industrial Solvents*, Reinhold, New York, 1939; Gardner H. A., *Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Lacquers, and Colors*, 11th ed., Henry A. Gardner Laboratory Inc., Bethesda, Md., 1950.

66. Ваншейдт А. А., Итенберг А. Т., Андреева Т., Ber., 69B, 1900 (1936); Ваншейдт А. А., Итенберг А. Т., Ерлуикова П., Симонов Г., Пластические массы, № 3, 17 (1934).
67. Verley A., Bolsing F., Ber., 34, 3354 (1901); Ogg C. L., Porter W. L., Willits C. O., Ind. Eng. Chem., Anal. Chem., 17, 394 (1945); Bruner H., Thomas H. R., J. Appl. Chem. (London), 3, 49 (1943).
68. Walker J. F., Formaldehyde, 2nd ed., A. C. S. Monograph Series, Reinhold, New York, 1953.
69. Weiss J. M., Downes C. R., Ind. Eng. Chem., 9, 569 (1917); Weiss J. M., J. Franklin Inst., 174, 683 (1912); Fox J., Barker M., J. Soc. Chem. Ind. (London), 36, 842T (1917); 37, 265T (1918); Dawson H., Mountford C., J. Chem. Soc., 113, 923, 935 (1918); Masse R., Leroux H., Compt. rend., 163, 361 (1916).
70. West C. D., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10, 627 (1938).
71. Zinke A., Hanus F., Ziegler E., J. prakt. Chem., 152, 126 (1939); Adler E., Euler H., Hasselquist H. G., Arkiv. Kemi, Mineral. Geol., 14B, № 24, 1 (1941); Hanus F., Fuchs E., J. prakt. Chem., 152, 327 (1939); Adler E., J. prakt. Chem., 14B, № 23, 1 (1940); Fuler H., Adler E., Bergstrom B., J. prakt. Chem., 14B, № 25, 1 (1941).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ваншейдт А. А., Итенберг А. Т., Андреева Т., Пластические массы, сб. под ред. С. Н. Ушакова, стр. 132, ОНТИ, Химтеорет, 1937.
2. Ваншейдт А. А., Итенберг А. Т., Шифрина В. С., ЖОХ, 12, 500 (1942).
3. Гарбар М. И., Пластические массы в народном хозяйстве, Госхимиздат, 1958.
4. Гинзбург В. И., Фридман Т. А., Ж. анал. химии, 14, 336 (1959).
5. Дринберг А. Я., Технология пленкообразующих веществ, Госхимиздат, 1948.
6. Ершов Б. П., Покровская В. Л., Заринский В. Н., Кошкин Д. И., Хим. пром., № 2, 106, 1957.
7. Киселев В. С., Олифа и лаки, 3-е изд., Госхимиздат, 1940.
8. Коршак В. В., Рафиков С. Р., Синтез и исследование высокомолекулярных соединений., Изд. АН СССР, 1949.
9. Лазарев А. И., Сорокин М. Ф., Синтетические смолы для лаков, Госхимиздат, 1953.
10. Лосев И. П., Петров Г. С., Химия искусственных смол, Госхимиздат, 1951.
11. Лосев И. П., Андрианов К. А., Федотова О. Я., ЖОХ, 7, 1828 (1937).
12. Лосев И. П., Федотова О. Я., Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1962.
13. Михеев И. П., Производство феноло-альдегидных смол, Госхимиздат, 1946.
14. Оглоблин К. А., Маркина Г. В., ЖОХ, 25, 1616 (1955).
15. Петров Г. С., Устинов С. Н., Пром. орг. химии, 2, 470 (1936); 3, 393 (1937).
16. Петров Г. С., Искусственные смолы и пластмассы, ОНТИ, 1937.
17. Петров Г. С., Рutowский Б. Н., Лосев И. П., Технология синтетических смол и пластических масс, Госхимиздат, 1946.
18. Пономаренко А. А., Научн. зап. Львовск. торгово-экон. ин-та, 1956, вып. 2, 192.
19. Чичибабин А. Е., Основные начала органической химии, I и II, Госхимиздат, 1957.
20. Vesceking W., Fowkes W. W., Anal. Chem., 30, 1336 (1958).
21. Vogsham G. R., Cunnigham J. A., Fuel, 38, 489, 1959.

22. Brooks V. T., Chem. Ind., 1959, 1317.
23. Dooper R., Jr., Verfkroniek, 29, 171 (1956).
24. Herrmann K., Pharm. Zentralhalle, 95, 56 (1956).
25. Hudecek S., Beranova D., Plaste und Kautschuk, 4, 88 (1957).
26. Lee W., Turnbull I. H., Talanta, 3, № 4, 318, 1960.
27. Lichtenstein H. I., J. prakt. Chem., 6, № 5—6, 225, (1958).
28. McKinney R. W., Reynolds C. A., Talanta, 1, 46 (1958).
29. Rappen L., Brennstoff. Chemie, 39, 65, 1958.
30. Rieche A., Bedinger L., Chem. Tech. Berlin, 10, 41, 1958.
31. Schuler E., Burger K., Z. anal. Chem., 161, 184 (1958).
32. Silverman L., Schilder M. E., Analyt. chim. acta, 18, 540 (1958).
33. Smith B., Acta Chem. Scand., 11, 839 (1958).
34. Stenmark G. A., Weiss P. T., Anal. Chem., 28, 260 (1956).
35. Swann M. H., Weil D. J., Anal. Chem., 28, 1463 (1956).
36. Van Meurs N., Dahmen E. A. M. F., Analyt. chim. acta, 19, № 1, 64, 1958.

Х. ПОЛИАМИДЫ

Х. Фрей, Дж. Нокс

H. J. Frey, J. R. Knox (E. I. du Pont de Nemours and Co., Inc.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Полиамиды, или нейлоны, являются линейными полимерами, обычно получаемыми путем поликонденсации дикарбоновых кислот с диаминами, поликонденсации аминокислот или поликонденсации соответствующих лактамов. В США слово «нейлон» не является торговой маркой, оно было введено как общий термин для обозначения любого длинноцепного синтетического полимерного амида, имеющего в качестве неотъемлемой части основной полимерной цепи повторяющиеся амидные группы. Для обозначения химического состава полиамидов принята числовая система, согласно которой указывается число атомов углерода, входящих в состав исходных молекул, причем первой цифрой обозначается число углеродных атомов, входящих в состав диамина. Так, нейлон 66 получается путем конденсации гексаметилендиамина (6 углеродных атомов) с адипиновой кислотой (6 углеродных атомов), в то время как нейлон 610 получается путем конденсации того же амина с себациновой кислотой (10 углеродных атомов). Нейлон 6 синтезируется из ϵ -капролактама, и цифра 6 относится к числу атомов углерода в нормальной исходной аминокислоте. Нейлон 11, известный под названием рилсан, синтезируется путем поликонденсации ω -аминоундекановой кислоты. Сополимеры обозначают комбинацией соответствующих чисел, за которой следуют числа в круглых скобках, указывающие на относительные пропорции составных частей. Полимер 66/610 (60 : 40) получается из 60 весовых частей соли нейлона 66 и 40 частей соли нейлона 610. Можно синтезировать тысячи подобных полиамидов, но лишь три типа нейлона получили важное промышленное значение: нейлон 66, 610 и 6. На европейских рынках недавно появился нейлон 11.

Полиамиды широко применяются как в виде синтетических волокон, так и в виде термопластических смол для инъекционного формования и экструзии. Главные фирмы — изготовители и импортеры нейлона в Соединенных Штатах — перечислены в табл. 1.

Нейлон отличается очень ценными свойствами в отношении вязкости, сопротивляемости истиранию, устойчивости формы изделий при повышенных температурах; он отличается прочностью тонких слоев, легкостью и химической устойчивостью.

Алифатические гомополиамиды являются вязкими, твердыми веществами белого цвета с довольно отчетливыми температурами плавления. В табл. 2 дана сводка температур плавления в кристаллическом состоянии, температурный интервал размягчения и пределы удельных весов для трех основных типов нейлона. Эти три смолы не растворяются в обычных органических растворителях, а именно в спирте, кетонах или углеводородах, но растворяются в высокополярных растворителях, таких, как фенолы.

Таблица 1

Основные источники нейлонов в США

Фирмы-изготовители в США	Продукт	Торговая марка
E. I. du Pont de Nemour and Co., Inc.	Формовочные порошки и порошки для экструзии Щетины Волокна	Зайтель Тайнекс Найлон дю Пон Пласкон
Allied Chemical and Dye Corp.	Формовочные порошки и порошки для экструзии Волокна	Капролан
Chemstrand Corp. Spencer Chemical Co.	Волокна Формовочные порошки и порошки для экструзии	Найлон кемстренд Найлон спенсер
Foster Grant Co. Belding Corticelli Industries	Формовочные порошки Формовочные порошки	Найлон фоста ВСI

Импортеры	Фирмы-изготовители	Продукт	Торговая марка
Hercules Powder Co.	Bayer A. G., Германия	Формовочные порошки	Дуретан
Nova Chemical Corp.	Badische Anilin and Soda-Fabrik A. G., Германия	Формовочные порошки	Ультрамид
American Enka Corp.	Algemene Kunstzijde, Голландия	Формовочные порошки Волокна	Акулон Энкалон
Rilsan Corp.	Pechiney, Франция	Формовочные порошки	Рилсан

Таблица 2

Физические свойства, исследуемые при идентификации технических нейлонов

	Найлон 66	Найлон 610	Найлон 6
Точка плавления в кристаллическом состоянии ^a , °C	270	220	230
Интервал размягчения, °C	250—270	208—220	196—230
Удельный вес	1,12—1,14	1,07—1,09	1,12—1,14 }

^a Приблизительные величины, точность определения ±2—3° C.

муравьиная кислота и концентрированные минеральные кислоты, а также в смесях хлорид кальция — метанол или хлорид лития — метанол. При действии концентрированных минеральных кислот происходит значительное гидролитическое расщепление, ускоряющееся при нагревании. Нилон рилсан растворим в *m*-крезоле и концентрированных минеральных кислотах, но не в муравьиной кислоте.

II. МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПОЛИАМИДНЫХ СМОЛ

Если исследуется нилон, который предположительно является стандартным техническим продуктом, то его идентификация может быть проведена на основе сравнения данных о температуре плавления и удельном весе, с соответствующими данными, приведенными в табл. 2. Однако часто рекомендуется применять и другие методы исследования для подтверждения полученных результатов.

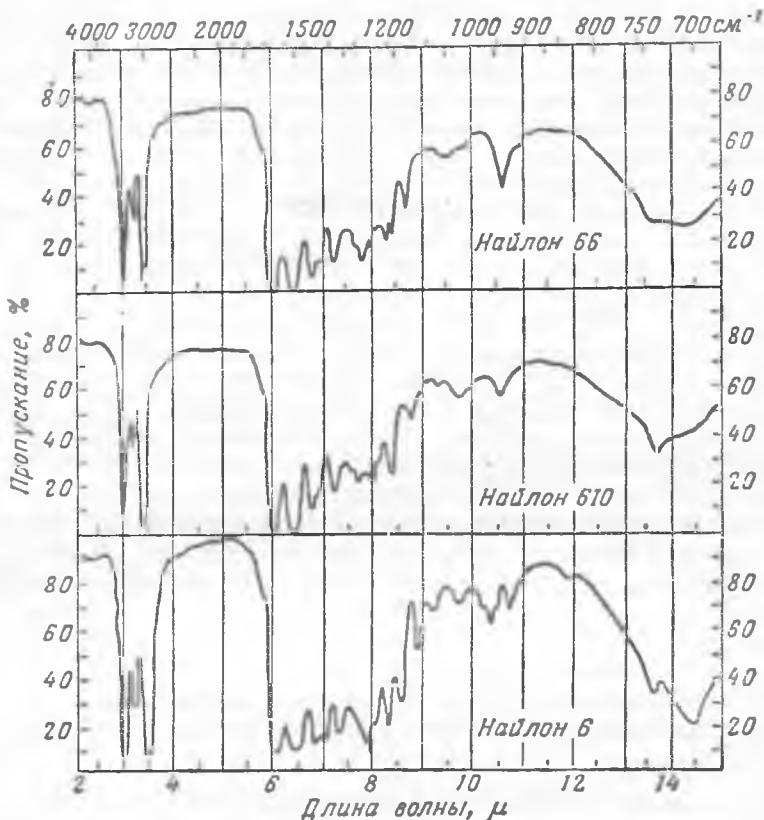
1. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Изучение инфракрасных спектров на тонких пленках полимера может проводиться как для идентификации неизвестной смолы, например полиамида, так и для определения специфического типа гомополимера. Спектры сополимеров не были исследованы достаточно детально, чтобы можно было использовать их для целей идентификации.

Особенностью инфракрасного спектра полиамидов являются полосы поглощения, обусловленные пептидной связью. Наиболее характерными из этих полос являются следующие полосы поглощения: полоса при 3050 см^{-1} ($3,03\text{ }\mu$), вызываемая валентными колебаниями связей N—H вторичных амидов; полоса при 1650 см^{-1} ($6,06\text{ }\mu$), обусловленная амидной связью I соответствующей в основном карбонильным валентным колебаниям, и полоса при 1550 см^{-1} ($6,45\text{ }\mu$), обусловленная амидной связью II и соответствующая в основном деформационным колебаниям связей N—H. Эти полосы сами по себе не дают возможности отличить полиамиды от других соединений, содержащих вторичную амидную группировку, таких, например, как белки и мочевино-формальдегидные смолы. Однако остальные полосы в инфракрасном спектре исследуемого соединения позволяют осуществить такую дифференциацию. Поскольку положение многих полос в спектре нилона и их интенсивность зависят от степени кристалличности образца, последний рекомендуется медленно охладить в прессе перед проведением исследования спектров. На рис. 1 показаны инфракрасные спектры поглощения нилонов 66, 610 и 6.

Хармс [11] предложил альтернативный метод идентификации, имеющий особую ценность в тех случаях, когда нельзя непосредственно исследовать инфракрасные спектры. При этом методе осуществляется сухая перегонка образца и изучается жидкий пиролизат. Нагревают 2 г образца в пробирке над пламенем газовой горелки. Жидкий пиролизат, собирающийся в верхней части пробирки, подвергают исследованию методом инфракрасной спектроскопии. Пиролизат из нилона 66 дает спектр, несколько сходный со спектром первоначального полимера, поскольку в нем обнаруживаются полосы поглощения, лежащие при 3300 , 3050 , 1650 и 1550 см^{-1} . Имеется также слабая нитрильная полоса при 2150 см^{-1} . Хармс не приводит данных о пиролизе нилонов 6 и 610, но вполне вероятно, что в процессе расщепления их получают продукты, сходные с продуктами разложения, получаемыми из нилона 66.

Чистые полиамиды не поглощают в ультрафиолетовой области спектра. Когда нейлон 66 подвергается термическому расщеплению, то появляется полоса при 290 м μ . Считают, что эта полоса, появляющаяся при разложении ди-*n*-бутиладипамида, обусловлена образованием замещенного пиридина, 2-*n*-пропил-3,4,5,6-бистриметилленпиридина. Опубликовано несколько



Р и с. 1. Инфракрасные спектры поглощения отдельных типов нейлонов.

подробных работ по исследованию структурных изменений, происходящих в полиамидах в результате термообработки и воздействия ультрафиолетовых лучей [1, 9].

2. ИСПЫТАНИЯ В ПЛАМЕНИ

В тех случаях, когда неудобно проводить спектроскопическое исследование, для идентификации нейлонов применяют несколько простых качественных методов испытания. В случае волокон или отливок, когда предполагается, что исследуемый образец представляет собой чистое вещество, испытания в пламени могут обеспечить быструю его идентификацию. При поднесении волокна к небольшому пламени нейлон плавится и сморщивается в сторону от пламени, образуя шарик, твердый после охлаждения, который трудно раскрошить пальцами. Дым, образующийся при горении нейлона, обычно бывает белого цвета и не содержит сажи [21].

3. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛИАМИДНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ ИХ РАСТВОРИМОСТИ

Разработан ряд испытаний на растворимость для идентификации нейлонов 6, 66 или 610. Из обычных высших полимеров только эфиры целлюлозы и указанные нейлоны растворимы в 90%-ной муравьиной кислоте. Эти два класса соединений можно различить на основании того, что эфиры целлюлозы вполне растворимы в ацетоне при комнатной температуре, в то время как нейлон в нем не растворим. После того как неизвестный образец идентифицирован как нейлон, может представлять интерес вопрос, является ли он нейлоном 6 или нейлоном 66. Для дифференциации нейлонов этих двух типов вполне пригоден концентрированный раствор хлоральгидрата;

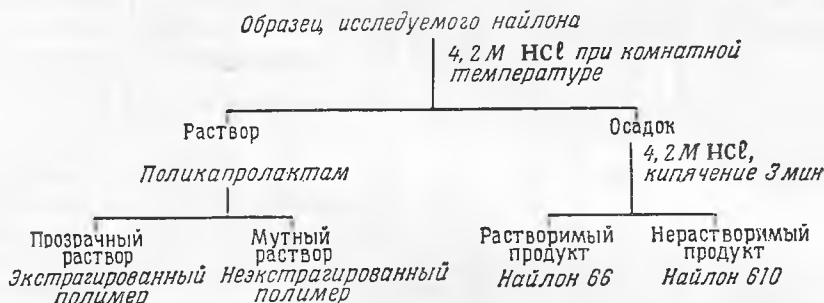


Рис. 2. Схема для идентификации технических разновидностей нейлона.

нейлон 66 растворяется в нем быстро, в то время как нейлон 6 — довольно медленно. С другой стороны, в разбавленном растворе хлоральгидрата нейлон 66 совсем нерастворим и только набухает, в то время как нейлон 6 опять-таки медленно растворяется [24].

Схема растворимости, рекомендуемая для идентификации типов нейлона [22], представлена в виде диаграммы на рис. 2.

4. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ

Колориметрические капельные испытания также широко использовались при разработке схем идентификации нейлонов. В типичном испытании, проводимом с целью отличить нейлон 66 от нейлона 6, образец погружают в смесь следующих соединений: 10 г фенола, 10 г 75%-ной молочной кислоты, 20 г глицерина и 22 мл воды, насыщенной либо красителем сириусом голубым, либо хлопковым голубым. Спустя 30—45 сек окрашенную смесь смывают водой. При этом нейлон 66 оказывается едва окрашенным и практически не изменившимся, а нейлон 6 обнаруживает интенсивную окраску и значительное набухание.

Другое испытание, по Роффу [26], является специфичным для нейлонов, получаемых на основе адипиновой кислоты. Исследуемый образец подвергают пиролизу и образующиеся пары пропускаются через фильтровальную бумагу, смоченную насыщенным раствором *o*-нитробензальдегида в 2 н. растворе NaOH. Нейлон 66 дает черный цвет с лиловым оттенком, в то время как нейлоны, получаемые на основе других двухосновных кислот, не дают окраски. В случае полиэтилентерефталата получается зеленовато-голубая окраска. Соединение черного цвета с лиловым оттенком возникает при реакции *o*-нитробензальдегида с циклопентаном, образуя-

щимся в результате разложения найлона 66. Из одной адипиновой кислоты образуется некоторое количество циклопентанона при пиролизе, сопровождаемом процессом обезвоживания — декарбоксилирования.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ

Фишер и Робертс [8] установили, что волокна технических полиамидов можно отличить от других волокон как синтетических, так и природных, применив метод разбавления на основе плотности с последующим исследованием под микроскопом. После первоначального удаления отделочных материалов из волокон путем кипячения образца в воде, содержащей моющее средство, и последующей промывки и сушки образцы помещают в пробирку с жидкостью для определения плотности при температуре 25° С. Соответствующая жидкость может быть приготовлена путем смешения четыреххлористого углерода и ксилола таким образом, чтобы между плотностями 1,10 и 1,60 г/мл был получен ровный градиент. По измеренной плотности образец относят к одной из следующих трех групп: (а) 1,30, включающей орлон (торговая марка фирмы «Du Pont» для акрилового волокна), найлон и дайнел; (б) 1,30—1,40, шерсть, ацетатный шелк и дакрон (торговая марка фирмы «Du Pont» для полиэфирного волокна); (в) 1,45—1,55, искусственный шелк и хлопок. После этого предварительного испытания волокна исследуют под микроскопом либо в поперечном разрезе, либо в продольном направлении. По виду в поперечном разрезе найлон является единственным волокном группы плотности (а), имеющим кольцевую форму и гладкую поверхность. По внешнему виду в продольном направлении найлон является единственным в группе (а), который не обнаруживает контурных линий. Вместо описанного способа для определения удельного веса волокон исследуемый образец помещают в инертную жидкость известного удельного веса и отмечают, тонет он или плавает. Растворы для этого испытания могут быть приготовлены из смесей четыреххлористого углерода и ксилола.

6. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ИДЕНТИФИКАЦИИ

Ауэрс применил для разделения полиамида метод хроматографии на бумаге; он особенно пригоден, чтобы отличать сополимер от смеси гомополимеров [2].

Методика определения

Исследуемые образцы растворяют в 90%-ном растворе муравьиной кислоты в количестве 1 вес. % на единицу объема растворителя. Точно 0,25 мл этого раствора с помощью микрошприца помещают на фильтровальную бумагу Ватмана № 54. Хроматограммы проявляют 88%-ным раствором муравьиной кислоты в атмосфере, насыщенной водяным паром при температуре 20±2° С. Затем бумагу сушат, пропуская теплый воздух, и окрашивают в течение 5 мин в 0,1%-ном растворе солацетового голубого 2BS, растворенного в 0,1%-ной уксусной кислоте при 80° С. На хроматограмме полиамиды имеют вид темно-голубых пятен. Краска может быть удалена из бумаги после опыта путем промывки в горячей проточной воде.

При проявлении 88%-ным раствором муравьиной кислоты найдены следующие значения R_f^* : 0,8 для найлона 6; 0,4 для найлона 66 и 0,3 для найлона 610.

* R_f — выражает отношение скорости или протяженности миграции растворенного вещества в хроматографической системе к скорости или протяженности миграции растворителя.

Полиуретаны не перемещаются по хроматограмме. Сополимеры полиамида дают промежуточные значения между значениями для полиамидов и полиуретанов. Если в качестве проявителя используется 90%-ный раствор муравьиной кислоты, то найлон 6 и найлон 66 перемещаются одновременно, разделения не происходит. В 84%-ном растворе муравьиной кислоты найлон 610 совсем не перемещается. На значения R_f для найлона 66 в некоторой степени влияет молекулярный вес, но в гораздо большей степени они зависят от концентрации растворителя, как это видно из табл. 3.

Таблица 3

Относительная вязкость при 25° С в 90%-ном растворе муравьиной кислоты	Величина R_f в 84%-ном растворе муравьиной кислоты	Величина R_f в 88%-ном растворе муравьиной кислоты
43,4	0,21	0,37
27,5	0,19	0,37
12,8	0,176	0,36

Было предложено большое число других методов идентификации. В настоящей статье описаны лишь те, которые нашли наиболее широкое применение. Подробное изложение других способов обнаружения и определения найлона в разнообразных смесях волокон дано в работах Луниака [20], Краусса [19], Харриса [12] и в описании метода D 629-55 АОИМ [1a].

III. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ И КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Качественный и количественный анализ основан на гидролизе полимера, сопровождающемся образованием начальных продуктов реакции, которые затем могут быть разделены и идентифицированы.

Гидролиз осуществляется путем нагревания найлона 6 или 66 в течение нескольких часов в колбе, снабженной вертикальным холодильником, в смеси с приблизительно 3 н. раствором соляной кислоты. При этом полимер полностью переходит в раствор. В случае найлона 610 гидролиз с использованием 3 н. раствора соляной кислоты протекает довольно медленно и не всегда доходит до конца. Для найлона 610 предпочитают 6 н. раствор кислоты, так как он обеспечивает быстрое протекание гидролиза и получение воспроизводимых результатов. По завершении гидролиза темную жидкость кипятят еще несколько минут с активированным углем, фильтруют, охлаждают и экстрагируют эфиром. Путем такой обработки кислота полиамида полностью экстрагируется из солянокислого раствора и может быть быстро регенерирована путем выпаривания эфирного раствора. После перекристаллизации из воды кислоту идентифицируют по температуре плавления (адипиновая кислота плавится при 152° С, себаценовая — при 133° С) или же по эквивалентному весу. Объем солянокислого раствора, оставшегося после экстрагирования, уменьшают выпариванием на паровой бане, после чего получившийся остаток растворяют в горячем спирте; при последующем охлаждении выделяются гидрохлориды диамина или аминокислоты.

Гексаметилендиаминдигидрохлорид плавится при 248° С, а его пикрат плавится с разложением при 222° С. Для проверки можно провести анализ на содержание хлора; дигидрохлорид содержит 37,6% хлора. Гидрохлорид ϵ -аминокапроновой кислоты плавится при 122—125° С и содержит 21,2% хлора [4, 18]. Гидрохлорид ω -аминоундекановой кислоты плавится при 145—147° С и содержит 14,9% хлора [13].

Когда метод гидролиза применяется к смесям найлонов или к сополимерам, экстракты содержат смешанные продукты. В эфире, использованном для экстрагирования кислотных компонентов, может содержаться смесь адипиновой и себаценовой кислот, в то время как при охлаждении спиртового раствора может выделиться смесь гексаметилендиаминдигидрохлорида и гидрохлорида ϵ -аминокапроновой кислоты.

Разделение смеси адипиновой и себаценовой кислот и их анализ можно осуществить следующим путем [4].

Приблизительно 0,5 г кислотной фракции смешивают в склянке, снабженной притертой пробкой, с 50 мл воды и 35 мл эфира при температуре 20° С и оставляют на 30 мин. Затем сливают 25 мл водного слоя и титруют 0,1 н. раствором гидроокиси натрия по фенолфталеину. Можно построить стандартную кривую, выражающую зависимость между числом миллилитров 0,1 н. раствора гидроокиси натрия, требуемым для титрования, и процентным содержанием адипиновой кислоты в первоначальной кислотной фракции. Соответствующее уравнение имеет следующий вид:

$$\% \text{ адипиновой кислоты} = 4,27 \cdot V - 3,03,$$

где V — объем (в мл) 0,1 н. раствора едкого натра.

Себаценовая кислота определяется по разности.

Гидрохлорид ϵ -аминокапроновой кислоты может быть быстро определен в присутствии соли гексаметилендиамина путем титрования водного раствора гидрохлоридов 0,1 н. раствором гидроокиси натрия по фенолфталеину [13]. Присутствие гексаметилендиаминдигидрохлорида оказывает малое влияние если вовсе не влияет на результаты титрования кислоты.

Чтобы определить содержание гексаметилендиаминдигидрохлорида пропускают 1 %-ный водный раствор смешанных гидрохлоридов через ионообменную колонку, наполненную смолой амберлитом IRA-400 (торговая марка фирмы Rohm and Haas), которая задерживает гидрохлорид аминокaproновой кислоты и пропускает свободный диамин. Амберлит должен быть сначала высушен при 100° С, взмучен с водой и затем переведен в ионообменную колонку. Колонка активируется пропусканием 800 мл 1 н. раствора гидроокиси натрия со скоростью 2—3 мл в 1 мин. Затем ее промывают водой до нейтрального состояния (применяют индикатор метиловый оранжевый). После добавления 50 мл раствора образца колонку промывают водой, пропуская ее со скоростью 2—3 мл в минуту. Титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты в присутствии метилового оранжевого первую порцию в 150 мл вытекающей жидкости. Аналогичным образом титруют каждые последующие порции в 50 мл жидкости до тех пор, пока на титрование будет расходоваться менее 0,1 мл. Общее количество пошедшей на титрование кислоты перечисляют затем на процентное содержание гексаметилендиаминдигидрохлорида, исходя из того, что 1 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты эквивалентен 0,0095 г гексаметилендиаминдигидрохлорида.

Занн и его сотрудники [32] описали бумажно-хроматографический метод идентификации продуктов гидролиза полиамидов.

Образец полиамида в 50 мг смешивают с 0,5 мл 6 н. раствора соляной кислоты и запаивают в стеклянную трубку, нагреваемую в течение нескольких часов при температуре 110° С. По завершении гидролиза трубку открывают и соляную кислоту отгоняют при нагревании в вакууме в течение ~1 час при 100° С. Остаток растворяют в 2,5 мл воды и кислоты экстрагируют эфиром. Остаток, содержащий аминокислоты, подщелачивают гидроокисью натрия до $\text{pH} = 7,5$.

Эфирный экстракт, содержащий кислоты, выпаривают до сухого состояния и осадок растворяют в воде с образованием 1 %-ного раствора. На лист фильтровальной бумаги Ватмана № 1 размером 20 × 30 см помещают три капли этого раствора и готовят вертикальную хроматограмму, пользуясь для элюирования смешанным растворителем, состоящим из 60 частей по объему пропанола, 30 частей концентрированной гидроокиси аммония и 10 частей воды. Хроматограмму проявляют 0,04 %-ным раствором бромтимолового голубого с $\text{pH} = 10$. При этом реактенте пятна кислоты имеют желтую окраску. В типичном опыте значение R_f для адипиновой кислоты было равно 0,5, а для себаценовой кислоты — 0,7.

При отделении гексаметилендиамина от ϵ -аминокапроновой кислоты может быть использован тот же элюирующий растворитель при исследовании раствора продуктов

гидролиза ($pH = 7,5$), но отделение лучше проводить с растворителем, составленным из 75 частей вторичного бутанола, 15 частей 88%-ной муравьиной кислоты и 10 частей воды. Хроматограмму амина проявляют нингидриновым реагентом, причем после смачивания нингидрином нужно нагревать бумагу в течение 5 мин при температуре $105^{\circ}C$ для получения интенсивной фиолетовой окраски. Приготавливают 0,5% раствора нингидрина в смешанном растворителе, составленном из 95 частей нормального бутанола и 5 частей 2 н. раствора уксусной кислоты. Значение R_f для аминокaproновой кислоты равно 0,60, а исследуемый гексаметилендиамин образует пятно интенсивной окраски при 0,16 и слабо окрашенное пятно при 0,69, когда он, возможно, присутствует в виде примеси.

Хроматографическое отделение может быть завершено количественным определением, если исследовать пятна фотометрическим методом или вырезать последние, растворить отдельные компоненты и провести микротитрование.

Для быстрого количественного определения любого из гомополимеров, найлона 6, 66 или 610, Икохард и Дюво [7] предложили метод, основанный на гидролизе и последующем определении содержания кислоты без предварительного экстрагирования ее из гидролизата. Определение по этому методу осуществляется путем гидролиза исследуемого полиамида соляной кислотой в избытке и последующего потенциометрического титрования выделившихся кислот стандартным раствором щелочи. Для найлонов 66 и 610 первая потенциометрическая конечная точка получается при титровании избытка соляной кислоты. Вторая конечная точка получается в результате нейтрализации выделившейся адипиновой или себациновой кислоты. Гексаметилендиаминдигидрохлорид не мешает определению в этих условиях. Для найлона 6 первая конечная точка отмечается тогда, когда весь избыток соляной кислоты бывает оттитрован, а вторая конечная точка — когда оттитрована карбоксильная группа гидрохлорида ϵ -аминокапроновой кислоты. Данный метод не пригоден для анализа сополимеров или смесей гомополимеров, но может быть использован для определения относительного количества найлона, содержащегося в смеси с неполиамидными компонентами.

IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВЛАГИ

При изготовлении формовочных изделий из полиамидов было обнаружено, что содержание влаги в найлоне весьма существенно. Когда оно становится слишком высоким, в обычных условиях формовки наблюдается пузырчатость и другие виды брака.

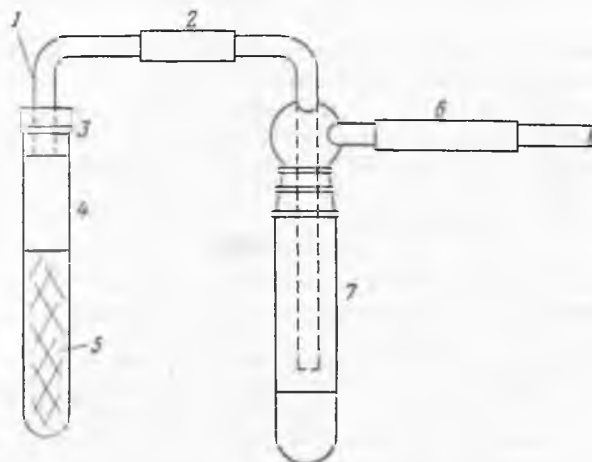
1. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛАГИ ПУТЕМ НАГРЕВАНИЯ ИССЛЕДУЕМОГО ВЕЩЕСТВА В АЛЮМИНИЕВОМ БЛОКЕ

Наиболее широко применяемый метод определения влаги в найлоне 66 описан Хасламом и Класпером [14]. Видоизмененный вариант этого метода изложен в инструкции D 789 АОИМ [16].

Методика определения

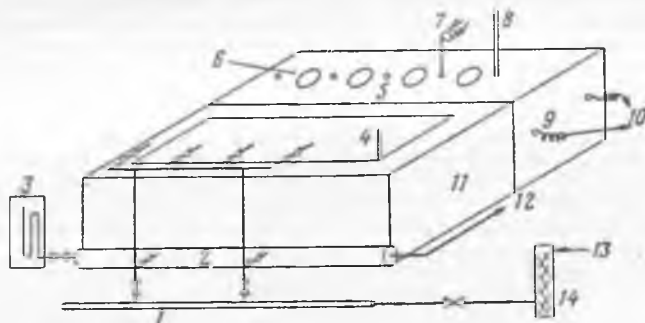
20 г исследуемого образца найлона 66 помещают в тщательно высушенную пробирку размером 25×200 мм, к которой присоединена охлаждаемая ловушка (рис. 3). После предварительной откачки газа пробирку нагревают в алюминиевом блоке (рис. 4) в течение 30 мин при температуре $260^{\circ}C$ и давлении ниже 4 мм рт. ст. Перед началом нагревания необходимо убедиться в том, что система герметична. Выделяющаяся вода собирается в ловушке, в которой поддерживается температура $-78^{\circ}C$. Через 30 мин давление в ловушке доводят до атмосферного, медленно пропуская через сушильную

колонку сухой воздух. Ловушку отсоединяют от остальной системы и дают ей нагреться до комнатной температуры. Пробирку промывают последовательными порциями безводного метанола, которые сливают вместе и титруют реактивом Фишера. Пользуясь пустой пробиркой, проводят холостой опыт и на основании полученных данных вносят поправку при расчете содержания воды. Если прибор работает правильно, эта



Р и с. 3. Прибор для определения содержания воды в полиамидах.

1 — медная соединительная трубка; 2 — трубка из неопренового каучука; 3 — пробка из неопренового каучука; 4 — пробирка; 5 — исследуемый образец; 6 — резиновая трубка; 7 — ловушка.



Р и с. 4. Схема установки для определения содержания влаги в нейлоне.

1 — трубка с двумя кранами; 2 — вакуумная трубка; 3 — вакуумметр; 4 — термометр; 5 — нагревательный блок; 6 — гнезда; 7 — термопара, ведущая к контрольному прибору; 8 — термометр; 9 — нагревательный элемент; 10 — к контрольному прибору; 11 — охлаждающая баня; 12 — к вакуумному насосу; 13 — ввод; 14 — дриеритовая колонка.

поправка должна составлять $\sim 0,02\%$. Во время нагревательного цикла вода выделяется в результате полимеризации смолы и на нее должна быть внесена поправка. Эта поправка, обычно составляющая около $0,04\%$, может быть подсчитана по изменениям концентрации концевых групп во время нагревания.

Вычисление результатов анализа

Процентное содержание воды подсчитывается по следующей формуле:

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{(V_1 - V_2) f}{a \cdot 10 - A}$$

где V_1 — объем (в мл) реактива Фишера, израсходованный на титрование исследуемого образца; V_2 — объем (в мл) реактива Фишера, израсходованного на титрование в холстом опыте; f — фактор (так называемая сила реактива Фишера), выражающий содержание воды в г/мл реактива; A — поправка на воду, выделяющуюся при полимеризации; a — навеска образца (в граммах).

При содержании влаги в 0,1—0,2 вес. % ошибка определения достигает 5%, т. е. можно определять воду с точностью $\pm 0,005$ —0,01 вес. %.

Хотя ранние исследователи получали удовлетворительные результаты, применяя неопреновые пробки, позднее было установлено, что более надежные результаты могут быть получены при использовании на ловушке стандартных шлифов, как показано на рис. 3.

Содержание воды в найлоне 610 и в найлоне 6 определяется идентичным путем за исключением лишь того, что вместо 260° С в нагревательном блоке поддерживается температура 220° С.

2. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛАГИ, ОСНОВАННЫЙ НА РАСТВОРЕНИИ ИССЛЕДУЕМОГО ПРОДУКТА

Недавно разработанный метод определения содержания влаги в найлоне, основанный на растворении последнего, является значительно менее сложным, чем метод нагревания в алюминиевом блоке [31]. Образец найлона растворяют в *m*-крезоле и воду определяют путем титрования реактивом Фишера, пользуясь либо визуальным методом наблюдения конечной точки титрования, либо электрометрическим методом.

Методика определения

Коническую колбу емкостью 250 мл со стандартной пришлифованной пробкой промывают безводным *m*-крезолом и затем добавляют в нее приблизительно 100 мл *m*-крезола. Растворитель должен быть бесцветным и содержать менее 0,1% воды. Его титруют стандартным раствором реактива Фишера и определяют конечную точку либо визуальным методом, либо пользуясь моделью КФ-1 или КФ-3 акваматра Бекмана; модель КФ-2 (акваматра Бекмана работает неудовлетворительно в случае безводного *m*-крезола). Затем отвешивают 1,5—3,0 г исследуемого образца с точностью до миллиграмма и вносят его в растворитель, причем количество добавляемого вещества определяется предполагаемым содержанием в нем влаги. Более 3 г полиамида растворить трудно, и вязкость получаемого раствора затрудняет его титрование. Содержимое колбы перемешивают или встряхивают (обычно в течение около 8 час) до полного растворения, после чего производят титрование.

Расчет процентного содержания воды производят так же, как и по методу нагревания в блоке, за исключением поправки на полимеризацию. Найдено, что этот метод дает результаты, согласующиеся с результатами, полученными методом нагревания в блоке в пределах точности обоих методов; он позволяет обнаружить 0,1 мг воды при визуальном способе титрования и 0,02 мг — при применении акваматра.

V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ПРИМЕСЕЙ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МОНОМЕРА

Поликапролактан обычно содержит некоторое количество остаточного мономера и низкомолекулярные продукты, которые растворимы в воде. Эти вещества могут быть экстрагированы дистиллированной водой в экстракторе Сокслета. Количество экстрагированного вещества удобно определять по потере веса исходного образца. Как отмечалось в предыдущем разделе, содержание влаги в образце определяется в первую очередь.

Вначале сушат до постоянного веса экстракционную гильзу при невысоком вакууме (около 650 мм) и температуре 105° С; обычно эта операция длится в течение 1 час. Затем в нее помещают приблизительно 5 г исследуемого образца и экстрагируют

его в аппарате Сокслета дистиллированной водой в количестве 190 мл. Экстрагирование производится в течение 16 час с такой скоростью нагревания, чтобы гильза наполнялась растворителем приблизительно один раз каждые 5 мин. По истечении указанного времени гильзу с ее содержимым вынимают, сушат 6 час в таких же условиях, как и ранее, и взвешивают. Процентное содержание экстрагированных веществ пересчитывают на сухое вещество с учетом ранее установленного содержания влаги в исследуемом образце.

Большую часть экстрагируемого водой вещества составляет мономер капролактама, но Германс [15] показал, что в экстракт переходят также циклические димер, тример и тетрамер, несмотря на то что их растворимость в воде значительно ниже растворимости мономера. Эти вещества при комнатной температуре имеют следующую растворимость в воде: мономер 320 г/100 г H₂O, циклический димер 0,1 г/100 г H₂O, циклический тример 0,93 г/100 г H₂O, циклический тетрамер 0,04 г/100 г H₂O.

Альтернативным методом определения этих веществ, отличающихся низким молекулярным весом, является метод возгонки [10].

В аппарате для возгонки нагревают 1 или 2 г исследуемого образца поликапролактама (в виде тонкой стружки или волокон) при температуре 180°С и давлении 3 мм. Спустя 30 мин все летучие вещества удаляются из полимера и конденсируются в холодных «пальцах» охлаждаемых смесью сухого льда с ацетоном. Затем конденсат смывают ацетоном в тарированный химический стакан, полученный раствор выпаривают на паровой бане, а остаток сушат в эксикаторе и взвешивают.

Шенкер и его сотрудники [27а] описали методику одновременного определения содержания мономера и влаги в найлоне 6. Указанные вещества отделяют от исследуемого образца экстрагированием в вакууме при 200°С; мономер и часть влаги конденсируются в ловушке, охлаждаемой смесью воды и льда. Мономер определяют по показателю преломления разбавленного водой конденсата, а содержание влаги находят по разности.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГАЗОВОЙ САЖИ

В некоторые технические материалы добавляют несколько процентов газовой сажи для придания им фотолитической стабильности. Количество сажи в этих случаях может быть быстро определено путем обработки найлона соляной кислотой до образования растворимых продуктов гидролитического расщепления. Раствор фильтруют через тигель Селаса, производят сушку сухим воздухом и определяют содержание сажи прямым взвешиванием.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЛЕДОВ МЕТАЛЛОВ

Определение содержания следов металлов в полиамидах не представляет особых трудностей. Пригодны методы мокрого окисления или сухого озоления с последующими колориметрическими определениями. Поскольку обычное содержание золы в полиамидах довольно мало, количественное определение неорганических наполнителей, таких, как двуокись титана, может быть проведено путем взвешивания остатка, полученного после озоления.

VI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ

Найлоны представляют собой кристаллические вещества в том смысле, что они дают четкую рентгенограмму. Максимальная кристалличность, которая может быть достигнута, различна в зависимости от природы моно-

меров, которые конденсируются с образованием полиамида. Если длины углеродных цепей в мономерах таковы, что допускают образование водородных связей между карбонильной и амидной группами в плоскости цепей, то может быть получен полиамид с довольно высокой степенью кристалличности. Найлоны 66, 610 и 6 имеют в этом смысле благоприятное расположение групп, и, следовательно, путем правильного отжига можно достигнуть 50—55% кристалличности. Кристаллические области изучались рядом исследователей [3, 5, 17], и структуры элементарных ячеек были рассчитаны для всех трех указанных полиамидов.

Важным параметром в полиамидах является степень кристалличности, определяемая характером термической обработки исследуемого образца. Увеличение кристалличности неориентированного найлона приводит к увеличению жесткости, к повышению предела текучести, предела прочности на растяжение и твердости и к уменьшению сопротивления удару [28].

Для большинства кристаллических полимеров широко используются три метода определения процентного содержания кристаллической фазы: рентгеновский, измерение плотности и инфракрасная спектроскопия. Рентгеновская до настоящего времени позволяет получить лишь приблизительные значения степени кристалличности из-за трудности разрешения пиков кристаллической и аморфной фаз [16]. Главный аморфный пик в полиамидах расположен под очень интенсивными 100 и 010 кристаллическими пиками, так что трудно оценить их относительные интенсивности в общей диаграмме дифракции.

1. МЕТОД, ОСНОВАННЫЙ НА ИЗМЕРЕНИИ ПЛОТНОСТИ

Метод измерения плотности [23] с целью определения степени кристалличности найлона особенно удобен в серийных испытаниях непористых образцов вследствие легкости измерений, но он и не является совершенно точным методом. Принимается, что уменьшение удельного объема по сравнению с удельным объемом полностью аморфного вещества пропорционально количеству кристаллической фазы.

$$x = (V_a - V)/(V_a - V_c);$$

x —объемная доля кристаллической фракции; V_a —удельный объем аморфного вещества; V_c —удельный объем чисто кристаллического вещества; V —удельный объем исследуемого образца.

Величину V_c можно определить из имеющихся данных о размерах элементарной ячейки, но эти значения недостаточно точны. Объем V_a обычно находят путем измерения плотностей тонких образцов немедленно после интенсивного охлаждения расплава. Однако достоверные значения трудно получить из-за склонности найлона к быстрой кристаллизации при комнатной температуре, особенно в присутствии небольших количеств влаги.

Данные о плотности кристаллических и аморфных найлонов приведены в табл. 4. Хотя значения достаточно хорошо согласуются, разница между плотностью кристаллической и аморфной фаз невелика, вследствие чего затрудняется расчет абсолютной степени кристалличности. Однако на основании величин плотности можно получать надежные относительные значения кристалличности и установить ее связь с другими свойствами [28].

Зная соотношение между плотностью и кристалличностью, можно установить отсутствие пустот в образце, поскольку последние приводят к низким

Таблица 4

Полимер	Плотность кристаллического вещества		Плотность аморфного вещества	
	г/см ³	ссылка на литературу	г/см ³	ссылка на литературу
66	1,24	3	1,09	23
	1,22	29	1,07	29
610	1,16	3	1,04	28,29
	1,15	29	1,05	27
6	1,23	17	1,09	23

значениям плотности. Не всегда легко обнаружить эти пустоты, особенно в вытянутых образцах. Если есть основание предполагать наличие пустот, рекомендуется воспользоваться описанным ниже методом инфракрасной спектроскопии.

2. ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Метод инфракрасной спектроскопии стал применяться для определения кристалличности нейлонов в связи с тем, что спектр нейлона содержит ряд полос, чувствительных либо к содержанию кристаллической, либо аморфной фазы. В двух недавно опубликованных работах [27, 29] показано, что можно получить сведения о плотностях аморфного и кристаллического нейлона 66 и 610 путем нанесения на график интенсивностей полос кристаллического и аморфного вещества в зависимости от плотности и экстраполирования до нулевой интенсивности.

В исследованиях, описанных Старквезером и Мойниханом [29], образцы пленок были отформованы под давлением при 290° С для нейлона 66 и 250° С для нейлона 610 и затем подвергнуты охлаждению и отжигу в различных условиях с целью получения образцов, варьирующих по кристалличности в широком интервале.

Образцы с максимальной кристалличностью были приготовлены путем растворения их в метаноле при 180° С под давлением, устанавливаемым при этой температуре, и последующего охлаждения раствора до комнатной температуры при непрерывном встряхивании. Полученный порошок высушивали при 100°С в токе азота и подвергали спеканию в прессе при 200° С под давлением 1400 кг/см² для образования пленки. Получаемые пленки варьировали по толщине в интервале от 1,5 до 8 микрон. Толщину измеряли микрометром с точностью до ±0,5 микрон.

В качестве полос кристалличности были выбраны полоса 10,68 м (935 см⁻¹) для нейлона 66 и полоса 11,73 м (852 см⁻¹) для нейлона 610. Последняя была выбрана на основании того, что она несколько менее интенсивна, чем полоса 10,7 м (940 см⁻¹), использованная Сандеманом и Келлером [27], благодаря чему возможно применение более толстых пленок. В качестве соответствующих полос аморфного состояния были выбраны полоса 8,78 м (1140 см⁻¹) для нейлона 66 и полоса 8,88 м (1127 см⁻¹) для нейлона 610.

Поперек каждой полосы была проведена основная линия, почти соответствующая фону. Для полос аморфного состояния поглощение на 0,025 мм толщины образца рассчитывалось по высоте пика. С увеличением процента кристалличности полосы кристалличности становились уже. Интенсивность

поглощения этих полос наносили на график в зависимости от частоты и интегрировали графически после вычитания фона.

Установлено, что для найлона 610, так же как и для найлона 66, зависимость от плотности интенсивностей полос, отвечающих как кристаллическому, так и аморфному состоянию, выражается прямыми. Путем экстраполяции каждой из этих прямых до нулевой интенсивности были получены величины плотности для кристаллического и аморфного вещества. Эти данные представлены в табл. 4.

Сандеман и Келлер с помощью метода инфракрасной спектроскопии установили значение плотности аморфного найлона 610, равное $1,052 \text{ г/см}^3$, которое несколько отличается от полученной Старквезером и Мойниханом величины ($1,041 \text{ г/см}^3$). Однако результаты Сандемана и Келлера имели несколько больший разброс, и, кроме того, кривая экстраполировалась до нулевой интенсивности на большем расстоянии.

Сандеман и Келлер показали, что такой тип измерения может быть применен к найлону, растянутому по одной оси, в котором была достигнута некоторая ориентация. Интенсивность поглощения для ориентированного образца и того же образца перед вытягиванием различна. На основании простой теории дихроичности было установлено, что интенсивность поглощения для неориентированных образцов можно рассчитать по результатам измерений поглощения поляризованного света для растянутого вещества из соотношения

$$E = 1/3 (E_1 + 2E_2),$$

где E — интенсивность полосы неориентированного образца, причем получаемые значения не зависят от системы ориентации. Через E_1 обозначена интенсивность полосы при таком положении поляризатора, когда электрический вектор плоско поляризованного луча параллелен направлению растягивания исследуемого образца, а через E_2 — аналогичная величина при перпендикулярном расположении вектора.

Инфракрасный метод используется главным образом для получения более надежных данных о плотности вещества в кристаллическом и аморфном состояниях по сравнению с данными, получаемыми для кристаллического состояния рентгеновским методом и для аморфного состояния методом измерения плотности быстро охлажденных образцов. При установлении этих основных величин можно, как правило, быстрее и легче проводить определения плотности, но его нецелесообразно применять, когда в исследуемом образце возможны пустоты. Незначительная пористость влияет на инфракрасные спектры поглощения гораздо меньше, чем на кристалличность, рассчитанную по плотности.

ВИ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА

Молекулярный вес является важным параметром, оказывающим влияние как на вязкость в расплавленном состоянии, так и на такое свойство твердого тела, как упругость. Почти все классические методы определения молекулярного веса высших полимеров были применены к полиамамидам. Наиболее удобный и точный метод определения среднечислового молекулярного веса основан на химическом анализе концевых групп.

1. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ КОНЦЕВЫХ ГРУПП

Так как каждая молекула немодифицированного найлона имеет аминую и карбоксильную концевые группы, абсолютный среднечисловой моле-

кулярный вес \bar{M}_n может быть получен путем измерения общего количества этих концевых групп. Концевые группы в полиамидах, растворимых в смесях этанола с водой, хорошо определяются описанным ниже способом [30]. Сополимеры или гомополимеры, имеющие малый молекулярный вес, в достаточной степени растворимы и потому также могут быть исследованы данным методом.

2 г образца полиамида растворяют при нагревании в 100 мл 72%-ного водного раствора этанола. Раствор охлаждают до комнатной температуры, непрерывно перемешивая с небольшой скоростью, и титруют потенциометрическим методом. Один образец титруют 0,1 н. раствором гидроксида натрия, а другой — 0,1 н. раствором соляной кислоты, добавляемым из микробюретки. Объем гидроксида натрия, требуемый для достижения точки эквивалентности, используется для подсчета карбоксильных концевых групп. Количество конечных аминных групп вычисляют на основании результатов титрования соляной кислотой.

Поскольку большинство технических полиамидов нерастворимо в указанном растворителе, требуется применять смеси растворителей [30].

Для определения аминных конечных групп в нормальном нестабилизированном нейлоне пригоден следующий способ.

Добавляют 3 г исследуемого образца к 75 мл дважды перегнанного *m*-крезола и смесь перемешивают для растворения 8 час при помощи магнитной мешалки. Титрование проводят потенциометрическим методом, применяя 0,5 н. раствор хлорной кислоты в метаноле. Обычно используется стандартный рН-метр с электродами серебро — хлорид серебра. Излом на кривой обычно наблюдается при +265 мв. С раствором *m*-крезола проводят холостой опыт.

Метод достаточно чувствителен и позволяет определить 8 аминогрупп, приходящихся на 10^6 г полимера.

2. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ КОНЦЕВЫХ АМИНОГРУПП

Несколько менее точен метод кондуктометрического титрования [30].

2 г полимера растворяют в 50 мл фенола (см. примечание), добавляют 25 мл 95%-ного водного раствора этанола, 25 мл воды и титруют раствор кондуктометрическим методом, вливая из микробюретки 0,1 н. раствор соляной кислоты. В ячейке, применяемой для титрования, на расстоянии 1 см друг от друга находятся два платиновых электрода площадью около 3 см², которые погружены в титруемый раствор. Сопротивление или обратную проводимость измеряют с помощью мостика сопротивления при напряжении в 110 в и переменном токе в 60 герц. Сопротивление измеряют после каждого последующего добавления 0,2 мл кислоты до тех пор, пока не будет пройдена эквивалентная точка в результате приливания 0,5—0,8 мл титрованного раствора. Обратная величина сопротивления (проводимость) наносится на график в зависимости от числа миллилитров титрованного раствора. Точки, отвечающие результатам измерений, укладываются на двух прямых линиях, пересечение которых используется для определения точки эквивалентности.

Примечание. Очистка фенола, используемого в этом определении, может быть произведена путем дистилляции над карбонатом калия для удаления кислых примесей.

Установлено, что точность потенциометрического метода [25] составляет $\pm 0,5$ концевой аминогруппы на 10^6 г полимера, в то время как точность кондуктометрического метода составляет $\pm 3,0$ конечных аминогрупп на 10^6 г полимера. Точка перегиба кондуктометрической кривой менее выражена, чем точка перегиба потенциометрической кривой. Небольшое количество примесей может значительно влиять на проводимости и маскировать изменение хода кривой.

3. ТИТРОВАНИЕ КОНЦЕВЫХ КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В СРЕДЕ БЕНЗИЛОВОГО СПИРТА

Для определения карбоксильных концевых групп полимера последний можно растворить в бензиловом спирте, нагретом до 185° С с помощью паровой бани, содержащей кипящий бензиловый спирт [30].

3 г полимера отвешивают с точностью до 0,5 мг и помещают в высокий химический стакан емкостью 250 мл, после чего добавляют 75 мл бензилового спирта. Для сведения к минимуму потерь в результате испарения, а также окисления спирта стакан накрывают сверху алюминиевой фольгой и помещают в паровую баню с бензиловым спиртом, в которой поддерживается температура в пределах 185—200° С. Сквозь небольшое отверстие в фольге вставляют стеклянную палочку и смесь непрерывно перемешивают в течение 45 мин для полного растворения полимера. Затем фольгу снимают, добавляют фенолфталеин и титруют образец 0,1 н. раствором NaOH. Холостой опыт проводят с бензиловым спиртом. Таким путем определяют происходящее в некоторой степени окисление бензилового спирта в бензойную кислоту и вносят эту поправку в результаты анализа. Точность данного метода [25] равна $\pm 3,2 \cdot 10^{-6}$ карбоксильных концевых групп, и, пользуясь им, можно определить эти группы в количестве $17 \cdot 10^{-6}$.

В ряде случаев в качестве стабилизатора молекулярного веса могут быть добавлены уксусная или другие кислоты. Одноосновная кислота реагирует с концевой аминогруппой с образованием N-ацилзамещенного амида. Концевые группы в этом соединении нельзя определить указанными выше методами. Когда в качестве стабилизатора используется уксусная кислота, для установления концентрации ацетильных концевых групп проводят гидролиз полиамида в присутствии фосфорной кислоты, отделяют регенерированную уксусную кислоту азеотропной перегонкой в смеси с ксилолом и затем титруют стандартным раствором щелочи.

В этих опытах применяют круглодонную колбу, снабженную трехшариковым дефлегматором. Сверху его прикрепляется боковая трубка, соединенная со съемным холодильником. Около 3 г исследуемого образца тщательно отвешивают и смешивают с 25 мл 75%-ного раствора фосфорной кислоты. Через воронку добавляют 75 мл ксилола и осторожно нагревают образец в колбе с обратным холодильником в течение 4—5 час. Затем нагреватель удаляют и из рубашки холодильника сливают охлаждающую воду. Добавляют через воронку 10 мл воды и устанавливают такую температуру нагреваемой бани, при которой азеотропная смесь ксилола с уксусной кислотой медленно перегоняется в градуированный цилиндр емкостью 100 мл. Одновременно перегоняется вода в количестве 15—18 мл. Съемный холодильник промывают 5 мл воды. Уксусную кислоту в двухфазной смеси воды и ксилола титруют 0,1 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина.

Для установления равновесия после добавления каждой порции раствора щелочи требуется сильное встряхивание. При титровании необходимо соблюдать осторожность, чтобы не перетитровать анализируемую смесь. Холостой опыт проводят в идентичных условиях, пользуясь нестабилизированным найлоном, для внесения поправки на небольшое количество фосфорной или адипиновой кислот, которые могут быть частично перегнаны при дистилляции.

Число карбоксильных, аминных или ацетильных концевых групп выражают в эквивалентах на 10^6 г полимера. Расчет производится по формуле

$$\text{Концевые группы (в экв/10}^6 \text{ г)} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 10^3}{a}$$

где V_1 — объем (в мл) раствора NaOH, израсходованного на титрование образца; V_2 — объем (в мл) раствора NaOH, израсходованного на титрование в холостом опыте; N — нормальность раствора NaOH; a — навеска образца (в граммах).

Так как у каждой линейной молекулы полиамида имеются две концевые группы, среднечисловой молекулярный вес вычисляется по формуле

$$\bar{M}_n = \frac{2 \cdot 10^6}{A},$$

где A — суммарное количество концевых аминогрупп, карбоксильных и ацетильных групп (в экв/10⁶ г).

В недавно опубликованной монографии Давыдова [6] дан полный обзор опубликованных методов определения молекулярных весов полиамидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Achhammer B. G., Reinhart F. W., Kline G. M., J. Appl. Chem., 1, 301 (1951).
- 1a. Am Soc. Testing Materials, ASTM Standards on Textile Materials, D 629—55, Philadelphia, 1956.
- 1b. Am Soc. Testing Materials, ASTM Committee D-20 on Plastics, D 789—53T, Philadelphia, 1957.
2. Ayres C. W., Analyst, 78, 382 (1953).
3. Bunn C. W., Garner E. V., Proc. Roy. Soc. (London), A189, 39 (1947).
4. Clasper M., Haslam J., Analyst, 74, 224 (1949).
5. Crowfoot D., Ann. Rev. Biochem., 17, 115 (1948).
6. Dawydoff W. N., Bestimmung des Molekulargewichts von Polyamiden, Veb Verlag Technik, Berlin, 1954.
7. Ecochard F., Duveau N., Makromolek. Chem., 7, 148 (1951).
8. Fisher D. C., Roberts E. D., Textile Res. J., 22, 509 (1952).
9. Goodman I., J. Polym. Sci., 13, 175 (1954); 17, 590 (1955).
10. Hanford W. E., Joyce R. M., J. Polym. Sci., 3, 167 (1948).
11. Harms D. H., Anal. Chem., 25, 1140 (1953).
12. Harris M., Harris' Handbook of Textile Fibers, Harris Research Laboratories, Inc., Washington, D. C., 1954.
13. Haslam J., Clasper M., Analyst, 76, 33 (1951); Haslam J., Swift S. D., Analyst, 79, 82 (1954).
14. Haslam J., Clasper M., Analyst, 77, 413 (1952).
15. Hermans P. H., Nature, 177, 126 (1956).
16. Hermans P. H., Weidinger A., J. Polym. Sci., 4, 709 (1949).
17. Holmes D. R., Bunn C. W., Smith D. J., J. Polym. Sci., 17, 159 (1955).
18. Kappelmeier C. P. A., Paint, Oil, Chem. Rev., 115, 15 (January 17, 1952).
19. Krauss W., in Matthews J. M., Textile Fibers, 6th ed., Wiley, New York, 1954, Ch. XX.
20. Luniak B., The Identification of Textile Fibers, Pitman, London, 1953.
21. Miller M. A., Mack P. B., Chapman F. N., J. Home Econ., 33, 255 (1941).
22. Moore G. E., частное сообщение.
23. Nichols J. B., J. Appl. Phys., 25, 840 (1954).
24. Pekar W., Melliand Textilber., 34, 532 (1954).
25. Roe H. R., частное сообщение.
26. Roff W. J., Analyst, 79, 306 (1954).
27. Sandeman I., Keller A., J. Polym. Sci., 19, 401 (1956).
- 27a. Schenker H. H., Casto C. C., Mullen P. W., Anal. Chem., 29, 825 (1957).

28. Starkweather H. W., Moore G. E., Hansen J. E., Roder T. M., Brooks R. E., *J. Polym. Sci.*, **21**, 189 (1956).
29. Starkweather H. W., Moynihan R. E., *J. Polym. Sci.*, **22**, 363 (1956).
30. Waltz J. E., Taylor G. B., *Anal. Chem.*, **19**, 448 (1947).
31. Yakubik M. G., частное сообщение.
32. Zahn H., Wolleman B., *Melliand Textilber.*, **32**, 927 (1951); Zahn H., Wolf H., *Melliand Textilber.*, **32**, 317 (1951).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Гарбар М. И., Пластические массы в народном хозяйстве, Госхимиздат, 1958.
2. Кнунянц И. Л., Роговин З. А. и др., *ЖОХ*, **17**, 987 (1947).
3. Корецкая А. И., Труды НИИ искусственного волокна, № 2, 134 (1955).
4. Коршак В. В., Рафиков С. Р., Синтез и исследование высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1948.
5. Коршак В. В., Методы высокомолекулярной органической химии, Изд. АН СССР, 1953.
6. Коршак В. В., Рафиков С. Р., *ДАН СССР*, **56**, № 6, 597 (1947).
7. Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Синтетические гетероцепные полиамиды, Изд. АН СССР, 1962.
8. Лосев И. П., Тростянская Е. Б., Химия синтетических полимеров, Госхимиздат, 1960.
9. Фишман К. Е., Хрузин Н. Н., Производство капронового шелка, Госхимиздат, 1961.
10. Флорйд, Д. Е., Полиамиды, Госхимиздат, 1960.
11. Хопфф Г., Мюллер А., Венгер Ф., Полиамиды, Госхимиздат, 1958.

XI. ПОЛИЭФИРНЫЕ СМОЛЫ

Э. Паркер

Earl E. Parker (Pittsburgh Plate Glass Co.)

I. ВВЕДЕНИЕ

Для производства полиэфирных смол применяются разнообразные компоненты, число которых увеличивается по мере развития методов синтеза высокомолекулярных соединений. Эти компоненты включают ненасыщенные полиэфирные мономеры, наполнители, пигменты или красители, присадки для повышения огнестойкости, катализаторы, ингибиторы (стабилизаторы) и другие вещества [12].

Ненасыщенные полиэфирные смолы содержат этиленовые ненасыщенные связи, источником которых являются исходные ненасыщенные двухосновные кислоты, как, например, малеиновая, фумаровая или итаконовая кислоты, эстерифицируемые одним или несколькими гликолями. Обычно в состав полиэфирной смолы входят также насыщенные двухосновные кислоты. Кислоты, содержащие бензольные кольца, классифицируются как насыщенные, поскольку бензольное ядро не вступает в реакцию, в результате которой смола отверждается. Иногда в полиэфирных смолах могут содержаться также канифоль, жирные кислоты, одноатомные или многоатомные спирты.

Мономер используется для образования поперечной связи с ненасыщенным полиэфиром. Наиболее широко применяется стирол, но иногда и диаллилфталат, триаллилцианурат, α -метилстирол, винилтолуол и метилметакрилат.

Наполнителями могут быть порошкообразные смеси минералов или волоконистых веществ, используемые для армирования смолы. Широко применяется для этой цели стекловолокно.

Огнестойкость полиэфирной смолы может быть повышена добавлением окиси сурьмы, хлорированного парафина или трикрезилфосфата, или же введением хлорированных двухосновных кислот в полиэфирную цепь*.

Для предотвращения преждевременной желатинизации в полиэфирные смолы вводят ингибиторы. Перекисные катализаторы и ускорители обычно добавляют в процессе производства изделий. Однако в случае отливок и порошкообразных связывающих веществ катализатор добавляют во время изготовления материалов. Присутствие катализатора до некоторой степени усложняет разделение смеси при анализе, поскольку при нагревании смесь полимеризуется, вследствие чего в ней уже в самом начале может содержаться некоторое количество полимера.

* Для получения теплостойкой и сверхпрочной полиэфирной смолы, армированной стекловолокном, а также стеклянным шпоном и стеклотканью, советские ученые разработали метод изготовления анизотропного стеклянного волокна. Применяя ориентированный стеклянный шпон, изготовленный по этому методу, можно получить теплостойкие и сверхпрочные стеклопластики, отличающиеся большей прочностью на разрыв, чем сталь [2] (см. дополнительную литературу). — *Прим. ред.*

II. АНАЛИЗ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ

1. РАЗДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ

Простейшая полиэфирная смола содержит полиэфир, мономер и ингибитор (стабилизатор) [7], в то время как другие полиэфирные смолы могут содержать все указанные выше типы компонентов. До настоящего времени не создано простой схемы разделения всех возможных компонентов полиэфирных смол. Однако большинство обычно применяемых смол можно проанализировать, пользуясь несколькими известными методами.

Обычно смолу отделяют от наполнителей путем экстрагирования ацетоном. Если содержится частично полимеризованная смола, она может быть растворена при кипячении в 10%-ном водном растворе гидроксида натрия или в бензилаmine. Эта операция позволяет определить количество наполнителя.

В большинстве случаев мономер можно количественно отделить от полиэфира путем перегонки в вакууме под давлением ниже 5 мм и при температуре нагревательного прибора 200° С. Полиэфир осаждают из смолы, добавляя нерастворяющее вещество, как, например, петролейный эфир. В этом случае мономер может быть регенерирован из слоя растворителя. Поскольку применяется сравнительно небольшое число мономеров, идентификация мономера часто может быть проведена на основании данных о показателе преломления. В случае смесей обычно достаточно провести фракционированную перегонку; можно также провести исследование методом инфракрасной спектроскопии.

2. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПОЛИЭФИРНЫХ КОМПОНЕНТОВ

А. Омыление спиртовым раствором едкого кали

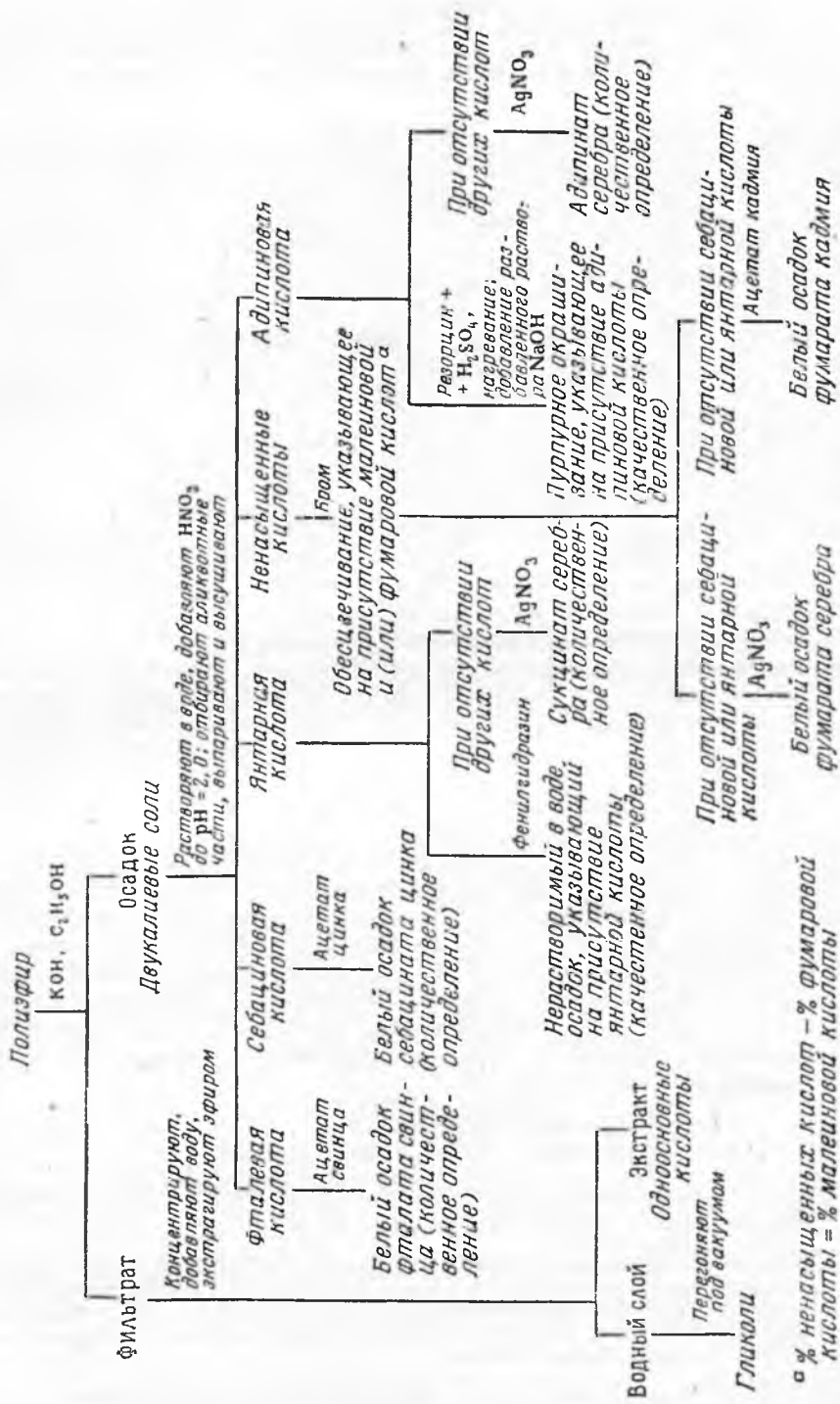
Для разложения полиэфирных смол наиболее широко применяется вариант метода, предложенного Каппельмейером [5] (рис. 1).

Полиэфир растворяют в бензоле и омыляют путем нагревания со спиртовым раствором взятого в избытке КОН (для растворения используется абсолютный спирт). При этом в осадок выпадают двукальциевые соли двухосновных кислот. Раствор охлаждают до комнатной температуры, и выделившиеся соли отфильтровывают через фильтр с пластинкой из пористого стекла. Осадок промывают абсолютным спиртом и сушат при 110° С. Полученные кристаллы служат для определения индивидуальных двухосновных кислот. Гликолевая фракция может быть регенерирована из фильтрата.

(1) Определение содержания двухосновных кислот

Фталевая, малеиновая, фумаровая, янтарная, адипиновая и себациновая кислоты отделяются количественно при описанных выше экспериментальных условиях, в то время как азелаиновая, итаконовая и цитраконовая кислоты не осаждаются полностью [13]. Не имеется сообщений о поведении ряда других кислот, используемых иногда в производстве полиэфирных смол. Однако все двухосновные кислоты, которые уже применялись для получения полиэфирных смол, по-видимому, осаждаются в виде двукальциевых солей в спиртовом растворе, по крайней мере частично.

Обычные алифатические кислоты, а также фталевую кислоту можно определить количественно по методу Сванна [14].



Р и с. 1. Схема идентификации двухосновных кислот и гликолей в полиэфирах.

Двукальциевые соли двухосновных кислот, полученные по методике Сванна, представляющей собой видоизменение метода Капельмейера, растворяют в воде и подкисляют азотной кислотой до $\text{pH} = 2,0$. Раствор профильтровывают и доводят до требуемого объема. Затем используют аликвотные части для определения содержания различных кислот.

Фталевую кислоту осаждают в виде фталата свинца в среде ледяной уксусной кислоты. Себациновая кислота определяется в виде себацината цинка. Ни одна из других кислот, изученных Сванном, не мешает анализу. Фумаровую кислоту можно отделить в виде фумарата ртути (в отсутствие янтарной и себациновой кислот) или в виде фумарата кадмия; первый способ является более простым, но второй (выделение кадмиевых солей) отличается большей точностью. Адипиновую и янтарную кислоты, если они не присутствуют вместе, можно осадить в виде серебряных солей. Янтарную кислоту легко определить качественно в присутствии других кислот по образованию нерастворимого в воде осадка под действием фенилгидразина. Если адипиновую кислоту нагреть с резорцином и серной кислотой и затем растворить плавленную массу в разбавленном водном растворе гидроокиси натрия, то возникает темно-пурпурная окраска. Содержание двухосновных кислот с ненасыщенными двойными связями, исключая фумаровую, устанавливают в пересчете на малеиновую кислоту путем определения степени ненасыщенности титрованием стандартным раствором брома, содержащегося в растворе бромиды натрия, и вычитают содержание фумаровой кислоты из общего содержания ненасыщенных кислот*.

Малеиновый ангидрид является очень распространенным ингредиентом, входящим в рецептурный состав полиэфирных смол, но наличие эфиров малеиновой кислоты в полиэфире сомнительно. Фюер [2] приводит данные, свидетельствующие об изомеризации малеиновой кислоты в фумаровую в реакции этерификации. Неизвестно, происходит ли изомеризация во время этерификации или во время омыления, но важно то, что малеиновая кислота редко обнаруживается среди компонентов полиэфирных смол во время их анализа.

Иногда в состав полиэфирных смол входят терефталевая, изофталевая, дигликолевая, Δ^4 -эндометилентетрагидрофталевая, Δ^4 -эндометилентетрахлорофталевая, гексагидрофталевая, Δ^4 -тетрагидрофталевая, гексахлоро- Δ^4 -эндометилентетрагидрофталевая и итаконовая кислоты. Не существует систематического метода отделения этих кислот от других возможных двухосновных кислот. Однако, если одна или две кислоты содержатся в виде примеси к фумаровой кислоте, их обычно отделяют и идентифицируют путем фракционированной кристаллизации с последующим определением физических и химических свойств.

(2) Определение содержания гликолей

Фильтрат, полученный после отделения двукальциевых солей по методу Капельмейера, служит источником гликолевой фракции.

Указанный фильтрат слегка подкисляют концентрированной соляной кислотой и отфильтровывают выделившийся хлорид калия. Полученный фильтрат концентрируют до небольшого объема, разбавляют водой и экстрагируют эфиром. При этом одноосновные кислоты переходят в эфирный экстракт, а водный слой перегоняют в вакууме с целью удалить воду и отделить гликоли.

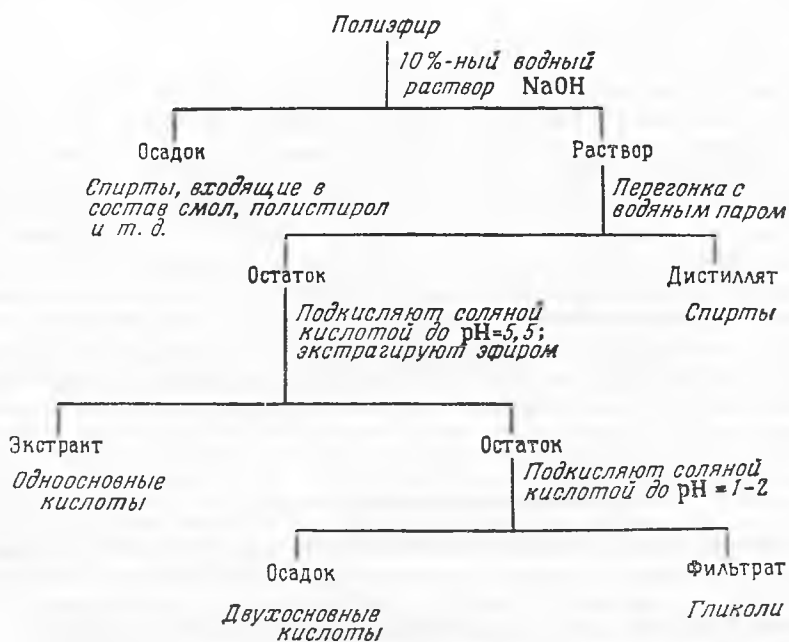
* Советскими учеными разработаны более совершенные методы количественного определения мономерных ненасыщенных карбоновых и дикарбоновых кислот, основанные на титровании их в неводных растворах [9a] (см. дополнительную литературу). — *Прим. ред.*

Индивидуальные гликоли обычно идентифицируют по их температурам кипения, показателям преломления и гидроксильным числам. Труднее всего идентифицировать часто встречающиеся смеси этилен- и пропиленгликолей.

Окисление иодной кислотой в качестве метода химической идентификации гликолей привлекает наибольшее внимание исследователей. Иодная кислота оказывает действие на соединения, которые содержат гидроксильные группы у смежных атомов углерода. Так этиленгликоль дает два моля формальдегида, пропиленгликоль — один моль формальдегида и один моль ацетальдегида, 2,3-бутандиол — два моля ацетальдегида, а глицерин — два моля формальдегида и один моль муравьиной кислоты. Такие гликоли, как диэтиленгликоль, триметиленгликоль, 1,3-бутандиол, 1,4-бутандиол и триолы, например триметилпропан, устойчивы к действию иодной кислоты. Эти данные указывают на возможность определения компонентов смеси этилен- и пропиленгликолей и небольших количеств глицерина в присутствии высококипящего гликоля. Получаемую при этом муравьиную кислоту определяют титрованием щелочью, в то время как альдегиды распознают при помощи цветных реакций с щелочным раствором флороглюцина. Ацетальдегид можно отличить посредством иодоформной реакции. После установления состава смеси можно количественно определить отдельные компоненты [3, 6].

Б. Омыление водным раствором едкого натра

Одна из схем разделения компонентов полиэфирных смол, показана на рис. 2. Согласно этой схеме, полиэфир (или всю смолу, когда присутствует катализатор) подвергают омылению избытком 10%-ного водного раствора гидроксида натрия. Если при этом отделяется нерастворимое в воде сое-



Р и с. 2. Разделение компонентов, входящих в состав полиэфира, методом омыления в водной среде.

динение, то оно может быть идентифицировано непосредственно. Спирты, как, например, аллиловый спирт, отделяют из щелочного раствора путем перегонки с водяным паром. Осторожное подкисление раствора концентрированной соляной кислотой (до $\text{pH}=5,5$) позволяет вытеснить одноосновные кислоты; при этом натриевые соли двухосновных кислот не разлагаются. Одноосновные кислоты могут быть удалены в результате экстрагирования эфиром или разделения несмешивающихся слоев в случае жирных кислот. Двухосновные кислоты осаждают, добавляя соляную кислоту в избытке (до $\text{pH}=1-2$). Осадок может быть очищен путем повторной кристаллизации из воды. Для идентификации кислот можно применить методы, аналогичные описанным в разделе II-2-A. Гликоли регенерируют из фильтрата путем перегонки. Выделившиеся соли отфильтровывают, а остаток перегоняют в вакууме для отделения гликолевой фракции.

Метод омыления водным раствором NaOH является более простым, чем омыление спиртовым раствором, но не дает точных количественных результатов. В этом случае требуется образец большого размера и гликоль получается с низким выходом. Водный метод обеспечивает более легкое распознавание редко встречающихся ингредиентов и обнаружение низкокипящих спиртов.

3. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

А. Метод инфракрасной спектроскопии

Гликолевая фракция полиэфира, выделенная по методу Каппельмейера, может быть проанализирована по ее инфракрасному спектру. Все технические гликоли имеют различные спектры [11]. Методом инфракрасной спектроскопии можно обычно определить состав смеси любых двух технических гликолей. В некоторых случаях получаются также удовлетворительные результаты при исследовании тройных смесей.

Двухосновные кислоты в полиэфире могут быть превращены в их дибензилами́ды нагреванием в колбе с обратным холодильником в присутствии дибензиламина и хлорида аммония. Амиды насыщенных кислот выделяются в виде осадка при выливании реакционной смеси в бензол. Для регенерации амидов ненасыщенных кислот фильтрат концентрируют ивливают в петролейный эфир. Амиды очищают и идентифицируют по их инфракрасным спектрам. В условиях реакции малеиновая и фумаровая кислоты дают бензиламид фумаровой кислоты, а итаконовая и цитраконовая кислоты дают бензиламид итаконовой кислоты. Этот метод является эффективным качественным методом анализа двухосновных дикарбоновых кислот, начиная от щавелевой до себациновой, для фталевой кислоты и таких ненасыщенных кислот, как малеиновая, фумаровая, итаконовая и цитраконовая. В случае тетрахлорфталевой кислоты нерастворимый бензиламид не образуется [10—12].

Б. Полярографический метод

Хобарт [4] определил малеиновую и фумаровую кислоты непосредственно в полиэфире с помощью полярографических методов. Эти кислоты можно также определить с помощью полярографа в присутствии других кислот. Фталевую кислоту идентифицируют методом Шреве и Хизера, исследуя поглощение в ультрафиолетовой области спектра [10], или полярографическим методом Витнаха и Гантча [15].

III. ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ КОНТРОЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ

Полиэфирные смолы стали получаться в промышленном масштабе во время второй мировой войны [7], после чего нашли очень широкое практическое применение в различных областях промышленности и техники. Успех какой-либо операции часто зависит от того, удастся ли точно воспроизвести все условия производства. Проводятся многочисленные контрольные испытания для определения пригодности данной производственной партии смолы в соответствии с применением в той или иной области. Многие из производственных контрольных испытаний до некоторой степени стандартизировались, и их рассмотрению будет посвящен данный раздел. Обычно исследуются физические свойства или измеряется скорость полимеризации смолы.

1. УСТОЙЧИВОСТЬ ПРИ ХРАНЕНИИ

Устойчивость смолы при хранении можно обеспечить в отсутствие катализатора, создав определенные температурные условия. Большинство смол хранится не изменяясь в течение четырех месяцев или дольше при температуре 25° С. Ускоренные испытания при 65° С обычно проводятся от 5 до 15 дней или дольше в исключительных случаях. В промышленности срок хранения смол с катализатором называется «емкостным сроком хранения» смолы. Емкостный срок хранения устанавливается обычно при температуре 25° С или 38° С с катализатором, применяемым в производственном процессе. Обеспечение соответствующих условий хранения смолы имеет важное значение для изготовителя в связи с тем, что позволяет избежать потерь сравнительно дорогой смолы из-за преждевременной желатинизации. В некоторых системах смол и катализаторов желатинизация происходит в течение нескольких минут при 25° С, а в других этот процесс заканчивается лишь через несколько недель. Даже при 38° С емкостный срок хранения для некоторых смол составляет неделю или более.

2. ВРЕМЯ ЖЕЛАТИНИЗАЦИИ

Скорость полимеризации при температурах выше 38° С обычно называют временем желатинизации. Испытание на время желатинизации проводится следующим образом.

Смесь смолы и катализатора помещают в пробирку размером 19 × 150 мм. Расстояние от дна пробирки до уровня смолы должно быть равным 75 мм. В центр пробирки вставляют игольчатого типа термпару из нержавеющей стали. Пробирку помещают в водяную баню с постоянной температурой так, чтобы уровень смолы был расположен ниже уровня воды. Температуру исследуемого образца смолы непрерывно регистрируют при помощи самопишущего потенциометра (диапазон от -18 до +260° С), для которого скорость записи диаграммы равна 25,4 мм в минуту. Время желатинизации, определяемое по кривой температуры, равно отрезку между линиями, отвечающими температуре 65° С и температуре, превышающей температуру бани на 5° С. Обычно температура бани равна 82° С. Экзотермическим пиком называется максимальная температура образца в том же испытании. Отрезок времени между линией, отвечающей 65° С, и линией экзотермического пика также используется для оценки реакционной способности смолы. При нагревании до температур, превышающих 100° С, баню заполняют минеральным маслом.

Испытание на желатинизацию проводят также с измерителем застудневания, выпускаемым фирмой «General Electric». Этот прибор состоит

из бани с постоянной температурой (в которую погружают образец, находящийся в пробирке), вращающегося стержня (опущенного в образец и подвешенного на скручивающейся пружине, приводимой в движение синхронным мотором, который делает один оборот в минуту) и электрических контактов, установленных поперек пружины и соединенных с контрольной установкой. Контрольная установка состоит из зуммера, счетчика времени и сигнальной лампочки. Температурой желатинизации, определяемой на этом приборе, является температура, при которой на стержень накладывается торможение, достаточное для скручивания пружины настолько, чтобы сблизилась электрические контакты. В этот момент счетчик времени и мотор останавливаются, а зуммер автоматически подает звуковой сигнал.

Другой способ определения времени желатинизации состоит в следующем. Помещают стержень в пробирку со смесью смолы и катализатора. Пробирку устанавливают в баню с постоянной температурой. Временем желатинизации считается промежуток времени, в течение которого исследуемый образец находился в бане до того, как стало возможным вынуть пробирку из бани, потянув за стержень. Вместо стержня для перемешивания может быть использован датчик термпары или термометр. Время, фиксируемое при помощи таких испытаний, меняется в зависимости от частоты попыток поднять пробирку, и вследствие этого между результатами, полученными разными экспериментаторами, может наблюдаться значительное расхождение. Изменение времени желатинизации смолы, хранившейся в течение определенного периода времени, определяют путем сравнения данных о времени желатинизации образца указанной смолы, смешанной с катализатором, и свежеприготовленной смолы в смеси с катализатором. Обычно смолу выдерживают в течение 24 час при комнатной температуре. Для некоторых смол разность бывает положительной, для других — отрицательной. (Для смол с положительной разностью время желатинизации после хранения больше, чем до хранения.) Смолы с положительной разностью после более длительного срока хранения будут быстрее желатинизироваться (по сравнению со свежим образцом), и в конечном итоге они будут желатинизироваться при температуре хранения, когда действие ингибитора прекратится. Увеличение времени желатинизации лучше всего объясняется тем, что при хранении ингибитор превращается в более активное промежуточное соединение, более сильно тормозящее процесс желатинизации. В некоторых случаях это можно продемонстрировать на опыте, но иногда при увеличении времени желатинизации активное промежуточное соединение не обнаруживается.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ

Для определения вязкости полиэфирных смол наиболее широко применяется вискозиметр Брукфилда; для этой же цели применяется и вискозиметр Гарднера — Холдта.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦВЕТА

Известно мало стандартных методов определения цвета полиэфирных смол. Пожалуй, наиболее широко используется шкала (ААЗ). Иногда применяются цветовые стандарты Гарднера и Хазена или проводятся измерения величины пропускания при определенных длинах волн.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОМУТНЕНИЯ

Помутнение может быть определено путем сравнения со стандартами, для которых известна величина помутнения. При сравнениях пользуются нефелометром.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОГО ЧИСЛА

Для определения кислотного числа полиэфирных смол растворяют навеску смолы в смеси бензола с этанолом или в ацетоне и производят титрование стандартным раствором гидроокиси калия, растворенной в воде или в этаноле. Обычными индикаторами являются бромтимоловый голубой или феноловый красный. Кислотное число выражают числом миллиграммов КОН, эквивалентной 1 г смолы. Гидроксильное число смолы определяют сходным способом. Смолу ацетируют уксусным ангидридом в среде пиридина и гидроксильное число выражают числом миллиграммов КОН, необходимой для нейтрализации уксусной кислоты, образующейся при ацетилировании 1 г смолы.

IV. АНАЛИЗ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ

1. АНАЛИЗ СТИРОЛА

В состав большого числа технических полиэфирных смол входит стирол. Стирол, применяемый в производстве полимера, отличается большой чистотой, как видно из следующих данных о его составе.

Чистота, мин.	99,5%
Альдегиды (в пересчете на бензальдегид), макс.	0,02%
Переокиси (в пересчете на H_2O_2), макс.	0,01%
Сера, макс.	0,01%
Хлориды, макс.	0,005%
Полимер, макс.	0,1%
Ингибитор (например, <i>пара-трет</i> -бутилкатехин)	10—15 частей на миллион

С точки зрения изготовителя полиэфирной смолы, содержание полимера имеет особо важное значение, и его присутствие в техническом стироле наиболее вероятно. Полистирол нерастворим в полиэфирных смолах, и даже небольшое количество его вызывает помутнение. Полимер может быть определен качественно путем разбавления стирола с 10 объемами безводного метанола. Любое помутнение является указанием на присутствие полимера. Количественное содержание полимера определяют путем перегонки мономера под вакуумом и последующего взвешивания остатка или же нефелометрически по методу Фергусона и Снайтера [1].

Чистоту стирола устанавливают по понижению точки застывания, показателю преломления или по поглощению брома винильной группой.

Для определения альдегидов образец обрабатывают гидрохлоридом гидроксилamina и титруют свободную соляную кислоту до появления красновато-желтой окраски тимолового голубого.

Серу определяют путем смешения стирола со спиртом и сжигания полученной смеси на воздухе, не содержащем серы. Продукты горения пропускают через раствор гипобромита натрия. Полученный сульфат затем осаждают в виде сульфата бария и определяют с помощью нефелометра.

Для определения хлорида образец стирола смешивают со спиртом и смесь сжигают на воздухе, не содержащем хлорида. Продукты горения пропускают через раствор гидроокиси натрия, в результате чего образуется хлорид натрия. Ионы хлора осаждают в виде хлорида серебра, который определяют с помощью нефелометра.

Для определения перекиси метаноловый раствор соли Мора и тиоцианата калия (индикатор) подкисляют серной кислотой и освобождают от ионов трехвалентного железа осторожным добавлением раствора хлорида трехвалентного титана. К полученному раствору добавляют образец исследуемого стирола. При этом содержащиеся в стироле перекиси окисляют ионы двухвалентного железа, образуя красную окраску тиоцианата трехвалентного железа. Ионы трехвалентного железа затем титруют стандартным раствором хлорида титана (трехвалентного).

n-трет-Бутилкатехин реагирует с водной гидроокисью натрия с образованием розовой или красной окраски, интенсивность которой пропорциональна количеству содержащегося катехина. Окраска может быть определена колориметрическим методом путем сравнения с окраской стандартных образцов.

2. АНАЛИЗ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА

Технические требования:

Цвет расплавленного малеинового ангидрида (ААЗ), макс.	40
Температура плавления, мин.	52° С
Чистота, мин.	99,5%
Растворимость в ксилоле, 1 г в 25 мл	Прозрачный
Растворимость в воде, 4 г на 10 мл	Прозрачный
Железо, макс.	0,0005%

Для определения чистоты малеинового ангидрида растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл тщательно взвешенный образец весом около 2 г в ксилоле. Дают осесть нерастворимым веществам, добавляют аликвотную часть объемом в 25 мл прозрачного раствора к 75 мл дистиллированной воды и титруют 0,1 н. раствором гидроокиси натрия по фенолфталеину.

Содержание железа может быть определено колориметрическим методом в виде тиоцианата железа при анализе золы, полученной при озолении малеинового ангидрида.

3. АНАЛИЗ ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА

Технические требования:

Цвет расплавленного фталевого ангидрида (по Хазену), макс.	20
Температура плавления, мин.	130,8° С
Испытание на присутствие нафтохинона	Отрицат.
Растворимость в бензоле, 1 г в 20 мл	Полная
Железо, макс.	1 часть на миллион частей
Анализ (колич.)	~ 100%

Наличие нафтохинона устанавливают путем добавления кристалла хлорида олова (II) к 10 мл расплавленного фталевого ангидрида. Появление розовой окраски указывает на присутствие нафтохинона. Поскольку

при содержании нафтохинона в количестве даже нескольких частей на миллион возникает красная окраска, следует эту примесь тщательно удалить.

Чистота фталевого ангидрида может быть определена путем растворения известного количества исследуемого образца в стандартном растворе гидроокиси натрия, взятом в избытке, и последующего титрования избыточной щелочи стандартным раствором хлористоводородной кислоты по фенолфталеину.

4. ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬ

Технические требования:

Цвет (ААЗ), макс.	15
Удельный вес при 20° С	1,037—1,040
Показатель преломления	1,4310—1,4320
Вода, макс.	1%
Интервал кипения	180—210° С

5. АДПИНОВАЯ КИСЛОТА

Технические требования:

Цвет расплавленной адипиновой кислоты (ААЗ), макс.	25
Чистота	99,6%
Зола, макс.	20 частей на миллион
Вода, макс.	0,3%
Железо, макс.	2 части на миллион
Летучие кислоты, макс.	100 частей на миллион
Температура плавления, мин.	150° С

6. ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

Технические требования:

Цвет (ААЗ), макс.	15
Удельный вес	1,117—1,120
Показатель преломления	1,4435—1,4455
Интервал кипения	235—260° С
Вода, макс.	0,2%
Кислотность (в пересчете на уксусную кислоту), макс.	0,01%
Зола, макс.	0,05%

ЛИТЕРАТУРА

1. Ferguson B., Snyder M. D., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14, 135 (1942).
2. Feuer S. S., Bockstahler T. E., Brown C. A., Rosenthal I., Ind. Eng. Chem., 46, 1643 (1954).
3. Hanson N. W., J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 32, 137 (1949)
4. Hobart E. W., Anal. Chem., 26, 1291 (1954).
5. Karpelmeier C. P. A., Farben-Ztg., 40, 1141 (1935); 41, 161 (1936); Paint, Oil, Chem. Rev., 99, № 12, 20, 22, 24 (1937).
6. Orchin M., J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, 30, 651 (1947).
7. Parker E. E., Moffett E. W., Ind. Eng. Chem., 46, 1613 (1954).

8. Robitschek P., Bean C. T., *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1628 (1954).
9. Shay J. F., Skilling S., Stafford R. W., *Anal. Chem.*, **26**, 652 (1954)
10. Shreve O. D., Heether R., *Anal. Chem.*, **23**, 441 (1951).
11. Stafford R. W., Francel R. J., Shay J. F., *Anal. Chem.*, **21**, 1454 (1949).
12. Stafford R. W., Shay J. F., *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1625 (1954).
13. Stafford R. W., Shay J. F., Francel R. J., *Anal. Chem.*, **26**, 656 (1954).
14. Swann M. H., *Anal. Chem.*, **21**, 1448 (1949).
15. Whitnach G. C., Gantz E. St. C., *Anal. Chem.*, **25**, 553 (1953).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов К. А., Кардашев Д. А., *Практические работы по искусственным смолам и пластмассам*, Госхимиздат, 1946.
2. Гарбар М. И., *Пластические массы в народном хозяйстве*, Госхимиздат, 1958.
3. Дринберг А. Я., *Технология пленкообразующих веществ*, Госхимиздат, 1955.
4. Коршак В. В., Виноградова С. В., *Гетероцепные полиэферы*, Изд. АН СССР, 1958.
5. Коршак В. В., Рафиков С. Р., *Синтез и исследование высокомолекулярных соединений*, Изд. АН СССР, 1949.
6. Коршак В. В., Виноградова С. В., *ЖОХ*, **26**, 538, 543, 731 (1956).
7. Коршак В. В., Виноградова С. В., Беляков В. М., *Изв. АН СССР, ОХН*, **1957**, 730.
8. Коршак В. В., Виноградова С. В., *Изв. АН СССР, ОХН*, **1957**, 746, 863, 866.
9. Коршак В. В., *Методы высокомолекулярной органической химии*, Изд. АН СССР, 1953.
- 9а. Крешков А. П., Быкова Л. Н., Сморова Н. Т., *Пластические массы*, № 6, 51 (1962).
10. Лосев И. П., Тростянская Е. Б., *Химия синтетических полимеров*, Госхимиздат, 1960.
11. Челнокова Г. Н., Рафиков С. Р., Коршак В. В., *Изв. АН СССР, ОХН*, **1949**, 205.
12. Arendt I., Schenck H. J., *Kunststoffe*, **48**, 111 (1958).
13. Arendt I., Schenck H. J., *Kunststoffe*, **49**, 321 (1959).
14. Batzer H., *Makromolek. Chem.*, **5**, 5 (1950).
15. Fijolka P., Lenz J., Runge F., *Makromolek. Chem.*, **26**, 61 (1958).
16. Fijolka P., Lenz J., *Plaste und Kautschuk*, **6**, 23 (1959).
17. Funke W., *Farbe und Lack*, **65**, 560 (1959).
18. Garn P. D., Halline E. W., *Anal. Chem.*, **27**, 1563 (1955).
19. Garn P. D., Gilroy H. M., *Anal. Chem.*, **30**, 1663 (1958).
20. Grisenthwaite R. J., *Brit. Plastics*, **32**, 428 (1959).
21. Haslam J., Hamilton J. B., Jeffs A. R., *Analyst*, **83**, 66 (1958).
22. Mlejnek O., *Chem. zvesti*, **11**, 425 (1957).
23. Rejnova H., Ulbrich V., *Chem. prumysl.*, **7**, 212 (1957).
24. Schröder E., Thinius K., *Plaste und Kautschuk*, **2**, 245 (1955).
25. Swann M. H., Esposito G. G., *Anal. Chem.*, **26**, 1054 (1954).
26. Swann M. H., Adams M. L., Weil D. J., *Anal. Chem.*, **27**, 1604 (1955).
27. Valenta V., *Chem. zvesti*, **13**, 610 (1959).

ХИ. БЕЛКОВЫЕ ПЛАСТИКИ

Г. Зальцберг, Д. Фергус

Harold K. Salzberg (Borden Chemical Co.), David Fergus
(Broome Technical Community College)

И. ВВЕДЕНИЕ

Поскольку аминокислоты являются основной составной частью белков, определение содержания азота имеет первостепенное значение при определении содержания белков в биологических средах и пищевых продуктах, а также для определения чистоты выделенных белков, обычно используемых для промышленных целей. Качественная идентификация белков в белковых пластиках быстро осуществляется с помощью цветных реакций, указывающих на присутствие определенных аминокислот, но количественный анализ полимерных конечных продуктов, содержащих сравнительно небольшие количества белков, требует использования методов разделения, которые должны быть специально разработаны применительно к анализируемой смеси. В ряде случаев не требуется идентифицировать какой-либо индивидуальный белок, и анализ упрощается, поскольку почти все белки можно отделить одним и тем же методом. Если количественно отделить белки от других соединений, содержащих азот, и определить затем азот в белках методом Кьельдаля, можно получить достаточно точные данные о содержании белков. Задача идентификации белка на основании данных об исходном веществе, из которого он получен, не является безнадежной, если учесть, что следы этого вещества остаются в качестве примеси к белку на всех стадиях последующей обработки и часто могут быть идентифицированы.

Степень чистоты белка почти полностью зависит от содержания азота, и так как количество азота во всех белках почти одинаково с изменением в узких пределах, то легко, хотя до некоторой степени рискованно, устанавливать чистоту отделенного белка путем определения содержания влаги, золы и азота по методу Кьельдаля. Такой способ приемлем для целей промышленного контроля, когда известен источник белка. Коэффициенты пересчета при установлении типа белка на основании содержания азота несколько различаются для разных белков [52, 64], но различия недостаточны для использования их в целях идентификации. Трудности возникают, когда к основному белку примешивают из соображений экономии небольшие количества других белков, так как методы серийных испытаний не дают возможности различать белки, полученные даже из таких разных веществ, как молоко и семенная мука. Мы надеемся, однако, что предложенные нами методы, позволяя успешно различать белки разного происхождения, поскольку исходные вещества не точно дублируют друг друга, несмотря на почти идентичный элементарный состав. Хотя идентификация белков часто возможна, проведение элементарного анализа нецелесообразно (следует определять лишь общее содержание белка), так как количественные значения, отвечающие определенным типам белков, могут быть получены лишь путем применения специальных методов анализа, таких, как определение содержания аминокислот в гидролизате, определение следов соединений металлов, а также путем

применения весьма точных физических методов. Можно надеяться, что в дальнейшем удастся усовершенствовать методы идентификации белков. Об этом свидетельствуют многочисленные исследования, проводимые с целью получения сведений о функциональных группах, содержащихся в различных белках, которые можно будет определять химическими методами.

II. ПРИРОДА БЕЛКОВОЙ МОЛЕКУЛЫ

При интерпретации результатов анализа белков исходят из представления об аминокислотной конденсации, приводящей к образованию амида или полипептидной структуры $\text{NH}_2 \cdot \text{CHR} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CHR}' \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \dots \text{CHR}'' \text{COOH}$. Каждый белок имеет разную структуру, обусловленную составом R-групп, содержанием различных аминокислотных остатков, а также порядком их расположения в цепи. Проводятся работы по изучению строения некоторых белков и в том числе тех, которые принимают участие в жизненных процессах: белков крови, инсулина и некоторых ферментов.

Большое разнообразие реакций белков, помимо расщепления амидной связи путем гидролиза, сопровождающегося получением аминокислот, обусловлено различной природой R-групп (алифатических и ароматических). В состав белков входят значительные количества амино-, индолил-, имидазолил- и гидроксильных групп. Кроме того, присутствуют тио-, дисульфидные и фенильные группы. Большое значение имеют густо расположенные амино- и карбоксильные группы, придающие молекуле амфотерный характер. Для некоторых белков было определено число функциональных групп каждого типа; оно выражено либо в числе групп на 100 000 г белка, либо отнесено к молекулярному весу. Распределение групп в казеине было подсчитано Гувером [35] и представлено в табл. 1.

Получение данных, подтверждающих указанный состав казеина, и данных о составе других белков позволило бы разработать удобные методы для идентификации белков и даже для достаточно точного анализа их смесей. Однако это вопрос будущего, а в настоящее время применяются обычные химические и физические методы, в которых учитываются особенности белков в целом. Они позволяют определить общее количество белка, чистоту выделенного белка, а иногда, пользуясь ими, можно идентифицировать один или два белка в смеси.

III. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ БЕЛКОВ

Наличие белка можно быстрее всего установить по запаху жженого волоса, появляющемуся при сжигании белка на воздухе [68]. Однако если ему сопутствует сильный запах аммиака, то это может указывать на присутствие мочевино-формальдегидной смолы, а не белка. При сплавлении с карбонатом натрия запах жженого волоса не ощущается в случае мочевино-формальдегидных смол, в то время как он остается при сжигании белка. Может вызвать путаницу другой класс азотсодержащих полиамидных смол (типа найлона), хотя при прокаливании этих смол на открытом воздухе обнаруживается лишь запах аммиака. Горящий белок выделяет значительно больше дыма, чем любой из указанных типов смол, и при удалении пламени он не тлеет подобно другим азотистым веществам.

В состав белков, помимо углерода, водорода и кислорода, входят азот, сера и часто фосфор. Азот и сера не содержатся в каком-либо другом техническом пластике, за исключением сульфонамид-формальдегидных смол и тиомочевинных модификаций аминопластиков. Возможны быстрые каче-

Таблица 1

Содержание полярных групп в казеине

Группа	Вещества, содержащие указанные группы	Мольэквив на 100 000 г
Пептидная	Аминокислота	832
Амидная	Глютамин	114
Карбоксильная	Аспарагиновая, глутаминовая кислоты с концевыми карбоксильными группами	99
Метиловольная	Серин, треонин	73
Амино	Лизин (ϵ -амино) и имеющий концевую α -аминогруппу	66
Фенокси	Тирозин	35
Фосфатная	Фосфосерин	28
Имино	Аргинин	24
Имидазольная	Гистидин	20
Тио	Метионин	19
Индолильная	Триптофан	6
Дисульфидная	Цистин	2

ственные испытания на серу (в виде сульфида свинца) и азот (испытание на образование берлинской лазури). Молибдат аммония используется для идентификации фосфора, но этот элемент может содержаться в виде остаточного пластификатора, если смола не была полностью отделена от пластиков. Для обнаружения элементов применяют водный экстракт образца, подвергнутого предварительно обработке металлическим натрием или карбонатом магния и натрия.

Наиболее широко используется для испытания на белки биуретовая реакция, названная так потому, что ее дает также биурет. Положительная

биуретовая реакция сопровождается образованием розовой или фиолетовой окраски, когда производится нагревание белка в концентрированном растворе гидроксида натрия в присутствии сульфата меди. Это испытание позволяет отличить белок от полиамидных пластиков. Чтобы отличить белки от мочевиных смол, необходимо провести вторую цветную реакцию, так называемую ксантопротеиновую реакцию, основанную на нитровании некоторых содержащихся в белке фенильных групп. Твердую смолу обрабатывают азотной кислотой и затем добавляют избыток аммиака, в результате чего возникает оранжевая окраска, вызываемая образованием нитропроизводных бензола. В качестве проверочного испытания нагревают образец с реактивом Миллона (азотнокислый раствор ртути), при этом белок окрашивается в розовый или красный цвет, приписываемый фенольной структуре аминокислоты, а именно тирозину.

При изготовлении белковых пластиков неизменно обрабатывают белки формальдегидом. Эта операция проводится при получении белковых клеящих веществ. Желатин в фотографической технике можно сделать более «твердым» за счет металлических добавок, в результате чего белковые вещества при их обычном использовании не подвергаются разложению под действием ферментов. Однако повторное нагревание в слабощелочном растворе с последующим свертыванием приводит к выделению свободного белка. Осадок растворяют в таком количестве воды и щелочи, чтобы получился раствор с относительно высокой вязкостью при $\text{pH} = 8$. При обработке активным трипсиновым ферментом появляется запах гниения. Такое явление наблюдается только в случае белков.

IV. РАЗДЕЛЕНИЕ БЕЛКОВ

Для получения надежных и воспроизводимых результатов при анализе белков нужно прежде всего разработать методы разделения и фракционирования смеси белков. До настоящего времени все еще существуют различные точки зрения по вопросу о том, какие методы разделения следует выбирать для аналитических целей, и часто, как и в некоторых других областях химии белков, приходится ограничиваться установлением жесткого контроля производства, что позволяет получить лишь эмпирические результаты.

Тейлор [83] упоминает о ряде химических и физических методов разделения белков, однако многие из них требуют слишком большой затраты времени и потому непригодны для серийных анализов. Кирк [38] ограничился описанием лишь тех методов разделения и фракционирования, которые применимы для повседневных исследований. Обычно проводятся следующие операции: а) осаждение белков такими реагентами, как трихлоруксусная кислота, реагент Фолина — Ву, ацетон и спирт; б) осаждение белка при его изоэлектрической точке и в) селективная экстракция посредством органических растворителей. Регенерированный белок обычно промывают, высушивают и определяют его количество прямым взвешиванием или путем определения азота по методу Кьельдаля. Для более точного исследования выделенный белок может быть подвергнут дальнейшему разделению путем селективной экстракции растворителями или изолирован от мешающих ионов с помощью диализа. В последнее время нашли применение ионообменные смолы для удаления примесей из растворов белков, однако в этом случае не исключена возможность получения заниженных результатов вследствие потери белка, который часто пристает к смоле.

Амфотерная природа белков обуславливает для каждого из них существование изоэлектрической точки при pH , которому соответствует его мини-

мальная растворимость в воде. При доведении раствора до этого значения рН происходит обычно достаточно полное осаждение белка. Поэтому, взвесив промытое и высушенное скоагулированное вещество, можно получить удельные данные о содержании белка. Доведением рН до изоэлектрической точки в одной воде можно осадить казеин и глобулин семенной муки. Альбумины и желатина требуют добавления также спирта и выдерживания в течение нескольких часов для агломерирования осадка. Хотя предыдущая обработка и условия разделения могут изменить до некоторой степени изоэлектрическую точку, метод постепенного добавления кислоты или щелочи обеспечивает довольно полное осаждение. В табл. 2 приведены принятые значения рН изоэлектрической зоны различных технических белков.

Низкая растворимость белка в его изоэлектрической точке и способность коагулята неоднократно подвергаться растворению и осаждению

Таблица 2

Изоэлектрические зоны белков^a

Белок	Изоэлектрическая зона	Литературные ссылки
Желатин, животный клей	4,8—5,0	11,33
Альбумин крови	4,2—4,7	47
Альбумин яйца	4,6—4,7	85
Кератин шерсти	4,2—4,5	73
Фиброин	2,0—2,4	30
Фиброин	4,0—8,0	53
Казеин, α-фракция	4,0—4,1	1
Казеин, β-фракция	4,5	1
Казеин, γ-фракция	5,8—6,0	32
Цеин	4,2	70
Глицинин	4,6	18
Арахин	5,1—5,2	82

^a Точка наименьшей растворимости любого белка в воде зависит от ионной силы или буферной емкости раствора. Это особенно верно в случае фиброина шелка.

относятся к свойствам, позволяющим легко отделять растворимые примеси. Второй особенностью белков, которую следует учесть при операциях разделения, является их растворимость в водных растворах кислот или щелочей при значениях рН ниже или выше по крайней мере на одну единицу, чем рН изоэлектрической точки. К растворам белков в интервалах рН 1—2 и 8—9 можно добавлять воду до бесконечного разведения, и этим белки отличаются от некоторых других пластиков, например от мочевино-альдегидных или меламино-альдегидных смол. Из растворов, доведенных до изоэлектрической точки, белок выделяется в форме, удобной для аналитического исследования. Могут быть применены некоторые физические испытания, описанные ниже. Отношение белков к гидролизу уже было отмечено как характерное их свойство. Цветные испытания зависят от присутствия в гидролизате определенных аминокислот. Чтобы осуществить количественный анализ белков, нужно знать содержание в них аминокислот.

V. АМИНОКИСЛОТНЫЙ СОСТАВ

В табл. 3 перечислены некоторые из белков, которые нашли техническое применение в производстве белковых пластиков, клеев или покрытий и указаны содержащиеся в них аминокислоты.

Из таблицы видно, что данные о необычном содержании некоторых аминокислот можно использовать в целях идентификации.

1. Желатин отличается от других технических белков по высокому содержанию оксипролина.

2. Альбумин крови имеет наивысшее содержание лизина и триптофана.

3. Альбумин яйца имеет наивысшее содержание фенилаланина и метионина.

4. Белки рога и волос отличаются высоким содержанием цистина и, тем самым, высоким содержанием серы.

5. Фиброин шелка содержит большое количество двух простейших аминокислот, глицина и аланина.

6. Казеин не может быть точно идентифицирован на основании данных об аминокислотах, но отличается от других белков относительно высоким содержанием фосфора.

7. Цейн характеризуется высоким содержанием лейцина.

8. Растительные белки, глицинин (из соевых бобов) и арахин (из земляных орехов) нельзя отличить от других белков путем одного лишь определения аминокислот.

Способы разделения и определения указанных аминокислот детально изложены Блоком и Боллингом [13], и приведенные ниже описания метода заимствованы из работы этих авторов.

Для определения перечисленных в табл. 3 аминокислот, за исключением триптофана, белки подвергают кислотному гидролизу, триптофан же определяют в щелочном гидролизате. Исследуемый белок обрабатывают 6 н. раствором HCl, взятым в таком объеме, который в 5—20 раз превышает вес белка. Обработка ведется в течение не менее 20 час или до тех пор, пока в гидролизате не будет обнаружено максимальное число выделенных карбоксильных или аминогрупп; первые определяют путем титрования [23], а вторые — либо по методу Ван Слайка [7, 88], либо по методу Серенсена [7].

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОКСИПРОЛИНА

Положительная реакция на оксипролин в гидролизате указывает на то, что исследуемый белок является желатиной, коллагеном или животным клеем, так как сомнительно, чтобы данная кислота встречалась в каком-либо другом техническом белке. Метод Мак Фарлана и Геста [51] основан на окислении оксипролина до пиррола, который затем определяют конденсацией с изатином.

Методика определения

Окисление. К 1 мл нейтрализованного гидролизата исследуемого белка, содержащего 0,4—1,6 мг оксипролина, добавляют 1 мл 0,01 М раствора CuSO_4 , 1 мл 10%-ного раствора NaOH и 1 мл 6%-ного раствора H_2O_2 . Полученную смесь встряхивают в течение 5 мин, затем помещают на 5 мин в баню с кипящей водой, охлаждают и добавляют 1,5 мл 2 н. раствора HCl. Разбавляют раствор до 10 мл.

Появление окраски. К 1 мл раствора пиррола добавляют 1 мл свежеприготовленного 0,01%-ного раствора изатина в воде и 1 мл 2 н. HCl. Смесь помещают ровно на 3 мин в баню с кипящей водой, оставляют ее там на 5 мин, после чего охлаждают водой. Разбавляют раствор до 10 мл и отмечают цвет, пользуясь светофильтром с пропусканием 520 нм. Одновременно проводят холостой опыт, в котором исключают нагрвание после добавления изатина.

Таблица 3

Содержание аминокислот в технических белках^а [13]

Аминокислота	Содержание аминокислоты									
	Белок и вещество, из которого он получен									
	желатин (животный клей), шкура животных	кровоной альбумин, кровь рогатого скота	яичный альбумин, куриное яйцо	волосяной кератин, волосы рогатого скота	роговой кератин, рога	фибрин, натуральный шелк	казеин, коровье молоко	цели, рога	глицин, соевые бобы	арахис, земляные орехи
Аргинин	8,2	5,8	6,1	10,0	10,4	0,9	4,2	1,8	7,3	12,2
Гистидин	0,9	3,3	2,4	1,0	1,1	0,3	3,2	1,7	2,9	1,9
Лизин	5,0	10,0	6,5	3,0	3,7	0,6	8,5	0,0	6,8	4,0
Тирозин	0,5	5,5	4,2	3,3	5,3	10,0	6,4	5,2	4,0	4,8
Триптофан	0,0	1,9	1,5	1,2	1,4	0,4	1,3	0,1	1,4	0,9
Фенилаланин	2,3	5,2	7,5	3,0	4,0	1,3	6,3	6,4	5,3	5,5
Цистин	0,1	3,5	2,4	10—15	12,4	0	0,4	1,0	1,9	1,3
Метионин	0,8	2,0	5,5	1,0	1—2	0	3,5	2,3	1,7	0,6
Треонин	1,9	6,3	4,2	7,7	5,7	1,3	4,5	3,0	3,9	2,3
Серин	3,5	9,1	8,5	7,6	6,8	13,9	6,8	7,7	4,2	4,6
Лейцин	3,5	10,1	9,4	8,0	8,0	0,8	10,0	23,7	8,0	6,8
Изолейцин	1,7	3,4	7,5	4,5	4,8	1,0	7,5	7,3	6,0	6,6
Валин	2,8	7,5	6,4	5,7	5,5	2,9	7,7	3,0	5,3	3,9
Глутаминовая кислота	11,0	14,2	16,0	14,8	13,2	2,0	23,0	26,6	18,4	21,6
Аспаргиновая кислота	6,2	10,3	9,0	7,8	7,9	2,4	7,0	5,6		14,0
Глицин	23,6	2,0	3,6	4,5	9,7	37,4	2,0	0		3,2
Аланин	8,2		7,4	4,8		22,2	3,3	11,4	3,3	4
Пролин	15,3	5,5	8,1	0	4		13,1	10,4	5	6
Оксипролин	13,0						0			

^а Значения даны в граммах в расчете на 16 г азота. Если выделенный белок содержит азота больше или меньше чем 16 % в пересчете на сухое и беззольное вещество, то в эти значения должна быть внесена поправка (с положительным или отрицательным знаком), пропорциональная содержанию азота.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЛИЗИНА

Лизин представляет собой диаминокислоту, имеющую α - и ϵ -аминогруппы. Для его определения применяют метод Либена [46], в котором используется способность α -аминогруппы реагировать с азотистой кислотой быстрее, чем реагирует ϵ -аминогруппа.

Методика определения

В химическом стакане перемешивают 60—80 мг исследуемого белка с несколькими каплями воды и затем быстро растворяют в ледяной уксусной кислоте. Полученный раствор переносят в прибор Ван Слайка [7, 88], который содержит ледяную уксусную кислоту, NaNO_2 , каприловый спирт и т. д. Показания регистрируются через 30, 60 и 90 мин.

Вычисление результатов анализа

$$\text{Общее содержание аминного азота } \Sigma = C - 3(B - A),$$

где A — количество миллиграммов азота, выделенного за 30 мин из 100 мг белка, B — количество азота, выделенного за 60 мин из 100 мг белка, C — количество азота, выделенного за 90 мин из 100 мг белка.

$$\text{Содержание лизина} = 146/14\Sigma.$$

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТРИПТОФАНА

Для определения содержания триптофана широко применяются два классических метода анализа: цветная реакция Гопкинса — Коле с глиоксиловой кислотой и цветная реакция Войзенет — Роде с ванилином или другими альдегидами. Ниже приведено краткое описание методики Крауса [41], которая является видоизменением последнего из указанных методов.

Методика определения

Белок гидролизуют 14%-ным раствором баритовой воды при 100°C в течение 40 час. Аликвотную часть гидролизата, содержащую 0,2—1,0 мг триптофана, осаждают 15%-ным раствором HgSO_4 в 5%-ной H_2SO_4 . После стояния в течение 2 час осадок отделяют центрифугированием и промывают реактивом Дениже. Затем его суспендируют в 1 мл 2%-ного раствора HgSO_4 и 0,4 мл 0,5%-ного раствора ванилина в 50%-ной уксусной кислоте и добавляют 12 мл концентрированной HCl . Спустя 24 час сравнивают окраску раствора с окраской растворов триптофана известной концентрации.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФЕНИЛАЛАНИНА

Для определения фенилаланина применяют метод Капеллера — Адлера, согласно которому аминокислоту нитруют, после чего проводят восстановление. Метод Куна и Деснуэлла [42] был видоизменен Блоком и Боллингом. Предложенная последними авторами методика состоит в следующем.

Методика определения

Аликвотную часть гидролизата белка, содержащую 1—4 мг фенилаланина, выпаривают досуха. К остатку добавляют 2 мл 10%-ного раствора KNO_3 , содержащегося в концентрированной H_2SO_4 , и проводят нитрование, нагревая смесь на паровой бане в течение 20 мин. Остаток растворяют в 9 мл воды; раствор подщелачивают аммиаком, охлаждают и затем добавляют к нему 0,5 мл свежеприготовленного 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты и разбавляют концентрированным раствором NH_3 до объема 25 мл. Наблюдают за окраской раствора, пользуясь светофильтром с пропусканием 530 м μ . Интенсивность окраски сравнивают с окраской стандартных растворов фенилаланина.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТИОНИНА

Метионин образует окрашенное соединение при реакции с нитропруссидом натрия [49].

Реагенты

14,3 н. раствор NaOH. Растворяют 57,2 г NaOH в воде и раствор разбавляют до 100 мл.

Смесь HCl—H₃PO₄. Смешивают 9 объемов концентрированной HCl с 1 объемом 85%-ной H₃PO₄.

Методика определения

Гидролиз. Обрабатывают 500 мг белка двумя миллилитрами 20%-ного раствора HCl или 5 н. раствора NaOH на масляной бане при температуре 125°С в течение 2—24 час. После разбавления и нейтрализации до pH = 3—4 гидролизат обесцвечивают, добавив 50 мг активированного угля (карбекс Е). Уголь промывают 5 мл горячего и 5 мл холодного 1 н. раствора HCl. Фильтрат и промывную жидкость доводят до pH = 3,5, добавляя 5 н. раствор NaOH, и разбавляют до объема 50 мл 0,1 н. раствором HCl.

Определение. К 5 мл неизвестного белка добавляют в указанном порядке следующие реагенты, перемешивая смесь после добавления каждого из них: 1 мл 14,3 н. раствора NaOH, 1 мл 1%-ного раствора глицина и 0,3 мл 10%-ного свежеприготовленного раствора нитропруссид натрия. Пробирку помещают на 5—10 мин в водяную баню, нагретую до 35—40°С, затем охлаждают 2 мин в ледяной воде и добавляют при перемешивании 5 мл смеси HCl—H₃PO₄. Полученную смесь встряхивают еще 1 мин и охлаждают в воде при комнатной температуре в течение 5—10 мин. Интенсивность образовавшейся окраски сравнивают с интенсивностью окраски стандартов или пользуются калибровочной кривой. Применяют светофильтр с пропусканием 540 мμ.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЦИСТИНА

Для определения цистина применяют реакцию Винтерштейна — Фолина, которая состоит в восстановлении аминокислотой фосфорновольфрамовой кислоты с образованием соединений, окрашенных в голубой цвет. Этот метод был видоизменен Блоком и Боллингом [12]. Методика, предложенная этими авторами, применяется в отсутствие больших количеств углевода; она позволяет быстро и точно проводить определения.

Приготовление реагента Фолина (фосфорно-вольфрамовая кислота)

К 32—33 мл 85%-ной H₃PO₄, растворенной в 150 мл воды, добавляют 100 г Na₂WO₄. Полученный раствор кипятят очень осторожно в колбе с обратным холодильником в течение 1 час и разбавляют до 500 мл. Затем добавляют 3—5 г Na₂WO₄ и раствор кипятят 10—15 мин. Добавляют немного бромной воды и избыток Br₂ удаляют кипячением. Приготовленная фосфорно-вольфрамовая кислота должна давать отрицательную реакцию с тирозином и с мочевиной в присутствии цианида натрия.

Методика определения

Гидролиз. К 50—250 мг образца белка добавляют 2—5 мл 18%-ного раствора HCl и нагревают в колбе с обратным холодильником в течение 5—7 час или нагревание производят с равной по объему смесью 18%-ного раствора HCl и 90%-ного раствора HCOOH в течение 18 час. После завершения гидролиза раствор выпаривают в чашке на паровой бане до густого сиропа. При этом удаляется некоторое количество избыточной кислоты, а цистеин превращается в цистин. Остаток растворяют в теплой воде, разбавляют до требуемого объема и фильтруют через мягкую сухую бумагу. Раствор должен давать отрицательную реакцию при испытании нитропруссидом натрия. При необходимости его обесцвечивают активированным углем (дарко G-60).

Определение. Наливают пипеткой две аликвотные части раствора, содержащие 0,4—1,2 мг цистина, в градуированные цилиндры емкостью 50 мл, закрываемые при-

шлифованными пробками. Объемы доводят водой до 5 мл и добавляют 5 мл насыщенного раствора NaHCO_3 . После перемешивания к полученному раствору добавляют 2 мл фосфорновольфрамовой кислоты (реактив Фолина), предварительно разбавленной равным объемом воды, и затем немедленно вливают либо 1 мл воды (в холостом опыте), либо 1 мл свежеприготовленного 10%-ного раствора Na_2SO_3 . Растворы перемешивают и оставляют на 8 мин, после чего их разбавляют водой до требуемого объема. Интенсивность окраски раствора измеряют посредством фотоэлектрического колориметра (фотометра), пользуясь светофильтром с пропусканием 520 мμ. Таким путем можно определить от 0,1 до 1,2 мг цистина.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГЛИЦИНА

Для определения глицина применяют метод Циммерманна — Клайна, основанный на цветной реакции между глицином и *o*-фталевым альдегидом в отсутствие триптофана и аммиака. Методика, предложенная Паттоном, сводится к следующему [59].

Реагент *o*-фталевый альдегид [65]

Трехгорлую колбу емкостью 1 л соединяют с хлоркальциевой трубкой, капельной воронкой и вставляют в нее мешалку. Охладив льдом, добавляют 150 мл уксусного ангидрида, 10 г *o*-ксилола и 8 мл концентрированной H_2SO_4 . Затем растворяют 26 г CrO_3 в смеси 50 мл уксусного ангидрида и 60 мл ледяной уксусной кислоты и полученную хромовую кислоту при непрерывном перемешивании добавляют по каплям в реакционную колбу; последнюю следует оставить в ледяной ванне на 4—5 час, осуществляя непрерывное перемешивание. Реакционную смесь наливают в химический стакан емкостью 1 л, наполненный на одну четверть колотым льдом, и оставляют на 12 час при температуре 4° С. Выделившееся масло экстрагируют эфиром, эфирный слой промывают водой, высушивают над прокаленным Na_2SO_4 и отгоняют эфир. Остаток состоит из уксусной кислоты и тетраацетата фталевого альдегида. К нему добавляют 50 мл 10%-ного раствора H_2SO_4 и перегоняют с паром до тех пор, пока несколько капель дистиллата не дадут голубую окраску при добавлении NH_4OH и CH_3COOH . Этим путем можно получить приблизительно 500 мл глицинового реактива. Реактив хранят в темном сосуде и доводят перед употреблением с помощью фосфатного буфера до $\text{pH} = 7,4-7,8$.

Методика определения

Гидролиз. Для разложения триптофана и удаления аммиака 3 г белка кипятят с 50 мл разбавленной (1 : 1) HCl до полного его растворения. Затем добавляют 1 мл $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ и гидролизуют еще 24 час. Для удаления избытка HCl и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ гидролизат концентрируют под вакуумом. Остаток разбавляют водой и гидролизат подщелачивают, добавляя NaOH или NaHCO_3 . Аммиак удаляют путем перегонки в вакууме. Гидролизат нейтрализуют до $\text{pH} = 6-8$ и концентрируют до 10 мл. Отделяют осадок и промывают его 70%-ным этанолом. Гидролизат разбавляют до объема 100 мл.

Появление окраски. К 5 мл триптофана и не содержащего аммиак гидролизата белка добавляют 2 мл $M/15$ фосфатного буфера с $\text{pH} = 8,0$ и 5 мл *o*-фталевого альдегида, встряхивая после добавления каждой жидкости, и дают смеси постоять в течение 2 мин. Затем вводят 5 мл свежеприготовленной охлажденной смеси из 60 мл этанола и 10 мл H_2SO_4 , перемешивают и производят экстрагирование раствором CHCl_3 в количестве 10 мл, встряхивая смесь до исчезновения мути. Сравняют интенсивности возникшей окраски и окраски глицинового стандарта, приготовленного тем же путем. В качестве реагента для холостого опыта рекомендуется гидролизат белка, не содержащий глицина. Используют светофильтр с максимумом пропускания при длине волны 560 мμ.

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЛАНИНА

Для определения аланина применяют метод Аквиста [4], основанный на цветной реакции аланина, вызываемой *n*-гидроксидифенилом.

Методика определения

1 мл нейтрализованного гидролизата белка, содержащего 50—100 μ аланина, обрабатывают ледяной уксусной кислотой в количестве 0,5 мл. Раствор нагревают до 100° С и добавляют к нему по каплям 1,5 мл 2,5%-ного раствора NaNO_2 , затем разбавляют водой до 2,5 мл и добавляют 1,5 мл $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ (7,5%); после охлаждения разбавляют до 5,0 мл. Для анализа отбирают аликвотные части (0,2 мл), охлаждают на льду и добавляют к ним по каплям 1,5 мл концентрированной H_2SO_4 . Пробирки встряхивают, закрывают пробками и нагревают в течение 5 мин в кипящей воде, после чего охлаждают на льду 10 мин, добавляют *n*-оксидифенил и дают постоять при комнатной температуре в течение 1 час. Затем производят кипячение в течение 30—40 сек и после охлаждения измеряют интенсивность окраски, пользуясь светофильтром с пропусканием 560 или 570 $\text{m}\mu$. Реакция чувствительна по отношению к 0,05—0,20 мг аланина.

9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЛЕЙЦИНА

«Лейцины», имеющие близкое отношение к α -аминопроизводным вале-рияновой и изокапроновой кислот, исследуют совместно по Блоку и Боллингу. Они имеют следующие формулы:



Пожалуй, наиболее прямым методом отделения лейцина от изолейцина и его определения в виде медного комплекса является видоизмененный Браузером [14] метод Эрлиха, в котором применяют для анализа соль меди.

Методика определения

Белок гидролизуют 8 н. раствором H_2SO_4 и удаляют минеральную кислоту при помощи окиси бария. Раствор аминокислоты нагревают до кипения и добавляют к нему карбонат меди в избытке. Весь раствор, включая избыток CuCO_3 , выпаривают на паровой бане до густого сиропа. Затем отделенные соли тщательно промывают, осторожно добавляя в избытке ацетон, превращают их в порошок и сушат в сушильном шкафу при 110° С в течение нескольких часов. При необходимости сухие соли снова измельчают и повторно экстрагируют безводным метанолом до тех пор, пока фильтрат не будет бесцветным.

Медные соли изолейцина, валина, оксивалина, пролина и некоторых других веществ переходят в фильтрат. Большая часть лейцина остается в осадке.

VI. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА**

Определение вязкости, осмометрия и седиментация являются классическими методами определения молекулярного веса белков. В настоящее время молекулярные веса технических белков, рассматриваемых в настоящей статье, либо недостаточно точно известны, либо предполагаемые интервалы их частично перекрываются, что вызывает путаницу при идентификации. Кроме того, во время операций разделения может происходить разложение исследуемого белка на продукты с более низким молекулярным весом.

Наиболее подробные сведения о молекулярных весах белков даны в работе Эдсолла [25]. Представленные там значения относятся к белкам высокой степени чистоты. Они приводятся здесь (см. ниже) не для цели аналитических исследований, а в качестве одной из характеристик белков. Молекулярные веса исследовались методом седиментации и измерением констант диффузии. Вполне очевидно, что любой из указанных белков можно отличить от некоторых других, ограничиваясь лишь определением молекулярного веса. Из приведенных ниже данных видно, что белки сеянной муки и желатины

отличаются наиболее высокими молекулярными весами, а фиброин шелка и яичный альбумин — наиболее низкими.

Белок	Молекулярный вес	Ссылки на литературу
Желатина, оссеин (несортированный)	110 000	66
Альбумин крови	65 400	22
Яичный альбумин	44 000	43
Кератин шерсти	70 000	2
Кератин из пера курицы	34 000—40 000	89
Фиброин	33 000	21
Казеин	75 000—100 000	80
Цеин	50 000	28
Арахин	180 000—330 000	36, 37

2. ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Для некоторых белков были определены оптические свойства. Дифракционная рентгенограмма явилась полезным средством для установления кристалличности белковых волокон и для выражения степени ориентации, приданной глобулярному белку путем вытягивания нитей волокна. Двойное преломление кристаллов было измерено для нескольких белков, включая желатину и натуральный шелк, а для цеина и сывороточного альбумина определялась величина двойного преломления потока.

Показатель преломления всех простых белков приблизительно одинаков и изменяется от 1,599 до 1,602, вследствие чего нельзя на основе этих величин отличить белки друг от друга. Однако светорассеяние, обусловленное значительным различием показателей преломления для белка и его растворителя — воды, позволяет получить точные сведения о степени деполяризации рассеянного света. Различие между некоторыми белками проявляется более отчетливо, если сопоставить их коэффициенты деполяризации: желатина 0,006, казеин 0,011 [48], яичный альбумин 0,024, сывороточный альбумин 0,027 [29].

Величины удельного вращения плоскости поляризации света для всех белков отрицательны. Для глобулярных белков они лежат в интервале от -30 до -60° и изменяются в зависимости от величины рН раствора. При рН = 7 для удельного вращения сывороточного альбумина получено значение $-49,5^\circ$ [3], а для яичного альбумина -31° [24].

Инфракрасный спектр поглощения был определен для белка натурального шелка, для желатины, коллагена и некоторых других белков. Более широко изучались спектры поглощения белков в ультрафиолетовой области. Исследовались главным образом биологические среды. Однако имеются спектральные данные по яичному альбумину, желатине, α -кератину и казеину [10].

Электрофорез явился средством определения отдельных белков, встречающихся в природных смесях. Тизелиус [84] создал для этой цели прибор, позволяющий проводить точные измерения с очищенными белками и природными смесями. Метод, основанный на использовании движущейся поверхности раздела подробно описан Нейратом и Бейли [58]. Он позволил обнаружить три глобулина в сыворотке лошади, два компонента в яичном альбумине и отделить α , β , γ компоненты казеина [90]. Коллаген является первым белком, исследованным методом электрофореза [11].

Полярграф может быть использован для определения концентрации белка в растворах солей металлов. Тенфорд [81], например, провел полярграфическое исследование взаимодействия ряда ионов металлов с сывороточным альбумином. Хотя этот метод применяется главным образом для определения комбинированного влияния белков и ионов металлов, на основании получаемых данных можно установить концентрацию белка, если раствор последнего добавляется к стандартному раствору соли металла известной концентрации, катионы которой реагируют с белком. Действие белка заключается в уменьшении предельного (диффузионного) тока.

Компаунд-микроскоп сам по себе не дает возможности идентифицировать белки или отличить их друг от друга. Нельзя также различить белки при помощи фазового микроскопа. Можно рассчитывать, что удастся осуществить идентификацию методом ультрафиолетовой микроспектрофотометрии с применением микроскопа. Микроскоп, однако, оказался полезным при идентификации источника белка по наличию шелухи в выделенных белках семянной муки. Микротографии фрагментов шелухи соевых бобов, опубликованные Пайпером и Морзе [60], являются полезным эталоном при идентификации с помощью микроскопа выделенного белка соевых бобов. Подобные фрагменты не видны в белках животного происхождения. Изображения некоторых белков в электронном микроскопе даны в работе Эдсолла [25]. Рендл и Франклин [61] использовали микроскоп для исследования образцов, окрашенных смесью метилового голубого, эозина и глицерина с целью отличить казеин от кровавого клея (альбумина).

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦВЕТА

Как правило, обычный метод идентификации белков по цвету состоит в сравнении исследуемого образца со стандартными образцами; однако, этот прием не вполне удовлетворителен, так как цвет часто изменяется со временем, особенно если образец подвергается действию света. Кроме того, окраска зависит от размера образца.

В качестве примера приведем спецификацию в отношении окраски казеина. В ней указывается одна из следующих окрасок: светло-кремовый цвет, кремовый или светло-розовый.

4. ИСПЫТАНИЕ НА ЗАПАХ

Несмотря на то что почти невозможно стандартизовать испытание на запах, определение последнего весьма существенно для характеристики белка, поскольку запах обычно возникает из-за присутствия примесей или продуктов разложения. Исследоваться может исходный образец или растворы: (а) после химической обработки или (б) нагревания и выдерживания в течение некоторого времени до наступления разложения.

Пример спецификации в отношении запаха для твердого образца: запах может быть обозначен как нормальный либо как прокисший, заплесневелый или прогорклый.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСТОТЫ

Не существует установленных стандартов чистоты белков, и методы испытаний недостаточно точны, чтобы соответствующие указания были включены в спецификацию. Обычно покупатель и продавец устанавливают совместно критерии чистоты.

Простейшим способом оценки является визуальное исследование. Необходимо проследить за тем, чтобы образец не был загрязнен примесью и не

содержал включений инородного вещества. Для испытания на включение белок растворяют в соответствующем растворителе, дают раствору постоять в течение некоторого времени и исследуют примесь, которая осаждается или всплывает на поверхность. Третье испытание, которое, вне всякого сомнения, является самым надежным, состоит в исследовании под микроскопом или с помощью лупы.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

Белок сортируют путем просеивания через стандартные сита. Эта операция очень облегчается использованием механического ситовстряхивателя, поскольку может быть проведена в стандартизированных условиях. Обычно контролируется и время встряхивания.

Испытание на степень измельчения белка, применяемого в качестве пластика, является, несомненно, важным. Ссылаясь на результаты исследования одного из белков, Сутермайстер и Броун [77] констатируют следующее.

Испытание на степень измельчения казеина особенно важно при сортировке его для использования в распылителях, для изготовления растворимых в холодной воде красок, а также для изготовления клея, так как скорость, с которой казеин переходит в раствор, в значительной степени зависит от размера частиц. Степень измельчения казеина также важна в бумажной промышленности для покрытия бумаги, где использование слишком размельченного казеина нежелательно вследствие того, что при смешивании казеина с водой могут образоваться комки. Ниже приводится пример испытаний на измельчение в серийных исследованиях.

Методика определения

100 г исследуемого образца, взвешенного с точностью до $\pm 0,1$ г, помещают на сито в 24 меш. Его вставляют в сита 30 и 60 меш. Исследуемый образец встряхивают, пока через каждое сито будет проходить менее 0,1 г. Количество образца, остающееся на каждом сите, взвешивают и рассчитывают в процентах. Взвешивают также количество образца, прошедшее через сито 60 меш, и рассчитывают его в процентах.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

Растворимость белков в данном растворителе является очень чувствительным критерием его чистоты. Поскольку белки значительно различаются между собой по растворимости, это испытание имеет первостепенное значение для характеристики белка. В качестве растворителей можно использовать: а) воду, б) растворы солей, в) смеси спирта и воды, г) растворы кислот или щелочей.

Кон и Эдсолл [20] подробно рассмотрели многие вопросы, связанные с растворимостью белков, включая теорию растворимости, влияние размера частиц, ионной силы, температуры и т. д. Эти авторы описали также методы разделения и классифицировали белки на основе их растворимости.

При серийных испытаниях достаточно получить данные о растворимости белка в том или ином растворителе. В случае казеина обычно определяют растворимость белка в щелочи; для приготовления щелочного раствора удобно пользоваться бурой. Сутермайстер и Броун [77] отмечают несколько методов [54, 62, 93] с применением буры. Метод Маммери и Бишопы [54], детально описанный Сутермайстером и Броуном, считается наиболее удобным для технических казеинов. Он состоит в следующем.

Методика определения

В пробирку высотой 20 см помещают 2 г казеина, размолотого так, чтобы он проходил через сито 30 меш, добавляют 12 мл раствора буры ($20,833 \text{ г Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

на 1 л). Пробирку помещают в водяную баню, нагретую до 70° С. Казеин тщательно и с небольшими перерывами перемешивают в течение $\frac{3}{4}$ час. Если за это время он не растворится полностью, то тем самым доказывается его неполная растворимость. Затем, разбавляя дистиллированной водой, объем раствора доводят до 100 мл. В другую пробирку наливают пипеткой 1 мл полученного раствора вместе с 10 мл дистиллированной воды, добавляют 5 капель индикатора бромтимолового голубого и сравнивают цвет с цветом стандартного буферного раствора, приготовленного из гидрофосфата калия и гидроксида натрия, взятых в соотношении, указанном Кларком и Лубзом. Величина рН этого раствора, называемая показателем растворимости, указывает на относительную легкость растворения казеина. Вода, используемая для данного опыта, должна иметь постоянную величину рН, равную 6,0.

Цвет раствора	рН	Характеристика растворимости казеина
Голубой	Выше 6,8	Очень хорошая
Зеленый	6,8—6,4	Хорошая
Желтый	6,0—6,4	Удовлетворительная
—	Ниже 6,0	Нерастворим

8. ИЗМЕРЕНИЕ ВЯЗКОСТИ

Растворы большинства белков отличаются высокой вязкостью, и по результатам измерений вязкости можно судить о концентрации, старении раствора, температурной обработке белка и т. п. Были проведены исчерпывающие исследования белковых пластиков, в частности казеина и желатинны, с целью получения сведений о размере, форме и гидратации молекул белка; однако из-за большого объема материала эти работы не могут быть рассмотрены в настоящей статье.

Вязкость белков может быть измерена с помощью любого из применяющихся для этой цели приборов, например вискозиметрами Энглера, Оствальда, Уббелоде, Мак-Михаэля, Стормера, Брукфилда и Гершеля. Независимо от общего метода в каждой отрасли промышленности должна быть разработана своя методика испытания, обеспечивающая получение наиболее полных сведений об исследуемом белке. При стандартизации метода должны быть тщательно учтены факторы, влияющие на измерения вязкости, а именно: тип растворителя, температура, рН растворов, присутствие неорганических солей и т. п. Ниже дано описание сравнительно простого метода определения вязкости казеина.

Методика определения

Охлаждают раствор полностью растворенного казеина до 61° С и наливают его в теплый вискозиметрический сосуд. Перемешивают до тех пор, пока температура раствора не достигнет 60° С. Пользуясь заводной гирей весом 500 г, пускают в ход вращающийся шпиндель на 10—30 сек в зависимости от вязкости. Вязкость выражают числом оборотов шпинделя в минуту.

VII. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Как было отмечено выше, легко определить можно только общее содержание белка. При этом применяют обычные химические и физические методы анализа, основанные на использовании характерных свойств индивидуальных белков. В данном разделе представлены те химические методы, которые применяются в серийных исследованиях белков, например определение фос-

фора в казеине, серы в шерсти и т. д. Различные модификации этих методов подробно описаны в литературе. Здесь будут рассмотрены те из методов, которые, по мнению авторов, пригодны для испытаний технических белков.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЗОТА

Для определения азота в белках широко применяется классический метод Кьельдаля [39]. Этот метод был подвергнут значительной критике, и в связи с этим за последние 10 лет было проведено много совместных исследований. Кирк [38] указал на ряд трудностей, возникающих при определении содержания азота в белках методом Кьельдаля. Для серийных опытов можно рекомендовать разработанный Хенгаром [31] простой и быстрый полумикрометод.

Белки окисляют концентрированной серной кислотой при температуре кипения смеси. Этот процесс ускоряется при добавлении K_2SO_4 и гранул селена. В процессе окисления азот превращается в сернокислом растворе в сульфат и бисульфат аммония. Под действием концентрированного раствора $NaOH$ сульфат аммония разлагается с образованием свободного аммиака, который перегоняется в приемник, содержащий известное количество стандартного раствора кислоты. После перегонки избыток кислоты, оставшейся не нейтрализованной в приемной колбе, определяют путем титрования стандартным раствором $NaOH$. Разница в миллилитрах между количеством первоначально добавленной в приемник стандартной кислоты и кислоты, не вошедшей в реакцию с аммиаком, представляет собой количество миллилитров стандартного раствора кислоты, нейтрализованной аммиаком, выделенным во время перегонки.

Реагенты

0,05 н. раствор биодата калия ($KJO_3 \cdot HJO_3$).
0,05 н. раствор $NaOH$, стандартизованный по 0,05 н. раствору биодата калия.
 K_2SO_4 .
Концентрированная H_2SO_4 .
Гранулы селена.

Приборы

Колба Кьельдаля емкостью 100 мл из стекла пирекс.
Холодильник Хенгара.
Установка Хенгара для обработки образца и дистилляции.

Методика определения

В колбу Кьельдаля емкостью 100 мл отвешивают исследуемый образец белка, содержащего в своем составе не более 15 мг азота. Добавляют 1—1,5 г чистого K_2SO_4 и гранулу селена. Отмеряют в колбу 3,5 мл концентрированной H_2SO_4 , не содержащей солей аммония. Содержимое колбы осторожно нагревают с помощью электрического нагревателя до тех пор, пока не будет замечен поток маслянистого конденсата, стекающего обратно. После этого нагревание усиливают и продолжают некоторое время, чтобы весь азот связался в виде сульфата аммония (продолжительность этого процесса зависит от природы обрабатываемого продукта). Колбу медленно охлаждают, добавляют в нее 35 мл воды, взбалтывают и охлаждают, поместив в ледяную воду. Из автоматической бюретки, защищенной от соприкосновения с влагой воздуха хлористым кальцием, вливают в химический стакан емкостью 250 мл тщательно отмеренный объем в 25 мл стандартного 0,05 н. раствора биодата калия. Добавляют 3 капли индикатора метилового красного. Химический стакан устанавливают в соответствующем положении на подставку для перегонки. Присоединяют подающую трубку (аллонж) к воздушному холодильнику с помощью резиновой трубки длиной 75 мм и ставят стакан на чистую

ткань. Предварительно разогревают электронагреватель. Добавляют в колбу Кьельдаля приблизительно 6,0 г гранулированной гидроокиси натрия, спуская ее по стенке наклоненной колбы. Затем немедленно к колбе Кьельдаля присоединяют воздушный холодильник, погрузив подающую трубку воздушного холодильника в стандартный кислый раствор биодата калия. Осторожно взбалтывают содержимое колбы для того, чтобы медленно растворить гидроокись натрия. Закрепляют колбу и холодильник в соответствующем положении, включают нагреватель и перегоняют до тех пор, пока содержимое колбы не начнет кипеть толчками. Промывают аллонж и резиновую соединительную трубку небольшим количеством дистиллированной воды и титруют стандартным 0,05 н. раствором гидроокиси натрия до тех пор, пока не будет нейтрализован избыток кислоты.

Вычисление результатов анализа

1 мл 0,05 н. раствора биодата калия = 0,0007 г азота.

$$\% \text{ N} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,07}{a},$$

где V_1 — объем (в мл) 0,05 н. раствора $\text{KJO}_3 \cdot \text{HJO}_3$, влитого в химический стакан перед перегонкой содержимого кьельдальевской колбы;

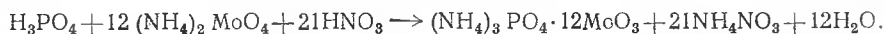
V_2 — объем (в мл) 0,05 н. раствора гидроокиси натрия, израсходованного на титрование избытка кислоты;

a — навеска исследуемого вещества (в граммах).

Предупреждение: а) нельзя допускать, чтобы смесь в колбе Кьельдаля выпарилась досуха при нагревании в процессе связывания азота; б) следует отвести достаточное время для связывания азота, от 1 до 6 час в зависимости от природы исследуемого образца; в) в приемной колбе должно быть достаточное количество кислоты для нейтрализации всего аммиака, выделяемого при перегонке.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА В КАЗЕИНЕ

Исследуемый образец подвергают озолению в присутствии ацетата кальция для того, чтобы избежать потери органического соединения фосфора. Зола растворяют в азотной кислоте и образующую свободную фосфорную кислоту осаждают молибдатом аммония:



Фосфоромолибдат аммония отфильтровывают и повторно растворяют при нагревании в гидроокиси аммония. При добавлении холодной магниевой смеси осаждается смешанная соль фосфата магния и аммония. Осадок отфильтровывают, промывают и прокаливают, в результате чего образуется пиррофосфат магния.

Реагенты

Раствор ацетата кальция. Растворяют 10 г $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ в 100 мл воды.

Раствор молибдата аммония. Растворяют 100 г MoO_3 в смеси из 144 мл NH_4OH и 271 мл воды. Охлаждают и медленно при перемешивании вливают раствор в холодную смесь, состоящую из 489 мл HNO_3 и 1148 мл воды, декантируют для отделения осадка и хранят в колбе с пришлифованной стеклянной пробкой.

Раствор нитрата аммония. Растворяют в воде 100 г NH_4NO_3 , не содержащего фосфата, и полученный раствор разбавляют до объема 1 л.

Магниевая смесь. Растворяют 11 г MgO в 7%-ном растворе HCl , избегая избытка кислоты, добавляют немного MgO (чтобы создать его избыток), кипятят несколько минут для осаждения Fe , Al и P_2O_5^* и смесь фильтруют. К фильтрату добавляют 140 г NH_4Cl , 130,5 мл NH_4OH и разбавляют до объема 1 л.

5%-ный водный раствор аммиака для промывания.

Раствор нитрата магния. Растворяют 150 г MgO в разбавленной HNO_3 , избегая избытка кислоты; добавляют небольшое количество MgO , кипятят, отфильтровывают от MgO , Fe_2O_3 и т. д. и разбавляют до объема 1 л.

* Автор имеет в виду осаждение фосфатов магния, алюминия, железа и т. д. — *Прим. ред.*

Методика определения

Отвешивают в кварцевую чашку диаметром 5 см 2—3 г исследуемого образца, добавляют 5 мл раствора ацетата кальция и нагревают на слабом пламени горелки до тех пор, пока образец не будет полностью обуглен. Затем помещают чашку в холодную муфельную печь, температуру которой доводят в течение 1—2 час до 600 или 650° С. Прокаливание продолжают до получения белой золы. Растворяют золу в 20 мл разбавленной HNO₃, раствор переносят в мерную колбу емкостью 200 мл и разбавляют до метки. Наливают пипеткой аликвотную часть раствора, соответствующего 0,1 г P₂O₅ в химический стакан емкостью 250 мл, добавляют в небольшом избытке NH₄OH и выделенный осадок осторожно растворяют несколькими каплями разбавленной HNO₃. К горячему раствору добавляют 70 мл раствора молибдата аммония и нагревают в течение 1 час при 65° С. Проверяют полноту осаждения P₂O₅ путем добавления дополнительного количества раствора молибдата к прозрачной отстоявшейся жидкости. Осадок отфильтровывают и промывают холодным раствором NH₄NO₃. Затем его растворяют прямо на фильтре разбавленной гидроокисью аммония и горячей водой и смывают в химический стакан; объем раствора не должен превышать 100 мл. Щелочной раствор нейтрализуют HCl, используя в качестве индикатора лакмусовую бумажку или бромтимоловый голубой, охлаждают и медленно добавляют 15 мл магниальной смеси, сильно перемешивая раствор. Спустя 15 мин добавляют 12 мл NH₄OH и дают раствору постоять пока отстаивающаяся жидкость не станет прозрачной. Смесь профильтровывают, осадок промывают NH₄OH до тех пор, пока промывная жидкость не окажется свободной от хлоридов, сушат, сжигают при слабом нагревании и прокаливают до постоянного веса при 950—1000° С (предпочтительнее в электропечи), затем охлаждают в эксикаторе и взвешивают в виде Mg₂P₂O₇*.

Вычисление результатов анализа

$$P \text{ в граммах} = Mg_2P_2O_7 \cdot 0,2786,$$

$$P \text{ в процентах} = \frac{G_1 \cdot 0,2786 \cdot 100}{G_2} ;$$

G_1 — вес осадка; G_2 — количество образца в аликвотной части.

Предупреждение. Если не добавить достаточное количество ацетата кальция перед операцией озоления, то свободная фосфорная кислота, освобождаемая из фосфорорганического соединения, будет оказывать вредное действие на платиновые тигли. Поэтому рекомендуется пользоваться кварцевыми чашками.

Фосфор, входящий в состав исследуемого белка, может быть превращен в свободную фосфорную кислоту методом мокрого окисления под действием смеси азотной и хлорной кислот [6]. Для образцов с очень низким содержанием фосфора рекомендуется применять колориметрические методы [40, 55, 91] вместо весового метода анализа.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ

Существует ряд точных и надежных методов определения содержания серы в белках. Все опубликованные методы определения серы в органическом веществе применимы к белкам.

* В оригинале ошибочно указана формула Mg₂P₂O₅. Следует иметь в виду, что предварительно выделенный, согласно приведенной методике, осадок фосфоромолибдата аммония редко соответствует его теоретической формуле и может содержать при известных обстоятельствах примеси, мешающие последующему определению фосфора в виде пирофосфата магния. Хотя известно, что небольшие количества кальция не мешают осаждению фосфат-ионов магниальной смесью, в осадок фосфата магния и аммония могут попасть катионы кальция и других элементов, присутствующих в исходном анализируемом продукте. Поэтому, как показывает наш опыт, при анализе фосфорсодержащих органических соединений необходимо добавлять в анализируемый раствор наряду с магниальной смесью лимонную кислоту или растворять осадок фосфоромолибдата аммония цитратом аммония, получаемым при смешении раствора аммиака с лимонной кислотой. Осаждение фосфата магния и аммония в присутствии цитрата аммония приводит к лучшим результатам анализа [4] (см. дополнительную литературу). — *Прим. ред.*

Разложение вещества можно осуществить:

(а) путем окисления азотной кислотой, как это делается в хорошо известном методе Кариуса; (б) сплавлением с перекисью натрия в металлической бомбе; (в) восстановлением металлическим натрием в растворе жидкого аммиака; (г) сжиганием в металлической бомбе, наполненной кислородом под давлением, либо (д) сжиганием в вертикальной или горизонтальной трубке в токе воздуха или кислорода. После того как сера превратится в сульфат, последний обычно обрабатывают хлоридом бария и полученный нерастворимый сульфат бария определяют весовым способом. Для анализа белков с низким содержанием серы рекомендуются турбидиметрические методы анализа вместо весового способа.

А. Определение содержания серы в шерсти

Стейнберг предложил метод определения серы в растениях и шерсти [75]. Имеются указания, что этим методом может быть определено 0,01—1,5% серы и ошибка определения составляет 3—10% (относительных).

Методика определения

Обрабатывают 0,3 г исследуемого образца, добавляя к нему 0,1 мл раствора SeO_2 (4,1 г H_2SeO_3 в 50 мл воды), 10 мл концентрированной HNO_3 , 1 мл концентрированной HCl и 508 мг NaCl . Через 30—45 мин смесь осторожно выпаривают до сухого состояния. К нагретому остатку добавляют 2 мл 2,9 н. раствора HCl и снова выпаривают до сухого остатка. Для полного восстановления нитратов последнюю операцию повторяют еще два раза, добавляют селеновую кислоту для дегидратирования H_2SiO_3 , а затем— 25 мл воды и 1,0 мл 2,9 н. раствора HCl . Кипятят, фильтруют и добавляют 10 мл 3%-ного раствора глицерина; сульфат осаждают раствором BaCl_2 и измеряют помутнение раствора путем сравнения со стандартным раствором K_2SO_4 .

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕВОДОВ В КАЗЕИНЕ

Так как казеин выделяют из молока, содержащего переменные количества сахара в виде лактозы, то анализ казеина на содержание сахара часто может служить способом определения типа казеина и степени его очистки. Исследуемый образец обрабатывают 50%-ным раствором спирта и определяют методом Мансона — Уокера [8] содержание в экстракте сахара.

Реагенты

Раствор сульфата меди. Растворяют в воде 34,639 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, полученный раствор разбавляют до объема 500 мл и фильтруют через асбестовый фильтр.

Щелочной раствор тартрата калия и натрия. Растворяют в воде 173 г тартрата калия-натрия и 50 г NaOH ; полученный раствор разбавляют до объема 500 мл, дают постоять 2 дня и фильтруют через тигель Гуча, на дно которого помещен асбестовый фильтр. Длинноволокнистый асбест обрабатывают разбавленной HCl в течение 2—3 дней. Отмывают от кислоты, обрабатывают в течение такого же периода времени 10%-ным раствором NaOH и затем несколько часов горячим щелочным раствором тартрата. Отмывают асбест от щелочи и оставляют на несколько часов в растворе разбавленной HNO_3 . После отмывания от кислоты встряхивают с водой до получения тонкой кашицы, которую помещают в тигель Гуча и отсасывают. Асбестовый слой в тигле должен иметь толщину 6 мм. Асбест тщательно промывают водой для удаления мелких частиц, а затем спиртом (10 мл) и эфиром (10 мл), сушат в течение 30 мин при температуре 100°C , охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Методика определения

Отвешивают 10 г казеина в широкогорлую склянку емкостью 500 мл и добавляют 250 мл 50%-ного раствора этанола. Закрывают склянку пробкой и подвергают переме-

шиванию в аппарате для взбалтывания, приводимом в движение мотором; дают постоять несколько часов и декантируют; если раствор мутный его центрифугируют. Наливают пипеткой в химический стакан емкостью 400 мл 10 мл прозрачного раствора, предназначенного для определения сахара. Добавляют 90 мл дистиллированной воды и по 25 мл растворов CuSO_4 и щелочного тартрата. Смесь нагревают на асбестовой сетке над пламенем газовой горелки, регулируя пламя таким образом, чтобы кипение началось через четыре минуты, после чего продолжают кипятить ровно 2 мин. Сразу же фильтруют горячий раствор через асбестовый фильтр в тигле Гуча при отсасывании. Осадок тщательно промывают водой при температуре около 60°C , затем 10 мл спирта и, наконец, 10 мл эфира. Сушат его в течение 30 мин в сушильном шкафу при 100°C , охлаждают и взвешивают.

Вычисление результатов анализа

Для получения веса лактозы, эквивалентного весу Cu_2O (см. ссылку [9]), пользуются формулой

$$\% \text{ лактозы в казеине} = \frac{G \cdot 25 \cdot 100}{10},$$

где G — вес лактозы (в граммах).

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖИРА В КАЗЕИНЕ

Для определения жира имеются три метода: а) прямое экстрагирование эфиром [17, 34], б) видоизмененный метод Бабкока [79] и в) модифицированный метод Розе — Готлиба [5]. Были испытаны многие модификации этих методов; подробный обзор их применительно к казеину сделан Сутермай-

Таблица 4

Сравнительные результаты определения жира тремя методами

Казеин, номер образца или название	Содержание жира, %			
	прямое экстрагирование	видоизмененный метод Бабкока	видоизмененный метод Розе—Готлиба	литературная ссылка
1	0,37	0,36	1,16	71
2	0,27	0,36	0,97	71
3	0,22	0,27	0,68	71
4	0,31	0,14	1,03	71
5	0,34	0,28	1,64	71
6	0,29	0,32	1,79	71
7	0,32	0,32	1,89	71
8	0,18	0,16	1,52	71
Зерновой коагулированный	0,08	—	1,50	67
Коагулированный кислотой	0,20	—	2,35	67
Масляно-молочный казеин	3,79	—	3,92	67

стером и Броуном [76]. В табл. 4 сопоставлены результаты, полученные при определении содержания жира в казеине указанными тремя методами.

Наиболее простым методом, применяемым при серийных анализах промышленных полимеров, по-видимому, является метод, основанный на прямом

экстрагирования эфиром. В этом случае, как и при других способах, большое значение имеет размер гранул исследуемого вещества. Желательно до обработки промыть образец водой для удаления примесей, мешающих определению. Во многих случаях пластификатор, используемый для изготовления пластических масс, экстрагируется наряду с извлекаемым жиром.

А. Прямая экстракция эфиром

Жир обрабатывают безводным этиловым эфиром в аппарате Сокслета. Для обеспечения полного экстрагирования обработку обычно проводят в течение 8—16 час. Эфирный экстракт выпаривают до сухого состояния и остаток взвешивают.

Приборы

Экстракционный аппарат Сокслета среднего размера с заменяемыми притертыми шлифами.

Гильзы для экстрагирования.

Плоскодонная колба емкостью 250 мл с заменяемыми шлифами (тарированная).

Электронагреватель.

Методика определения

Исследуемый образец измельчают и просеивают через сита в 100 и 200 меш. Для анализа берут часть, прошедшую через сито в 100 меш, но не через сито в 200 меш. Тщательно отвешивают около 5 г просеянного образца и помещают в экстракционную гильзу, которую закрывают пробкой из ваты и помещают в экстракционный аппарат. Присоединяют холодильник и тарированную колбу, содержащую 100 мл безводного этилового эфира. Экстрагирование производят в течение 8 час, после чего выпаривают избыточный эфир и высушивают колбу в сушильном шкафу при 105° С до постоянного веса.

Вычисление результатов анализа

$$\% \text{ жира} = \frac{G_1 - G_2}{a} \cdot 100;$$

G_1 — вес (в граммах) тарированной колбы вместе с жиром;

G_2 — вес тарированной колбы (в граммах); a — навеска образца (в граммах).

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВЛАГИ

Для определения содержания влаги наиболее широко применяются следующие два метода: 1) сушка в сушильном шкафу (обычно под вакуумом) до постоянного веса и 2) метод Фишера [27]. При определении влаги первым методом применяются различные температуры и различные периоды высушивания. Обычно для сушки при 105° С в конвекционной печи требуется 8—16 час; 24—48 час требуется для сушки при более низких температурах (40—70° С) в вакуум-сушилке. Хотя метод с использованием вакуум-сушилки требует намного больше времени, но зато возможность разложения белка сведена к минимуму.

В течение последних 10 лет во многих лабораториях в качестве стандартного метода для серийных исследований применяется титрометрический метод Фишера. Легкость воспроизведения результатов и небольшая затрата времени при анализе сделали его весьма популярным. Описано много методов прямого и обратного титрования с визуальным и электрометрическим определением конечной точки. В нашей лаборатории применяется главным образом метод Леви и др. [45].

Метод Фишера в применении к таким белковым веществам, как куриное перо, сухой яичный белок, желатина, свиная щетина, клейковина, белок соевых бобов и цеин, описан Мак-Комбом [50]. Результаты, полученные Мак-Комбом, представлены в табл. 5.

Таблица 5

Определение влаги различными методами

Белковые вещества	Содержание влаги, %				
	метод Фишера ^а	сушка в вакууме при комнатной температуре над Mg(ClO ₄) ₂	сушка в течение 16 часов при 105° С	вакуум-сушка при 70° С	
				16 час	40 час
Казеин	7,84 (60)	8,88	8,95	8,86	8,86
	8,09 (120)	8,89	8,93	8,47	8,91
	8,34 (180)	8,87	8,94	8,47	8,96
Куриные перья	9,22 (5)	—	9,18	—	—
	9,26 (5)	—	9,09	—	—
	9,27 (5)	—	9,05	—	—
Высушенный яичный белок	9,48 (15)	9,48	9,53	9,50	9,63
	9,49 (15)	9,50	9,53	9,50	9,71
	9,50 (15)	9,50	9,52	9,49	9,66
Желатина ^б	13,29 (15)	13,22	13,16	13,22	13,18
	13,26 (15)	13,22	13,29	13,24	13,14
	13,31 (15)	13,23	13,29	13,22	13,15
Клейковина	6,69 (5)	6,60	6,59	6,69	6,96
	6,65 (5)	6,60	6,61	6,77	7,02
	6,60 (5)	6,57	6,60	6,78	7,02
Свиная щетина	11,57 (60)	11,48	11,39	11,47	11,44
	11,57 (60)	11,44	11,40	11,45	11,38
	11,45 (60)	11,42	11,44	11,46	11,19
Ядра земляного ореха ^в	7,40 (15)	7,93	8,18	8,04	8,09
	7,42 (30)	7,94	8,15	8,04	7,96
	7,46 (60)	7,92	8,16	8,03	8,08
Белок соевых бобов	8,46 (60)	8,48	8,43	8,63	8,53
	8,52 (60)	8,50	8,45	8,63	8,51
	8,41 (60)	8,51	8,40	8,63	8,55
Цеин	6,33 (5)	6,31	6,27	5,89	6,32
	6,32 (5)	6,33	6,26	5,91	6,31
	6,31 (5)	6,32	6,26	5,91	6,36

^а Цифры в круглых скобках обозначают время контакта (в минутах) реагента с образцом.

^б Методом ААХ (Ассоциация агрохимиков) получены значения 13,26, 13,24 и 13,24%.

^в Масло удаляется путем экстрагирования растворителем.

Принцип титрометрического метода Фишера использован в колориметрической методике определения содержания воды в небольших количествах белковых продуктов [72].

Размер частиц твердого образца белка является важным фактором для получения удовлетворительных результатов методом Фишера. Хотя некоторые

исследователи работали преимущественно с продуктами, просеиваемыми через сито 40 меш, мы знаем по собственному опыту, что некоторые материалы нелегко анализировать, если их не размельчить до частиц гораздо меньшего размера. Мы пользовались материалом, проходящим через сито 100 меш, и считаем, что этот размер частиц вполне удовлетворителен для определения содержания влаги в казеине.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЗОЛЫ

Обычно определяют как приближенное, так и общее содержание золы в образцах белка. При приближенном определении образец просто прокаливают до постоянного веса, а при определении общего содержания золы органический фосфор связывают добавлением ацетата кальция.

А. Определение приближенного содержания золы

Методика определения

Прокаливают до постоянного веса при 800°С кварцевую чашку размером 75 мм × 6 мм и тщательно отвешивают в нее 2 г исследуемого образца. Устанавливают чашку над газовой горелкой и нагревают до обугливания образца. Затем ее помещают в холодную муфельную печь и приблизительно в течение 2 час поднимают температуру до 800°С. Образец выдерживают при этой температуре до завершения озоления, после чего охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Вычисление результатов анализа

$$\% \text{ золы} = \frac{G \cdot 100}{a};$$

G — вес золы; a — навеска образца.

Б. Определение общего содержания золы

Методика определения

Отвешивают 2 г исследуемого образца и увлажняют его раствором ацетата кальция в количестве точно 5 мл, содержащим 30 г СаО на 1 л. Постепенно обугливают образец на газовой горелке и помещают в холодную муфельную печь. Затем в течение 2—3 час поднимают температуру в муфельной печи до 600—650°С и выдерживают образец в печи до завершения озоления. Холостой опыт проводят, применяя 5 мл раствора ацетата кальция.

Вычисление результатов анализа

$$\% \text{ золы} = \frac{G_1 - G_2}{a} \cdot 100;$$

G_1 — вес золы (в граммах), полученный при анализе исследуемого образца;

G_2 — вес золы (в граммах), полученный при проведении холостого опыта; a — навеска образца (в граммах).

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ

В случае свободной кислоты образец обрабатывают водой или спиртом и экстракт титруют стандартным раствором щелочи. При определении общей кислотности образец растворяют в стандартном растворе щелочи и избыточную щелочь оттитровывают стандартной кислотой.

РеагентыH₂SO₄, 0,1 н. раствор.

NaOH, 0,1 н. раствор.

Индикатор фенолфталеин, 1% -ный раствор в 95% -ном спирте.

А. Определение свободной кислоты**Методика определения**

К образцу в 2 г приливают 50 мл теплой воды и оставляют на 1 час периодически встряхивая; фильтруют через пористую фильтровальную бумагу в химический стакан емкостью 100 мл. Тщательно промывают фильтр дистиллированной водой, добавляют 3 капли индикатора фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором NaOH до слабо-розовой окраски

Вычисление результатов анализа

$$\text{Объем (в мл) 0,1 н. NaOH на 1 г образца} = \frac{V}{a};$$

V — объем (в мл) 0,1 н. стандартного раствора NaOH, израсходованного на титрование исследуемого образца; a — навеска образца (в граммах).

Б. Определение общей кислотности**Методика определения**

1 г тщательно отвешенного образца помещают в мерную колбу емкостью 250 мл и добавляют 25 мл 0,1 н. раствора NaOH. Закрывают колбу пробкой и перемешивают до полного растворения. Вынимают пробку и промывают ее дистиллированной водой, которую спускают в колбу. Добавляют 3 капли фенолфталеина, 50 мл дистиллированной воды и оттитровывают избыток щелочи 0,1 н. раствором H₂SO₄.

Вычисление результатов анализа

$$\text{Количество (в мл) 0,1 н. NaOH на 1 г образца} = \frac{V_1 - V_3}{a};$$

V₁ — объем (в мл) 0,1 н. раствора NaOH, добавленного в начале опыта;

V₃ — объем (в мл) 0,1 н. раствора H₂SO₄, израсходованного на титрование избытка щелочи;

a — навеска образца (в граммах).

VIII. АНАЛИЗ КАЗЕИНОВОГО ПЛАСТИКА

Одним из основных белковых веществ, применяемых в промышленности для производства пластиков, является казеин. Из него изготовляют пуговицы, пряжки, бусы, игрушки, вязальные спицы и другие предметы. Казеин, приготовленный путем коагулирования снятого молока посредством сычужного фермента, является исходным сырьевым материалом. Он имеет следующий состав: влага 8,3; жир 0,6, зола 8,0 и азот 14,4%. Высокое содержание золы, характерное для сычужного казеина, объясняется тем, что процесс коагулирования осуществляется без применения кислоты. В процессе производства пластических масс к казеину, кроме воды, добавляют глицерин или трикрезилфосфат в качестве пластификатора, алюмокалиевые квасцы для предварительного отверждения, пигменты и кислотные красители. Отформованное изделие обрабатывают путем погружения в формальдегид [16].

Для казеиновых пластиков не разработаны стандартные аналитические методики и не установлены требования (спецификации), которым должен удовлетворять данный продукт. Их идентифицируют по запаху горящего волоса, возникающего при плавлении с карбонатом натрия. По содержанию золы судят о содержании наполнителя и пигмента. По содержанию азота, определяемого по методу Кьельдаля, судят о содержании казеина. Дополнительным средством для идентификации казеинового пластика является исследование физических свойств и устойчивости в отношении действия химических реагентов, указанных в табл. 6.

Таблица 6
Свойства казеинового пластика [78]

Удельный вес	1,35
Диэлектрическая постоянная, 10 ⁶ герц	6,15—6,8
Точка размягчения	93,33° С
Скорость горения	Очень низкая
Действие слабых кислот	Устойчив
Действие слабых щелочей	Размягчается
Действие органических растворителей	Устойчив
Прозрачность	Непрозрачный или просвечивающийся

Казеиновый пластик отличают от черепашьего панциря по действию горячей дымящейся азотной кислоты, превращающей казеиновый пластик в желтый порошок, но растворяющей панцирь черепахи [92].

Чтобы отличить казеиновый пластик (галатит) от рога животного, небольшой образец исследуемого вещества кипятят в течение 10 мин в смеси из 5 мл 1 н. раствора H_2SO_4 и 50 мл воды. В случае образца рога ощущается неприятный запах, казеин же дает приятный запах, подобный запаху сыра [19]. Казеиновый пластик при кипячении с 1%-ным раствором оксалата аммония частично растворяется и образует осадок при подкислении фильтрата в то время как естественный рог не растворяется в оксалате аммония [19а].

В методике Нехамкина [57], предложенной для идентифицирования технических пластиков, основываются на запахе и отношении образца к нагреванию. При горении казеинового пластика чувствуется запах жженого белка, при вынесении образца из зоны пламени горение его прекращается. Леви [44] предложил для идентификации аналогичную методику. Более разработаны качественные методики Шоу [68] и Эша [26].

Был описан также метод измерения электрического сопротивления для определения содержания влаги в казеиновом пластике в пределах 9—14% [63].

IX. АНАЛИЗ ЖИВОТНОГО КЛЕЯ

Технические желатина и животные клеи имеют в своей основе коллаген шкур и костей животных. Они различаются по методам экстрагирования и очистки, применяемых при их изготовлении. При получении желатин, удовлетворяющей требованиям фото- и пищевой промышленности уделяют большое внимание выбору исходного сырья, проводят дополнительные операции по очистке и осуществляют более строгий контроль процессов гидролиза и сушки.

Что касается химического состава, то к желатине, предназначенной для использования в качестве клея, предъявляется меньше требований, и слишком тщательная обработка коллагена и сопутствующих ему материалов приводит фактически к худшему качеству клея. Физические испытания, указанные в Федеральной инструкции [86] для клеевых сортов желатины, включают измерения вязкости, «прочности» геля, рН, исследование пенообразования и сопротивления срезу.

В этой инструкции дано подробное описание способов отбора образцов и проведения испытаний.

Вязкость 11%-ного водного раствора желатины измеряют при 60° С в стандартном термостатированном вискозиметре по истечению и полученные значения выражают в абсолютных пуазах.

Прочность геля определяют на том же растворе и выражают в граммах, необходимых для того, чтобы плунжер измерительного прибора Блума [56] проник в гель на 4 мм при приложении нагрузки со скоростью 40 г/сек. Оба испытания как вязкости, так и прочности геля были приняты Национальной ассоциацией производителей клея.

Кислотность или щелочность выражают в величинах рН раствора, который испытывался на вязкость. Растворы животного клея обычно нейтральны или слегка кислые.

Склонность к пенообразованию определяется по отметкам толщины слоя пены в сантиметрах, которая собирается на том же растворе при 60° С после 1 мин перемешивания мешалкой пропеллерного типа при скорости 13 000—15 000 оборотов в минуту; измерения производят через 10 мин после окончания перемешивания. В этих опытах применяют контейнер емкостью 150 мл с внутренним диаметром 59 мм, содержащий 100 мл 11%-ного раствора исследуемого вещества.

Силу адгезии клея измеряют на блоках из клена с содержанием влаги в пределах 6—9%. Растворы клея готовят путем смешивания от 1⁷/₈ до 2¹/₂ весовых частей воды с 1 весовой частью клея, причем долю воды увеличивают при большей прочности клея. Клей размазывают при температуре 24—35° С в количестве 300—450 г мокрого клея на 1 м² поверхности одного из склеиваемых блоков, и блоки выдерживают не менее 3 час под давлением 3,5—17 кг на 1 см². Склеенные блоки выдерживают 6 дней на воздухе, относительная влажность которого не должна превышать 40%. В Федеральной инструкции МММ-А-175 [87] дано описание приготовления образцов и испытания на сопротивляемость срезу. Требования, указанные в Федеральной инструкции для животного клея, суммированы в табл. 7 [86].

Таблица 7

Требования, предъявляемые к животному клею

Сорт	Прочность геля, г	Вязкость (минимальная), миллипуазы
V1	150—177	59
P1	170—194	—
V2	207—236	72
J1	237—266	83
J2	299—330	100
S1	331—362	111
S2	363—394	125

Дополнительные требования состоят в следующем: содержание влаги 9—15%, рН = 5,5—7,5, слой пены толщиной не более 2,5 см и минимальное сопротивление на срез 196 кг/см². Кроме того, влажный клей должен сохранять приятный запах не менее 48 час при температуре 37—38° С.

Хотя Федеральная инструкция не требует проведения химического анализа клеевых сортов желатины, клей сорта Р1 обрабатывается специально, так как он используется в качестве склеивающего вещества в производстве боеприпасов. Для него указаны следующие требования: содержание золы 4% (макс.), жиров 0,4 (макс.) и отсутствие квасцов, окиси цинка, солей, сахара, глюкозы, декстрина, глинистых наполнителей, сульфидов или сульфитов. Эти требования, по-видимому, относятся и к желатине, применяемой в производстве фейерверков и спичек.

Х. АНАЛИЗ ЖЕЛАТИНЫ, ПРИМЕНЯЕМОЙ В ФОТОГРАФИИ

По Шеппарду [69], для желатины, применяемой для производства фотографической пленки и бумаги, обязательным является следующее:

- 1) прозрачность и нейтральность ее раствора,
- 2) содержание влаги не более 20% и золы не более 2%,
- 3) следы оснований и соединений тяжелых металлов,
- 4) низкое содержание сульфатов и хлоридов,
- 5) отсутствие сульфитов, хондрина и формальдегида.

Подробное описание испытаний и полученные данные для фотографических сортов желатины, приведены в Британском стандарте № 757-1937 [15]. К испытаниям химическими методами относятся: определение содержания влаги, рН, содержания жира, золы, SO₂, As, Pb, Ca, Zn и F.

При определении влаги 10%-ный водный раствор образца выпаривают в чашке до образования однородного тонкого слоя вещества. Сушку продолжают при 105° С до тех пор, пока не будет достигнут постоянный вес; взвешивание производят через каждые 30 мин.

рН определяют в 1%-ном растворе, применяя свежепрокипяченную воду. Чистые сорта имеют значение рН около 4,9. Количество свободной кислоты может быть определено титрованием по фенолфталеину.

При определении содержания жира 10 г исследуемого образца растворяют в 15 мл дистиллированной воды, обрабатывают 1 н. спиртовым раствором КОН (40 мл) и проводят операции сушки и растворения в 100 мл 10%-ной HCl. Жир экстрагируют тремя свежими порциями этилового эфира, экстракт отмывают водой от кислоты и эфир выпаривают. Содержание жира в желатине, применяемой в фотографии, должно быть незначительным.

Содержание золы определяют путем сжигания при минимально низкой температуре, чтобы не улетучились хлориды.

При определении содержания двуокиси серы раствор 32 г образца в 500 мл воды и 20 мл концентрированной HCl подвергают перегонке в токе CO₂; при этом SO₂ поглощается в 20 мл 3%-ного раствора H₂O₂. Полученный раствор титруют 0,1 н. раствором NaOH по индикатору бромфеноловому голубому.

Испытание Гутцайта применяют к раствору желатины и мышьяк выражают в частях As₂O₃ на миллион.

Качественное испытание должно быть отрицательным для свинца, меди и цинка.

Фтор обычно содержится в желатине, получаемой из шкур, в пределах 0,02—0,10% и определяется в дистиллате в присутствии H₂SO₄ с помощью перекисного титанового метода [74].

Благодарность. Авторы выражают благодарность госпоже Еве Ф. Пангаро за ее помощь при описании некоторых методов

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Anson M. L., Bailey K., Edsall J. T., *Advances in Protein Chemistry*, Vol. I—XIII, Academic Press, New York, 1944—1958.
- Block R., Bolling D., *The Amino Acid Composition of Proteins*, 2nd ed., Thomas, Springfield, III, 1951.
- Cohn E. J., Edsall J. T., *Proteins, Amino Acids and Peptides*, Reinhold, New York, 1943.
- Greenberg D. M., *Amino Acids and Proteins*, Thomas, Springfield, III, 1951.
- Gustavson K. H., *Chemistry and Reactivity of Collagen*, Academic Press, New York, 1956.
- Haurowitz F., *Chemistry and Biology of Proteins*, Academic Press, New York, 1950.
- Meyer K. H., *Natural and Synthetic High Polymers*, Interscience, New York, 1942.
- National Association of Glue Manufacturers, *Animal Glue in Industry*, New York, 1951.
- Neurath H., Bailey K., *The Proteins*, 2 vols., Academic Press, New York, 1953—1954.
- Robertson T. B., *Physical Chemistry of the Proteins*, Longmans, Green, 1918.
- Sahyun M., *Proteins and Amino Acids in Nutrition*, Reinhold, New York, 1948.
- Schmidt C. L. A., *Chemistry of Amino Acids and Proteins*, Thomas, Springfield, III, 1938; and Addendum, 1943.
- Soc. Dyers Colourists, *Symposium on Fibrous Proteins*, Leeds, England, 1946.
- Springall H. D., *Structural Chemistry of Proteins*, Academic Press, New York, 1954.
- Sutermeister F., Browne F. L., *Casein and Its Industrial Applications*, Reinhold, New York, 1939.
- Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, Vol. X, Longmans, Green, New York, 1950.

ЛИТЕРАТУРА

1. Alberty R. A., Heidelberger M., *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 211 (1948).
2. Alexander P., Earland C., *Nature*, 166, 396 (1950).
3. Almquist H. J., Greenberg D. M., *J. Biol. Chem.*, 105, 519 (1934).
4. Aquist S. E. G., *Acta Physiol. Scand.*, 13, 297 (1947); *Chem. Abstr.*, 42, 3454 (1948).
5. Assoc. Offic. Agr. Chemists, *Methods of Analysis*, 8th. Ed., Washington, 1955.
6. Assoc. Offic. Agr. Chemists, *Methods of Analysis*, 8th. Ed., Washington, 1955, p. 378.
7. Assoc. Offic. Agr. Chemists, *Methods of Analysis*, 8th. Ed., Washington, 1955, p. 390.
8. Assoc. Offic. Agr. Chemists, *Methods of Analysis*, 8th. Ed., Washington, 1955, p. 545.
9. Assoc. Offoc. Agr. Chemists, *Methods of Analysis*, 8th. Ed., Washington, 1955, Munson-Walker Table, p. 890.
10. Beaven G. H., Holliday E. R., in Anson M. L. et al., eds., *Advances in Protein Chemistry*, Vol. VII, Academic Press, New York, 1952, p. 319.
11. Beek J., Sookne A. M., *J. Res. Natl. Bur. Standards*, 23, 271 (1939).
12. Block R. J., Bolling D., *Determination of Amino Acids*, Burgess, Minneapolis, 1940.
13. Block R. J., Bolling D., *Amino Acid Composition of Proteins and Foods*, Charles C. Thomas, Springfield, Ill., 1951.
14. Brazier M. A. B., *Biochem. J.*, 24, 1188 (1930).

15. British Standards Inst., Methods for Testing Gelatin, Standard № 757—1937, London.
16. Brother G. H., Ind. Eng. Chem., 32, 31 (1940).
17. Browne F. L., Ind. Eng. Chem., 11, 1019 (1919).
18. Circle S. J., Smith A. K., J. Phys. Chem., 45, 916 (1941).
19. Cocosinschi A. S., Z. anal. Chem., 107, 197 (1936); Chem. Abstr., 31, 973 (1937).
- 19a. Cocosinschi A. S., Z. anal. Chem., 117, 103 (1939); Chem. Abstr., 33, 7236 (1939).
20. Cohn E. J., Edsall J. T., Proteins, Amino Acids and Peptides, Reinhold, New York, 1943.
21. Coleman D., Howitt F. O., Nature, 155, 78 (1945); Proc. Roy. Soc. (London), A190, 45 (1947).
22. Greeth J. M., Biochem. J., 51, 10 (1952).
23. Dunn M. S., Weiner J. G., J. Biol. Chem., 117, 381 (1937).
24. Edsall J. T., Foster J. F., J. Am. Chem. Soc., 70, 1860 (1948).
25. Edsall J. T., in Neurath H., Bailey K., eds., The Proteins, Vol. 1B, Academic Press, New York, 1953, p. 549.
26. Esch W., Nitsche R., Wiss. Abhandl. deut. Materialprüfungsanstalt., 2, № 1, 22 (1941); Chem. Abstr., 39, 4518 (1945).
27. Fischer K., Angew. Chem., 48, 394 (1935); Chem. Abstr., 29, 6532 (1935).
28. Foster J. F., Edsall J. T., J. Am. Chem. Soc., 67, 617 (1945).
29. Halwer M., Nutting G. C., Brice B. A., J. Am. Chem. Soc., 73, 2786 (1951).
30. Harris M., Johnson T. B., Ind. Eng. Chem., 22, 539 (1930).
31. Hengar, J. Franklin Inst., 221, № 4 (Apr. 1936).
32. Hipp N. J., Groves M. L., Custer J. H., McMeekin T. L., J. Am. Chem. Soc., 72, 4928 (1950).
33. Hitchcock D. I., J. Gen. Physiol., 14, 685 (1931).
34. Hoepfner W., Burmeister H., Chem. Ztg., 36, 1053 (1912); Chem. Abstr., 7, 389 (1913).
35. Noover S. R., неопубликованные данные на основе работы Gordon W. G., Semmett W. F., Cable R. S., Morris M., J. Am. Chem. Soc., 71, 3293 (1949).
36. Johnson P., Trans. Faraday Soc., 42, 28 (1946).
37. Johnson P., Shooter E. M., Biochim. et Biophys. Acta, 5, 361 (1950); Chem. Abstr., 44, 10755 (1950).
38. Kirk P. L., in Anson M. L., Edsall J. T., eds., Advances in Protein Chemistry, Vol. III, Academic Press, New York, 1947, p. 139.
39. Kjeldahl J., Z. anal. Chem., 22, 366 (1883).
40. Koenig R. A., Johnson C. R., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14, 155 (1942).
41. Kraus I., J. Biol. Chem., 63, 157 (1925); 80, 543 (1928).
42. Kuhn R., Desnuelle P., Ber., 70B, 1907 (1937).
43. Lamm O., Polson A., Biochem. J., 30, 528 (1936).
44. Levey H. A., Pacific Plastics, 2, № 2, 22 (1944).
45. Levy G. B., Murtaugh J. J., Rosenblatt M., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 193 (1945).
46. Lieben F., Loo Y. C., J. Biol. Chem., 145, 223 (1942).
47. Longworth L. G., Jacobsen C. F., J. Phys. and Colloid. Chem., 53, 126 (1949).
48. Lotmar R., Helv. Chim. Acta, 21, 953 (1938); Chem. Abstr., 33, 481 (1939).
49. McCarthy T. E., Sullivan M. X., J. Biol. Chem., 141, 871 (1941).
50. McComb E. A., Anal. Chem., 20, 1219 (1948).
51. McFarlane W. D., Guest G. H., Can. J. Research., 17B, 139 (1939).

52. Meyer B. S., Anderson D. B., Plant Physiology, Van Nostrand, New York, 1939.
53. Morton T. H., Soc. Dyers Colourists, Symposium on Fibrous Proteins, 153 (1946).
54. Mummery W. R., Bishop F., Analyst, **55**, 367 (1930).
55. Murray W. M., Ashley S. E. Z., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **10**, 1 (1938).
56. National Association of Glue Manufacturers, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **2**, 348 (1930).
57. Nechamkin H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **15**, 40 (1943).
58. Neurath H., Bailey K., The Proteins, Academic Press, New York, 1953, pp. 497—502.
59. Patton A. R., J. Biol. Chem., **108**, 267 (1935).
60. Piper C. V., Morse W. J., The Soybean, McGraw-Hill, New York, 1923, Ch. 10.
61. Rendle B. J., Franklin G. L., J. Soc. Chem. Ind., **55**, 105T (1936).
62. Reuter L., Papier-Ztg., **32**, 3374 (1907); Chem. Abstr., **2**, 589 (1908).
63. Рыбак А. Д., Холмянская С. М., Ж. хим. пром., **18**, № 22, 24 (1941).
64. Sahyun M., Proteins and Amino Acids in Nutrition, Reinhold, New York, 1948.
65. Sandstrom W. M., Lillivik H. A., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **13**, 781 (1941).
66. Scatchard G., Oncley J. L., Williams J. W., Brown A., J. Am. Chem. Soc., **66**, 1980 (1944).
67. Shaw R. H., J. Ind. Eng. Chem., **12**, 1168 (1920).
68. Shaw T. P. G., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **16**, 541 (1944).
69. Shepard S. E., Gelatin in Photography, Vol. I, Van Nostrand, New York, 1923.
70. Smith A. K., Circle S. J., Ind. Eng. Chem., **30**, 1417 (1938).
71. Snyder R. S., Hansen H. C., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **5**, 409 (1933).
72. Sobel H., Anal. Chem., **25**, 1756 (1953).
73. Sookne A. M., Harris M., Textile Research, **9**, 437 (1939).
74. Stuart L. S., Dahle D., Frey R. W., J. Am. Leather Chem. Assoc., **32**, 205 (1937); Chem. Abstr., **31**, 4523 (1937).
75. Steinbergs A., J. Australian Inst. Agr. Sci., **17**, 155 (1951); Chem. Abstr., **47**, 10406 (1953).
76. Sutermeister E., Chemistry of Pulp and Paper Making, Wiley, New York, 1920, p. 340.
77. Sutermeister E., Browne F. L., Casein and Its Industrial Applications, Reinhold, New York, 1939, p. 158.
78. Sutermeister E., Browne F. L., Casein and Its Industrial Applications, Reinhold, New York, 1939, p. 152.
79. Sutermeister E., Browne F. L., Casein and Its Industrial Applications, Reinhold, New York, 1939, p. 212.
80. Svedberg T., Carpenter L. M., Carpenter D. C., J. Am. Chem. Soc., **52**, 241 (1930).
81. Tanford C., J. Am. Chem. Soc., **74**, 211 (1952).
82. Teyeau F., Compt. rend. soc. biol., **135**, 595 (1941); Chem. Abstr., **26**, 3825 (1942).
83. Taylor J. F., in Neurath H., and Bailey K., eds., The Proteins, Vol. IA, Academic Press, New York, 1953, p. 1.
84. Tiselius A., Trans. Faraday Soc., **33**, 524 (1937).
85. Tiselius A., Svensson H., Trans. Faraday Soc., **36**, 16 (1940).
86. U. S. General Services Administration, Washington, Federal Specification MMM-A-100, 1955.
87. U. S. General Services Administration, Washington, D. C., Federal Specification MMM A-175.

88. Van Slyke D. D., J. Biol. Chem., 83, 425 (1929).
89. Ward W. H., High L. M., Lundgren H. P., J. Polym. Res., 1, 22 (1946).
90. Warner R. C., J. Am. Chem. Soc., 66, 1725 (1944).
91. Willard H. H., Center E. J., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 81 (1941).
92. Wolter L., Chem. Ztg., 33, 11 (1909); Chem. Abstr., 3, 1095 (1909).
93. Zoiler H. F., Ind. Eng. Chem., 12, 1171 (1940).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Дринберг А. Я., Технология пленкообразующих веществ, Госхимиздат, 1955.
2. Зайковский Я. С., Химия и физика молока и молочных продуктов, 1950.
3. Инихов Г. С., Химия молока и молочных продуктов, М., 1951.
4. Крешков А. П., Основы аналитической химии, т. II, Госхимиздат, 1961.
5. Марченко А., Молочная промышленность, 18, № 12, 281 (1957).
6. Чичибабин А. Е., Основные начала органической химии, т. I, Госхимиздат, 1953.
7. Huismann T. H. J., Chem. Weekbl., 53, 553 (1957).
8. Mikeš O., Holešovský V., Chem. Listy, 51, 1497 (1957).

ХИИ. КАУЧУКИ (ЭЛАСТОМЕРЫ)

В. Тайлер

Willard P. Tyler (The B. F. Goodrich Research Center)

И. ВВЕДЕНИЕ

Количество опубликованной литературы по вопросу определения состава сырых и вулканизированных натуральных и синтетических каучуков очень велико. Авторы попытались выбрать методы, заслуживающие особого внимания, и критически оценить их на основе своего опыта.

Основной задачей является рассмотрение методов, применяемых в каучуковой промышленности для производственного контроля и контроля готовой продукции. Методы представлены таким образом, чтобы аналитик, мало работавший с эластомерами, мог найти им применение. Поскольку известно также много испытаний, не относящихся к методам производственного контроля, но весьма полезных при изучении отдельного типа полимера, некоторые из них также излагаются в настоящей статье и приводятся соответствующие ссылки на литературу.

Следует отметить, что о каждом рассматриваемом методе даются достаточно полные сведения либо в настоящей статье, либо в оригинальной литературе, и потому исследователь будет иметь полную возможность провести необходимый анализ.

ИИ. АНАЛИЗ СЫРОГО НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

В настоящем разделе излагаются количественные методы определения состава сырого натурального каучука. Некоторые из них оказались вполне пригодны и для исследования синтезированных каучуков, близких по свойствам к натуральным каучукам.

В данной статье рассматриваются главным образом те методы анализа, которые находят практическое применение; способы, имевшие значение в прошлом, не всегда оказываются пригодными в настоящее время.

ИИ.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В КАУЧУКЕ

Один из наиболее старых методов этого типа основан на бромировании каучука. В современной практике предпочтительно осаждать бромид каучука, получаемый бромированием в тщательно контролируемых условиях. Виллитс, Свейн и Огг [60] описывают подобный метод, по которому центрифугированные растворы каучука в четыреххлористом углероде бродируют иодно-бромной смесью; получаемый при этом осадок бромида каучука количественно отделяют от раствора и определяют весовым методом. Осадок получается слегка более тяжелым, чем можно было бы ожидать теоретически для дибромида каучука. Гованс и Кларк [24] модифицировали метод; они изменили некоторые условия опыта и стали добавлять хлороформ, который,

по-видимому, препятствует реакции замещения и позволяет получить результаты, весьма близкие к теоретическим.

Фаннинг и Беккедаль [20] описали метод анализа нескольких типов сырого натурального каучука, как получаемого из дикорастущих растений, так и из выращиваемых на плантациях. В этом методе определяют показатель преломления раствора каучука в 1-бромнафталине. Несмотря на то что указанный метод находит применение в повседневной практике, он менее широко используется, чем описанный ниже метод бромирования или окисления хромовой кислотой.

Бергер, Дональдсон и Бейти [12] разработали очень удобный метод, основываясь на результатах исследования Куна и Л'Орса [33]. В нем используется процесс окисления (на 75%) боковых метильных групп в молекуле каучука, сопровождающийся образованием уксусной кислоты. Данный метод принят АОИМ в качестве стандартного [4]. Он применим не только к сырому каучуку, но к образцам вулканизированного натурального каучука и даже к смесям натурального каучука со многими синтетическими эластомерами. Уэйк [58] представил данные о точности этого метода при применении его в различных условиях.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕНАСЫЩЕННОСТИ

Метод, используемый в течение многих лет в качестве стандартного для определения ненасыщенности натурального каучука, известен как метод Кемпа—Вийса; он был впоследствии разработан Кемпом и Муеллером [27]. Каучук растворяют в сероуглероде и обрабатывают при комнатной температуре в течение 1 час раствором хлористого иода (реагент Вийса) в среде ледяной уксусной кислоты. Этот метод дал отличные результаты при исследовании натурального каучука; применительно к последнему ни один из новейших методов, разработанных для синтетических эластомеров, не оказался столь же удовлетворительным.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВЛАГИ

Определение влаги в сыром натуральном каучуке является важным в связи с тем, что импортируемый каучук должен отвечать установленным требованиям в отношении содержания влаги. Первоначально в качестве стандартного был принят метод Дина и Старка [18], детально описанный Трайоном [57]. Применяемый в нем прибор отличается от обычного тем, что вода измеряется в калиброванной капиллярной трубке после проведения азеотропной перегонки ее в смеси с толуолом.

Согласно методу, разработанному первоначально Рашом и Килбенком [48] для анализа бутадиенстирольного каучука (БСК), исследуемый продукт нагревают с бензолом в колбе с обратным холодильником и затем проводят азеотропную перегонку воды в смеси с этанолом. Содержание воды определяют при помощи реагента Фишера. Метод применим для анализа натурального каучука.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЗОТА

Азот в сыром натуральном каучуке содержится в количестве нескольких десятков процента. По-видимому, не особенно важно располагать очень точным методом для его определения. Представляют интерес три работы по изучению методов определения азота в каучуках.

В своей статье Тристем [21] рекомендует пользоваться модифицированным методом Кьельдаля с применением смешанного катализатора, состоящего из сульфата меди, сульфата натрия и селената натрия. Проводится перегонка аммиака в стандартный раствор кислоты, взятой в избытке. Ван дер Би [11] также разработал модификацию метода Кьельдаля, согласно которой образец обрабатывают смесью сульфата калия, сульфата ртути и селена в качестве катализатора. Далее также проводится перегонка аммиака в избыток стандартного раствора кислоты. Хейл и Джонс [25] описывают вариант метода, при котором в качестве катализатора применяются соли меди, ртути и селена, а образцы исследуемых продуктов берутся в полумикро- или макроколичествах. При таком низком содержании азота, как в натуральном каучуке, перегнанный аммиак можно обработать реактивом Несслера и содержание азота определить колориметрическим способом. Трудно оценить относительное значение этих методов, и, по-видимому, только при достаточном опыте экспериментатор сможет сделать должный выбор в каждом данном случае.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Обычно в натуральном каучуке содержатся соединения трех металлов, представляющих важность для изготовителей и потребителей в связи с тем, что они оказывают на старение каучука большое каталитическое влияние. К ним относятся соединения меди, магния и иногда железа. Обычно соединения железа не оказывают такого влияния, но их часто определяют в сыром каучуке или латексе.

Поскольку в химической литературе встречается огромное число работ, относящихся к данному вопросу, в настоящем разделе будет сделана попытка отметить лишь общие направления исследований и описать методы, считающиеся наиболее полезными. В литературе затрагивается главным образом один или два вопроса: как должен быть разрушен каучук и как должен быть определен данный элемент.

А. Методы деструкции каучука

(1) Метод мокрого окисления

Метод мокрого окисления, основанный на разложении органического вещества под действием серной кислоты, азотной кислоты и перекиси водорода, был принят АОИМ и применялся в течение многих лет в качестве стандартного [3]; полагали, что механические или химические потери металлов, присутствующих в виде следов, при этом методе меньше, чем при непосредственном озолении в результате нагревания.

(2) Метод озоления

Считалось, что в ранних методах, при которых озоление обычно осуществлялось нагреванием либо на пламени горелки, либо в муфельной печи, происходила потеря металлов. Согласно результатам недавних работ Миллика [43], а также Комитета D-11 АОИМ [2], оказалось, что потери при должном проведении операции озоления являются ничтожными. Это было установлено путем сравнения результатов определения с данными, полученными методом мокрого окисления. По-видимому, удобнее всего завертывать исследуемый образец в фильтровальную бумагу и вставлять тигель непо-

средственно в муфельную печь, нагреваемую при температуре 550° С. Этим методом может быть озолено одновременно несколько образцов, но керамическая дверца печи должна закрываться достаточно плотно, чтобы не было свободного доступа воздуха, и ее не следует открывать в течение 1 час. В настоящее время этот метод заменяется в практике АОИМ методом мокрого окисления [4].

Б. Определение меди в золе

Обычно содержание меди в золе или в растворе, получаемом при мокром окислении, устанавливают по цветной реакции ионов меди с дитиокарбаматом. Непосредственно осуществлять эту реакцию в водном растворе нецелесообразно из-за наличия примесей. Известно несколько методов отделения комплекса медь-дитиокарбамат. Милликен [43], Поултон и Тьюниклифф [44], а также Касан [14] предпочитают экстрагировать комплекс органическим растворителем, используя в качестве комплексобразующего агента диэтилдитиокарбамат натрия. Мартенс и Гитенс [40] предпочитают метод мокрого окисления и в качестве комплексобразующего и экстрагирующего реагента применяют дибензилдитиокарбамат цинка в четыреххлористом углероде.

АОИМ D 297-55T [4] располагает двумя методами, являющимися наиболее прямыми и удобными. Они разработаны на основе результатов, полученных Милликеном [43], а также Мартенсом и Гитенсом [40], но операция озоления путем нагревания исследуемого вещества проводится в обоих методах.

В. Определение марганца в золе

Метод озоления также удовлетворителен для определения марганца, но так как желательнее образование кислотного флюса для получения наилучших результатов, в тигель, содержащий исследуемый образец, добавляют бисульфат калия.

Общепринятым методом, применяемым при колориметрическом определении марганца, является окисление соединений марганца до перманганата посредством периодата. Оно включено в стандартный метод D 297-55T АОИМ [4].

Г. Определение железа в золе

Обычно присутствие железа устанавливается по появлению окраски, вызываемой реакцией ионов тиосульфата с ионами трехвалентного железа. Методика определения описана Сенделлом [50]. Однако этот метод дает надежные результаты только в условиях, которые не всегда легко контролировать при анализе золы. Более удобен метод, также описанный Сенделлом [50], в котором используется реакция образования окрашенного комплекса при взаимодействии ионов железа с о-фенантролином. Метод, основанный на протекании данной реакции, принят АОИМ в качестве стандартного (D 297-55T [4]). По этому методу кислотность также должна контролироваться, но может быть применен буферный раствор, так как необходимо лишь избегать превышения количества кислоты по сравнению с установленным для данных опытов.

Д. Другие методы определения металлов

Мак-Гавак [41] дал описание спектрографических методов определения меди, марганца и железа. Эти методы анализа золы применяются во многих лабораториях.

6. ЭКСТРАГИРОВАНИЕ АЦЕТОНОМ

При сортировке натурального каучука часто требуется определять количество смолы, растворимой в ацетоне. В качестве стандартного метода обычно принимается метод D 297-55T АОИМ [4].

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ

При сортировке натурального каучука важно определить содержание примесей. Однако существуют разные мнения относительно того, какие примеси являются вредными и каким размером сита следует пользоваться для их измерения. Из двух методов (D 1272-53T АОИМ), применяемых в этом случае, один основан на расплавлении каучука и последующем разбавлении тго нефтью, другой — на растворении каучука в органическом растворителе [6].

III. АНАЛИЗ БУТАДИЕНСТИРОЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ (БСК)

Применение этого типа эластомера в качестве универсального синтетического каучука в большом количестве вызвало необходимость разработки методов производственного контроля и проверки соответствия качества продукта установленным требованиям. Главный интерес представляют методы испытаний, относящиеся к спецификациям организации «Government Synthetic Rubbers» [53], и методы, принятые АОИМ (D 1416-56T [7] и D 1417-56T [8]). Они кратко рассмотрены в настоящей статье наряду с несколькими специальными способами анализа бутадиенстирольных каучуков. Методы D 1417-56T АОИМ [8] пригодны для контрольного анализа латексов. Необходимо отметить, что некоторые из них также применимы для анализа бутиловых каучуков (см. раздел V).

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СВЯЗАННОГО СТИРОЛА

Количество связанного (сополимеризованного) стирола в бутадиенстирольных сополимерах может быть определено довольно точно измерением показателя преломления посредством рефрактометра Аббе. Подробности метода приготовления образцов даны в работе Арнольда, Мадорского и Буда [9], а также в работах [8, 53].

Часто требуемые данные получают путем исследования спектров поглощения в ультрафиолетовой области спектра [42]. Однако для успешного применения этого метода требуется полностью удалять присутствующие в каучуке стабилизаторы, что не всегда практически осуществимо при исследовании продуктов, претерпевших старение.

На возможность применения этого метода для исследования других сополимеров бутадиена с замещенными винилароматическими соединениями было указано Лайтиненом, Миллером и Парксом [34].

Несвязанный полистирол в БСК может быть определен по методу, описанному Кольтгоффом, Ли и Керром [30], основанному на деструкции БСК под действием гидроперекиси третичного бутила в присутствии осмиевой кислоты. Несвязанный полистирол не подвергается указанному действию и может быть осажден из раствора с помощью спирта.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВЛАГИ

Метод, относящийся к спецификациям «Government Synthetic Rubbers» [53] и предназначенный для определения истинного содержания влаги в кау-

чуках типа БСК, по существу идентичен методу, описанному Трайоном [57]. Он является модификацией метода Дина и Старка [18], основанного на перегонке азеотропной смеси толуол — вода (см. раздел II-3).

Опишем кратко метод, не упомянутый в работе Трайона. Взвешенный образец в количестве 100 г, нарезанный кусочками толщиной не более 13 мм, помещают в мешок из бумаги Крафта на 1 кг, который предварительно нагревали в колбе с обратным холодильником в течение 3 час с толуолом (до употребления его можно хранить в толуоле). Толуол до опыта обезвоживают, пропуская его через слой активированного геля кремневой кислоты толщиной минимум 45 см в колонке диаметром не более 2,5 см. В колбу наливают 500 мл безводного толуола и нагревают в течение 75 мин. Калибровка аппарата проводится так же, как описано Трайоном.

Два других метода, применяемых для определения общего содержания летучего вещества, включая влагу, описаны в инструкции D 1416-56Т АОИМ [7]. Более предпочтительным является метод горячего вальцевания по которому исследуемый образец весом не менее 450 г непрерывно пропускается через валки лабораторных вальцов при температуре 93—104° С и расстоянии между валками $0,25 \pm 0,05$ мм до достижения постоянного веса. В другом испытании используется вальцевание с последующей сушкой. По этому методу образец весом 250 г раскатывается в лист на холодных вальцах, подвешивается в сушильном шкафу с принудительной циркуляцией воздуха и нагревается при 93—104° С до тех пор, пока не будет достигнут постоянный вес.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЗОЛЫ [7, 53]

Большой величины образец сушат по методу с применением горячего вальцевания (раздел III-2). Образцы весом 2—5 г заворачивают в фильтровальную бумагу и озоление производят в тигле, который помещают в муфельную печь при $550 \pm 25^\circ$ С. Содержание в золе нерастворимых в воде примесей может быть затем определено путем выщелачивания золы водой. Желательно пользоваться для озоления фарфоровым тиглем.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ И ИХ СОЛЕЙ [7, 53]

Образец исследуемого полимера, высушенный, как описано в разделе III-2, раскатывают в лист толщиной менее 0,5 мм. Затем около 6 г образца нарезают полосками и дважды экстрагируют путем нагревания с азеотропной смесью этанол — толуол в течение 1 час в колбе с обратным холодильником. Порции полученного экстракта титруют с целью определения содержания органической кислоты (стеариновой кислоты, канифольной кислоты или смеси обеих кислот) 0,1 н. раствором гидроокиси натрия в присутствии индикатора *m*-крезолового пурпурного. Для определения содержания мыла другую часть экстракта титруют 0,05 н. раствором соляной кислоты с тем же индикатором.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГАЗОВОЙ САЖИ В МАТОЧНОЙ СМЕСИ [7,53]

0,3—0,5 г образца, отобранного из раскатанной в лист и высушенной в сушильном шкафу маточной смеси, содержащей газовую сажу, помещают в небольшой взвешенный тигель, устанавливаемый в лодочке для сжигания, и вставляют в трубку для сжигания. Трубку тщательно продувают дву-

окисью углерода, не содержащей кислород, и затем нагревают до 550° С в токе двуокиси углерода. При этом отгоняется углеводород, входящий в состав каучука. Трубку для сжигания после этого охлаждают и тигель взвешивают. Оставшуюся газовую сажу выжигают затем в трубчатой или в муфельной печи в присутствии воздуха или кислорода при 550° С. Образцы стандартной маточной смеси должны обрабатываться одновременно с неизвестными образцами для того, чтобы установить поправки, связанные с условиями опытов.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СТАБИЛИЗАТОРА [7, 53]

Описано три метода определения стабилизатора, используемого в производстве стирольных каучуков. Они не пригодны для анализа, если в исследуемом образце содержится более одного стабилизатора. Первый метод обычно применяется к каучукам, содержащим фенол-β-нафтиламин, продукт реакции ацетона с дифениламиноом, или смесь алкилированных дифениламинов (сталайт). Этот метод состоит в растворении образца каучука в подходящем для спектроскопии растворителе и исследовании с помощью спектрофотометра спектра поглощения раствора в ультрафиолетовой области при определенной длине волны. Необходимо внести поправки на поглощение смолы и провести калибровку по известным образцам стабилизаторов.

Второй метод исключает введение поправочных коэффициентов и позволяет исследовать также смешанные алкилированные фенолы (вингстей S и спар). Согласно этому методу, каучук обрабатывают смесью этанола с толуолом (см. раздел III-4), полученный экстракт разбавляют соответствующим растворителем и измеряют поглощение при определенной длине волны. (Альтернативный метод определения фенолов вингстей S и спара в стироловых каучуках, содержащих масла в качестве наполнителей, состоит в измерении разности поглощения в щелочном и нейтральном растворе; эта величина считается наиболее точной мерой содержания стабилизатора.) Третий метод пригоден только для стабилизаторов, содержащих фосфор, таких, как триснонилфенилфосфит (полигард). Исследуемый образец обрабатывают при температуре 500° С окисью цинка и растворяют в серной кислоте; окраска появляется при добавлении ванадата и молибдата аммония. Поглощение раствора измеряют при 345 мμ и концентрацию полигарда определяют, пользуясь данными калибровки с известным образцом стабилизатора. Этот метод описывается только в работе [53].

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАСЛА

Чтобы установить содержание масла в стирольных каучуках, тонкие полоски образца обрабатывают 3 раза смесью этанол — толуол, производя нагревание в колбе с обратным холодильником, и один раз ацетоном, после чего сушат и взвешивают экстрагированный каучук. При внесении поправок на содержание в экстракте органической кислоты, мыла и стабилизатора находят содержание масла в каучуке.

8. АНАЛИЗ ЛАТЕКСОВ

В описаниях методов D 1417-56T АОИМ [8] излагаются способы отбора образцов и анализ латексов БСК. Для определения общего содержания твердого вещества образец латекса сушат в вакууме.

Чтобы установить количество в латексе остаточного стирола, последний отгоняют после добавления одинаковых объемов воды и метанола, содержащего полимеризационный ингибитор *n-трет*-бутилкатехин. Количество стирола в дистиллате определяют путем бромирования в строго контролируемых условиях.

Связанный стирол определяют в каучуке, полученном коагуляцией латекса, и применяют описанный ранее метод для анализа коагулята (см. раздел III-1).

9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕНАСЫЩЕННОСТИ БСК И РОДСТВЕННЫХ ИМ ПОЛИМЕРОВ

Кемп и Питерс [28] описали метод определения ненасыщенности бутадиенстирольных сополимеров, бутадиенакрилонитриловых сополимеров, полиизопрена и полибутадиена. Метод основан на использовании монохлорида иода, причем предварительно образец растворяют путем обработки кипящим *n*-дихлорбензолом.

Ли, Кольтгофф и Мейрс [36] изучали этот общий метод и разработали точные методики для каждого типа исследуемого полимера. Они предложили простые методики с внесением соответствующих поправок, которые позволяют быстро проводить серийные испытания.

О другом методе, пригодном в основном для исследовательских целей, упоминают Кольтгофф, Ли и Мейрс [31], Кольтгофф и Ли [29], а также Заффер и Джонсон [49]. Он основан на реакции надбензойной кислоты с двойными связями, и в частности в нем определяется разница в скорости реакций, протекающих с внешними и внутренними двойными связями. В результате этих исследований было получено много сведений о структуре БСК, полибутадиенов, полиизопренов и родственных сополимеров.

10. ДРУГИЕ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ БСК

Линниг и его сотрудники [37, 38] сделали попытку упростить химические исследования БСК, анализируя единственный образец, растворенный в смеси толуола с этанолом (5 : 1) или в одном толуоле. Содержание мыл, кислот и стабилизаторов определяют в аликвотных частях этого раствора.

11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Содержание соединений меди и марганца, оказывающих вредное влияние на каучуковые продукты, может быть определено методами, описанными в разделе II-5-БВ. Согласно Альберту, Смиу и Готтшалку [1], наличие в БСК соединений железа приводит к ухудшению качества бутадиенстирольных каучуков. Содержание железа можно определить методом, описанным в разделе II-5-Г.

IV. АНАЛИЗ АКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ (НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ)

В отношении нитрильных каучуков единственными материалами, доступными для ознакомления, являются описания контрольных испытаний на содержание азота, как меры количества связанного акрилонитрила, и контрольные испытания на количество мыла и органической кислоты, содержащихся в сополимере. Этих испытаний достаточно для охарактеризования сополимера, применяемого для обычных целей.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЗОТА

Модифицированные методы на основе метода Кьельдаля, по-видимому, используются почти во всех лабораториях для определения азота с целью установления содержания нитрила в эластомерах.

Один из наиболее удобных методов был разработан Коле и Парксом [16]. Он с большим успехом применяется в ряде лабораторий и представляет собой полумикрометод, соединяющий в одной методике большинство современных усовершенствований, используемых при определении азота. Исследуемый продукт обрабатывают серной кислотой с последующей перегонкой без переноса образца, описанной Редеманном [45]. Катализатором является размолотая смесь сульфата калия, селена и окиси ртути. Для поглощения аммиака служит борная кислота, а при титровании стандартным раствором хлористоводородной кислоты применяется смешанный индикатор Ма и Зузага [39].

Упомянем некоторые из методов, используемых изготовителями нитрильных каучуков. В лабораториях фирмы «Naugatuck Chemical Company» исследуют полумикрообразцы (0,2 г), которые обрабатывают в присутствии катализатора, состоящего из окиси ртути, селена и сульфата меди. До обработки добавляют также салициловую кислоту. Перегонка и титрование аналогичны проводимым Коле и Парксом [16].

В лабораториях фирмы «B. F. Goodrich Chemical Company» предпочитают пользоваться макрометодикой и в качестве катализатора применяют только окись ртути. Перегонка и титрование проводятся по методу Коле и Паркса [16] в макромасштабе.

Работники фирмы «Firestone Tire and Rubber Company» проводят исследования микрометодом. Они пользуются методиками, описанными Виллитсом и Оггом [59] и Стейермарком [54]; катализатором служит окись ртути.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЫЛ И ОРГАНИЧЕСКОЙ (ЖИРНОЙ) КИСЛОТЫ

Определение содержания остаточного мыла и органической кислоты в нитрильных каучуках часто проводится с целью установления, отвечает ли качество продукта техническим требованиям в отношении эластомеров данного типа.

В лабораториях фирмы «B. F. Goodrich Chemical Company» применяют метод, идентичный методу, упомянутому в разделе III-4. Проводят обработку смесью этанола с толуолом, но предпочитают при титровании жирной кислоты вместо индикатора *m*-крезолового пурпурного пользоваться бромфеноловым голубым.

Метод, применяемый в лабораториях фирмы «Naugatuck Chemical Company», состоит в следующем. Образец каучука в количестве 2 г растворяют в 100 мл толуола. Каучук осаждают из раствора, добавляя при непрерывном помешивании 100 мл изопропанола; смеси дают постоять в течение 20 мин и затем центрифугируют со скоростью 1500 оборотов в минуту. Прозрачную жидкость хранят в атмосфере азота для предотвращения поглощения из воздуха двуокиси углерода. Сначала титруют ее 0,02 н. раствором гидроокиси натрия, пользуясь смешанным индикатором фенолфталеин — тимоловый голубой, а затем 0,02 н. раствором хлористоводородной кислоты в присутствии индикатора бромфенолового голубого.

V. АНАЛИЗ БУТИЛОВОГО КАУЧУКА

Бутиловые каучуки обычно представляют собой сополимеры изобутилена с небольшим количеством изопрена. Существует несколько контрольных испытаний для исследования этого типа полимера. Они включают определение содержания влаги, золы и стабилизатора. Эти методы описаны при рассмотрении анализа сырого БСК (разделы III-2,3,6).

Весьма важны два других испытания этого сополимера, а именно определение ненасыщенности, а также общего содержания кислоты и мыла. Эти методы рассмотрены ниже.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕНАСЫЩЕННОСТИ

Обычные методы определения ненасыщенности не дают удовлетворительных результатов при исследовании бутилового каучука вследствие разветвленного характера цепи элементарного звена полимера. За исключением двух рассматриваемых в настоящем разделе методов, результаты получаются завышенными.

Ли, Кольтгофф и Джонсон [35] разработали уникальный метод определения ненасыщенности в бутиловом каучуке и других олефинах, характеризующихся наличием разветвленных цепей. Будучи не очень удобным для серийных исследований, он вместе с тем является абсолютным методом и может служить для проверки других эмпирических методов. Метод основан на проведении серии определений с применением в качестве реагента монохлорида иода, растворенного в четыреххлористом углероде; этот реагент добавляют к анализируемому продукту в различных количествах — от недостаточного до избыточного. При построении графической зависимости начального отношения реагента к полимеру от количества галогена, израсходованного на единицу веса полимера, обнаружилось, что через точки можно провести две прямые линии. Пересечение этих линий отвечает значению, очень близкому к теоретической величине ненасыщенности.

Галло, Вайз и Нелсон [23] разработали метод, позволяющий быстро проводить испытания и получать надежные результаты при определении ненасыщенности бутилкаучука. По этому методу добавляют иод в присутствии ацетата ртути и трихлоруксусной кислоты; результаты получают количественными, если принять, что три атома иода присоединяются к каждой двойной связи полимера, и при условии, что ненасыщенные элементарные звенья в полимере являются элементарными звеньями изопрена. Это не всегда справедливо в случае других сополимеров с изобутиленом. Данный метод является относительно простым и достаточно точным для контрольных исследований. Кюри [17] отмечает условия, которые должны соблюдаться при его использовании. Между полученными результатами и данными о напряжении—деформации отвержденного бутилового каучука была установлена определенная связь. Указанный метод был введен в практику в качестве замены более длительного физического способа испытания.

Ренер и Грей [46, 47] показали, что истинная мера ненасыщенности бутилового каучука может быть найдена путем измерения вязкости полимера после обработки его в растворе озоном. Они установили соотношение между величинами ненасыщенности, полученными одним из точных методов, и результатами, полученными обработкой озоном с последующим определением вязкости, для того чтобы из данных, полученных быстрым химическим методом, можно было бы подсчитать правильные величины ненасыщенности.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СОЛЕЙ

От общего содержания свободной стеариновой кислоты и ее солей в бутиловых каучуках зависит скорость выдавливания и способность прилипания полимера. Метод, применяемый в лабораториях фирмы «Polymet Corporation», состоит в следующем.

Вливают 100 мл азеотропной смеси этанола с толуолом и 12,5 мл ледяной уксусной кислоты в колбу с обратным холодильником и туда же добавляют 5 г мелко нарезанного образца. Смесь нагревают в течение $2\frac{1}{2}$ —3 час, охлаждают и переносят в делительную воронку. Повторяют экстрагирование с новой порцией растворителя и снова переносят жидкость в делительную воронку. Промывают колбу указанной азеотропной смесью (50 мл), нагретой до кипения, охлаждают жидкость и переносят ее в делительную воронку. Одновременно готовят для холостого опыта раствор, состоящий из 250 мл азеотропной смеси и 25 мл уксусной кислоты, который помещают в делительную воронку. С ним проводят следующие операции.

Обрабатывают раствор в делительной воронке 100 мл воды, сливают нижний слой во вторую воронку, куда добавляют 100 мл воды. Повторяют операцию в третьей воронке, используя нижний слой из второй воронки. Нижний слой из третьей воронки выбрасывают за ненадобностью. Переносят содержимое второй и третьей воронок в первую, затем промывают третью и вторую воронки 25 мл толуола, собирая промывную жидкость в первую воронку. Содержимое ее промывают последовательными порциями воды по 50 мл до тех пор, пока промывная жидкость не станет нейтральной по индикатору метиловому оранжевому.

Сливают раствор толуола в колбу, промывают делительную воронку 50 мл этанола, который тоже сливают в колбу, добавляют 10 капель 0,3%-ного раствора *m*-крезолового пурпурного и титруют 0,05 н. спиртовым раствором гидроксида натрия до появления голубой окраски.

VI. АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ В СВОЕМ СОСТАВЕ ХЛОР

К обычно встречающимся каучукам, содержащим хлор, относятся неопрены, хлорированный натуральный каучук и гидрохлорид натурального каучука. Изготовители этих продуктов проводят мало испытаний химическими методами; в основном они определяют в готовой продукции хлор. Применяемые методы рассмотрены ниже.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРА В ЭЛАСТОМЕРАХ И ПРОИЗВОДНЫХ КАУЧУКА

При определении содержания хлора в неопренах фирма «E. I. du Pont de Nemours» рекомендует применять для разложения органического вещества бомбу Парра. В своей книге [15] Кеттон дает описание методики и приводит ссылки на литературу, где описывается общий метод определения хлора. К исследуемому образцу каучука (0,3—0,5 г) прибавляют 0,25 г сахара, перекись натрия и тщательно смешивают. Бомбу нагревают на пламени. Для практических целей можно считать, что неопрены содержат 37% хлора. Эти данные полезны при анализе неизвестных смесей эластомеров, включая вулканизированные образцы.

Для анализа хлорированного каучука, такого, как парлон, в лабораториях фирмы «Hercules Powder Company» также применяют бомбу Парра; метод включает следующие операции.

0,3 г исследуемого образца смешивают с небольшим количеством целита № 545 (для облегчения фильтрации) в бомбе Парра. Затем добавляют 10 г перекиси натрия и после герметизации бомбы ее содержимое хорошо перемешивают. В течение 10—

15 мин нагревают дно колбы до слабо красного каления либо на пламени газовой горелки, либо на электрической плитке. В любом случае для защиты от взрыва применяют тяжелый металлический кожух. Расплавленную смесь растворяют, обрабатывают раствор 0,5 г сульфата натрия, подкисляют и кипятят до тех пор, пока перестанет выделяться двуокись серы. Затем хлорид осаждают, приливая известное количество 0,2 н. раствора нитрата серебра в избытке; нагревают смесь, выделившийся осадок отфильтровывают и промывают, а фильтрат титруют стандартным раствором тиоцианата калия, пользуясь в качестве индикатора железными квасцами.

Бомбу Парра применяют в лабораториях фирмы «Goodyear Tire and Rubber Company» для определения хлора в гидрохлориде каучука.

Необходимо отметить в связи с определением содержания хлорида, что во многих лабораториях успешно используется методика, описанная Калдвеллом и Мойером [13]. Согласно ей, добавляют к титруемой смеси нитробензол и после тщательного перемешивания с нитратом серебра (в избытке) оттитровывают избыток серебра тиоцианатом калия, не производя фильтрования.

В лабораториях фирмы «B. F. Goodrich Company» успешно применяется модифицированный метод, по которому исследуемый образец сплавляют с окисью кальция. Этот метод был предложен Шенком и Пуэлом [52] для серийных определений хлора в полимерах*.

Примерно 0,2 г образца помещают в высокий фарфоровый тигель Корса № 0000 и заполняют его окисью кальция. Затем этот тигель опрокидывают в высокий тигель № 1 большего размера, который заполняют почти до верха известью; для одного опыта используется не более 12 г извести.

Для получения расплава нагревание производят вначале медленно и постепенно увеличивают нагрев так, чтобы горелка типа Мекера использовалась с максимальной эффективностью в последние 7—9 мин при общем периоде нагрева в 15 мин. Затем расплав растворяют в разбавленной азотной кислоте и определяют содержание хлорида. Удобен метод потенциометрического титрования нитратом серебра с применением автоматической установки. Может быть также использован метод Фольгарда, но при этом возникают трудности, обусловленные присутствием темных частичек примесей.

Нужно иметь некоторый опыт для правильного заполнения тиглей и для проведения нагревательного цикла в оптимальных условиях. Метод позволяет быстро проводить серийные определения, особенно при использовании автоматического титратора.

§ VII. АНАЛИЗ ПОЛИСУЛЬФИДНОГО КАУЧУКА

Полисульфидный каучук (тиокол) может быть подвергнут анализу на содержание серы по методу, описанному ниже. Никаких других методов анализа для контроля производственного процесса или испытания качества готового продукта не было предложено.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ

Метод, применяемый в лабораториях фирмы «Thiokol Chemical Corporation» для определения содержания серы в каучуках полисульфидного типа, является модификацией метода Парра. В бомбе смешивают 0,1—0,3 г исследуемого образца, 1 г перхлората калия, 15 г перекиси натрия и не-

* Метод определения галогенов в органических соединениях, основанный на термическом разложении анализируемого вещества в присутствии чистой окиси кальция, был опубликован значительно раньше в советской литературе [9] (см. дополнительную литературу). — *Прим. ред.*

сколько десятых грамма сахара (добавляемого после перекиси), и смесь поджигают при помощи внутренней запальной проволоки. Осаждение серы в виде сульфата бария проводится обычным путем.

VIII. АНАЛИЗ ВУЛКАНИЗИРОВАННЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Анализ вулканизированных эластомеров всегда представлял трудность. В настоящее время существует много методов, но лишь несколько из них являются общепринятыми и служат в промышленности в качестве контрольных. Наиболее полный обзор методов дан в инструкции D 297-55T АОИМ [4]. Некоторые дополнительные способы анализа синтетических эластомеров изложены в D 833-46T [5]; они мало пригодны в нынешних условиях. Методы D 297-55T явились результатом многолетних исследований. Многие из них являются эмпирическими и предназначены для специальных целей. Они успешно используются на практике, но вместе с тем непрерывно подвергаются усовершенствованиям. Например, в то время как автор пишет эти строки, проводится изучение новых методов сжигания для определения содержания серы, и разрабатываются планы исследований новых методов анализа на содержание свободного углерода.

Описание наиболее полного анализа каучука дано в D 297-55T [4]. Оно включает:

- 1) указания по расчету содержания углерода в каучуке по разнице после определения всех других ингредиентов;
- 2) рассмотрение определений, необходимых для полного анализа каучука;
- 3) описание измерений удельного веса;
- 4) описание метода экстракции. В этом разделе излагаются методы определения растворимых в органических растворителях ингредиентов и заменителей каучука. Образец последовательно экстрагируют ацетоном, хлороформом, а также спиртовым раствором едкого кали. Неомыляемые компоненты ацетонового экстракта можно разделить и выделить этими методами в виде минеральных масел и восков;
- 5) описание методов определения серы.

Рассмотрение типов серы, встречающихся в каучуке (свободная, органическая, неорганическая) и определение общего содержания. Подразделение на типы сделано в соответствии с химией каучука и указаны методы определений;

6) описание методов определения наполнителей, включая целлюлозу, свободный углерод, клей и неорганические наполнители. Дано довольно детальное их изложение, но сами приемы значительно устарели. В ряде лабораторий введены усовершенствования на основе современной техники. Будучи неудобными для серийных исследований, эти методы остаются, однако, пригодными для проверки новых методов.

При рассмотрении упомянутых выше методов следует отдавать себе отчет в том, что, по-видимому, ни один из каучуков не может быть точно проанализирован и во всяком случае нельзя определять все исходные компоненты. Имеющимися методами можно определять лишь некоторые составные части или установить общий состав. При наличии опыта можно получить сведения о составе, позволяющие довольно хорошо воспроизвести данный каучук. К сожалению, не существует точных правил, которыми можно было бы руководствоваться в каждом отдельном случае. Лучшим руководством служат здравый смысл и опыт, и необходимо проведение широких исследований по разработке методов анализа.

IX. АБСОРБЦИОННЫЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЭЛАСТОМЕРОВ

Методы инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии при количественном анализе состава эластомеров имеют первостепенное значение, так как они могут быть часто использованы для проведения таких анализов, которые невозможно осуществить никаким другим путем. В данном разделе рассмотрены некоторые случаи применения обоих указанных методов.

1. АБСОРБЦИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭЛАСТОМЕРОВ В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Динзмор и Смит [19] провели весьма полное исследование по вопросу использования техники абсорбционной инфракрасной спектроскопии в качественном и количественном анализе пленок эластомера, приготовленных из вулканизированных и из невулканизированных образцов.

Для нас представляет наибольший интерес количественный анализ вулканизированных смешанных эластомеров. Измельченный образец помещают в колбу с обратным холодильником и обрабатывают при нагревании *o*-дихлорбензолом. Для отделения от пигмента, включающего газовую сажу, фильтруют полученный густой шлам через фильтр из диатомовой земли; эта методика вполне удовлетворительна, но требует экспериментальных навыков.

Раствор, полученный после отделения осадка, выпаривают, остаток наносят тонким слоем на пластинку из сульфата натрия, высушивают и исследуют методом инфракрасной спектроскопии. Для получения количественных данных проводят калибровку с известными смесями и устанавливают относительные интенсивности полос отдельных серий, обусловленных поглощением определенных групп. Указанные авторы привели данные, полученные ими при изучении смесей натурального каучука с БСК при определении содержания акрилонитрила в акрилонитрил-бутадиеновых сополимерах. Сендс и Тернер [51] также дают подробное описание анализа акрилонитрила.

На основании спектров различных эластомеров, а также из лабораторного опыта можно заключить, что можно построить калибровочные кривые для количественного анализа многих смесей эластомеров. Некоторые из смесей дают менее удовлетворительные результаты, чем другие, и требуется приготовление большего числа стандартных смесей, особенно в случае трехкомпонентных систем.

Описаны количественные методы, включающие анализ неочищенных полидиенов на содержание 1,2 и 1,4 связей. О методах проведения такого анализа сообщили Тройманн и Уолл [56], Томпсон [55], Филд, Вудфорд и Гехман [22], а также Харт и Мейер [26].

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СТАБИЛИЗАТОРОВ И УСКОРИТЕЛЕЙ В БСК И БУТИЛКАУЧУКЕ

Дополнительно к методам, рассмотренным в разделе III-6, в литературе описаны спектрофотометрические методы определения стабилизатора в синтетическом эластомере. Бейнс и др. [10] сообщают о методе определения некоторых стабилизаторов, который может быть применен в случае, когда каучук растворим в растворителе, пригодном для спектроскопического

исследования. В указанной работе упоминается о способе внесения поправки на поглощение фона, когда нет возможности определить это поглощение непосредственно. Кресс [32] описывает методы, особенно удобные для количественного анализа маточных смесей сырых эластомеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Albert H. E., Smith G. E. P., Jr., Gottschalk G. W., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 482 (1948).
2. Am. Soc. Testing Materials, Committee D-11, Subcommittee on Chemical Analysis of Rubber Products.
3. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standard, Pt. 6, «Tentative Methods for Chemical Analysis of Rubber Products», D 297-50T, Philadelphia, 1952, p. 47.
4. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 6, «Tentative Methods for Chemical Analysis of Rubber Products», D 297-55T, Philadelphia, 1955, p. 959.
5. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 6, «Tentative Methods of Identification and Quantitative Analysis of Synthetic Elastomers», D 833-46T, Philadelphia, 1955, p. 999.
6. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 6, «Tentative Methods of Test for Harmful Dirt in Crude Natural Rubber», D 1278-53T, Philadelphia, 1955, p. 1486.
7. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 6, Suppl., «Tentative Methods for Chemical Analysis of Synthetic Elastomers (Solid Styrene-Butadiene Copolymers)», D 1416-55T, Philadelphia, 1956, p. 174.
8. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 6, «Tentative Methods for Testing Synthetic Rubber Latices (Styrene-Butadiene Copolymers)», D 1417-56T, Philadelphia, 1956, p. 188.
9. Arnold A., Madorsky I., Wood L. A., *Anal. Chem.*, **23**, 1656 (1951).
10. Banes F. W., Eby L. T., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 535 (1946).
11. Bie G. J., van der, *Rubber Chem. Technol.*, **22**, 1134 (1949).
12. Burger V. L., Donaldson W. E., Baty J. A., *ASTM Bull.*, № 120, **23** (1943); *Rubber Chem. Technol.*, **16**, 660 (1943).
13. Caldwell J. R., Moyer H. V., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **7**, 38 (1935).
14. Cassagne P., *Rev. gen. caoutchouc*, **22**, 93 (1945); *Rubber Chem. Technol.*, **20**, 308 (1947).
15. Cutton N. L., *The Neoprenes*, E. I. du Pont de Nemours and Co., Inc., Wilmington, 1953, p. 223.
16. Cole J. O., Parks C. R., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 61 (1946).
17. Currie L. L., *Anal. Chem.*, **24**, 1327 (1952).
18. Dean E. W., Stark D. D., *J. Ind. Eng. Chem.*, **12**, 486 (1920).
19. Dinsmore H. L., Smith D. C., *Anal. Chem.*, **20**, 11 (1948).
20. Fanning R. J., Bekkedahl N., *Anal. Chem.*, **23**, 1653 (1951).
21. Farmer E. H., Tristram G. R., Bolland J. L., *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **16**, 260 (1941); *Rubber Chem. Technol.*, **14**, 628 (1941).
22. Field J. E., Woodford D. E., Gehman S. D., *J. Appl. Phys.*, **17**, 386 (1946); *Rubber Chem. Technol.*, **19**, 1113 (1946).
23. Gallo S. G., Wiese H. K., Nelson J. F., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1277 (1948).
24. Gowans W. J., Clark F. E., *Anal. Chem.*, **24**, 529 (1952).
25. Hale C. H., Hale M. N., Jones W. H., *Anal. Chem.*, **21**, 1549 (1949).
26. Hart E. J., Meyer A. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1980 (1949).
27. Kemp A. R., Mueller G. S., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **6**, 52 (1943).

28. Kemp A. R., Peters H., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 453 (1943).
29. Kolthoff I. M., Lee T. S., *J. Polym. Sci.*, **2**, 206 (1947).
30. Kolthoff I. M., Lee T. S., Carr C. W., *J. Polym. Sci.*, **1**, 429 (1946).
31. Kolthoff I. M., Lee T. S., Mairs M. A., *J. Polym. Sci.*, **2**, 199 (1947).
32. Kress K. E., *Anal. Chem.*, **23**, 313 (1951).
33. Kuhn R., L'Orsa F., *Z. angew. Chem.*, **44**, 874 (1931).
34. Laitinen H. A., Miller F. A., Parks T. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2707 (1947).
35. Lee T. S., Kolthoff I. M., Johnson E., *Anal. Chem.*, **22**, 995 (1950).
36. Lee T. S., Kolthoff I. M., Mairs M. A., *J. Polym. Sci.*, **3**, 66 (1948).
37. Linnig F. J., Peterson J. M., Edwards D. M., Acherman W. L., *Anal. Chem.*, **25**, 1511 (1953).
38. Linnig F. J., Schneider, *Anal. Chem.*, **25**, 1515 (1953).
39. Ma T. S., Zuazaga G., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **14**, 280 (1942).
40. Martens R. I., Githens R. E., Sr., *Anal. Chem.*, **24**, 991 (1952).
41. McGavack J., *Rubber Age (N. Y.)*, **60**, 565 (1947).
42. Meehan E. J., *J. Polym. Sci.*, **1**, 175 (1946).
43. Milliken L. T., *Rubber Age (N. Y.)*, **71**, 64 (1952).
44. Poulton F. C. J., Tunnicliffe M. E., *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **26**, 235 (1950).
45. Redemann C. E., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **11**, 635 (1939).
46. Rehner J., Jr., *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 118 (1944).
47. Rehner J., Jr., Gray P., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 367 (1945).
48. Rush I. C., Kilbank S. C., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 167 (1949).
49. Saffer A., Johnson B. L., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 538 (1948).
50. Sandell E. B., *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 2nd ed., Interscience, New York—London, 1950, pp. 363—378.
51. Sands J. D., Turner G. S., *Anal. Chem.*, **24**, 791 (1952).
52. Schenck H., Puell H., *Kunststoffe*, **41**, 192 (1951).
53. Specifications for Government Synthetic Rubbers, Oct. 1, 1952, with revisions to Apr. 1, 1954, Office of Synthetic Rubber, Federal Facilities Corp., Washington, D. C. Converted April 12, 1956, to Federal Standard № 90, «Rubbers Synthetic: Specification Limits, Sampling and Testing», General Services Administration, Washington, 25, D. C.
54. Steyermark A., *Quantitative Organic Microanalysis*, Blakiston, Philadelphia, 1951.
55. Thompson H. W., *Endeavour*, **4**, 154 (1945).
56. Treumann W. B., Wall F. T., *Anal. Chem.*, **21**, 1161 (1949).
57. Tryon M., *J. Res. Natl. Bur. Standards*, **45**, 362 (1950).
58. Wake W. C., *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **21**, 158 (1945).
59. Willits C. O., Ogg C. L., *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **33**, 179 (1950).
60. Willits C. O., Swain M. L., Ogg C. L., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 439 (1946).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеевский Е. В., Гольц Р. К., Мусакин А. П., *Количественный анализ*, Госхимиздат, 1953.
2. Бабко А. К., Пятницкий И. В., *Количественный анализ*, Госхимиздат, 1956.
3. Богина Л. Л., Мартюхина С. П., *Каучук и резина*, Сб. рефератов и аннотированных переводов из иностранной периодической литературы, **19** (1), 57 (1960).

4. Воюцкий С. С., Растворы высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1960.
5. Догадкин Б. А., Химия и физика каучука, М.—Л., 1947.
6. Исакова Н. А., Гуляева А. И., Поликарпова В. Ф. и др., Анализ продуктов производства синтетического этилового спирта и синтетических каучуков, Госхимиздат, 1957.
7. Касаткина Н., ЖПХ, 32, 170 (1959).
8. Крешков А. П., Основы аналитической химии, II, Госхимиздат, 1961.
9. Крешков А. П., Курбатов И. Н., Лабораторные работы по синтезу и анализу органических соединений, Изд. Арт. Академии, 1940.
10. Лебедев С. В., Материалы к биографии ученых СССР, Изд. АН. СССР, серия химических наук, вып. 13, 1949.
11. Либиньцай, Гу Ц и-шунь, Ян Вэнь-сян, Гаофань цзы тунсюнь, 2, № 3, 190 (1958).
12. Литвин О. Б., Технология синтетических каучуков, Л.—М., 1950.
13. Смирнов Н. И., Синтетические каучуки, Л.—М., 1949.
14. Степанова В. Б., Труды научно-исследовательского института резины. пром., № 3, 136, 1956.
15. Супин Г. С., Каучук и резина, 19 (1), 57 (1960).
16. Хераскова Е. П., Охупкина Н. А., Проворов В. Н., Заводская лаборатория, 23, 798 (1957).
17. Щербачева М. А., Химические методы анализа резины, М., Госхимиздат, 1957.
18. Cleverley B., Herрман R., J. Appl. Chem., 10, 192 (1960).
19. Corish P. S., Anal. Chem., 31, 1298 (1959).
20. Czerwinski W., Pohoska J., Przem. Chem., 34, 258 (1955).
21. Faderl N., Gummi und Asbest, 12, 516 (1959).
22. Kress K. E., Anal. Chem., 30, 287 (1958).
23. Linnig F. J., Schneider A., Anal. Chem., 25, 1515 (1953).
24. Труон М., Linnig F., Anal. Chem., 31, 767 (1959).
25. Weber K., Schulz F., Plaste und Kautschuk, 3, 270 (1956).

XIV. СИЛИКОНЫ

Дж. Мак-Хард

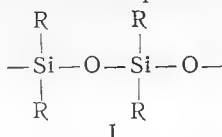
James A. McHard (Dow Corning Corp.)

I. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то что силиконы лишь относительно недавно внедрены в промышленность, они используются в настоящее время в очень многих областях техники [8, 62]. Такое разнообразное применение силиконов связано с их ценными и необычными техническими свойствами, которые в свою очередь объясняются их своеобразной молекулярной структурой [9].

Стабильность силиконов обусловлена наличием группировок Si—O—Si, которые образуют основные звенья этих полимеров [34, 63]. Пластичные свойства обусловлены наличием устойчивых органических групп, связанных с основной кремний-кислородной цепью [10].

Простейшим образом силикон изображается в виде



где R — органические группы или радикалы. Хотя в состав силиконовых полимеров могут входить самые разнообразные органические радикалы, большинство промышленных силиконов характеризуется наличием в их составе метильных или фенильных групп [29].

Разнообразие в длине цепи и степени поперечных связей проявляется в различных физических формах образующихся кремнийорганических полимеров. Другими словами, существенное различие между основными формами силиконов состоит в числе органических радикалов, присоединенных к атому кремния.

1. ТИПЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ СИЛИКОНОВ

Силиконы могут быть подразделены на три главные группы: жидкости (или масла), эластомеры (или силиконовый каучук) и смолы; эти группы

Таблица 1

Степень замещения углеводородными радикалами в силиконах различных типов

Типы силиконов	Среднее число углеводородных радикалов, приходящихся на атом кремния (R/Si)
Жидкости	>2,0
Эластомеры	2,0
Смолы	<2,0

в свою очередь можно подразделить далее в соответствии с их применением (рис. 1).

По структуре жидкости отличаются от остальных типов силиконов большим числом органических радикалов, связанных с основной цепью молекулы; смолы имеют наименьшее число углеводородных радикалов, а эластомеры занимают в этом отношении промежуточное положение (табл. 1).

2. ТЕРМИНОЛОГИЯ

Термин силикон был впервые введен Велером [90], позднее Киппинг [51, 54] применил это название к двузамещенным органосилоксанам. Киппинг постулировал существование соединений со структурой $R_2Si=O$, напоминающей структуру кетонов в органической химии; отсюда возник термин



Р и с. 1. Типы промышленных силиконов.

«силикон». Даже теперь, когда доказано, что такая структура не существует [5, 53], это название продолжает применяться для всех кремний-органических полимеров, которые обладают группировками $\equiv Si-O-Si \equiv$ *.

Название «силиконы» укоренилось среди зарубежных ученых. В СССР это название не прижилось. Вместо слова «силиконы» в советской литературе применяют термины «полисилоксаны», «органополисилоксаны», «кремнийорганические полимеры» и др.

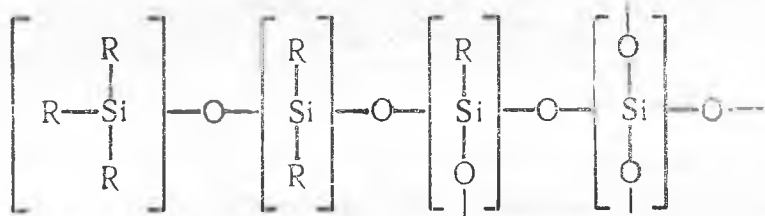
Номенклатура кремнийорганических соединений представлена в нескольких работах советских авторов [8, 15—17, 47] (см. дополнительную литературу).—Прим. ред.

Исходные материалы, или мономеры, служащие для получения силиконов, называют *силанами*. Эти вещества представляют собой соединения атома кремния с различными атомами или группами атомов в соответствии с правилом насыщения валентности*. Силаны, применяемые для синтеза полимеров, должны содержать некоторые гидролизующиеся атомы или группы, например хлор или алкоксигруппы.

Полимеры, полученные при конденсации продуктов гидролиза силанов, называют силиоксанами, полисилиоксанами, полиорганосилиоксанами или, как было указано выше, силиконами.

Среднее число кремнийкислородных связей в силиоксанах, приходящихся на один атом кремния, называют функциональностью [38, 89]. Полимеры, характеризующиеся прямой цепью, получаемые в результате гидролиза двузамещенных силанов, называют дифункциональными. Трехзамещенную концевую блокирующую группу называют монофункциональной, так как она может образовать только одну кремнийкислородную связь. Подобным образом, если в составе кремнийорганического полимера имеется поперечная связь, это указывает на то, что у атома кремния, образующего эту связь, имеется только один органический заместитель; такие звенья называют трифункциональными.

Любое незамещенное звено (SiO_2) является тетрафункциональным. В этом звене кремний окружен четырьмя атомами кислорода, как в структуре кварца. Если бы сополимер содержал все четыре типа указанных звеньев, то его структура могла бы выглядеть следующим образом (II):



II

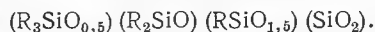
Монофунк-
циональное
звено

Дифунк-
циональное
звено

Три-
функцио-
нальное
звено

Тетра-
функцио-
нальное
звено

Из этой структурной формулы видно, что каждый кислородный атом участвует в соединении двух смежных атомов кремния. Указанную структуру полимера можно представить также следующим образом:



При составлении названий можно исходить не из функциональности, а из степени замещения четырех единиц химической связи атомов кремния [39]. В этом случае звено $(\text{R}_3\text{SiO}_{0,5})$ называют трехзамещенным, (R_2SiO) —двузамещенным и т. д. В данной статье автор будет применять ту или иную

* Правильней указанные соединения называть производными силанов, так как «силанами» называют химические соединения кремния с водородом, например: SiH_4 — силан; Si_2H_6 — дисилан и т. д.—Прим. ред.

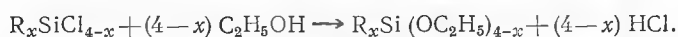
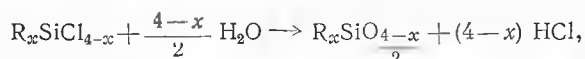
терминологию в зависимости от того, какая из них окажется наиболее пригодной в каждом рассматриваемом случае. В литературе применяют обе системы, каждая из которых имеет свои преимущества.

II. МОНОМЕРЫ

Мономеры, или исходные вещества, применяемые для синтеза силиконов, можно классифицировать следующим образом: (а) хлорсиланы (или другие галогенсиланы), (б) алкоксисиланы и (в) силанолы. Хотя некоторые из силанолов применяются в промышленности, этот класс соединений не имеет большого практического значения, так как большинство соединений этого рода неустойчивы [41, 52, 75] и образуются только в качестве промежуточных продуктов в процессе гидролитического расщепления других мономеров.

1. ХЛОРСИЛАНЫ

Хлорсиланы могут рассматриваться как производные четыреххлористого кремния, в котором один или несколько атомов хлора замещены органическими радикалами [60]. При последовательном замещении атомов хлора получают соединения RSiCl_3 , R_2SiCl_2 , R_3SiCl и R_4Si . Последний продукт уже не относится к хлорсиланам и является полностью замещенным органосиланом. Любой из атомов хлора, непосредственно связанный с атомом кремния, под действием воды или спирта претерпевает следующие превращения:



А. Количественное определение гидролизующегося хлора

Количественное содержание гидролизующегося хлора может быть установлено в соответствии с вышеприведенными уравнениями путем гидролиза или алкоголиза и последующего определения образовавшейся кислоты*.

Навеска исследуемого вещества взвешивается в желатиновой капсуле; открытая капсула с взвешенным веществом опускается в 95%-ный спирт, налитый в склянку с притертой пробкой. Смеси дают постоять несколько минут в закрытой склянке и затем титруют стандартным раствором едкого натра. Чтобы предотвратить улетучивание образующегося хлористого водорода, поверх пробки, входящей в шлиф, наливают несколько миллилитров воды, которую затем смешивают с основным раствором перед титрованием.

Б. Определение кремния

Кремний в мономере может быть определен путем гидролиза навески исследуемого вещества с применением водного раствора аммиака в кьельдальевской колбе из стекла викор и последующей обработки смесью серной и азотной кислот [41, 69], в результате чего образуется кремневая кислота. Вследствие потерь легкокипящих низкомолекулярных продуктов гидролиза [55] данный метод нередко приводит к ошибочным результатам, хотя применение кьельдальевской колбы сводит к минимуму эти потери.

* Кислоту определяют титрованием стандартным раствором щелочи или нитрата серебра. Ее можно также определить иодометрическим методом.— *Прим. ред.*

Более надежный, но требующий большей затраты времени метод определения кремния описан Мак-Хардом, Сервейсом и Кларком [61]. Навеску анализируемого продукта разлагают в бомбе Парра в присутствии перекиси натрия и полученный плав обрабатывают водой. Выделившуюся кремневую кислоту переводят в комплекс кремнемолибденовой кислоты, который затем осаждают оксидом, прокаливают и взвешивают*.

(1) Определение кремния методом мокрого озоления

Методика определения

Десять капель воды, 10 капель монохлорбензола и 10 капель 14%-ного водного раствора аммиака добавляют в кьельдальевскую колбу емкостью 30 мл, предварительно прокаленную при 1000° С до постоянного веса. При помощи весовой пипетки вносят в колбу 0,12—0,30 г исследуемого образца, заботясь о том, чтобы он хорошо перемешался с жидкостью, находящейся в колбе. Колбу помещают в вертикальном положении в вакуумную печь при 100° и производят выпаривание под небольшим вакуумом до сухого состояния. Затем колбу охлаждают, добавляют в нее 1,5 мл дымящей серной кислоты, 10 капель дымящей азотной кислоты и смесь медленно нагревают до образования геля. Эта операция считается законченной, когда прекратится образование на дне колбы пузырьков. Колбу нагревают под тягой для удаления кислоты и прокаливают до постоянного веса при 1000° С.

Вычисление результатов анализа

$$\% \text{ Si} = \frac{G_1 \cdot 28,09 \cdot 100}{G_2 \cdot 60,09};$$

G_1 — вес остатка; G_2 — вес образца.

(2) Определение кремния методом с применением оксина

Никелевые бомбы дают значительно меньше загрязнений, чем бомбы, сделанные из стали. Образцы исследуемого вещества, обработанные должным образом в никелевой бомбе, дают практически бесцветные растворы

Разложение образца

В никелевой бомбе Парра емкостью 25—30 мл сначала смешивают 2—3 г перекиси натрия с 0,3—0,5 г сахара и затем в бомбу помещают 0,050—0,250 г образца в круглой желатиновой ампуле**. (Навеска образца должна быть такой, чтобы содержание в ней кремния составляло 15—40 мг.) Бомбу заполняют перекисью натрия и закрывают крышкой со свинцовой прокладкой. Дно бомбы быстро нагревают до слабого красного каления, применяя паяльную горелку, работающую на смеси природного газа и кислорода. Горячую бомбу немедленно охлаждают холодной водой, чтобы предотвратить расплавление свинцовой прокладкой. Затем ее открывают, крышку обмывают дистиллированной водой и промывные воды собирают в никелевый стакан на 400 мл***. Продолжительное соприкосновение горячего едкого натра, образующегося в процессе разложения перекиси натрия, со свинцовой прокладкой приводит к загрязнению получаемых в дальнейшем растворов.

* Метод определения кремния путем плавления навески анализируемого вещества в бомбе Парра страдает существенными недостатками. Как показали исследования советских ученых, для определения кремния в высококипящих кремнийорганических соединениях можно рекомендовать весовой метод [18], для определения следов и малых количеств — фотометрический метод [19], для гидролизующихся соединений — объемный метод [49] (см. дополнительную литературу), основанный на расщеплении кремнийорганических соединений с образованием SiF_6^{2-} -ионов, определяемых далее методами нейтрализации, иодометрии и др. — *Прим. ред.*

** Можно пользоваться полиэтиленовыми ампулами. — *Прим. ред.*

*** Удобнее пользоваться политетрафторэтиленовыми или полиэтиленовыми стаканами и воронками. — *Прим. ред.*

Дистиллированная вода добавляется в никелевый стакан до объема 100—125 мл. Нижнюю часть бомбы опускают в стакан на бок и стакан покрывают никелевой крышкой. После окончания растворения бомбу обмывают сначала водой, а затем концентрированной хлористоводородной кислотой. Объем жидкости в стакане доводят водой до 250—275 мл; щелочной экстракт подкисляют концентрированной хлористоводородной кислотой до тех пор, пока полностью не растворится гидроокись никеля, образующаяся в процессе обработки образца в никелевой бомбе. Гидроокись никеля является хорошим индикатором, указывающим предел добавления кислоты, но может быть применена и лакмусовая бумажка. Если подкисление производится в слишком малом объеме или при слишком высокой температуре, а также если кислота приливается в избытке, то может образоваться кремневая кислота. Слабо подкисленный раствор осторожно переносят в мерную колбу и разбавляют до объема 500 мл.

При этом нужно проследить за тем, чтобы концентрация солей была одной и той же во всех опытах, для этого добавляют определенный объем хлористоводородной кислоты при обработке всех плавов. Затем, если необходимо, добавляют 10%-ный раствор гидроокиси натрия для нейтрализации большого избытка кислоты.

Аппаратура

Микропористые фарфоровые тигли для фильтрования

Реагенты

Хлористоводородная кислота, 18%-ный раствор.

Оксин, 1,5%-ный водный раствор. Растворяют 14 г химически чистого 8-оксихинолина в 20 мл разбавленной (1 : 1) хлористоводородной кислоты. Полученный раствор разбавляют до 1 л.

Раствор молибдата аммония. Раствор готовят в никелевом стакане путем растворения в 80 мл воды 20 г кристаллов, содержащих 81—83 % окиси молибдена. К каждому 100 мл полученного раствора добавляют 1—2 мл 14%-ного водного раствора аммиака. При этом получается устойчивый раствор молибдата аммония.

Методика определения

50 мл аликвотной части исследуемого раствора переносят из мерной колбы в колбу на 250 мл, снабженную притертой пробкой. Добавляют 15 мл 18%-ной хлористоводородной кислоты и 50 мл дистиллированной воды. Смесь перемешивают и добавляют 15 мл 20%-ного молибдата аммония; колбу закрывают пробкой и нагревают при $75 \pm 3^\circ \text{C}$ в течение 10 мин. После охлаждения добавляют 20 мл 1 : 1 хлористоводородной кислоты и 25 мл 1,5%-ного раствора оксина. Колбу закрывают и нагревают 10 мин при $65 \pm 3^\circ \text{C}$, при этом пробку следует укрепить. После охлаждения смесь фильтруют через тигель с пластинкой из пористого стекла. Осадок промывают разбавленным раствором оксина (смесь из 200 мл 1,5%-ного оксина и 50 мл концентрированной хлористоводородной кислоты, разбавленная до 1 л). Осадок высушивают в течение 1 час при $110\text{--}120^\circ \text{C}$ и прокаливают 1 час при 500°C .

Вычисление результатов анализа

Холостые опыты показывают различные результаты с каждым раствором молибдата аммония. Поэтому необходимо производить холостые опыты для каждой серии определений.

$$\% \text{ Si} = \frac{(G_1 - G_2) \cdot 0,1580 \cdot 100}{a}$$

G_1 — вес осадка; G_2 — вес осадка, полученного в холостом опыте; a — навеска образца.

Определения хлора и кремния весьма существенны для установления состава продукта. Располагая данными об отношении Cl/Si, можно считать содержание органических заместителей в соединении типа $\text{R}_x\text{SiCl}_{4-x}$:

$$x = 4 - \frac{\% \text{ Cl}/35,453}{\% \text{ Si}/28,086}$$

x — число R групп, связанных с атомами кремния. При этом предполагается, что хлорсиланы не подвергались частичному гидролизу до или во время отбора пробы.

В. Анализ, основанный на измерении физических свойств

(1) Инфракрасная спектроскопия

Применение инфракрасной спектроскопии значительно упрощает идентификацию органических групп в кремнийорганических соединениях. Райт и Хантер [91] и Смит [84] определили характеристические полосы поглощения для метильных, этильных и фенильных групп, связанных непосредственно с атомами кремния. Оказалось, например, что фенильные группы в силиконах характеризуются наличием отчетливого максимума поглощения при 7,0 μ , в то время как метильные группы в силиконах поглощают в области 7,8—8,0 μ .

Были исследованы и некоторые другие типы органических заместителей в силиконах [31, 50]*. В табл. 2 представлены данные для области поглощения 6,8—9,0 μ .

Таблица 2

Характеристические инфракрасные полосы поглощения групп R — Si
в области 6,8—9,0 μ

Группа (R — Si)	Характеристическая полоса поглощения, μ
CH ₃ —Si	7,1 (ср) ^а , 7,8—8,0 (с) ^б
C ₂ H ₅ —Si	6,9 (ср), 7,1 (ср), 7,3 (сл) ^в , 8,1—8,2 (ср)
<i>n</i> -C ₃ H ₇ —Si	6,8—6,9 (ср), 7,1 (ср), 7,3 (ср), 7,5 (ср), 8,2—8,3 (ср)
<i>n</i> -C ₄ H ₉ —Si	6,8—6,9 (ср), 7,1 (сл), 7,3 (сл), 7,4 (сл), 8,35—8,4 (ср), 8,44 (сл)
C ₆ H ₁₁ —Si	6,9 (ср), 8,4—8,6 (ср)
C ₆ H ₅ —Si	7,0 (ср), 7,5 (сл), 8,9 (с)

^а ср — полоса средней интенсивности.

^б с — сильная.

^в сл — слабая.

(2) Плотность, показатель преломления, температура кипения

Если нельзя применить метод инфракрасной спектроскопии, то можно получить ряд сведений в результате исследования таких физических свойств, как плотность, показатель преломления и интервалы температур кипения (табл. 3).

* Советские ученые выполнили много оригинальных работ по анализу кремнийорганических соединений спектроскопическими методами вообще и методом инфракрасной спектроскопии в частности [4—6, 10, 11, 20—24, 31, 34—39, 41—43, 46, 48] (см. дополнительную литературу). — *Прим. ред.*

Таблица 3

Физические свойства некоторых хлорсиланов, имеющих промышленное значение

Название соединения	Формула	Молекулярный вес	Температура кипения в °С при 760 мм рт. ст.	Уд. вес 25/15° С	n_D^{20}
Хлорсиланы $RSiCl_3$					
Метилтрихлорсилан	CH_3SiCl_3	149,5	66,4	1,276	1,4085
Винилтрихлорсилан	$C_2H_3SiCl_3$	161,5	90,5	1,271	1,4330
Этилтрихлорсилан	$C_2H_5SiCl_3$	163,5	99,5	1,236	1,4257
<i>n</i> -Пропилтрихлорсилан	$C_3H_7SiCl_3$	177,5	123,5	1,195	1,4292
Амилтрихлорсилан	$C_5H_{11}SiCl_3$	205,5	170	1,150	1,4380
Циклогексилтрихлорсилан	$C_6H_{11}SiCl_3$	217,6	206	1,226	1,4759
Додецилтрихлорсилан	$C_{12}H_{25}SiCl_3$	303,7	288	1,026	1,4521
Гексадецилтрихлорсилан	$C_{16}H_{33}SiCl_3$	359,9	269 ^a	0,996	1,4568
Октадецилтрихлорсилан	$C_{18}H_{37}SiCl_3$	387,9	291 ^a	0,984	1,4583
Фенилтрихлорсилан	$C_6H_5SiCl_3$	211,5	201	1,321	1,5240
Хлорсиланы R_2SiCl_2					
Диметилдихлорсилан	$(CH_3)_2SiCl_2$	129,0	70,3	1,073	1,4023
Диэтилдихлорсилан	$(C_2H_5)_2SiCl_2$	157,1	130,4	1,055	1,4309
Метилфенилдихлорсилан	$CH_3(C_6H_5)SiCl_2$	191,1	205	1,176	1,5177
Дифенилдихлорсилан	$(C_6H_5)_2SiCl_2$	253,2	304	1,220	1,5773
Хлорсиланы R_3SiCl					
Триметилхлорсилан	$(CH_3)_3SiCl$	108,6	57,7	0,856	1,3893
Трифенилхлорсилан	$(C_6H_5)_3SiCl$	294,8	378	Твердое вещество, температура плавления 96° С	

^a При 100 мм рт. ст.

Если обнаруживается, что исследуемое вещество представляет собой смесь хлорсиланов (на что указывает, например, неотчетливость границ интервала кипения), следует разделить компоненты путем фракционной перегонки [6, 81]. Колонка, применяемая для этой цели, должна быть связана с вакуумом и заполнена спиралью или кольцами, сделанными из нержавеющей стали; она должна соответствовать не менее 80 теоретическим ступеням разделения [65, 72]. На рис. 2 показана дистилляционная колонка, установленная в лаборатории автора. На рис. 3 представлена схема конструкции применяемой колонки.

Хлорсиланы, которые кипят ниже 100° С, могут быть разделены фракционированием при атмосферном давлении. Вследствие того что некоторые низкокипящие хлорсиланы имеют невысокую температуру вспышки, желательнее, исходя из целей предосторожности, опустить приемник в сухой лед и отвести от него трубку для пропускания азота. В макромасштабе (500—1000 г) собирают фракции объемом в 50 мл; температуры кипения наносят графически в зависимости от полученных объемов жидкости. Температуры кипения и удельные веса служат для характеристики фракций, получаемых в результате дистилляции.

На рис. 4 показан график, представляющий типичные данные анализа методом дистилляции смеси хлорсиланов. Четыреххлористый кремний



Р и с. 2. Дистилляционная установка для фракционирования хлорсиланов.

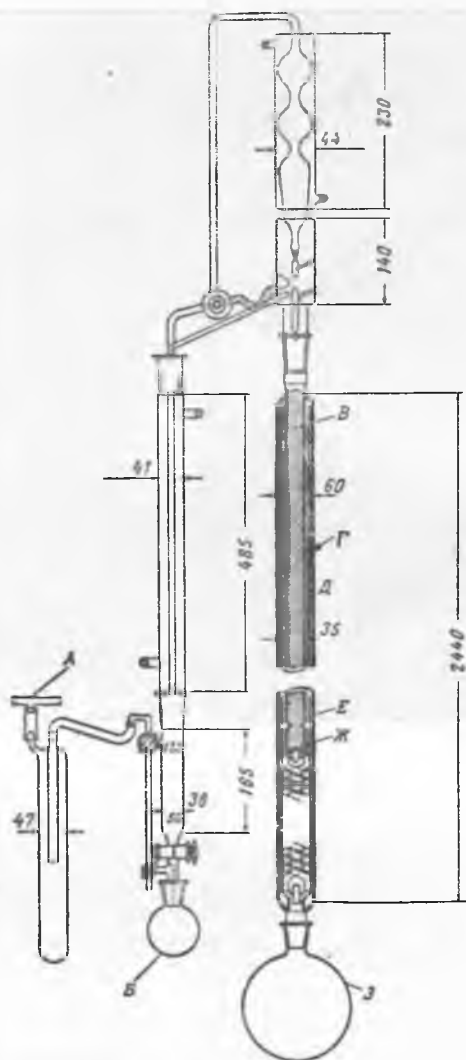
(если он присутствует) образует азеотропную смесь с триметилхлорсиланом [80], которая имеет постоянный состав и кипит при $54,7^\circ$, на 3° ниже температуры кипения чистых компонентов. Свойства этой азеотропной смеси указаны в табл. 4.

Таблица 4

Азеотропная смесь $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl} + \text{SiCl}_4$

	Температура кипения, $^\circ\text{C}$	Удельный вес 25/ 15°C
А: SiCl_4	57,6	1,476
Б: $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	57,7	0,856
Азеотропная смесь:	54,7	1,177
А = 64,8 вес. %;		
Б = 35,2 вес. %		

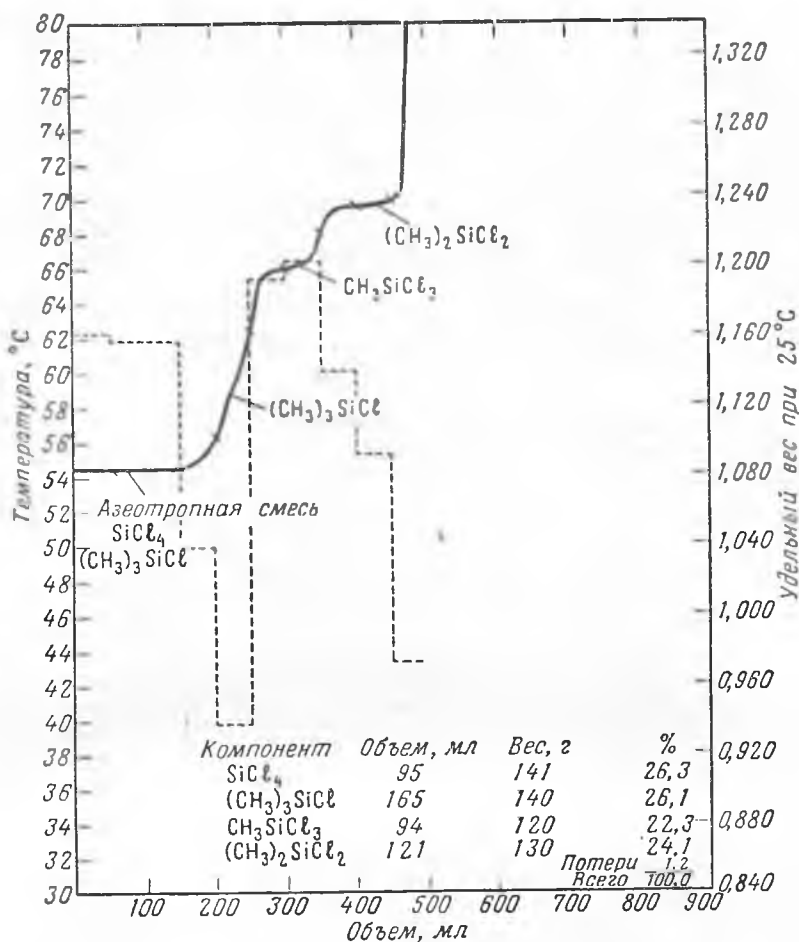
Для фракционирования хлорсиланов, кипящих выше 100°C , обычно проводят перегонку под вакуумом. Для компонентов, кипящих в преде-



Р и с. 3. Устройство перегонного аппарата.

А — отвод для азота; Б — круглодонная колба емкостью 250 мл; В — набивка из провололочной сетки; Г — вакуумная рубашка (10–5 мм рт. ст.); Д — колонка, внешний диаметр 35 мм; Е — отражающая поверхность; Ж — сетка; З — круглодонная колба емкостью 2 л, нагреваемая электрическим кожухом. (Размеры указаны в миллиметрах.)

лах $100\text{--}200^{\circ}\text{C}$, поддерживают вакуум при 50 мм рт. ст. При более высоких температурах кипения лучше применять вакуум в 1–5 мм.



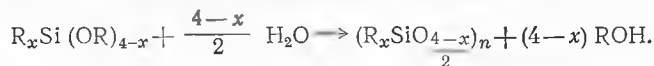
Р и с. 4. Данные анализа смешанных хлорсиланов, полученные методом дистилляции.

Исследуемый образец: смешанные хлорсиланы весом 538 г; колонка высотой 2,438 м с вакуумной рубашкой; набивка: куски проволоки размером 6 × 10 мм; коэффициент дефлегмации: 24 к 1.

Сплошная кривая выражает зависимость температуры от объема, пунктирная — относится к удельному весу, при 25° С.

2. АЛКОКСИСИЛАНЫ

Эта группа мономеров не имеет такого значения, как хлорсиланы, но тем не менее она заслуживает упоминания. Эмпирическая формула алкоксисиланов имеет следующий вид: $R_xSi(OR)_{4-x}$ [64]. Алкоксисиланы представляют собой подвижные жидкости, обладающие приятным запахом. Они, подобно хлорсиланам, легко гидролизуются водными растворами кислот или щелочей с образованием силоксанов:



Анализ этих соединений не очень легко осуществить из-за наличия сложных групп OR [58]. Метод Цейзеля, описанный Замселем и Мак-Хар

дом [77] применительно к эфирам целлюлозы, пригоден для определения алкоксигрупп (метокси-, этокси- и пропоксигрупп) в кремнийорганических соединениях*. Автор и его сотрудники установили, что для получения хороших результатов необходимо ввести в методику анализа алкоксисиланов следующие изменения: 1) в течение всего процесса определения прибор следует энергично встряхивать; 2) реакция должна протекать в течение 3 час; 3) температура бани должна поддерживаться в пределах 125—130°. Так как содержание алкоксигрупп в известной мере определяет содержание углерода в исследуемом продукте, то само определение углерода в алкоксисиланах не имеет большого значения.

Исследование физических свойств алкоксисиланов, несомненно, полезно. В табл. 5 представлены физические свойства алкил(арил)алкоксисиланов.

Таблица 5

Физические свойства алкил(арил)алкоксисиланов^а

Формула	n_D^{25}	Удельный вес, 25/15° С	Температура кипения ^б , °С
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	1,3699	0,949	103 (760)
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	1,3709	0,860	82 (760)
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)$	1,3678 ^{в,д}	0,764	57 ^в (760)
$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	1,3683 ^{г,д}	1,018	123 (760)
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	1,3810	0,891	143 (760)
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	1,3788	0,848	112 (760)
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)$	1,3710	0,756	75 (760)
$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	1,3832	0,933	168 (760)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	1,5404	1,080	200 (66)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	1,4710	1,063	211 (746)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	1,4688	0,990	162 (79)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	1,5238	1,032	207 (81)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)$			155 (0,5)
$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	1,4679	0,960	142 (75)
$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	1,4778	1,004	129 (79)

^а Приводятся неопубликованные данные фирмы «Dow Corning Corp.» за исключением тех случаев, когда указываются другие источники.

^б В скобках указано давление в миллиметрах ртутного столба.

^в См. [78].

^г См. [79].

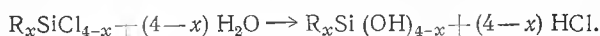
^д Измерения проводились при 20° С.

В первую очередь важно установить содержание кремния и исследовать интервалы температур кипения путем проведения фракционированной перегонки, как в случае хлорсиланов. При необходимости получения дополнительных сведений, исследуемый образец подвергают гидролизу разбавленной кислотой. Образующийся спирт отгоняют и идентифицируют обычным способом. Полученные силиконовые масла или смолы экстрагируют растворителями; после выпаривания растворителя можно применять для анализа силоксанов методы, описанные в разделе III.

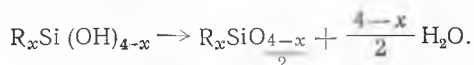
* Советские ученые разработали ряд методов определения алкоксигрупп [7, 25, 45] (см. дополнительную литературу).— *Прим. ред.*

3. СИЛАНОЛЫ

Теоретически первым продуктом гидролитического расщепления хлорсиланов или алкоксисиланов должен быть силанол



Хотя удалось получить ряд силанолов, только немногие из них оказались достаточно устойчивыми при обычных условиях и могли быть изолированы. Силанолы легко конденсируются с образованием полисилоксанов и воды:



Поэтому гидроксильные группы в силиконах очень трудно точно определить. Грабб [29a] и Джильман и Миллер [276] указывают, что некоторые силанолы реагируют количественно с реактивом Фишера. По наблюдениям автора, эта реакция не всегда проходит достаточно быстро и получаются ненадежные результаты.

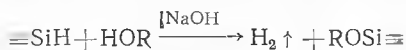
Хайд [40a] и Зауэр [78] применили стандартную гриньяровскую методику для определения активного водорода в этих соединениях. Методика не лишена недостатков вследствие ограниченной растворимости в реактиве некоторых продуктов реакции.

Наиболее подходящим методом определения функциональных гидроксильных групп в кремнийорганических соединениях является конденсация с последующей отгонкой воды при помощи обычного аппарата Дина—Старка. Для полной конденсации требуется наличие следов щелочи. Чтобы получить достаточное количество воды в ловушке Дина—Старка, необходимо брать довольно большую навеску исследуемого образца. Так как капельки воды не всегда стекают хорошо, необходимо промыть холодильник и ловушку безводным спиртом. Воду можно оттитровать реактивом Фишера.

4. СИЛАНГИДРИДЫ

Чтобы составить полное представление о типах групп, связанных с кремнием в кремнийорганических соединениях, следует рассмотреть гидридсиланы, характеризующиеся наличием связей $\equiv Si-H$. Эта группировка может получиться случайно в побочных продуктах, образующихся при синтезе хлорсиланов, или преднамеренно при производстве специальных кремнийорганических соединений, характеризующихся наличием $Si-H$ -связей.

В то время как силангидриды относительно устойчивы к действию разбавленных кислот, щелочи катализируют реакцию $\equiv Si-H$ -связей с активным водородом воды или спиртов с образованием водорода:



Указанная реакция может быть использована для определения силангидридов в жидкостях и смолах*.

* Советскими учеными разработаны оригинальные фототурбидиметрический, весовой и амперометрический методы определения связей $\equiv SiH$ [26] (см. дополнительную литературу).— *Прим. ред.*

Аппаратура

Реакционная колба емкостью 25 мл, снабженная шлифом для соединения с маленьким холодильником. Колба устанавливается в устройстве для взбалтывания.

Ртутный газовый манометр, 50 мл. Манометр соединяется с верхним концом холодильника при помощи стеклянной и толстостенной резиновой трубок.

Встряхиватель.

Стеклянные ампулы для взятия навесок.

Маленькие стеклянные чашки, устанавливаемые внутри реакционной колбы.

Реагент

Насыщенный раствор NaOC_4H_9 (18—20%). Для его приготовления осторожно растворяют малыми порциями металлический натрий в бутиловом спирте, который предварительно помещают в круглодонную колбу. На каждые 100 мл спирта добавляют приблизительно 4,5 г металлического натрия.

Методика определения

Образец исследуемого кремнийорганического соединения взвешивают в стеклянной чашке, которую помещают на дно реакционной колбы. Величина навески образца должна быть выбрана с таким расчетом, чтобы можно было собрать для измерения около 10—20 мл выделяющегося газа. Если исследуемое вещество представляет собой низкокипящий хлорсилан, то в этом случае могут быть применены для взвешивания стеклянные ампулы. Назначение чашки или ампулы состоит в том, чтобы не дать образцу прореагировать с добавляемым натрийбутилатом до того, пока колба не будет соединена с холодильником. С помощью пипетки в реакционную колбу наливают 3 мл раствора NaOC_4H_9 таким образом, чтобы не привести натрийбутилат в соприкосновение с образцом, находящимся в чашке. Должно быть добавлено достаточное количество натрийбутилата, чтобы произошла реакция с гидролизующимся хлором и чтобы раствор оставался щелочным. Поэтому при анализе хлорсиланов добавляют более 3 мл натрийбутилата. Устанавливают определенную температуру, погружив колбу в баню. Край манометра закрывают и образец с чашкой опрокидывают. Если применяются стеклянные ампулы, то их следует раздавливать стеклянной палочкой, вставленной в реакционную колбу через резиновую пробку. После заметного замедления выделения водорода приводят в движение встряхиватель. Встряхивание продолжают до тех пор, пока в течение 1 мин не будет наблюдаться увеличения объема газа. Затем температуру колбы доводят до первоначальной, погружив ее снова в баню, и измеряют объем выделившегося газа.

Вычисление результатов анализа

$$\% \text{ H (в пересчете на SiH)} = \frac{V \cdot (B/760) \cdot 273 / (273 + t)}{224 \cdot a};$$

V — объем (в мл) выделившегося водорода; B — барометрическое давление; t — температура окружающего воздуха; a — навеска исследуемого вещества (в граммах).

III. АНАЛИЗ ГОТОВЫХ ПРОДУКТОВ

Полимерные силиконы производятся в различных видах, как указано в разделе I. Сведения о типе силикона, присутствующего в исследуемой смеси, можно получить в результате предварительных испытаний и последующих детальных химических и физических исследований. Некоторые, описываемые ниже операции могут оказаться очень полезными в этих исследованиях.

1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

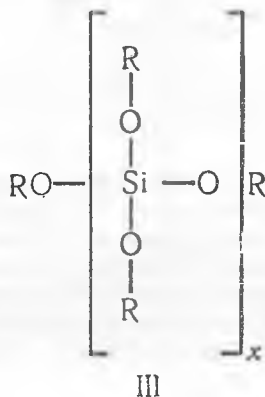
Если в состав исследуемой смеси входит кремний, то при сжигании небольшого количества вещества на кончике шпателя остается белого цвета

зола [74], которая растворяется в плавиковой кислоте, не оставляя осадка при выпаривании полученного раствора. В отсутствие наполнителей это испытание позволяет отличить силиконы от других типов пластиков.

После сплавления с перекисью натрия и карбонатом кремний можно качественно обнаружить полумикрометодом, описанным Гильманом, Ингамом и Горсихом [27a]*.

Если исследуемая смесь представляет собой жидкость, то нагревание нескольких ее капель в металлической чашке даст возможность отличить смолу от жидкости. Жидкости остаются маслянистыми, в то время как смолы высыхают, превращаясь в неподвижную пленку.

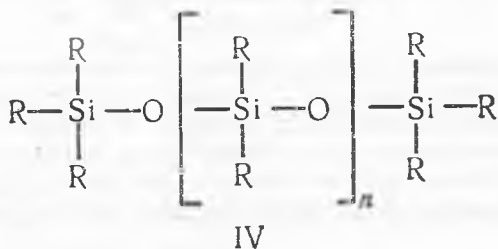
Силиконовые жидкости (и смолы) инертны по отношению к действию воды и разбавленных кислот и щелочей. Они отличаются этим от так называемых силиконовых «эфиров» и «полиэфиров» [30, 66] типа (III):



Поверхность различных материалов, обработанная силиконами, проявляет гидрофобные свойства [35, 88].

2 ЖИДКОСТИ

Силиконовые жидкости представляют собой полимерные силоксаны, характеризующиеся средним числом замещающих групп R, большим двух [89]. Их общую формулу можно представить в следующем виде (IV):

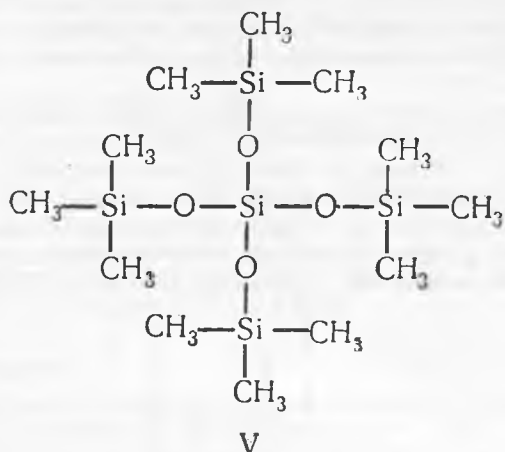


где n варьирует от нуля до очень большого числа, а R может быть практически любым органическим радикалом.

Необходимо также отметить, что, хотя большинство кремнийорганических жидкостей производится из ди- и триорганозамещенных силанов,

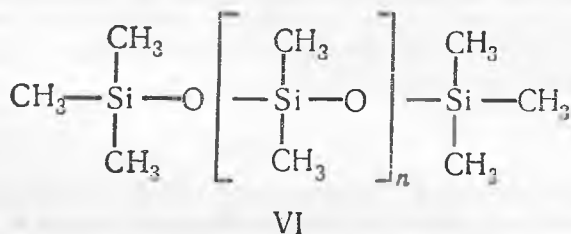
* Первые качественные реакции на кремнийорганические соединения значительно ранее были открыты советскими учеными [27—29] (см. дополнительную литературу). — Прим. ред.

можно получить жидкие полимеры с монозамещенными и незамещенными звеньями. В литературе описано соединение (V) [91].



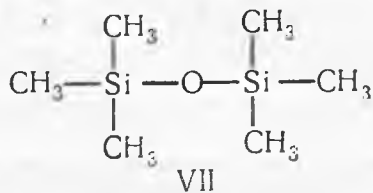
Оно является жидкостью, если исходить из определений, данных в этой статье, поскольку среднее число групп R в нем больше двух; все силоксановые цепи оканчиваются стабильными группами R. Возможны и другие разветвленноцепные жидкости [67, 82].

Из них наиболее важными в практическом отношении являются диметилзамещенные силоксаны с триметилзамещенными силоксигруппами, замыкающими цепь полисилоксана (VI):



Метилсиликоновые жидкости

Главными фирмами, производящими метилсиликоновые жидкости, являются «Dow Corning Corporation», «General Electric Company» и «Union Carbide and Carbon Corporation», которые изготавливают разнообразные кремнийорганические жидкости от водянистых до вязких полимеров с длинноцепными молекулами. Первым членом этой серии соединений является димер, в котором каждый атом кремния соединен с тремя метильными группами (VII):



Гексаметилдисилоксан

Наиболее важные физические свойства этого класса соединений приведены в табл. 6. Отличительными особенностями указанных соединений являются низкий температурный коэффициент вязкости и низкая летучесть по сравнению с органическими жидкостями.

Таблица 6

Физические свойства метилсилоксановых жидкостей

Вязкость, санти-стокс при 25° С	Температурный коэффициент вязкости ^а	Диэлектрическая проницаемость ^б	Температура замерзания, °С	Кипение		Температура вспышки ^г , °С	Теплопроводность ^г	Уд. вес 25/25° С	n_D^{25}
				температура, °С	давление, мм рт. ст.				
0,65	0,31	2,18	-68	99,5	760	-1,1	0,00024	0,761	1,375
1,0	0,37	2,32	-86	152	760	37,7	0,00024	0,818	1,382
1,5	0,46	2,40	-76	192	760	71	0,00025	0,853	1,387
2,0	0,48	2,45	-84	230	760	79,4	0,00026	0,873	1,390
			Температура застывания ^д						
3,0	0,51	2,52	-65	70—100	0,5	101	0,00027	0,900	1,394
5,0	0,55	2,58	-65	120—160	0,5	135	0,00028	0,920	1,397
10	0,57	2,65	-65	>200	0,5	163	0,00032	0,940	1,399
20	0,59	2,68	-60	>200	0,5	271	0,00034	0,955	1,400
50	0,59	2,72	-55	>250	0,5	279	0,00036	0,960	1,402
				Потери после 48 час ^е					
				температура, °С	%				
100	0,60	2,74	-55	200	<2	302	0,00037	0,970	1,4030
200	0,62	2,74	-53	200	<2	315	0,00037	0,971	1,4031
350	0,62	2,75	-50	200	<2	315	0,00038	0,972	1,4032
500	0,62	2,75	-50	200	<2	315	0,00038	0,972	1,4033
1000	0,62	2,76	-50	200	<2	315	0,00038	0,973	1,4035
			Температура затвердевания						
12 500	0,58	2,82	-46	200	<2	315	0,00038	0,974	1,4035
30 000	0,61	2,77	-44	200	<2	315		0,975	1,4035

^а $1 - (V_{99^\circ \text{C}} / V_{38^\circ \text{C}})$.

^б При 1000 циклах и 25° С; определение диэлектрической проницаемости производилось при применении шеринговского моста, АОИМ D 150-47Т.

^в Образец находился в открытой чашке, АОИМ D 92-33.

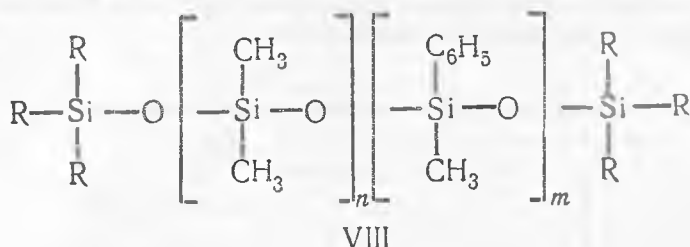
^г г-кал/(сек·см²·°С) при 50° С.

^д Определение велось по методу АОИМ D 97-39, раздел 5-7.

^е Потеря в весе (в %) при нагревании 35-40 г образца в течение 48 час при 200° С в стакане емкостью 15 " поверхностью дна в 19 см².

Известен другой важный класс жидкостей, проявляющих специфические свойства, которые содержат фенильные группы вместо некоторых

метильных [45]. Их структуру можно представить следующей формулой (VIII):



где n и m могут принимать почти любые значения. Конечные группы R могут быть фенильными или метильными, или теми и другими. Фенилсодержащие жидкости более стойки по отношению к действию окислителей [68], чем метильные жидкости, но вязкость их изменяется в зависимости от температуры в большей степени. Некоторые физические свойства этих жидкостей приведены в табл. 7.

Таблица 7

Физические свойства типичных применяемых в промышленности силиконовых жидкостей, содержащих фенильные и метильные радикалы

	Отношение m полимерных звеньев к n полимерным звеньям		
	1/9	1/1	1/0
Вязкость, сантистоксы при 25° С	50—100 000	100—150	475—525
Температура вспышки, °С	288	302	302
Температура замерзания, °С	—59 до —70	—48 до —51	—22
Удельный вес 25/25° С	0,99—1,0	1,07	1,10
Показатель преломления n_D^{25}	1,42—1,43	1,48—1,50	1,52—1,54
Коэффициент расширения ^a при нагревании на 1° С, $K \cdot 1000$	0,96	0,75	0,75

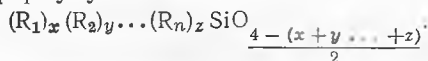
$$^a K = (V_t - V_0) / V_0 t.$$

А. Химические методы исследования

(I) Определение кремния

Точное количественное определение кремния имеет весьма важное значение, так как позволяет без дополнительных исследований получить много ценных сведений о структуре исследуемого вещества. Это особенно относится к жидкостям.

На основании данных о строении силиконов можно предложить для них эмпирическую формулу



Средний вес полимерного звена можно вычислить так, как показано в табл. 8.

Таблица 8

Вычисление веса полимерного звена на основании значений веса его составляющих частей

Компонент	Вес
R_1	Вес групп $x \cdot R_1$
R_2	Вес групп $y \cdot R_2$
R_n	Вес групп $z \cdot R_n$
Кислород	$\frac{4 - (x + y \dots + z) \cdot 16}{2}$
Кремний	1·28,09
Всего	Вес полимерного звена

Из этих данных видно, что процентное содержание кремния может быть представлено в виде соотношения

$$\% \text{ Si} = \frac{28,086 \cdot 100}{\text{Вес полимерного звена}}$$

или

$$\text{Вес полимерного звена} = \frac{28,086 \cdot 100}{\% \text{ Si}}$$

За исключением жидкостей, отличающихся низкой вязкостью (т. е. вязкостью меньшей, чем 100 сантистокс), влияние концевых групп на результаты анализа пренебрежимо мало и структура примерно отвечает формуле $(R_2\text{SiO})_x$. Рассмотрим веса полимерных звеньев двух различных жидкостей; например, для $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x$ вес полимерного звена равен 74, для $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{SiO}]_x$ он равен 136. Таким образом, значение веса полимерного звена, равное приблизительно 74, которое получено определением одного лишь кремния, дает основание предположить, что исследуемый полимер представляет собой целиком метилсилоксановую жидкость. Аналогично значение 136 может явиться свидетельством наличия фенилметилсилоксана, а промежуточные значения указывают на возможное присутствие смеси диметил- и фенилметил-структур. Однако очевидно, что такого рода заключения не являются окончательными, так как замещающие группы могут не быть фенильными или метильными.

Как показывают исследования автора, наилучшим методом определения кремния является весовой метод с применением оксина, описанный в разделе II (стр. 343).

(2) Определение углерода

В дополнение к определению кремния часто необходимо определить содержание углерода в исследуемом кремнийорганическом соединении. Это позволяет рассчитать отношение углерода к кремнию (C/Si):

$$\text{C/Si} = \frac{\% \text{ C}/12,01}{\% \text{ Si}/28,086}$$

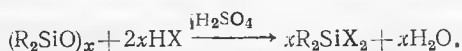
Углерод может быть определен посредством известного микрометода сухого сжигания [27, 59]. Одним из существенных недостатков его является возможность образования карбида кремния SiC, который очень устойчив по отношению к дальнейшему окислению [55]. Для предотвращения образования карбида кремния необходимо взять маленькую навеску анализируемого вещества и рассыпать его тонким слоем в подходящей лодочке для сжигания. Сжигание следует выполнять медленно, как предложил Рохов [74]*.

(3) Определение хлора

Некоторые силиконы, содержащие хлор или другие галогены, связанные с органическими радикалами, предназначаются для специальных целей [13, 26]. Их анализируют с целью определения хлора сплавлением в бомбе Парра. Образующийся при этом плав растворяют в воде, подкисляют азотной кислотой и титруют стандартным раствором нитрата серебра. Одним из возможных методов определения хлора является отщепление его от органических радикалов путем кипячения анализируемого образца в среде бутилового спирта с металлическим натрием; кипячение производится в колбе с обратным холодильником. Титруют раствором нитрата серебра после подкисления раствора азотной кислотой.

(4) Расщепление силоксанов и отщепление углеводородных радикалов

Было сделано несколько попыток анализа силиконов путем проведения реакции Флуда [15, 25]. В присутствии серной кислоты и галоген-ионов силоксаны проявляют тенденцию к деполимеризации и образованию галогенсиланов. Этот процесс является обратной реакцией конденсационной полимеризации:



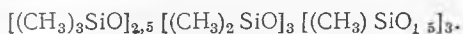
Бутц и Фридман [12] изучили данную реакцию всесторонне с целью разработки общего метода анализа силиконов. Они получили почти количественные результаты путем проведения реакции с жидким фтористым водородом. Эта методика пригодна для метилсилоксанов, но силоксаны, содержащие фенильные радикалы, претерпевают расщепление, сопровождающееся образованием бензола.

Из-за опасности работы с жидким фтористым водородом и трудностей улавливания и разделения продуктов реакции применение этого метода не кажется целесообразным.

Щелочи тоже расщепляют силоксановые связи. Хайд [40] разработал метод, основанный на применении гидроокисей щелочных металлов для разделения отдельных звеньев силоксанов, отличающихся различной функциональностью. Эти звенья полимеров проявляют разную реакционную способность по отношению к действию щелочей. Поэтому, регулируя концентрацию и количество добавляемого реагента, можно перевести некото-

* Советские ученые разработали более совершенные методы элементарного анализа кремнийорганических соединений [12—14, 36] (см. дополнительную литературу). — Прим. ред.

рые связанные части полимера в растворимые в воде натриевые соли, а другие составные части, образующие масла, выделить путем экстрагирования растворителями или путем дистилляции. В качестве примера такого анализа Хайд описывает разделение смеси полимеров типа



К 25 весовым частям полимера добавляют 9,64 части гидроокиси натрия, нагревают до 70—80° и перемешивают. По охлаждении к реакционной смеси, которая бывает почти твердой, добавляют 1 часть воды и снова нагревают при перемешивании в течение 15—20 мин при 80° С. Трехзамещенный компонент дает при вакуумной дистилляции 3,3 части гексаметилдисилоксана. К остатку после отгонки добавляют 5 частей диэтилового эфира, 30 частей воды, перемешивают и охлаждают. При этом образуется эмульсия, которую разделяют дальнейшим разбавлением водой. Маслянистый слой дает 12 частей диметилсилоксана. Из водного раствора выделяют 7,6 части концентрированного монометилсилоксана.

В этом случае был использован один атомный эквивалент натрия в виде каустика на один атомный эквивалент кремния, присутствующего в виде моно- и диорганосилоконового соединения. В процессе отделения триорганокремнеорганического соединения реакционная смесь содержала 0,23 моля воды на атом натрия; количество воды было увеличено до 6,98 моля на 1 атом натрия при отделении диорганокремневого соединения.

Аналогичным способом Хайд разделил компоненты жидкостей, содержащих фенилзамещенные.

При умеренной температуре силоксаны подвергаются перегруппировке под действием щелочей, а при 200°, как показали исследования Крибля и Эллиотта [56], происходит разложение с образованием углеводородов. Указанные авторы установили, что при высоких температурах метилсилоксаны реагируют с водными растворами гидроокиси натрия с образованием метана и силиката натрия.

Вилькок [89] и Скотт [83] исследовали в условиях равновесия силоксановую перегруппировку, происходящую в присутствии каталитических количеств серной кислоты. Исходя из результатов этих исследований, Редель [76] разработал метод определения функциональности в силиконах. Первоначально он был предложен для определения функциональности в хлорсиланах, но поскольку опыты проводятся с гидролизованнми смесями, этот метод может с тем же успехом использоваться для анализа силоксанов. Применение его ограничено исследованием двухкомпонентных смесей силоксанов, отличающихся различной функциональностью. Весьма целесообразно наряду с данными, получаемыми этим методом, учитывать также данные других исследований, например инфракрасные спектры.

При определенных условиях углеводородные радикалы в силоксанах могут отщепляться под действием кислот. Киппинг и Лойд [54] доказали, что в присутствии серной кислоты легко отщепляются фенильные группы с образованием бензолсульфоновой кислоты. Позднее Буркхард и Нортон [14] разработали схему анализа силиконов, основанную на образовании углеводородов под действием серной кислоты. Они указывают, что 70% метильных групп метилсилоксанов отщепляются с образованием метана. Другие алкилзамещенные дают меньшие выходы. Автор настоящей статьи установил, что фенильные группы отщепляются количественно в дымящей серной кислоте при 90° С.

Хваловский и Бажант [19] исследовали отщепление арильных групп силоксанов и силанов под влиянием азотной кислоты. Продукты расщепления представляют собой арилнитропроизводные. Выход достигает 90%. После расщепления нитропроизводные могут быть разделены и охарактеризованы обычным образом.

Так как указанные реакции расщепления не являются количественными, они дают возможность лишь качественно охарактеризовать исследуемые продукты и установить тип углеводородного заместителя, входящего в состав данного вещества.

В отсутствие кислорода силоксаны подвергаются термическому расщеплению с образованием летучих низкомолекулярных продуктов, молекулы которых имеют циклическое строение или представляют собой открытые короткие цепи [70, 82]. Если полученную смесь подвергнуть дистилляции в отсутствие катализатора, то можно затем идентифицировать отдельные соединения при помощи инфракрасной спектроскопии [11, 46, 92] или рентгеновского анализа [42].

Этот способ часто с успехом применяют для отделения полимеров от наполнителей. Температуры, требуемые для полной отгонки полимеров, обычно более высоки, чем те, которые необходимы в отсутствие наполнителей.

Исследуемый образец неплотно помещают в кварцевую пробирку, обмотанную нихромовой проволокой (нагреватель). После того как система будет продута инертным газом, например азотом, включается ток и устанавливается такой режим нагревания, чтобы температура внутри трубки составляла приблизительно 700—800° С. В процессе нагревания в пробирку медленно пропускают ток азота. Перегоняющиеся продукты собирают в приемник, охлаждаемый сухим льдом. В присутствии следов влаги наблюдается отщепление некоторых замещающих групп. Если применяют закрытую систему и циркуляционный насос, то по завершении процесса можно проанализировать газообразные продукты.

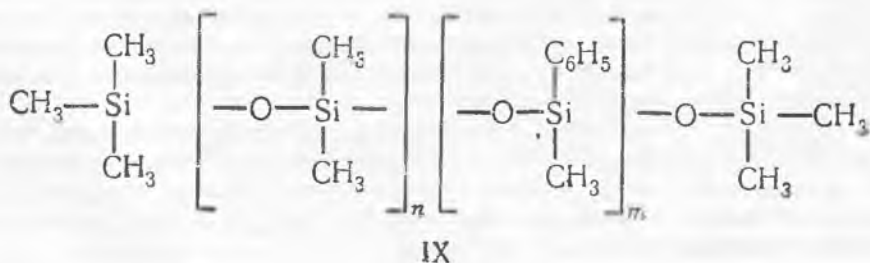
Б. Физические методы исследования

Свойства силиконовых жидкостей указаны в табл. 6 и 7. Наряду с другими физическими характеристиками, исследование этих свойств может иметь большое значение при структурном анализе кремнийорганических полимеров.¹

(1) Показатель преломления

Для большинства полимеров по мере удлинения цепи значение показателя преломления первоначально остается относительно постоянным, но затем наблюдается некоторое его изменение. Это справедливо также и для силиконов [36, 37].

Во всех метилсиликоновых жидкостях показатель преломления (n_D^{20}) равен 1,403—1,404. При замене метильных групп фенильными радикалами величина его резко увеличивается и достигает 1,52—1,54 для фенилметилсилоксанов. Для силоксанов с числом звеньев равным 100 или более предложена следующая формула:



Интересно сравнить значения показателя преломления при изменении отношения m/n (см. табл. 9).

Таблица 9

Значения показателя преломления силоксанов с различным содержанием фенильных радикалов ($n + m > 100$)

	Отношение m/n	n_D^{25}
$(\text{CH}_3)_3\text{Si} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OSi} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	0/1	1,403
$(\text{CH}_3)_3\text{Si} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OSi} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{OSi} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m \text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	1/9	1,42-1,43
$(\text{CH}_3)_3\text{Si} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OSi} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{OSi} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m \text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	1/1	1,48-1,50
$(\text{CH}_3)_3\text{Si} \left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{OSi} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m \text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	1/0	1,52-1,54

Данные о преломлении групп и связей были применены при структурном анализе силиконов [17, 43, 48, 85, 85а, 86]. Уоррик [87] пользовался этими данными при исследовании чистоты продуктов и даже установил количество концевых блокирующих групп в открытых цепях диметилсилоксановых полимеров.

2) Растворимость

Силиконовые жидкости значительно отличаются друг от друга по растворимости, меняющейся в зависимости от типа замещающих групп и вязкости жидкости.

Метилсиликоны, характеризующиеся низкой вязкостью, растворяются в большем числе растворителей, чем гомологи, отличающиеся высокой вязкостью. В табл. 10 представлены данные по растворимости метилсиликоновых жидкостей в различных растворителях.

Жидкости, содержащие фенильные группы, более растворимы в полярных растворителях. Таким образом, по растворимости в метаноле можно отличить метилсиликоновые жидкости (с вязкостью выше 50 сантистокс) от силиконовых жидкостей, содержащих фенильные радикалы. Для того чтобы исследуемый образец растворился в метаноле, необходимо, чтобы количество замещающих фенильных радикалов в нем составляло 0,2 на звено силоксана.

Таблица 10

**Растворимость метилсиликоновых жидкостей
в различных растворителях**

Растворители, смешивающиеся в любых соотношениях с жидкостями № 200 различной степени вязкости, выпускаемых фирмой «Dow Corning Corporation».

Амилацетат	Гексиловый эфир
Бензол	Керосин
Четыреххлористый углерод	Метилэтилкетон
Хлороформ	Нефтяной растворитель *
Дихлорэтилен	Перхлорэтилен
Этиловый эфир	Стоддардовский растворитель **
2-Этилгексанол	Трихлорэтилен
Бензин	Ксилол

Вещества, в которых не растворяются жидкости № 200 фирмы «Dow Corning» с вязкостью выше 5 сантистокс

Карбитол	Этиленгликоль
Целлозольв	Метанол
Циклогексанол	Жидкое парафиновое масло
Диметилфталат	Вода

Вещества, которые во всех отношениях смешиваются с жидкостями фирмы «Dow Corning», характеризующимися вязкостью в пределах 0,65—10 сантистоксов, и вообще не смешиваются с жидкостями с вязкостью выше 50 сантистоксов.

Ацетон	Этанол
Бутанол	Гептадеканол
Диоксан	Изопропанол

(3) Инфракрасные спектры

Сочетание методов химического анализа с исследованием физических свойств позволяет химику достигнуть удовлетворительных результатов при исследовании силиконовых полимеров. Однако более точным методом является инфракрасная спектроскопия.

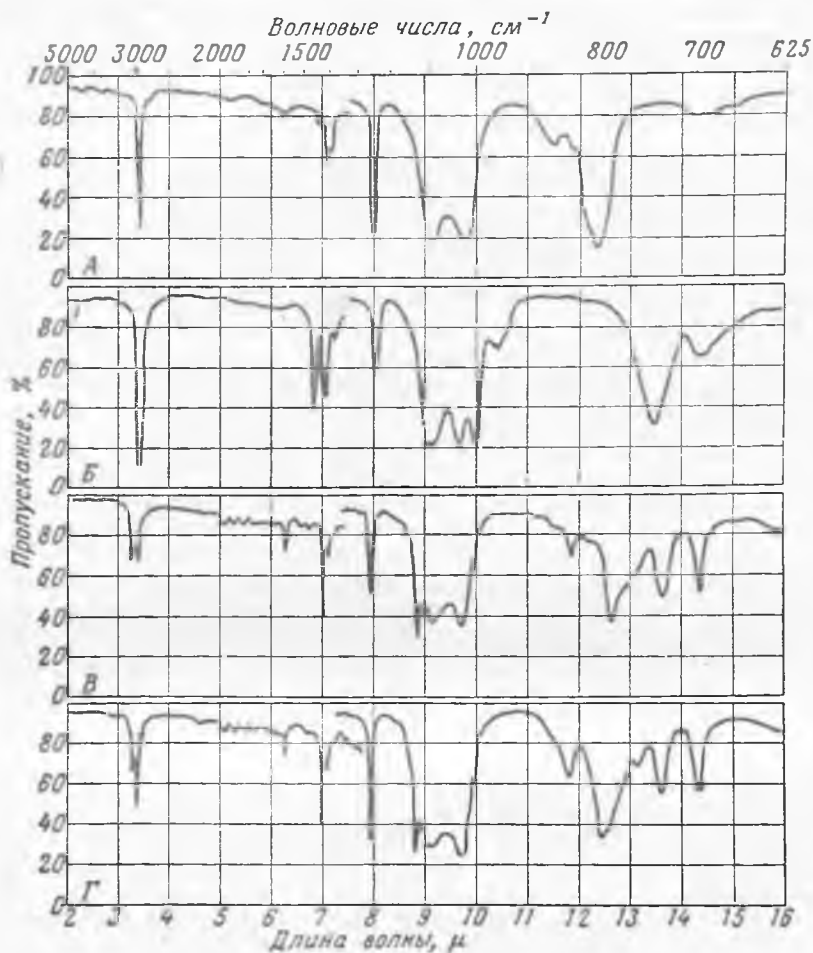
В отличие от органических соединений силиконы поглощают слабо в области 2—7 μ , но сильно абсорбируют в области от 7 до 15 μ . Дополнительно известно несколько характеристических частот для различных типов замещенных силиконов. Например, как было указано в разделе II, фенильные группы, связанные с кремнием, показывают отчетливый максимум при 7,0 μ , а метильные группы поглощают в области 7,8—8,0 μ . Связи кремний—кислород отвечает интенсивная полоса, лежащая в области 9—10 μ , и по характеру этой полосы можно судить о структуре полимера [11, 73, 91, 92].

Если фенильная группа замещена в бензольном кольце, например метильной группой, то можно по инфракрасному спектру установить положение этой замещающей группы [20].

* Этот растворитель представляет собой нефтяную фракцию, кипящую в пределах ~ 90 — 150°C .

** Стоддардовским растворителем в США называют нефтяной дистиллат, перегоняющийся в пределах 175 — 210°C .—Прим. ред.

Типичные спектры метил-, этил- и двух фенилметилсилоксанов представлены на рис. 5.



Р и с. 5. Инфракрасные спектры поглощения некоторых типов силиконовых жидкостей.

А — диметилсилоксан; Б — диэтилсилоксан; В — фенилметилсилоксан (с большим содержанием фенила); Г — фенилметилсилоксан (со средним содержанием фенила). Приведены спектры для 10%-ных растворов в CCl_4 (2—7,5 μ) и 2%-ных растворов в CS_2 (7,5—16 μ).

(4) Вязкость

Измерение вязкости силиконовых полимеров, подобно исследованию вязкости других типов высокомолекулярных соединений, дает возможность сделать заключения о размерах полимерных цепей.

Барри [7], исследуя метилсилоксаны, определил константы уравнения Штаудингера, связывающего характеристическую вязкость (в толуоле) с молекулярным весом:

$$[\eta] = KM_n^a,$$

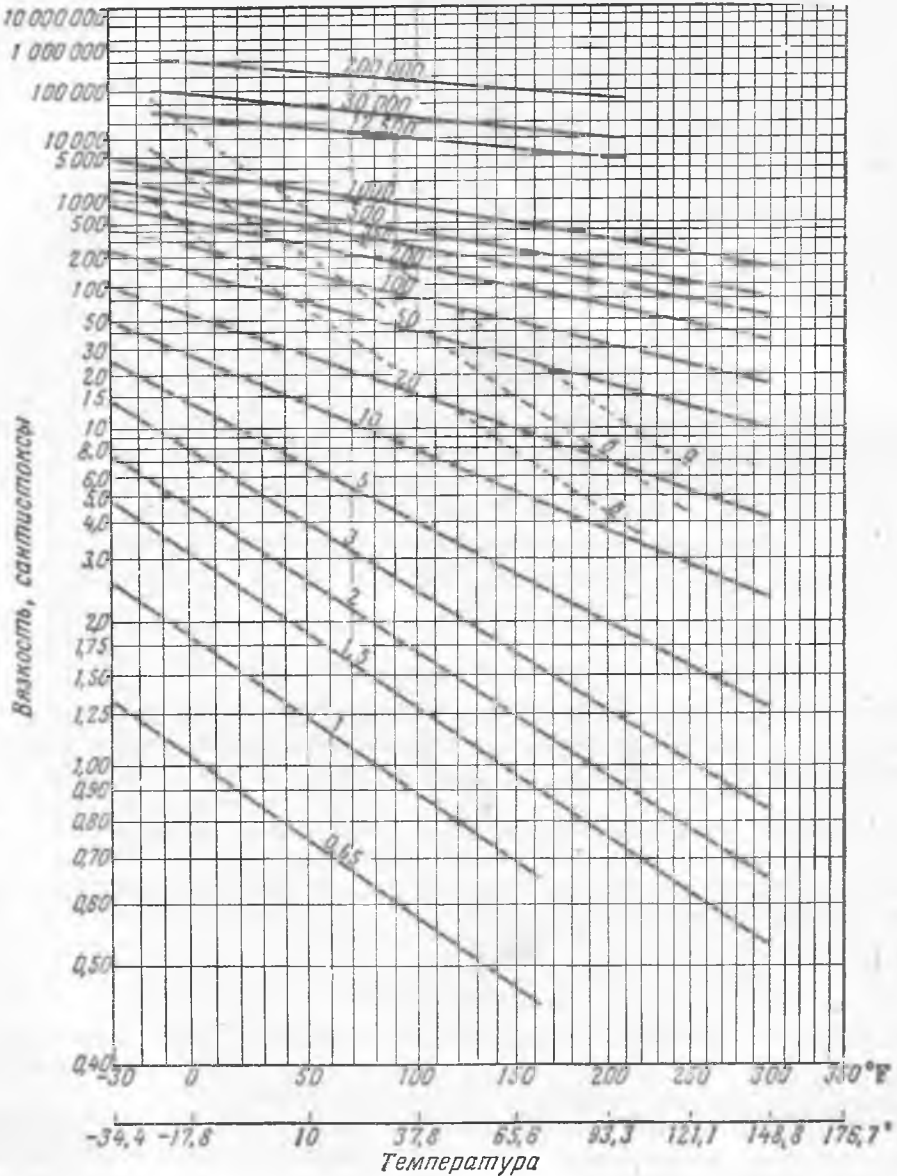
где $[\eta]$ — характеристическая вязкость; M_n — величина среднечислового

молекулярного веса исследуемого полимера; K — постоянная, равная $2,00 \cdot 10^{-4}$; a — показатель, равный 0,66.

Барри также нашел, что молекулярный вес связан с вязкостью метил-силоксановых полимеров:

$$\log \eta = 1,00 + 0,0123M_n,$$

η — вязкость в сантипуазах при 25°C .



Р и с. 6. Зависимость вязкости от температуры для жидкостей № 200 фирмы «Dow Corning» и некоторых нефтяных масел.

Сплошные кривые относятся к жидкостям № 200 фирмы «Dow Corning»; цифры на этих кривых означают число сантистоксов.
 a — нефтяное масло № 30; b — нефтяное гидравлическое масло.

Согласно наблюдению Харда [38], зависимость логарифма вязкости метилсилоксановых жидкостей от логарифма числа атомов кремния в цепи полимера выражается почти прямой линией.

Метилсиликоновые жидкости имеют очень пологие кривые вязкости в зависимости от температуры, как показано на рис. 6. Фенилметилсилоксаны занимают в этом отношении промежуточное положение между метилсиликоновыми жидкостями и нефтяными маслами.

(5) Отношение к нагреванию

Из органических групп, связанных с кремнием, наиболее стабильными к действию окислителей являются фенильные радикалы [21, 68, 88]. Ниже 250° не наблюдается заметного окисления фенильных групп в фенилполисилоксанах. Следующими по стабильности к окислению являются метильные группы, которые имеют окислительный порог в пределах 180—200°. Сопротивление к окислению уменьшается по мере увеличения числа углеродных атомов, входящих в состав углеводородных радикалов. Например, этильные радикалы быстро окисляются при 138°, а бутильные при 120°.

В процессе окисления происходит отщепление групп по связи кремний — кислород и одновременно наблюдается окисление органических групп. Главными продуктами окисления метилсиликоновых полимеров являются формальдегид и муравьиная кислота [4].

При отщеплении углеводородных радикалов кремний соединяется с кислородом и, если процесс продолжается достаточно долго, образуется двуокись кремния.

При температуре 200° этот процесс протекает медленно, но для метилсилоксанов скорость его измерима. Для фенилметилсилоксанов скорость окисления при 200° чрезвычайно мала, что указывает на повышение стабильности в присутствии фенильных групп.

Окисление приводит к желатинизации жидкости, когда число органических радикалов, приходящихся на 1 атом кремния, становится менее 2,0, т. е. значения, требуемого для жидкостей. В начальной стадии желатинизации полимеры находятся в промежуточном состоянии, отвечающем переходу от жидкости к смоле.

Если желатинизация измеряется в открытом стакане при 250°, нагреваемом в сушильном шкафу с принудительной циркуляцией воздуха, то время, требующееся для желатинизации метилсиликоновых жидкостей, составляет меньше 100 час. Жидкости, отличающиеся высоким содержанием фенильных радикалов (отношение фенильных радикалов к кремнию 0,5 или выше), более стабильны; для их желатинизации требуется от 1000 до 2000 час. В начале желатинизации жидкости становятся вязкими, и если стеклянную палочку опустить ниже поверхности и вынуть обратно, то прилипший к ней полимер вытянется в нить.

3. ЭМУЛЬСИИ

Для многих целей, начиная от полировки до формования, силиконовые жидкости рекомендуется применять в виде водных эмульсий. Эти эмульсии обычно состоят только из силиконовой жидкости, эмульгатора и воды.

Простейшим способом разделения эмульсий на их составляющие является добавление спирта. После разделения плотность водной фазы можно путем добавления какой-либо соли, например хлорида кальция, довести до такой величины, при которой жидкость поднимется в верхний слой и сможет быть отделена центрифугированием.

Если разделение при помощи спирта не удается осуществить достаточно полно, то применяют другой метод, основанный на азеотропной отгонке воды в смеси с бензолом. Для этой цели к эмульсии, помещенной в перегонную колбу, добавляют равный объем бензола. После отгонки воды, бензольный экстракт выпаривают; при этом остается силиконовая жидкость и некоторые воскообразные вещества, если они присутствуют в исследуемом продукте. Последние удаляют экстрагированием 90%-ным метанолом, а оставшуюся жидкость можно исследовать методами, описанными в разделе III-2. В зависимости от состава эмульсии применяют разные способы разделения. Краткое описание их дано в работе Ивановского [44].

4. КОМПАУНДЫ И СМАЗКИ

Компаунды и смазки получают из жидких силиконов. Для этой цели жидкость смешивают с таким наполнителем, как двуокись кремния, графит или мыло, например литийстеарат.

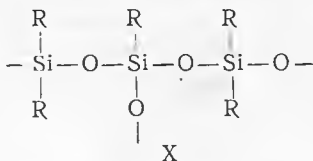
Наполнители в этих материалах могут быть отделены экстрагированием растворимых веществ метилхлоридом с последующим отфильтровыванием осадка. Фильтрат, содержащий силиконовую жидкость, выпаривают и исследуют, как указано выше.

5. СМОЛЫ

Выше рассматривались силиконовые продукты, имеющие жидкую консистенцию. Это были либо жидкости, либо эмульсии в воде или смеси с наполнителями. Такие полимеры имеют в основном линейную структуру и содержат немногим больше, чем 2 группы R на один атом кремния. Если кремнекислородная цепь не содержит концевых блокирующих групп, то она удлиняется до тех пор, пока не образуется каучук. Такого типа полимеры в сочетании с наполнителями образуют силиконовые резины. Для подробного ознакомления с этой важной областью химии силиконов, или силоксановых полимеров, следует обратиться к соответствующей литературе [22а, 24, 71].

Если полимер образуется не из ди- и трехзамещенных звеньев, а из ди- и монозамещенных, то возможно возникновение поперечных связей.

Такой тип структуры является типичным для силиконовых смол и может быть представлен в виде формулы



Монозамещенные звенья только с одной группой R соединяются через кислород с другими полимерными сегментами и образуют сложную смоляную структуру.

Силиконовые смолы могут быть подразделены на три главные группы в соответствии с областью их применения: (а) электроизоляционные смолы, (б) защитные покрытия и (в) гидрофобные вещества.

Строение силиконовых смол варьирует в более широких пределах, чем строение жидкостей. В качестве замещающих групп вводятся разнообраз-

ные органические радикалы с целью получения силиконов с желательными свойствами. К ним относятся: метил, фенил, водород, винил, этил, пропил, бутил, амил и длинноцепные алкильные радикалы, такие, как стеарил, гексадецил и т. д.

А. Электроизоляционные смолы

Смолы, применяемые в качестве электроизоляционных материалов, должны отличаться особыми свойствами в каждом отдельном случае [18, 23, 28, 49]. Для удовлетворения спроса потребителей производители выпускают на рынок много различных материалов.

На первый взгляд аналитику кажется невыполнимой задача расшифровки структуры этих веществ.

Хотя подобные исследования требуют большой затраты времени и в некоторых случаях не удастся составить полное представление о структуре, тем не менее можно получить много сведений, применив методы, описанные в разделе III-2.

Если помнить, что для теплостойкости электроизоляционных материалов производители должны вводить в состав силоксаны, содержащие фенильные, метильные и, возможно, в некоторых случаях этильные или винильные радикалы, то анализ упрощается. Можно ожидать присутствия в силиконовых смолах, применяемых для получения электроизоляционных материалов, следующих мономерных звеньев в различном сочетании: $[\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}]$, $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]$, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}]$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{SiO}]$, $[(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiO}_{1,5}]$ и $[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1,5}]$.

(1) Химическое исследование

Указанные материалы обычно поступают в продажу в виде растворов в органических растворителях, содержащих около 50% смолы. Перед началом анализа растворитель должен быть удален путем высушивания или отгонки. Выполняя эти операции, необходимо соблюдать следующее:

- 1) следить за тем, чтобы пары растворителя не воспламенились;
- 2) высушивание производить при низких температурах (80—110° С), так как при слишком сильном нагреве смолы быстро перейдут в нерастворимое состояние, что вызовет трудности при анализе.

Смолы, свободные от присутствия растворителей, что устанавливается по запаху, можно анализировать, пользуясь схемами, рекомендованными для жидкостей.

(2) Оценочные испытания

Оценочные испытания смолы производятся в соответствии с требованиями к ее качеству при данном применении [16, 18, 22]. В инструкциях АОИМ для электроизоляционных лаков [2, 3] описаны все наиболее важные контрольные испытания.

Б. Защитные покрытия

Силиконовые смолы или их сочетания с другими продуктами, применяемыми в производстве защитных покрытий [32, 33], в химическом отношении напоминают те, которые применяются в производстве электроизоляционных лаков и эмалей. Поэтому анализ их проводится в значительной

мере аналогичными способами. Химики-лакокрасочники проводят и дополнительные испытания, которые описываются в других статьях данной книги.

В. Гидрофобные силиконы

Поверхности, обработанные силиконовыми жидкостями или смолами, становятся гидрофобными. Поэтому силиконы находят широкое применение при обработке кожи, текстиля и камня.

Нанесенные на поверхность и закрепленные на ней покрытия отличаются высокой прочностью и не могут быть легко удалены. Чтобы установить количество использованного для поверхностной обработки силикона, проводят определение кремния. При малом количестве кремния лучше всего пользоваться колориметрическим методом, описанным ниже. Он применим для кож и текстиля, но, конечно, непригоден для каменных материалов, в состав которых входят соединения кремния.

Для обработки кожи силикон, в частности метилсилоксановую смолу, обычно применяют в растворах вместе с металлическими вулканизирующими агентами. Для текстиля силиконы обычно используются в виде водных эмульсий. Отделение силикона выполняется, как указано выше в разделе «Эмульсии».

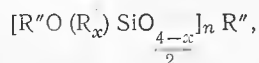
Для поверхностной обработки камня промышленные продукты предложено применять в виде растворов в органических растворителях или в виде водных дисперсий. Гидрофобные свойства зависят от типа замещающих углеводородных радикалов. Так как алкилсилоксаны проявляют в этом отношении лучшие свойства, обычно все промышленные силиконовые смолы, применяемые для указанных целей, содержат в своем составе алкильные радикалы. Желательно, чтобы содержание твердого компонента составляло от 2 до 5%. Однако для удобства транспортирования часто добавляют его в большом количестве.

Разработаны специальные способы для исследования поверхности камня, обработанного силиконами [1]. Кубики обработанного силиконами кирпича или цемента погружают в воду, и количество абсорбированной воды определяется через установленные промежутки времени.

(I) Растворы в органических растворителях

а) **Определение твердых веществ.** Определение твердых веществ как в органических растворителях, так и в водных эмульсиях, применяемых для обработки поверхностей камня, осложняется рядом причин. В случае органических растворителей трудности связаны с летучестью самих смол, что является следствием содержания в смолах низкомолекулярных полимеров.

Для того чтобы предотвратить полимеризацию и осаждение из раствора перед употреблением, концевые группы смолы часто временно блокируют гидролизуемыми группами. Такого рода смолы имеют следующее строение:



где OR'' — алкоксигруппа и n — относительно малая величина.

При выпаривании некоторые низкомолекулярные полимеры удаляются вместе с растворителем. Другим осложняющим фактором является неизвестный состав групп R' .

Возможно, лучшим способом получения данных о содержании твердых веществ служит описанная ниже методика.

Методика определения

Порцию смолы (почти не содержащую летучих фракций) подвергают выпариванию при 100° С, чтобы удалить растворитель. (Для нагревания применяют электронагреватель во избежание воспламенения паров органического растворителя.) Затем содержание кремния в смоле определяют методом с применением оксина, описанным в разделе II. В исходном растворе кремний можно определять этим же путем, но предпочтительным является колориметрический метод [61], описанный ниже.

Из двух значений кремния вычисляют содержание твердых веществ по формуле

$$\% \text{ твердых веществ} = \frac{\% \text{ Si (в растворе)} \cdot 100}{\% \text{ Si (в регенерированной смоле)}}$$

б) Колориметрическое определение кремния. Колориметрический метод позволяет определить кремний в разбавленных растворах, где содержание его составляет менее чем 10%. Описание методики дано Калером [47].

Образец исследуемого вещества разлагают путем сплавления с перекисью натрия. Последующая реакция образовавшейся кремневой кислоты с молибдатом аммония приводит к получению желтого кремнемолибденового комплекса, который может быть восстановлен сульфитом натрия в синюю гетерополикислоту. Степень посинения раствора измеряют посредством подходящего спектрофотометра. Пользуясь калибровочной кривой, можно устанавливать содержание кремния в процентах в исследуемом образце.

Приборы

Никелевая бомба Парра емкостью 25—30 мл.

Паяльная лампа, работающая на смеси светильного газа и кислорода.

Спектрофотометр с кюветой в 50 мм, пригодный для измерений в области 700—800 мμ.

Стакан из никеля (или из монель-металла) емкостью 400 мл.

Мерная колба на 1000 мл.

Мерная колба на 100 мл.

Пипетки.

Реагенты

X. ч. концентрированная хлористоводородная кислота.

1 н. раствор хлористоводородной кислоты.

10%-ный раствор молибдата аммония (20 г $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ растворяют в 180 мл воды в никелевом стакане). Приготавливают непосредственно перед определением.

Сульфит натрия, 17%-ный раствор (170 г Na_2SO_3 растворяют в 830 мл воды).

Перекись натрия.

Стандартный раствор кремнекислоты. 0,0321 г полевого шпата (образец № 70 по Американскому бюро стандартов или эквивалентный вес образца № 99) помещают в бомбу Парра и обрабатывают, как описано для исследуемого образца. После сплавления и разбавления до 1000 мл концентрация кремния должна составлять 0,01 мг на 1 мл раствора.

Калибрование

Аликвотные части приготовленного стандартного раствора, содержащие 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10 и 0,12 мг кремния, переносят в мерные колбы емкостью 100 мл. Добавляют дистиллированную воду до объема 50 мл, 5 мл 1 н. раствора хлористоводородной кислоты и 5 мл 10% раствора молибдата аммония. Смесь оставляют на 2 мин, затем приливают 10 мл раствора сульфита натрия и доводят объем дистиллированной водой до метки. Порцию приготовленного раствора вливают в кювету фотометра и

измеряют пропускание через 7 мин, считая с того момента, как начали добавлять сульфит натрия. Нулевую точку фотометра устанавливают путем проведения холостого опыта точно таким же способом, как опыты с калибровочными образцами, за исключением того, что применяемый раствор не содержит кремния. Пропускание измеряют при длине волны 715 мμ.

В следующей таблице представлены некоторые типичные результаты, полученные при толщине 50 мм слоя раствора в кювете.

Si, мг	Пропускание, %	Si, мг	Пропускание, %
0,00	100	0,08	31,8
0,02	75	0,10	23,8
0,04	54,9	0,12	17,9
0,06	42,3		

Методика определения

Применяется методика сплавления в бомбе Парра, описанная в разделе II для метода с применением оксина, вплоть до перевода водного раствора в мерную колбу. Если смолы растворены в органических растворителях, то отбираются соответствующие части раствора. Текстильные или кожевенные образцы должны быть разорваны на мелкие куски.

Если водный раствор, полученный в результате обработки плава, образованного в бомбе, прозрачен, то добавляют к нему небольшое количество 10%-ного раствора NaOH до тех пор, пока не начнется осаждение гидроксида никеля. Осадок гидроксида никеля растворяют в минимальном количестве хлористоводородной кислоты. Очень важно, чтобы раствор был возможно близок к нейтральному состоянию. Раствор переносят в мерную колбу емкостью в 1 л, куда наливают дистиллированную воду, не доводя объем на 15—20 мл до метки. Раствору дают постоять не менее 2 час, после чего наполняют колбу водой до метки и ее содержимое тщательно перемешивают.

Аликвотную часть, содержащую не более чем 0,125 мг кремния, переносят в мерную колбу на 100 мл. Если аликвотная часть раствора составляет менее 50 мл, то объем ее доводят приблизительно до 50 мл дистиллированной водой. Добавляют 5 мл 1 н. раствора хлористоводородной кислоты, 5 мл молибдата аммония и раствору дают постоять точно 2 мин. Очень важно, чтобы период времени между добавлением реагента и измерением окраски раствора был одинаковым во всех опытах. Это легче всего достигается при применении автоматического прибора, регулирующего продолжительность операции. Добавляют 10 мл раствора сульфата натрия. Объем содержимого колбы доводят дистиллированной водой до метки и порцию раствора переносят в кювету фотометра. Пропускание измеряют через 7 мин после начала добавления сульфата натрия. Одновременно, фотометр устанавливают на нулевую точку, проводя холостой опыт (применяют чистую капсулу, сплавляют в бомбе и т. д.). Достаточно одного холостого опыта при анализе нескольких образцов при условии, что анализ длится не более двух часов и что аликвотные части содержат одинаковые количества анализируемого вещества. По значениям пропускания вычисляют, пользуясь калибровочной кривой, количество кремния (в мг), содержащееся в аликвотной части раствора.

Вычисление результатов анализа

$$\frac{(G/1000)(1000/V) \cdot 100}{a} = \% \text{ Si} = \frac{G \cdot 100}{V \cdot a};$$

G — вес Si (в мг); V — объем аликвотной части раствора (в мл); a — навеска образца (в граммах).

(2) Водные дисперсии

Может показаться аномальным, что силиконы, отличающиеся гидрофобностью, диспергируются в воде [57]. Тем не менее дисперсии смол в водных растворах щелочей удается приготовить; их используют в специальных целях, например при строительстве шоссежных дорог.

При анализе водных дисперсий щелочи нейтрализуют и смолы обра-

батьвают эфиром или бензолом. Содержание твердых веществ можно определить способом, описанным выше для смол, растворимых в органических растворителях.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При описании методов анализа силиконов автор включил рассмотрение некоторых вопросов общей химии кремнийорганических соединений для уяснения ряда методик и облегчения интерпретации результатов анализа.

Вопросы о различии между жидкостями, эластомерами или смолами связаны прежде всего с условными определениями и потому решаются неоднозначно. Здесь эластомерами называли вещества с двумя замещенными группами, приходящимися на 1 атом кремния, в отличие от жидкостей, содержащих более двух замещенных групп, и смол, имеющих менее двух групп. Различие по этому признаку, по-видимому, оправдано, когда степень полимеризации очень высока. Однако низкомолекулярные циклические полимеры содержат в среднем не более двух заместителей. Они сходны с жидкостями и обычно вполне стабильны.

Для более полного ознакомления с химией силиконов следует обратиться к соответствующей литературе*.

ЛИТЕРАТУРА

1. A n d e r e g g F. O., ASTM Bull., № 156, 71 (1949).
2. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards for Insulating Varnishes, D 150—54T, Philadelphia, 1955, p. 500.
3. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards for Insulating Varnishes, D 1346—57, Suppl., Philadelphia, 1957, p. XIV.
4. A t k i n s D. C., M u r p h y C. M., Jr., S a u n d e r s C. E., Ind. Eng. Chem., 39, 1395 (1947).
5. B a k e r E. B., B a r r y A. J., H u n t e r M. J., Ind. Eng. Chem., 38, 1117 (1946).
6. B a l i s E. W., G i l l i a m W. F., H a d s e l l E. M., L i e b h a f s k y H. A., W i n s l o w E. H., J. Am. Chem. Soc., 70, 1654 (1948).
7. B a r r y A. J., J. Appl. Phys., 17, 1020 (1946).
8. B a s s S. L., H u n t e r M. J., K a u p p i T. A., Trans. Electrochem. Soc., 90, 255 (1946).
9. B a s s S. L., H y d e J. F., B r i t t o n E. C., M c G r e g o r R. R., Mod. Plastics, 22, № 3, 124—126, 212, 214 (1944).
10. B a s s S. L., H y d e J. F., M c G r e g o r R. R., J. Am. Ceram. Soc., 29, 66 (1946).
11. B e l l a m y L. J., The Infrared Spectra of Complex Molecules, Methuen, London Wiley, New York, 1954, Ch. 20.
12. B o o t h H. S., F r e e d m a n M. L., J. Am. Chem. Soc., 72, 2847 (1950).

* По этому вопросу имеется обширная советская литература [1—3, 9, 16, 17, 33, 40, 44]. Следует отметить также, что первая в мире, и до настоящего времени пока еще единственная, монография по анализу кремнийорганических соединений вышла из печати на русском языке [17]. Советские ученые намного раньше иностранных авторов опубликовали обзорную статью, посвященную успехам в области анализа мономерных и полимерных кремнийорганических соединений [32]. В 1962 г. в СССР вышло из печати первое практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнеорганических соединений [33] (см. дополнительную литературу). — *Прим. ред.*

13. Burkhard C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2103 (1946).
14. Burkhard C. A., Norton F. J., *Anal. Chem.*, **21**, 304 (1949).
15. Burkhard C. A., Rochow E. G., Booth H. S., Hartt J., *Chem. Revs.*, **41**, 97 (1947).
16. Bush W. J., Dexter J. F., *Trans. Am. Inst. Elec. Engrs.*, **73**, 1005 (1954).
17. Bygden A., Silicium als Vertreter des Kohlenstoffs organischer Verbindungen, Uppsala, Almqvist, and Wiksells, Boktryckeri, 1916.
18. Christensen D. F., *Prod. Eng.*, **25**, № 2, 187 (1954).
19. Chvalovsky V., Bazant V., *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **16**, 580 (1951).
20. Clark H. A., Gordon A. F., Young C. W., Hunter M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3798 (1951).
21. Currie C. C., *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 2331 (1954).
22. Currie C. G., Dexter J. F., *Technical Paper 55—46*, presented at the Winter Meeting of the Am. Inst. Elec. Engrs., January 31—February 4, 1955.
- 22a. Deasy J., Konkle G., Magnier T. G., Jr., Martin J. E., panel discussion, *Rubber Age*, **73**, 801 (1953).
23. Dexter J. F., *New High Temperature Silicone Resins*, Conf. Paper presented at the Winter Meeting of the Am. Inst. Elec. Engrs., 1953.
24. Doede C. M., Panagrossi A., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1372 (1947).
25. Flood E. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1735 (1933).
26. Gainer G. C., *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 2355 (1954).
27. Gilliam W. F., Liebhafsky H. A., Winslow A. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 801 (1941).
- 27a. Gilman H., Ingham R. K., Gorsich R. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 918 (1954).
- 27b. Gilman H., Miller L. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2367 (1951).
28. Grant G., Kauppi T. A., Moses G. L., Gibson G. P., *Trans. Am. Inst. Elect. Engrs.*, **68**, 1133 (1949).
29. Griffin P. A., *Chem. and Ind. (London)*, **1954**, 397.
- 29a. Grubb W. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3408 (1954).
30. Hamann K., *Angew. Chem.*, **62A**, 325 (1950).
31. Harvey M. C., Nebergall W. H., Peake J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4555 (1954).
32. Hedlund R. C., *Offic. Dig. Feder. Paint and Varnish Prod. Clubs*, **26**, № 376, 356 (1954).
33. Hedlund R. C., *Paint Varnish Prod.*, **44**, № 11, 61 (1954).
34. Hunter M. J., *Can. Chem. Process Inds.*, **30**, № 12, 39 (1946).
35. Hunter M. J., Gordon M. S., Barry A. J., Hyde J. F., Heidenreich R. D., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1389 (1947).
36. Hunter M. J., Hyde J. F., Warrick E. L., Fletcher H. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 667 (1946).
37. Hunter M. J., Warrick F. L., Hyde J. F., Currie C. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2284 (1946).
38. Hurd D. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 364 (1946).
39. Hyde J. F., *pat. CIIA 2371050* (1945).
40. Hyde J. F., *pat. CIIA 2574265* (1951).
- 40a. Hyde J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2166 (1953).
41. Hyde J. F., DeLong R. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1194 (1941).
42. Hyde J. F., Frevel L. K., Nutting H. S., Petrie P. S., Purcell M. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 488 (1947).
43. Infiesta J. L., Guzman G. M., *Anales real. soc. espan. fis. y quim.*, **46B**, 133 (1950); *Chem. Abstr.*, **44**, 2857 (1950).

44. Ivanovszky L., Soap Perfum. and Cosmet., **28**, 187 (1955).
45. Jackson E. G., Lamoreaux H. F., Booser E. R., Prod. Eng., **25**, 154 (1954).
46. Kagarise R. E., Weinberger L. A., U. S. Naval Research Laboratory, Office of Technical Services, Report № PB 111438, U. S. Dept. of Commerce, May, 1954.
47. Kahler H. L., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **13**, 536 (1941).
48. Kantor S. W., Osthoff R. C., Hurd D. T., J. Am. Chem. Soc., **77**, 1685 (1955).
49. Кауппи Т. А., Moses G. L., Trans. Am. Inst. Elec. Engrs., **64**, 90 (1945).
50. Kaye S., Tannenbaum S., J. Org. Chem., **18**, 1750 (1953).
51. Kipping F. S., J. Chem. Soc., **101**, 2106 (1912).
52. Kipping F. S., J. Chem. Soc., **101**, 2125 (1912).
53. Kipping F. S., Proc. Roy. Soc. (London), **159A**, 139 (1937).
54. Kipping F. S., Lloyd L. L., J. Chem. Soc., **79**, 449 (1901).
55. Kipping F. S., Doeuvre J., Traite de Chemie Organique, Vol. XIV, 553—579 (1939).
56. Kriebble R. H., Elliott J. R., J. Am. Chem. Soc., **68**, 2291 (1946).
57. Kriebble R. H., Elliott J. R., пат. США 2441422 (1948).
58. Крешков А. П., Борк В. А., Шемятенкова В. Т., Ж. анал. химии, **9**, 166 (1954).
59. Lämmer H., Chem. Tech. (Berlin), **4**, 491 (1952).
60. Martin G., Kipping F. S., J. Chem. Soc., **95**, 302 (1909).
61. McHard J. A., Servais P. C., Clark H. A., Anal. Chem., **20**, 325 (1948).
62. McGregor R. R., Silicones and Their Uses, McGraw-Hill, New York, 1954.
63. McGregor R. R., Ind. Eng. Chem., **46**, 2323 (1954).
64. McGregor R. R., Warrick E. L., пат. США 2380057 (1945).
65. McMahon H. O., Ind. Eng. Chem., **39**, 712 (1947).
66. Müller R., Chem. Tech. (Berlin), **2**, 7 (1950).
67. Müller R., Chem. Tech. (Berlin), **2**, 41 (1950).
68. Murphy C. M., Jr., Saunders C. E., Smith D. C., Ind. Eng. Chem., **42**, 2462 (1950).
69. Nagel R., Post H. W., J. Org. Chem., **17**, 1379 (1952).
70. Patnode W. R., Wilcock D. F., J. Am. Chem. Soc., **68**, 358 (1946).
71. Pfeifer C. W., Ind. Eng. Chem., **46**, 2342 (1954).
72. Podbielniak W. J., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **13**, 639 (1941).
73. Richards R. E., Thompson H. W., J. Chem. Soc., **1949**, 124.
74. Rochow E. G., An Introduction to the Chemistry of Silicones, 2nd ed., Wiley, New York, 1951, Ch. 10.
75. Rochow E. G., Gilliam W. F., J. Am. Chem. Soc., **63**, 798 (1941).
76. Roedel G. F., Anal. Chem., **20**, 705 (1948).
77. Samsel E. P., McHard J. A., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **14**, 750 (1942).
78. Sauer R. O., J. Am. Chem. Soc., **66**, 1707 (1944).
79. Sauer R. O., J. Am. Chem. Soc., **68**, 954 (1946).
80. Sauer R. O., Hadsell E. M., J. Am. Chem. Soc., **70**, 4258 (1948).
81. Sauer R. O., Scheiber W. J., Hadsell E. M., J. Am. Chem. Soc., **70**, 4254 (1948).
82. Scott D. W., J. Am. Chem. Soc., **68**, 356 (1946).
83. Scott D. W., J. Am. Chem. Soc., **68**, 2294 (1946).
84. Smith A. L., J. Chem. Phys., **21**, 1997 (1953).
85. Smith Bengt, Svensk Kem. Tidskr., **64**, 326 (1952).
- 85a. Smith Bengt, Svensk Kem. Tidskr., **64**, 330 (1952).

86. Vogel A. I., Cresswell W. T., Leicester J., J. Phys. Chem., 58, 174 (1954).
87. Warrick E. L., J. Am. Chem. Soc., 68, 2455 (1946).
88. Warrick E. L., Hunter M. J., Barry A. J., Ind. Eng. Chem., 44, 2196 (1952).
89. Wilcock D. F., J. Am. Chem. Soc., 69, 477 (1947).
90. Wöhler F., Ann., [51], 127, 263 (1863).
91. Wright N., Hunter M. J., J. Am. Chem. Soc., 69, 803 (1947).
92. Young C. W., Servais P. C., Currie C. C., Hunter M. J., J. Am. Chem. Soc., 70, 3758 (1948).

Дополнительная литература

1. Андрианов К. А., Соболевский М. В., Высокомолекулярные кремнеорганические соединения, Оборонгиз, 1949.
2. Андрианов К. А., Кремнеорганические соединения, Госхимиздат, 1955.
3. Бажант В., Хваловский В., Ратоуски И., Силиконы, Госхимиздат, 1960.
4. Бажулин Н. А., Егоров Ю. П., Миронов В. Ф., ДАН СССР, 92, 515 (1953).
5. Базилевич В. В., Гундырев А. А., Наметкин Н. С., Панченков Г. М., Топчиев А. В., Хим. и практ. прим. кремнеорганических соединений, вып. 3, 103, ЦБТИ, Л. (1958).
6. Батуев М. И., Петров А. Д., Пономаренко В. А., Матвеева А. Д., Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1956, 1070, 1243.
7. Бондаревская Е. А., Кузнецова В. М., Сявцилло С. В., Ж. анал. химии, 16, 472 (1961).
8. Воронков М. Г., Долгов Б. Н., Уч. зап. ЛГУ им. А. А. Жданова, 155, 80 (1952).
9. Долгов Б. Н., Химия кремнеорганических соединений, Госхимиздат, 1933.
10. Егоров Ю. П., Бажулин Н. А., ДАН СССР, 88, 647 (1957).
11. Егоров Ю. П., Хим. и практ. прим. кремнеорганических соединений, вып. 3, 37, ЦБТИ, Л. (1958).
12. Климова В. А., Коршун М. О., Березницкая Е. Г., ДАН СССР, 84, 1175 (1952); 96, 81 (1954).
13. Климова В. А., Коршун М. О., Березницкая Е. Г., Ж. анал. химии, 11, 223 (1956).
14. Климова В. А., Меркулова Е. Н., Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1959, 781.
15. Крешков А. П., ЖОХ, 20, 1415 (1950).
16. Крешков А. П., Кремнеорганические соединения в технике, Промстройиздат, 1956.
17. Крешков А. П., Борк В. А., Мышляева Л. В., Нессонова Г. Д., Анализ кремнеорганических соединений, Госхимиздат, 1954.
18. Крешков А. П., Сявцилло С. В., Шемятенкова В. Т., Заводск. лаборатория, 22, 1425 (1956).
19. Крешков А. П., Глудина Н. И., Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 18, 73 (1954); 20, 83 (1955).
20. Крешков А. П., Михайленко Ю. Я., Якимович Г. Ф., ЖФХ, 28, 537 (1954).
21. Крешков А. П., Михайленко Ю. Я., Якимович Г. Ф., Ж. анал. химии, 9, 208 (1954).
22. Крешков А. П., Михайленко Ю. Я., Кириченко Э. А., ЖФХ, 31, 2690 (1957).

23. Крешков А. П., Михайленко Ю. Я., Кириченко Э. А., Ж. анал. химии, 13, 127 (1958).
24. Крешков А. П., Михайленко Ю. Я., Смиреникина И. П., ЖФХ, 32, 834 (1958).
25. Крешков А. П., Нессонова Г. Д., Ж. анал. химии, 4, 220 (1949).
26. Крешков А. П., Борк В. А., Швыркова Л. А., Заводск. лаборатория (1962).
27. Крешков А. П., Вильборг С. С., Ж. анал. химии, 3, 172 (1948).
28. Крешков А. П., Борк В. А., Труды Комиссии по аналитической химии, 3 (VI) 354, 361 (1951).
29. Крешков А. П., Шемятенкова В. Т., Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 18, 67 (1954).
30. Крешков А. П., Гурецкий И. Я., Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 17, 7 (1952).
31. Крешков А. П., Кучкарев Е. А., Тезисы докл. совещания по орг. анал., стр. 53, Изд. МГУ им. М. В. Ломоносова, 1961.
32. Крешков А. П., Борк В. А., Успехи химии, 28, 576 (1959).
33. Крешков А. П., Борк В. А., Бондаревская Е. А., Сявцилло С. В., Шемятенкова В. Т., Практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнеорганических соединений, Госхимиздат, 1962.
34. Лазарев А. Н., Воронков И. Г., Оптика и спектроскопия, 4, 180 (1958).
35. Малкович Р. Ш., Колесова В. А., ЖФХ, 28, 926 (1954).
36. Михайленко Ю. Я., Хим. и практ. прим. кремнеорганических соединений, вып. 3, 59, ЦБТИ, Л. (1958).
37. Папков К. К., Хим. и практ. прим. кремнеорганических соединений, вып. 3, 63, ЦБТИ, Л. (1958).
38. Папков К. К., Лельчук С. Л., Кудрявцева А. С., Пластические массы, 1, 39 (1960).
39. Петров А. Д., Егоров Ю. П., Миронов В. Ф. и др., Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1956, 50.
40. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Пономаренко В. А., Чернышев Е. А., Синтез кремнеорганических мономеров, Изд. АН СССР, 1961.
41. Рыскин Я. И., Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1417.
42. Рыскин Я. И., Воронков М. Г., Хим. и практ. прим. кремнеорганических соединений, вып. 3, 42, ЦБТИ, Л. (1958).
43. Слободин Я. М., Шмуляковский Я. Е., Ржедзинская К. А., ДАН СССР, 105, 958 (1955).
44. Соколов Н. Н., Методы синтеза полиорганосилоксанов, Госэнергоиздат, 1959.
45. Сявцилло С. В., Бондаревская Е. А., Ж. анал. химии, 11, 613 (1956).
46. Геншинева Г. Ф., Лазарев А. Н., Воронков М. Г., Хим. и практ. прим. кремнеорганических соединений, вып. 3, 66, ЦБТИ, Л. (1958).
47. Топчиев А. В., Андрианов К. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1953, 490 и 665.
48. Фихтенгольц В. С., Хим. и практ. прим. кремнеорганических соединений, вып. 3, 27, ЦБТИ, Л. (1958).
49. I s t w a p S., Kohasz. Lapor., 9, 400 (1954); РЖХ, 1955, 52—197.

XV. СТИРОЛЬНЫЕ МОНОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ

Э. Льюс

E. N. Luce (The Dow Chemical Co.)

Настоящая статья подразделена на две части. В первой части рассматриваются методы анализа стирольных мономеров, а во второй — методы для стирольных полимеров и сополимеров. Хотя статья посвящается описанию химических методов анализа в тех случаях, когда известны физические методы, дается либо их краткое описание, либо приводятся ссылки на литературу. Рассматриваются количественные методы анализа различных мономеров стирольного типа, а также способы определения примесей, сопутствующих стиrolу, производным стиrolа и его сополимерам.

I. АНАЛИЗ МОНОМЕРОВ

Неизменность качества мономера имеет весьма существенное значение для успешной полимеризации в условиях любого производственного процесса, будь то производство пластических масс, эмульгирование, сополимеризация или синтез смол. Поэтому желательно располагать соответствующими аналитическими методами для проверки качества продукта. Рассматриваемые ниже методики разрабатывались в течение многих лет; они вполне пригодны для выполнения указанной задачи. За последнее время благодаря совершенствованию производственных процессов качество мономеров повысилось и концентрация сопутствующих примесей сокращена во много раз. Более усовершенствованные методы полимеризации вызвали необходимость применения мономеров, отличающихся высоким качеством, которые позволили бы получать полимеры с постоянными физическими свойствами. Каждую партию мономера подвергают анализу, преследуя именно эту цель.

1. ОТБОР ОБРАЗЦОВ

Необходимо остановиться на вопросе отбора образцов мономеров, например стиrolа. Аналитические данные получаются тем надежнее, чем тщательнее отбирается проба анализируемого продукта и чем лучше обеспечивается предохранение его от влияния внешних факторов.

Склянки, применяемые для исследуемых образцов, должны иметь соответствующий размер, должным образом очищаться и промываться мономером перед наполнением. Предпочтительнее пользоваться завинчивающимися крышками, выложенными изнутри оловянной фольгой или пробками, покрытыми слоем оловянной фольги. Если мономеры не стабилизированы надлежащим образом, их следует охладить немедленно после отбора пробы и поддерживать достаточно низкую температуру во время проведения анализа. Содержание альдегида и перекиси в мономерах типа стиrolа обычно значительно увеличивается при продолжительном хранении на

воздухе. Может также произойти полимеризация, которая сопровождается изменением вязкости, плотности и показателя преломления мономеров и вызовет ошибочные результаты при применении некоторых аналитических методов.

2. АНАЛИЗ СТИРОЛА

А. Количественные методы анализа

Имеется несколько методов, разработанных для определения содержания примеси в мономерном стироле. Каждый из них имеет свои преимущества, связанные с условиями проведения испытаний, а также с областью применения полученных данных. Из физических методов наиболее распространенными являются определение температуры замерзания и показателя преломления. В некоторых случаях оказались полезными ультрафиолетовая, инфракрасная и масс-спектрофотометрия, а также полярографические методы анализа. Химические методы анализа стирола основаны на использовании химических реакций с участием винильной группы. Наиболее широко используется бромат-бромидный метод титрования Коппешара [17]; здесь бром взаимодействует с винильной группой с образованием дибромидов стирола. Избыток реагента оттитровывают тиосульфатом натрия. Одним из вариантов подобного способа является прямое титрование ненасыщенных соединений с применением раствора брома в ледяной уксусной кислоте и автоматического титратора для определения конечной точки титрования. Новый химический метод основан на использовании ацетата ртути; он исключает возможность замещения в бензольном ядре стирола, происходящего при реакции бромирования. Реакция стирола с окисью азота в определенных условиях используется для определения содержания стирола в специальных типах образцов; описание этого способа будет дано при описании анализа смесей этилвинилбензола и дивинилбензола. Другие химические методы анализа основаны на иодировании с применением реагентов, требующихся для определения иодного числа. Эти методы не находят широкого применения, так как не обладают необходимой точностью.

(1) *Определение показателя преломления*

Метод, основанный на измерении показателя преломления, применяется в течение ряда лет для определения степени чистоты вещества растительного происхождения. Точность составляла $\pm 0,1\%$. Сообщалось, что показатель преломления чистого 100%-ного мономера стирола равен 1,5439 при температуре 25° С, а в последние годы некоторые исследователи привели значения 1,5440 и 1,5441, полученные, возможно, для стирола большей степени чистоты. Показатель преломления чистого этилбензола составляет 1,4932 при 25° С. Так как главной примесью в стироле является этилбензол, сравнительно легко построить кривую, пользуясь данными показателями преломления, которая позволит определять один мономер в другом на всем диапазоне от 0 до 100%. Вполне подходящим прибором является рефрактометр Аббе, точность показаний которого равна 0,0001.

(2) *Определение температуры замерзания*

Наиболее широко применяемым и точным методом испытания стирола высокой чистоты является метод определения температуры замерзания. Прибор, требуемый для проведения операций ручным способом, легко

собирается, а перемешивание можно производить вручную или механически. Температуру измеряют специально сконструированным термометром и время, необходимое для определения, может изменяться от 0,5 до 1 час в зависимости от того, применяется ли механическое приспособление для перемешивания. Это относится к случаю, когда главной примесью является этилбензол. Измерения проводятся на образцах без предварительной очистки. Небольшие количества полимера не влияют на результаты определения вследствие их низкой молярной концентрации. Любое количество содержащейся влаги вымораживается из системы и не влияет на результаты. Метод не применим к производным стирола, содержащим смесь изомеров.

Условия определения таковы, что образец находится в равновесии с воздухом при атмосферном давлении. Содержание небольших количеств примесей вызывает снижение температуры замерзания, пропорциональное молярной концентрации загрязняющих веществ.

Температура замерзания может быть определена по кривой зависимости температуры от времени. Такую кривую получают в опыте с образцом стирола, который при перемешивании постепенно охлаждают и замораживают в пробирке, находящейся в воздушной бане, охлаждаемой сухим льдом. Если не используется механическое устройство для перемешивания, то образец можно перемешивать вручную пока не начнется замерзание. В этот момент перемешивание прекращают и измеряют температуру, отвечающую горизонтальному участку кривой. Результаты хорошо воспроизводятся. Если не имеется специального термометра, описанного ниже, может быть использован термометр Принко, дающий возможность измерять температуру в пределах от -38 до $+5^{\circ}\text{C}$ и градуированный с точностью до $0,10^{\circ}\text{C}$ (каталог № 76—0). В этом случае, однако, необходимо пользоваться лупой для интерполяции показаний температуры с точностью до $0,01^{\circ}\text{C}$.

(а) Ручной метод

Оборудование

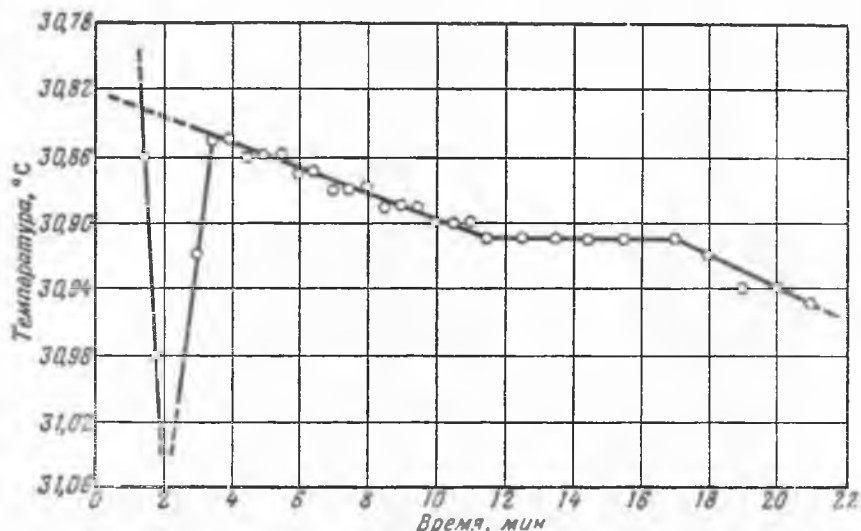
Фирма по производству точных термометров и приборов (1434 Brandywine Street, Philadelphia 30, Pa) изготавливает специально сконструированные термометры со шкалой температур от -30 до $+30^{\circ}\text{C}$, разделенной на интервалы $0,02^{\circ}$. Перед употреблением он должен быть проверен в Национальном бюро стандартов или в лаборатории по стандартному термометру. Таким же образом должен быть проверен перед употреблением термометр Принко. Периодически необходимо контролировать их путем измерения температуры таяния льда, так как при частом употреблении показания термометра могут измениться.

Сосуд для охлаждения состоит из непосеребренного сосуда Дьюара из стекла пирекс емкостью 665 мл. Набор пробирок для исследования образца включает три пробирки из стекла пирекс размером 16×150 мм, 200×250 мм и 25×150 мм. Для перемешивания стирола вокруг термометра помещается спирально изогнутая никромовая проволока, как показано на рис. 3. Перемешивание может проводиться с помощью возвратно-поступательной мешалки, приводимой в движение мотором или же вручную. Дополнительный спиртовый термометр, градуированный на 1°C и позволяющий определять температуру до -50°C , используется для измерения температуры охлаждающей бани. Охлаждающая смесь состоит из равных объемов ацетона и четыреххлористого углерода. Уровень жидкости в сосуде Дьюара поддерживается не менее чем на 2 см выше уровня стирола в пробирке. Охлаждение осуществляется путем добавления твердой двуокиси углерода.

Методика определения

Образцы обычно хранят в охлажденном виде или стабилизируют, добавляя не менее 10 частей на миллион *n*-трет-бутилкатехина для предотвращения полимеризации стирола. Обычно проводятся два параллельных определения. Приблизи-

тельно 10 мл исследуемого образца отмеряют прямо в пробирку и термометр помещают на расстоянии 1 см от дна. При этом верхняя часть ртутного шарика будет погружена на глубину приблизительно 2 см. Смесь ацетона и четыреххлористого углерода охлаждают до температуры в пределах от -40 до -42°C путем добавления размолотого сухого льда. Если используется механическая мешалка, то она должна быть отрегулирована на смешивание со скоростью 100—150 подъемов в минуту и должна непрерывно функционировать в течение всего опыта. С интервалами в 30 сек или чаще отмечают показания термометра с точностью до $0,01^{\circ}\text{C}$, используя при необходимости



Р и с. 1. Типичная кривая замедления стирола.

Температура застывания $-30,83^{\circ}\text{C}$ соответствует чистоте 99,51%.

увеличительное стекло. Эти показания наносят на график в зависимости от времени. Участок кривой, отвечающий замедлению, экстраполируют в обратном направлении над областью переохлаждения до пересечения с кривой охлаждения жидкости, как показано на рис. 1. Эта точка пересечения отвечает температуре замедления исследуемого образца.

Если перемешивание проводится вручную, температуру в бане с сухим льдом устанавливают на $5-7^{\circ}\text{C}$ ниже температуры замедления исследуемого образца. Если образец охлаждается ниже точки замедления, устанавливают такую скорость перемешивания, чтобы переохлаждение было не более $0,5^{\circ}\text{C}$. После того как началось образование кристаллов, мешалке дают совершить 8—10 циклов и перемешивание прекращают. Температура поднимается, и она должна достичь максимальной величины за 1—2 мин. Максимальную температуру принимают за точку замедления.

Вычисление результатов анализа

Содержание стирола рассчитывается в весовых процентах, причем считают, что примесью является этилбензол.

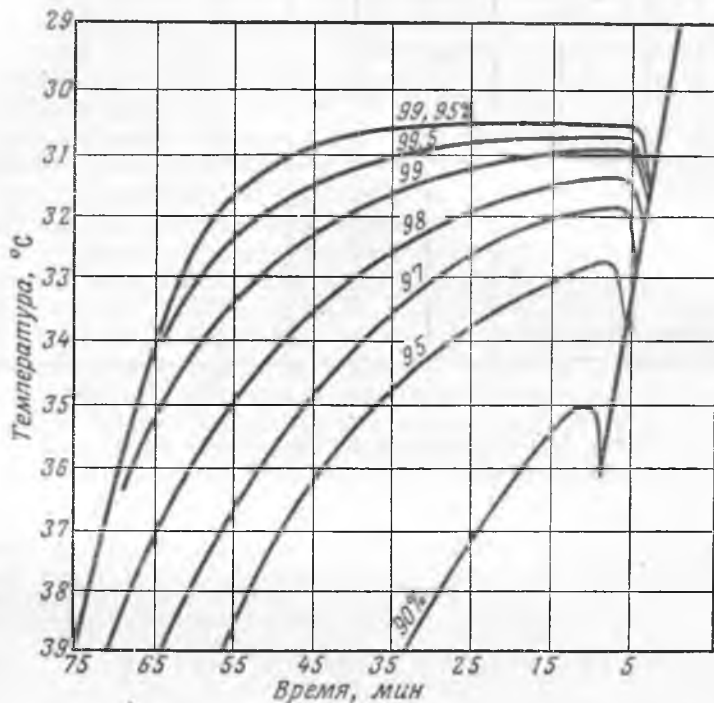
$$\text{вес. \% стирола} = 100 - 2,47 (T - 30,63);$$

T — наблюдаемая точка замедления исследуемого образца (в $^{\circ}\text{C}$).

При выводе этого уравнения было принято, что температура замедления чистого стирола на воздухе при давлении в 1 атм равна $-30,63^{\circ}\text{C}$; понижение точки замедления составляет $0,405^{\circ}\text{C}$ на 1 вес.% этилбензола, присутствующего в виде примеси. Считается, что точность этого метода составляет 0,05 вес.% стирола при общем количестве последнего в 95—100% и при условии, что единственной примесью стирола является этилбензол.

Месси и Чини [26] описали более точный метод измерения температуры замерзания с целью определения степени чистоты стирола.

(б) **Автоматический метод.** Автоматический метод бывает особенно полезен и приводит к точным результатам в том случае, когда содержание примесей составляет менее 2 мол. %. При этом методе требуется более сложное и дорогостоящее оборудование, чем при изложенном выше ручном методе, и оно имеется не во всех лабораториях. Степень чистоты стирола определяют, анализируя кривую охлаждения, которую автоматически вычерчивает самопишущий прибор фирмы «Leeds and Northrup», включающий в качестве чувствительного элемента платиновый термометр сопротивления.



Р и с. 2. Кривые температуры замерзания стиролов различной степени чистоты.

Подробное описание указанного выше самопишущего прибора дано в работе Сталла [36]. На рис. 2 представлены кривые температур замерзания стирола, к которому добавляли в возрастающих количествах этилбензол. Эти кривые являются типичными, и путем их изучения можно точно определить степень чистоты исследуемого образца. Как видно из рисунка, начальная температура замерзания стирола падает по мере увеличения в нем примеси этилбензола, но более чувствительной величиной является длина прямого отрезка кривой охлаждения.

На рис. 3 показан тип прибора, используемого в этих опытах. Пробирка, нижняя часть которой окружена несеребряным вакуумным кожухом, служит в качестве контейнера для исследуемого образца. Прямо над вакуумным кожухом укрепляется резиновая пробка, поддерживающая контейнер с образцом в сосуде Дьюара, сделанном из стекла пирекс и содержащего охладитель. Образец перемешивают посредством

мешалки, представляющей собой втулку из мягкого железа, вставляемую в пробирку с образцом. К железной втулке в нижней ее части припаяется серебром проволока из нержавеющей стали, согнутая в виде спирали. Эта спираль окружает платиновый термометр сопротивления. На резиновой пробке расположен соленоид с сопротивлением приблизительно 500 ом, к которому подводится переменный ток напряжением 110 в, включаемый на 0,1 сек и действующий 40 раз в минуту. Измерительный элемент, платиновый термометр сопротивления 25 ом, укрепляется на пробке, вставленной в верхнюю часть пробирки. В качестве охладителя применяют колотый сухой лед в смеси с хлороформом и четыреххлористым углеродом (1:1). Подобная смесь негорюча (вдыхать ее не следует). Так как передача тепла через вакуумный кожух мала, а температура охладителя по существу не изменяется, скорость охлаждения постоянна и составляет приблизительно 0,8° С в минуту. С помощью пипетки в пробирку вводят 15 мл исследуемого образца. Кривая охлаждения такого образца (см. рис. 4) вычерчивается автоматическим самопишущим прибором. Она выражает зависимость сопротивления платинового термометра от времени.

Прибор имеет полный диапазон шкалы сопротивления в 1 ом и оборудован так, что этот диапазон может быть сдвинут в пределах от 0 до 100 ом. Согласно рис. 4, температура исследуемого образца уменьшается от *A* к *B*; диапазон затем сдвигается и измеряется падение температуры образца в пределах от *C* до *D*. В точке *D* начинается кристаллизация, и температура образца (который подвергается переохлаждению в *D*) поднимается до *E*, где твердая и жидкая фазы находятся в тепловом равновесии. Затем температура падает от *F* до *G*, где кристаллизация завершена на 100%; диапазон снова сдвигается, и измеряется дальнейшее падение температуры от *H* до *I* образца в твердом состоянии. Иногда во время опыта мешалка может остановиться из-за замерзания образца. Однако магнитный импульс недостаточно силен, чтобы вызвать какое-либо повреждение, и поэтому нет необходимости останавливать мешалку руками.

При обработке полученных данных прямую, отвечающую постоянной температуре *E*, продлевают до *E'* и до *J*, и *IH* экстраполируют обратно к *J*. Образец, который является полностью жидким в точке *E'*, в идеальном случае должен застыть на 100% в точке *J*, если продукт совершенно не содержит примесей, и потому образец должен быть заморожен наполовину в *F* (средней точке между *E'* и *J*); примеси концентрируются в маточном растворе, и их концентрация должна в два раза превышать первоначальную в момент, когда образец заморожен наполовину. По разнице температур между *E'* и *F*, называемой ΔT , может быть подсчитан молярный процент примеси посредством уравнения (которое является первым приближением без учета других членов, чье максимальное влияние составляет меньше 2%):

$$100 X = \frac{\Delta T \Delta H_f}{RT^2}$$

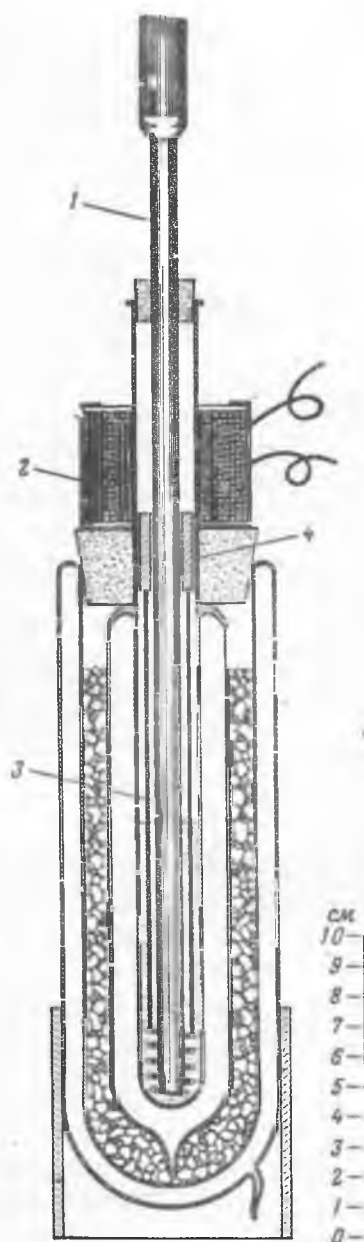
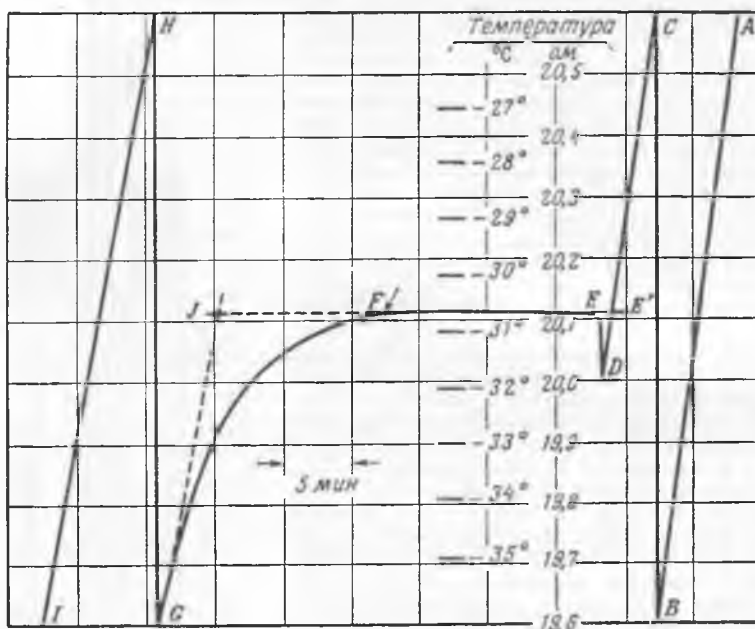


Рис. 3. Прибор с применением платинового термометра сопротивления для определения данных, необходимых для построения кривой охлаждения.

1 — платиновый термометр сопротивления; 2 — соленоид; 3 — проволока из нержавеющей стали; 4 — втулка из мягкого железа.

X — молярная фракция примеси; ΔT — разница между температурой начала замерзания и температурой в точке, отвечающей застыванию образца наполовину; ΔH_f — молярная скрытая теплота плавления (2645 кал/моль для стирола); T — абсолютная температура замерзания; R — газовая константа (1,987 кал).

Температура замерзания чистого стирола также может быть найдена на основании ΔT , так как это понижение точки замерзания вызывается удвоением начальной концентрации примесей и, следовательно, точка замерзания чистого 100%-ного вещества должна быть на ΔT выше, чем наблюдаемая начальная точка замерзания. В данном случае $\Delta T=0,02^\circ\text{C}$ (едва заметное в уменьшенной диаграмме), а начальная тем-



Р и с. 4. Кривая замерзания мономерного стирола, вычерченная самописцем.

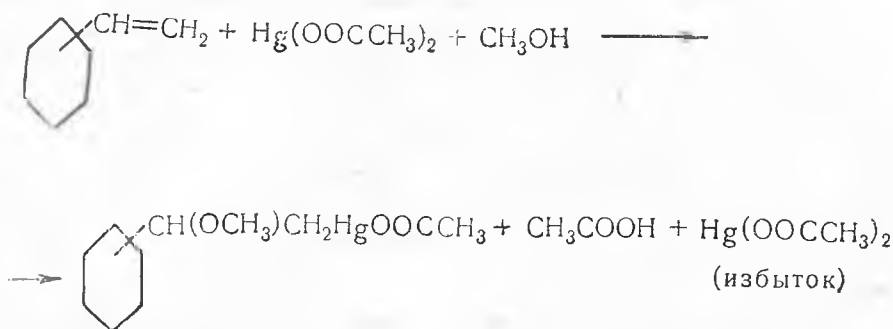
пература замерзания равна $-30,65^\circ\text{C}$, и, таким образом, начальная точка замерзания 100%-ного стирола должна быть равна $-30,63^\circ\text{C}$. Поскольку $\Delta T=0,02^\circ\text{C}$, исследуемый образец содержит 0,05 мол. % примеси и его чистота составляет 99,95 мол. %.

(3) Метод определения чистоты стирола, основанный на применении реакции с ацетатом ртути

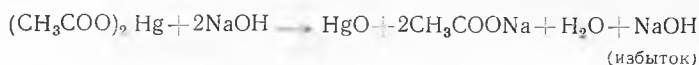
Несколько исследователей изучали реакцию стирола с ацетатом ртути. Они выделяли полученное соединение и исследовали его различное строение, зависящее от среды, в которой протекала реакция.

Несмеянов и Фрейдлина [28] исследовали взаимодействие стирола с водным раствором ацетата ртути, сопровождающееся образованием β -ацетоксиртутно- α -гидроксиэтилбензола. Структура, которую они предложили для этого соединения, такая же, как и для соединения, образующегося в реакции, используемой в описанном ниже количественном методе Маркуарда и Льюса [24]. В данном случае реакция стирола с ацетатом ртути

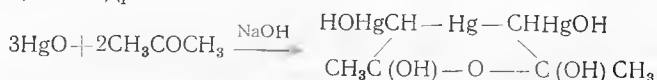
может быть представлена следующим образом:



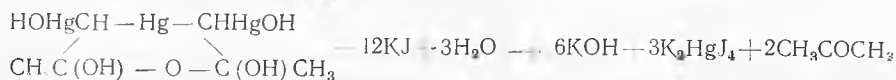
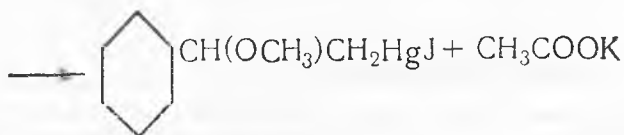
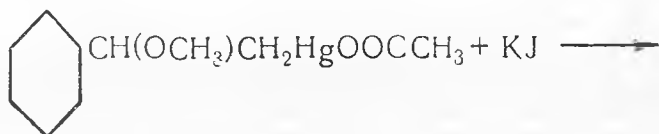
К раствору добавляют ацетон и избыточное количество ионов ртути осаждают в виде окиси ртути путем добавления стандартного количества водного раствора гидроокиси натрия, не содержащей ионов хлора:



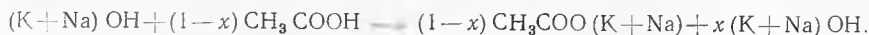
Окись ртути взаимодействует с ацетоном с выделением растворимого триртутьдиацетонгидрата:



Затем добавляют водный раствор иодида калия, реагирующего с α -ацетоксиртуть- β -метокси- β -фенилэтаном с образованием α -иодортутного соединения, а также с триртутьдиацетонгидратом с образованием вновь ацетона и ионов гидроксила, первоначально связанных ацетатом ртути:



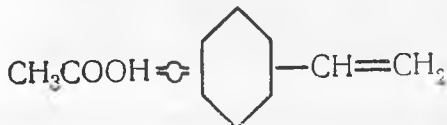
Для нейтрализации большей части ионов гидроксила к раствору добавляют стандартное количество разбавленной уксусной кислоты:



Оставшуюся щелочь титруют стандартным раствором хлористоводородной кислоты:



При титровании одних только реагентов (холостое титрование) должно расходоваться около 49 мл 0,1 н. раствора хлористоводородной кислоты. Уксусная кислота, образующаяся при реакции присоединения, эквивалентна разнице между результатами титрования в холостом опыте и в опыте с образцом. Таким образом



Реагенты

Ацетат ртути, приблизительно 0,24 н. раствор. Растворяют 38,0 г ацетата ртути ч. д. а. в приблизительно 900 мл метанола и 2,0 мл ледяной уксусной кислоты. Полученную смесь разбавляют метанолом точно до 1 л и фильтруют.

Ацетон.

Гидроокись натрия, стандартный 1,0 н. раствор (не содержащий хлорида).

Раствор иодида калия. Растворяют 300 г иодида калия в воде, добавляют 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия и разбавляют до объема 1 л. Проверяют нейтральность по индикатору фенолфталеину и в случае необходимости окраску доводят до слабо-розовой.

Уксусная кислота, приблизительно 0,65 н. раствор. Растворяют 76,0 мл ледяной уксусной кислоты в воде и разбавляют до объема точно 2 л. При установлении концентрации следует иметь в виду, что на титрование раствора в холостом опыте должно быть израсходовано около 49 мл 0,1 н. раствора хлористоводородной кислоты.

Хлористоводородная кислота, стандартный 0,1 н. раствор.

Индикатор — фенолфталеин.

Методика определения

Наливают пипеткой 50,0 мл раствора ацетата ртути в широкогорлую коническую колбу емкостью 250 мл и вносят туда тщательно взвешенный исследуемый образец, на титрование которого должно расходоваться не менее 46 мл 0,1 н. хлористоводородной кислоты. Раствору дают постоять в течение 5 мин. Добавляют 10 мл ацетона, наливают пипеткой в колбу 20,00 мл 1,0 н. раствора гидроокиси натрия и взбалтывают раствор до полного растворения окиси ртути. После добавления 25 мл водного раствора иодида калия и тщательного перемешивания наливают пипеткой 20 мл 0,65 н. раствора уксусной кислоты и производят взбалтывание с тем, чтобы предотвратить местное образование кислой среды. Добавляют 20—30 капель индикатора фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты при взбалтывании.

Наконец проводят холостой опыт, в котором на титрование должно быть израсходовано приблизительно 49 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты. Конечная точка достигается тогда, когда розовый раствор полностью обесцвечивается.

Вычисление результатов анализа

Ненасыщенность стирола подсчитывают следующим путем:

$$\text{Ненасыщенность (в вес. \% стирола)} = \frac{A \cdot (M/10\,000) \cdot 100}{a} = \frac{A \cdot 0,0104 \cdot 100}{a};$$

M — молекулярный вес; A — объем (в мл) 0,1 н. раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование в холостом опыте, минус объем (в мл) 0,1 н. раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование исследуемого образца.

Б. Определение содержания альдегидов

Неоднократно наблюдалось, что альдегиды способствуют протеканию реакции стирола с такими металлами, как медь и латунь. Реакция меди с бензальдегидом была хорошо изучена Девисом и Грином [8]. Они отме-

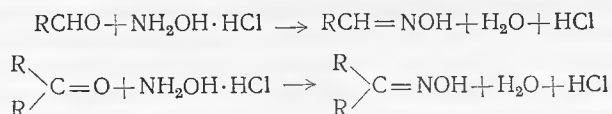
чали, что при нагревании бензальдегида на воздухе с медью происходит реакция с образованием моногидрата монобензальдегида бензоата меди; при достаточно длительном времени медь осаждалась в металлическом состоянии. Однако в отсутствие воздуха или кислорода реакция не наблюдалась. Они далее отметили, что медь ведет себя аналогично при обработке масляным альдегидом. Если содержалось допустимое количество бензальдегида, не наблюдалось никакого коррозионного действия стирола на медь; однако последнее имело место при концентрации бензальдегида в 0,1%.

Не исключено также, что альдегиды влияют на электрические свойства полимера и в процессе полимеризации окисляются до перекисей. Подробные сведения о влиянии альдегидов на стирол даны в патенте США 2318742 [3]. Было также отмечено снижение молекулярного веса и обесцвечивание полимера в присутствии альдегидов. Описаны различные способы удаления альдегидов из мономера. Промывание водным раствором бисульфата натрия и последующая перегонка под вакуумом в атмосфере азота приводят к образованию мономеров, из которых получают полимеры высокой степени чистоты; старение этих полимеров наступает через относительно длительное время. В патенте США 2370346 [12] указывается, что добавление такого амина, как анилин, к мономеру в присутствии альдегида приводит к образованию высококипящего продукта. В нормальных рабочих условиях содержание альдегида недостаточно высоко, чтобы вызвать коррозионные процессы, оно не влияет, по-видимому, и на скорость полимеризации.

Были рассмотрены различные методы определения содержания альдегида. С различным успехом применялись бисульфитные методы Риппера [16] и Рокузза [31]. Не согласующиеся результаты были получены методом, сходным с методом Рокузза, согласно которому для сведения к минимуму окисления бисульфита атмосферным кислородом используется большой объем спирта; спирт служит также в качестве растворителя для стирола и дает однофазный раствор. Этот реагент неустойчив, и небольшие различия в проведении холостого опыта часто приводят к значительному изменению конечной величины содержания альдегидов. Неизвестно точно, в каком виде находится альдегид, смешанный с мономером. Производились определения общего количества примесей карбонильных соединений; результаты анализа пересчитывались на содержание ацетальдегида, бензальдегида, или СНО. По запаху исследуемого образца можно установить наличие альдегида. При ряде процессов, используемых во время второй мировой войны, были обнаружены заметные количества кетонов, и для того чтобы учесть их при определении карбонильных соединений, присутствующих в виде примесей, необходимо было модифицировать данные методы.

Исследовалась возможность применения полярографического метода для определения альдегидов в органических соединениях. По-видимому, он наиболее пригоден при высоких концентрациях альдегидов. Метод определения бензальдегида был разработан Шубертом и Динкельшпилем [34]; в нем применяется основная соль сульфата аммония. Происходящая здесь реакция изучалась Кембиром и Брохетом [7], которые установили количественную взаимосвязь между выделяемой кислотой и присутствующим альдегидом. Позднее этот метод был принят в качестве официального метода анализа для бензальдегида [28a]. Хоутон [13] опубликовал работу по вопросу использования гидроксилламингидрохлорида при определении ацетона. С некоторым изменением этот метод применяют для определения содержания карбонильной группы в мономере стирола. В этом случае стирол добавляют к спиртовому раствору гидроксилламингидрохлорида. При взаимодействии карбонильной группы с гидроксилламингидрохлоридом

выделяется свободная соляная кислота в количестве, эквивалентном содержанию альдегида в исследуемом образце. Выделившуюся HCl титруют стандартным раствором щелочи:



Этот метод позволяет относительно легко и быстро проводить определения и с успехом применяется также для анализа производных стирола.

Реагенты

Раствор гидросиламингидрохлорида. Растворяют 20 г ч. д. а. $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ в 1 л метанола и нейтрализуют до красновато-желтой окраски по индикатору тимоловому голубому.

Раствор индикатора тимолового голубого. Растворяют 0,1 г тимолсульффталеина в 10,75 мл 0,05 н. раствора гидроокиси натрия и разбавляют водой до объема 250 мл.

Стандартный 0,05 н. раствор гидроокиси натрия.

Стандартный 0,05 н. раствор хлористоводородной кислоты.

Метанол х. ч.

Методика определения

Так как в этом случае примесь содержится в относительно небольшом количестве, то можно исследуемый образец налить пипеткой в коническую колбу емкостью 250 мл, снабженную притертой пробкой. В колбу предварительно наливают 25 мл метанола, для анализа обычно берут 25 мл стирола. После добавления 0,2 мл тимолового голубого, если необходимо, нейтрализуют метанольный раствор 0,05 н. раствором гидроокиси натрия или хлористоводородной кислоты до красновато-желтой окраски. Затем добавляют 25 мл нейтрализованного раствора гидросиламингидрохлорида, оставляют смесь на 1 час, периодически взбалтывая ее, после чего титруют до красновато-желтой окраски стандартным 0,05 н. раствором гидроокиси натрия, который наливают из 10-миллилитровой бюретки. Записывают объем NaOH, израсходованной на титрование. Через час производят вторичное титрование для нейтрализации дополнительного количества кислоты, выделившейся за это время. Если при втором титровании будет затрачено относительно большое количество NaOH, рекомендуется дать смеси постоять еще некоторое время. Обычно одночасовой период является достаточным для анализа образцов, отличающихся низким содержанием альдегидов.

Вычисление результатов анализа

Содержание альдегида выражают в весовых процентах CHO.

$$\text{Вес. \% CHO} = \frac{AN \cdot 2,9}{25 \cdot 0,9}$$

A — общий объем (в мл) гидроокиси натрия нормальности N, израсходованной при обеих операциях титрования.

Может быть использован также другой метод с применением гидросиламингидрохлорида, при котором гидросиламин превращается в свободное основание в щелочном растворе, реагирующее с альдегидами и кетонами с образованием соответствующих альдоксимов и кетоксимов. В этом случае свободное основание титруют стандартным раствором кислоты в присутствии бромфенолового голубого. По количеству израсходованной кислоты можно судить о количестве прореагировавшего гидросиламина, которое в свою очередь является мерой содержания альдегида или кетона. Этот метод был разработан Брианом и Смитом [5].

В. Определение содержания перекисей

Перекиси обычно являются хорошими катализаторами полимеризации и изменения в скорости полимеризации, наблюдаемые при сопоставлении данных для нескольких партий мономера, могут быть частично отнесены за счет влияния этой примеси. Известно также, что перекиси вызывают некоторую коррозию металлов. Большинство органических перекисей разлагается при повышенных температурах с выделением двуокиси углерода. Этим объясняется выделение пузырьков, наблюдаемых при исследовании полистирола.

Для определения небольших количеств перекисей наиболее пригоден метод, при разработке которого были использованы результаты, полученные Юнгом, Фогтом и Ньюландом [39]. Эти авторы показали, что для восстановления перекисей можно применить сульфат FeSO_4 . В предлагаемой нами модификации этого метода, метанольный раствор тиоцианата калия и двойной соли сульфата аммония и двухвалентного железа подкисляют разбавленной серной кислотой; присутствующие ионы трехвалентного железа восстанавливают путем добавления хлорида трехвалентного титана. Добавляют образец стирола, при этом присутствующие перекиси окисляют ионы двухвалентного железа в ионы трехвалентного железа, на что указывает образование красной окраски роданида трехвалентного железа. Образовавшиеся ионы трехвалентного железа титруют стандартным раствором TiCl_3 . Раствор хлорида титана предварительно стандартизируют, титруя его стандартным раствором трехвалентного железа. Не известно точно, в какой форме присутствуют перекиси, и, анализируя стирол или его производные, мы предпочитали подсчитывать кислород, исходя из перекиси диэтила.

Реагенты

Приблизительно 0,02 н. раствор TiCl_3 . Его получают путем разбавления 20%-ного раствора хлорида титана.

Раствор двойного сульфата трехвалентного железа и аммония. Растворяют 35,1 г кристаллического гексагидрата двойной соли сульфата двухвалентного железа и аммония в 400 мл дистиллированной воды, вливают 25 мл концентрированной серной кислоты и раствор слегка нагревают. Прибавляют раствор перманганата калия до тех пор, пока ионы двухвалентного железа полностью не окислятся в ионы трехвалентного железа и разбавляют раствор до объема 1 л дистиллированной водой. Один миллилитр полученного раствора содержит 0,005 г ионов трехвалентного железа.

Раствор двойного сульфата двухвалентного железа и аммония. Растворяют 19,6 г $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 800 мл дистиллированной воды, добавляют 50 мл концентрированной серной кислоты и после полного растворения разбавляют до объема 1 л. Раствор ионов двухвалентного железа является приблизительно 0,1 н. и не требует стандартизации.

10%-ный водный раствор тиоцианата калия.

Серная кислота (1 : 1).

Соляная кислота концентрированная.

Абсолютный метанол.

Приборы

Для раствора TiCl_3 используется бюретка емкостью 50 мл с длинным оттянутым концом. Если определение должно проводиться ежедневно, лучше хранить раствор хлорида титана в инертной атмосфере. Для этого через склянку с TiCl_3 медленно пропускается ток азота, предварительно прошедший через раствор пирогаллола для удаления кислорода.

Установка титра раствора $TiCl_3$

Наливают пипеткой 10 мл стандартного раствора двойного сульфата трехвалентного железа и аммония в широкогорлую коническую колбу емкостью 250 мл, содержащую 50 мл дистиллированной воды, 15 мл концентрированной соляной кислоты и 10 мл тиоцианата калия, служащего индикатором. Чтобы сохранить в течение всего времени титрования инертную атмосферу над раствором в колбу вносят небольшой кусок сухого льда. Титруют раствором хлорида титана до исчезновения розовой окраски тиоцианата трехвалентного железа, при этом кончик бюретки должен находиться внутри колбы. Записывают результат титрования.

Если содержание перекиси должно быть пересчитано на диэтилперекись, то определяют множитель раствора хлорида титана, пользуясь следующей формулой:

$$\text{Множитель} = \frac{0,05 \cdot 45,04}{T_s \cdot 55,85}$$

где T_s — число миллилитров хлорида титана, необходимое для титрования 0,05 г ионов трехвалентного железа, содержащегося в 10 мл его стандартного раствора. Множитель равен числу граммов диэтилперекиси, эквивалентной 1 мл $TiCl_3$.

Методика определения

В широкогорлую коническую колбу емкостью 250 мл, содержащую 100 мл метанола, наливают пипеткой 5 мл раствора тиоцианата калия, 2 мл разбавленной серной кислоты и 10 мл приблизительно 0,1 н. раствора двойного сульфата двухвалентного железа и аммония. В колбу вносят небольшой кусок сухого льда и содержимое ее перемешивают. Накрывают колбу часовым стеклом и дают постоять в течение 15 мин. Осторожно добавляют раствор хлорида трехвалентного титана при опущенной в колбу бюретке до исчезновения розовой окраски. Это количество хлорида титана не учитывается при расчете, так как оно добавляется лишь для восстановления сульфата трехвалентного железа, содержащегося в используемом растворе двойной соли. Затем в колбу вносят измеренное количество — обычно 25 мл образца стирола, перемешивают, накрывают часовым стеклом и дают смеси постоять в течение 2 час.

Титруют образующийся в результате реакции $Fe_2(SO_4)_3$ стандартным раствором $TiCl_3$ до исчезновения окраски тиоцианата трехвалентного железа. Титрование проводят тем же путем, что и при восстановлении $Fe_2(SO_4)_3$, присутствующего в виде смеси в двойном сульфате двухвалентного железа и аммония.

Вычисление результатов анализа

Вычисляют количество перекиси в весовых процентах диэтилперекиси по следующей формуле:

$$\text{Вес. \% диэтилперекиси} = \frac{T_s \cdot \text{множитель} \cdot 100}{250,9}$$

где T_s — число миллилитров стандартного раствора $TiCl_3$, необходимого для титрования ионов трехвалентного железа, получающихся при окислении ионов Fe^{2+} перекисью, содержащимися в исследуемом образце; множитель равен числу граммов диэтилперекиси, эквивалентных 1 мл $TiCl_3$; этот множитель был определен при установке титра раствора.

Г. Определение содержания фенилацетилена

При производстве стирола из этилбензола путем пиролиза может образоваться небольшое количество фенилацетилена (этинилбензола). В прежние годы содержание фенилацетилена часто составляло 2 или 3%. В тех случаях, когда анализ стирола проводился путем титрования бромом, получались значения, превышающие 100% из-за наличия дополнительных связей, обусловленных присутствием фенилацетилена. Было также установлено, что фенилацетилен в количестве 1% является довольно активным ингибитором полимеризации стирола (см. патент США 2241770 [9]). При современных условиях производства мономер содержит примесь этого соедине-

ния в количестве только нескольких частей на миллион, и потому последняя не оказывает сколько-нибудь существенного влияния на процесс полимеризации. Образуются сополимеры стирола и фенилацетилена, которые оказываются растворимыми, несмотря на тройную связь в фенилацетилене. Так как фенилацетилен содержит ацетиленовый водород, можно определить это соединение методом, основанным на образовании ацетиленида серебра. Возможны два варианта этого метода. Согласно одному из них, добавляют исследуемый образец к аммиачному раствору нитрата серебра и образовавшийся ацетиленид серебра отфильтровывают и растворяют в азотной кислоте. Нитрат серебра, полученный в результате разложения ацетиленида серебра азотной кислотой, титруют стандартным 0,1 н. раствором тиоцианата аммония. Во втором варианте этого метода осуществляется та же химическая реакция, только образец добавляют к известному количеству аммиачного нитрата серебра, отфильтровывают ацетиленид серебра и избыток нитрата серебра в фильтрате титруют стандартным 0,1 н. раствором тиоцианата аммония. Первый метод более удобен для анализа мономеров стирола, его описание дано ниже.

Реагенты

Приблизительно 0,5 н. аммиачный раствор нитрата серебра. Растворяют 40 г нитрата серебра в 100 мл воды, добавляют при перемешивании 60 мл концентрированного раствора гидроксида аммония и разбавляют раствор до 1 л чистым метанолом. Хранят полученный раствор в сосуде из темного стекла.

Раствор гидроксида аммония для промывания. Для его приготовления добавляют 1 мл концентрированного раствора гидроксида аммония к 250 мл метанола.

Железные квасцы (индикатор Фольгарда). Растворяют 280 г двойного сульфата трехвалентного железа и аммония в 800 мл дистиллированной воды и после полного растворения добавляют 50 мл концентрированной азотной кислоты. Доводят объем до 1 л.

Метанол.

Азотная кислота (1 : 1).

Стандартный 0,05 н. раствор тиосульфата аммония.

Методика определения

Данный метод рекомендуется для определения содержания фенилацетилена в количестве 150 частей на миллион или меньше. В коническую широкогорлую колбу емкостью 250 мл добавляют по 10 мл метанола и аммиачного раствора нитрата серебра, наливают пипеткой 25 мл стирола и смесь энергично встряхивают. Фильтруют через тигель Гуча, выложенный изнутри слоем асбеста. Этот слой должен задержать весь ацетиленид серебра, поскольку любые потери при фильтровании приведут к заниженным результатам. Промывают тигель и его содержимое метанолом не менее 6 раз, не делая попыток перенести весь осадок в тигель. Пользуясь палочкой для перемешивания, переносят осадок и слой асбеста обратно в колбу и вытирают с помощью небольшого куска фильтровальной бумаги следы фенилацетиленида серебра на стенках тигля и на стеклянной палочке. Эта фильтровальная бумага также должна быть внесена в колбу. Обмывают стенки колбы небольшим количеством воды и добавляют 10 мл 1 : 1 раствора азотной кислоты. Смесь нагревают до тех пор, пока все серебро не растворится и осадок не пожелтеет (достаточно 10 мин нагревания). Охлаждают раствор серебра и титруют его 0,05 н. раствором тиоцианата аммония, пользуясь в качестве индикатора железными квасцами. Проводят холостой опыт с реагентами, так как на слое асбеста может задержаться некоторое количество серебра.

Вычисление результатов анализа

$$\text{Вес. \% фенилацетилена} = \frac{A \cdot 0,0051 \cdot 100}{a};$$

A — число миллилитров 0,05 н. раствора тиоцианата аммония, израсходованного на титрование; a — навеска образца (в граммах).

Д. Определение содержания хлоридов

Поскольку хлорид алюминия используется в качестве катализатора в производстве этилбензола по способу Фриделя — Крафтса, то не исключена возможность загрязнения конечного продукта небольшими количествами хлорсодержащих соединений. В зависимости от типа хлорида может изменяться скорость полимеризации или цвет полимера, и поэтому рекомендуется сводить к минимуму содержание хлорида. Методы определения содержания хлоридов и серы до некоторой степени сходны, и используется одинаковый прибор для сжигания образца. Необходимо располагать системой очистки воздуха, а также тщательно контролировать анализ при помощи холостых опытов. При определении хлора образец стирола смешивают со спиртом, чтобы ускорить сгорание, и сжигают в воздухе, не содержащем хлора. Продукты горения пропускают через раствор гидроокиси натрия, в котором хлорсодержащие соединения задерживаются в виде хлорида натрия. Кислотность и объем поглощающего раствора доводят до определенной величины, осаждают ионы хлора в виде хлорида серебра и определяют их содержание нефелометрическим методом по Льюсу, Денису и Акерлунду [20].

Реагенты

Поглощающий раствор гидроокиси натрия. Растворяют 10 г гидроокиси натрия в 1 л дистиллированной воды.

Азотная кислота, 1 н. раствор.

Индикатор — фенолфталеин.

Абсолютный этанол.

Азотнокислый раствор нитрата серебра приблизительно 0,2 н. в отношении азотной кислоты и 0,01 н. в отношении нитрата серебра. Разбавляют 12,5 мл концентрированной азотной кислоты до объема 1 л и добавляют 1,70 г нитрата серебра.

Стандартный раствор хлорида. Разбавляют до объема 1 л дистиллированной водой 10 мл раствора, содержащего 4,12 г/л хлорида натрия ч. д. а. Концентрация этого раствора составляет 25 мг хлорида на 1 л. При разбавлении 1 мл до 50 мл, как в данном опыте, получается раствор с концентрацией хлорида, равной 0,5 частей на миллион.

Приборы

Очистка воздуха. Воздух пропускается сначала через прямую осушительную трубку размером 25×300 мм, наполненную крупнозернистым хлоридом кальция, затем через трубку из кварцевого стекла или стекла викор размером 25×300 мм, в которой находится слой крупнозернистой окиси меди толщиной в 51 см, слой асбеста, пропитанного хроматом свинца, толщиной 15 см и валик из медной сетки толщиной 15 см. Ту часть трубки, где находится окись меди, нагревают приблизительно до 700° С в электрической печи. Наконец, воздух пропускают через резервуар, размер которого зависит от числа используемых ламп. Чем больше резервуар, тем однородней поток воздуха на входе к каждой лампе и тем меньше операций сжигания требуется производить.

Лампа. Лампа состоит из горелки, трубы, адсорбера и конденсатора и в основном имеет такую же конструкцию, как лампа, описанная Заном [40], за исключением того, что внутренняя трубка, окружающая фитиль, увеличена и потому может быть использован хлопчатобумажный фитиль из 5 прядей. В результате исследуемый образец горит быстрее и не возникает затруднений, связанных с полимеризацией стирола в горячем конце горелки. С небольшими изменениями можно применить лампу, описанную в инструкции D90-50T АОИМ [1].

Спиртовка для зажигания горелки.

Подходящий нефелометр, подобный модели А Хеллиджа или Колемана. Данный метод описан применительно к модели 9 прибора Колемана, которая позволяет получить весьма точные результаты.

Методика определения

Помещают в адсорбер 30 мл поглощающего раствора гидроксида натрия. Устанавливают хлопчатобумажный ламповый фитиль так, чтобы он слегка выступал за край горелки, и при вставленной в трубу горелке устанавливают необходимую для горения скорость потока воздуха. Горелку убирают и добавляют около 25 мл смеси, состоящей из 15 мл образца стирола и 40 мл абсолютного этанола. Взвешивают лампу с исследуемым образцом стирола, содержащим примеси хлоридов. Поджигают фитиль пламенем спиртовки и снова помещают горелку в трубу. Регулируют поток воздуха так, чтобы пламя было прозрачным и бездымным.

Когда сгорит около 20 мл смеси, снова взвешивают лампу и оставшуюся в ней несгоревшую часть образца. Поглощающий раствор переносят в химический стакан емкостью 400 мл. Несколько раз промывают прибор дистиллированной водой. Конечный объем раствора должен составлять около 200 мл. Выпаривают раствор до объема 10 мл на нагревательной плитке в вытяжном шкафу, в котором не должно быть паров хлоридов.

Выпаренный раствор фильтруют через бумагу Ватмана № 42 в мерную колбу емкостью 50 мл и несколько раз промывают стакан дистиллированной водой. Нейтрализуют фильтрат 1 н. раствором азотной кислоты в присутствии фенолфталеина. Полученный объем должен составлять приблизительно 20 мл. Добавляют 20 мл абсолютного этанола. Содержащийся в растворе бикарбонат может вызвать в этот момент помутнение раствора; если это случится, осторожно добавляют по каплям 1 н. раствор азотной кислоты до исчезновения мути. Вливают каплями 5 мл азотнокислого раствора нитрата серебра и, добавляя абсолютный этанол, доводят объем до установленной отметки и встряхивают. Помещают колбу в водяную баню при 40° С на 35 мин и затем быстро охлаждают исследуемый образец до комнатной температуры.

Переносят раствор из колбы в 20-миллиметровую оптическую кювету нефелометра. Перемешивают, добавив дополнительно 10 мл этанола, и определяют мутность. На основании полученных значений находят, пользуясь стандартной кривой, содержание хлорида в частях на миллион. При концентрациях хлорида выше 5 частей на миллион следует определять его содержание, исследуя аликвотные части образца.

Следуя описанной выше методике, но исключая исследуемый образец, проводят холостое определение в том же приборе и в течение такого же промежутка времени, какой требуется для сгорания образца. Анализируют аликвотную часть стандартного раствора хлорида по описанной выше методике и строят стандартную калибровочную кривую для хлорида.

Вычисление результатов анализа

Вычисляют количество хлорида (в вес. %) следующим образом:

$$\text{Вес. \% хлоридов в пересчете на Cl} = \frac{(A-B) \cdot 0,1}{a};$$

A — число миллиграммов хлорида в образце; B — число миллиграммов хлорида в холостом растворе; a — навеска образца.

Е. Определение содержания серы

В большинстве прежних способов производства стирола сера применялась в качестве ингибитора и могла содержаться в конечном продукте, что вызывало необходимость контрольных испытаний на содержание серы. Влияние органических соединений серы на полимеризацию еще полностью не исследовано, но, согласно имеющимся данным, оно относительно невелико. За последние годы содержание серы в мономерах удалось значительно снизить, и в настоящее время оно редко превышает 20 частей на миллион. Описанный ниже метод применяется для установления общего содержания серы. Для определения свободной серы пользуются полярографом, а также и химическими методами. Исследуемый образец сжигают таким же способом, как при определении содержания хлорида, но продукты горения пропускают через раствор гипобромита натрия, который поглощает двуокись

и трехокись серы. Эти окислы превращаются в сульфат натрия. Устанавливают определенную кислотность раствора, осаждают сульфат в виде сульфата бария и определяют его содержание при помощи нефелометра.

Реагенты

Поглощающий раствор гипобромита натрия. Растворяют 10 г твердой гидроксид натрия и 10 г брома в 1 л дистиллированной воды.

Раствор хлорида натрия. Растворяют 240 г ч. д. а. хлорида натрия в 500 мл дистиллированной воды. Добавляют 20 мл концентрированной хлористоводородной кислоты и разбавляют до объема 1 л. Полученный раствор фильтруют до тех пор, пока он полностью не освободится от мути.

Дигидрат хлорида бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ч. д. а. с величиной кристаллов, соответствующих сите 20—30 меш.

Хлористоводородная кислота, 1,0 н. раствор.

Гидроокись натрия, 20% -ный раствор.

Этанол абсолютный.

Стандартный раствор сульфата натрия. Растворяют 0,4431 г безводного сульфата натрия в дистиллированной воде и разбавляют до объема 1 л. Один миллилитр такого раствора содержит 0,0001 г или 0,1 мг серы.

Прибор

Применяется такой же прибор, как для определения содержания хлорида.

Методика определения

Помещают в адсорбер 30 мл поглощающего раствора гипобромита натрия. Подрезают и устанавливают фитиль лампы таким образом, чтобы он немного выступал над краем горелки. Горелку вставляют в трубу и регулируют поток воздуха для установления скорости, необходимой для сжигания. Убирают горелку и добавляют около 25 мл смеси, состоящей из 15 мл исследуемого образца стирола, растворенного в 40 мл абсолютного этанола. Взвешивают лампу вместе со смесью. Поджигают фитиль пламенем спиртовки и снова помещают горелку в трубу. Устанавливают поток воздуха таким образом, чтобы пламя было прозрачным и бездымным.

Когда сгорит около 20 мл смеси, снова взвешивают лампу и оставшуюся в ней несгоревшую часть образца. Переносят поглощающий раствор в химический стакан емкостью 400 мл и промывают прибор несколько раз дистиллированной водой. Конечный объем должен составлять около 200 мл. Добавляют 15 мл 1,0 н. раствора хлористоводородной кислоты или немного большее количество и выпаривают раствор на нагревательной плитке до 10 мл. Выпаривание проводят в вытяжном шкафу, в котором нет паров соединений, содержащих серу.

Когда раствор будет сконцентрирован до 10 мл, его фильтруют через бумагу Ватмана № 42 в мерную колбу емкостью 50 мл, несколько раз обмывая химический стакан дистиллированной водой. Слегка подщелачивают фильтрат 20%-ным раствором гидроокиси натрия в присутствии фенолфталеина и затем точно нейтрализуют 1,0 н. раствором хлористоводородной кислоты. Доводят раствор дистиллированной водой до установленного объема.

Переносят содержимое колбы в 20-миллиметровую оптическую кювету нефелометра. Приливают в кювету 10 мл стандартного солянокислого раствора NaCl , перемешивают при помощи стеклянной палочки, на конец которой надета резиновая трубка, и определяют величину начальной мутности. Добавляют к исследуемому образцу 0,29 г дигидрата хлорида бария с величиной кристаллов, отвечающих сите в 20—30 меш, отмеренного при помощи стандартизованной чашки нефелометра. Перемешивают раствор ровно 1 мин, вставляют плунжер и снимают показания через 4—6 мин после добавления хлорида бария. Берут среднее значение двух показаний и, пользуясь стандартной кривой, находят содержание сульфата в исследуемом образце. Первоначально мутный раствор должен быть либо отфильтрован, либо должно быть выражено через сульфат показание холостого определения перед осаждением сульфата бария.

Для построения стандартных кривых определенный объем стандартного раствора сульфата натрия разбавляют до требуемого объема и снимают показания. Должен быть добавлен стандартный солянокислый раствор NaCl и использована та же методика.

Проводят холостое определение, следуя описанной выше методике. Сжигание производят в течение среднего промежутка времени, необходимого для сжигания образца.

Вычисление результатов анализа

Подсчитывают общее количество серы (в вес. %) следующим образом:

$$\text{Вес. \% серы} = \frac{(A-B) \cdot 0,1}{a},$$

где A — число миллиграммов серы в образце; B — число миллиграммов серы в холодном растворе; a — навеска образца (в граммах).

Ж. Определение содержания полимера

В некоторых случаях необходимо иметь мономер, совершенно не содержащий полимера, при других же обстоятельствах допускается некоторое количество полимера. Наиболее простым и легким испытанием на содержание полимера в мономере является добавление мономера к метанолу. Если смесь имеет состав 1 : 1, присутствие даже мельчайших следов полимера вызывает помутнение, которое может быть измерено при помощи нефелометра. Мы установили, что в данном случае пригоден нефелометр, применяемый для определения содержания хлорида (раздел 1-2-Д). Для получения стандартных кривых применяется полимер с молекулярным весом 100 000 или более.

Весовое определение для больших количеств полимера можно проводить методом, описанным во втором разделе настоящей статьи. Если содержится значительное количество полимера, исследуемый образец разбавляют *n*-диоксаном перед осаждением метанолом. Эта методика является удовлетворительной для определения низких концентраций полимера в хлорстиролах и в дегидрированном диэтилбензоле. Полимеры, образующиеся из последних мономеров, иногда получают в виде очень мелких дисперсий и их трудно отфильтровать, кроме того, они склонны к образованию коллоидных растворов.

Наилучшим методом определения общего содержания полимера, включая димеры, тримеры и т. п., является метод перегонки с последующим взвешиванием. Мономер подвергают однократному испарению при пониженном давлении, и остаток, принимаемый за полимер, взвешивают. Любое вещество с температурой кипения, превышающей 40° С при давлении 5 мм рт. ст., относят к полимерам.

Приборы

Перегонную колбу емкостью 50 мл закрывают притертой стеклянной пробкой, через которую проходит впаивная трубка делительной воронки емкостью 50 мл. Стеклянная трубка делительной воронки входит приблизительно наполовину в шарообразную часть колбы. В перегонную колбу помещают несколько кусочков карборунда величиной в 1 мм. С помощью насоса в системе поддерживают необходимый вакуум. Колбу устанавливают в водяную баню, в которой при помощи терморегулятора поддерживают постоянную температуру, равную 40° С.

Методика определения

Колбу, воронку и крупинки карборунда взвешивают с точностью до 0,01 г. Затем собирают установку и наливают в делительную воронку посредством пипетки 25 мл мономера, в котором желают определить содержание полимера. Помещают колбу в водяную баню при 40° С и снижают давление в колбе до 5 мм рт. ст. Устанавливают кран делительной воронки таким образом, чтобы исследуемый образец мономера попадал в колбу по каплям, а стирол равномерно испарялся. Стирол собирают в холодной ловушке, охлаждаемой сухим льдом, при этом полимер остается в колбе. После того как в дистилляционную колбу будет перелит весь образец, делительную воронку промывают 5 мл сухого бензола, который выпаривают, как описано выше. Затем колбу

нагревают до постоянного веса при 40° С и давлении 5 мм рт. ст. Вынимают колбу из бани и перед взвешиванием дают ей остыть до комнатной температуры. По увеличению веса колбы после отгонки летучих фракций; находят содержание полимера в исследуемом образце.

Вычисление результатов анализа

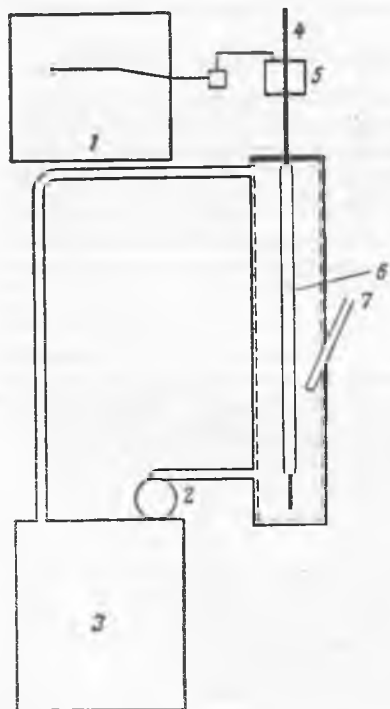
Подсчитывают количество полимера (в вес.%) по формуле

$$\text{Вес. \% полимера} = \frac{G}{a} \cdot 100,$$

где G — вес остатка (в граммах); a — навеска образца (в граммах).

3. Измерение периода индукции и скорости полимеризации по усадке

Большинство полимеров являются более плотными, чем исходные мономеры, поэтому мономер при полимеризации дает усадку. Путем измерения усадки взвешенного образца можно вычислить количество полимера в каждый данный момент и, следовательно, скорость полимеризации. Об этом методе было впервые упомянуто в работе Рубенса и Хейрхолцера [33]. Индукционным периодом называют промежуток времени до начала полимеризации.



Р и с. 5. Автоматический записывающий прибор для измерения усадки.

1 — бумага для записи диаграммы; 2 — насос; 3 — баня с постоянной температурой; 4 — капиллярная трубка; 5 — фотоэлектрическая кювета; 6 — трубка дилатометра; 7 — ниша для термометра.

предыдущей калибровки определяют усадку в миллилитрах. Индукционный период на диаграмме выражается начальной прямой линией, которая не обнаруживает падения мениска.

Прибор

Автоматический прибор для записи данных усадки, показанный на рис. 5, состоит из бани с постоянной температурой и циркуляционного насоса. Трубка дилатометра находится в удлиненной водяной бане при температуре 80° С. Бумага для записи диаграммы движется со скоростью 17 мм в час. Трубка дилатометра имеет емкость 25—35 мл и калибруется по ртути в миллилитрах объема на единицу деления шкалы.

Методика определения

Наполняют трубку дилатометра стиролом до уровня чуть ниже верхнего конца капилляра и погружают в баню. Капилляр устанавливают на пути светового луча, проектируемого лампой перед фотоэлектрическим прибором. Включают самопишущий прибор. По мере полимеризации стирола уровень мениска в капилляре падает, и это отмечается на диаграмме, на которой вычерчивается график усадки в зависимости от времени.

После проведения полимеризации в течение длительного времени или до тех пор, пока мениск не снизится приблизительно на 15 см, взвешивают дилатометр вместе со стиролом для получения веса исследуемого образца. Из данных

Вычисление результатов анализа

Скорость полимеризации вычисляют в процентах на 1 час. Пусть X — весовая доля полимера, W — общий вес загрузки исследуемого стирола, тогда XW — вес полимера, $(1-X)W$ — вес мономера.

$$\text{Начальный объем} = WV_m.$$

$$\text{Конечный объем} = (1-X)WV_m + XWV_p.$$

$$\text{Усадка} = WV_m - (1-X)WV_m - XWV_p = XW(V_m - V_p).$$

$$X = \frac{\text{Усадка}}{W(V_m - V_p)}.$$

$$\% \text{ мономера, превращенного в полимер} = \frac{\text{Усадка} \cdot 100}{W(V_m - V_p)}.$$

где V_m — удельный объем мономера $= 1/D_m = 1/\text{плотность мономера}$; V_p — удельный объем полимера $= 1/D_p = 1/\text{плотность полимера}$.

И. Определение содержания ингибитора (стабилизатора)

Для правильного хранения и перевозки стирола и его производных следует применять эффективный ингибитор. Одним из наиболее распространенных ингибиторов является *n*-трет-бутилкатехин (ТБК). Он нашел применение не только для стабилизации стирола, но также для винилтолуола, некоторых из хлорстиролов и бутадиена. Преимущество ТБК состоит в легкости отделения его от мономера перед обработкой последнего. Некоторые ингибиторы используются для хранения производных стирола при очень высоких температурах, а другие применяются в процессе производства.

В литературе описано несколько методов определения фенола и производных фенольного типа. Лучинский [21] использовал в качестве реагента для определения ингибитора тетрахлорид титана. Этот метод имеет некоторые преимущества перед другими методами. Калибровочная кривая цветности подчиняется закону Бера, но она слишком полого при низких концентрациях ингибитора и потому высокая точность не достигается.

Хлорид трехвалентного железа дает с ТБК характерную зеленую окраску. Эта реакция также недостаточно чувствительна для определения небольших количеств *n*-трет-бутилфенола. Хлорид трехвалентного железа использовался для концентраций ингибитора в пределах от 50 до 200 частей на миллион. Он применялся также для определения содержания трет-бутилкатехина в бутадиене. Если хлорид трехвалентного железа подвергается должному буферному воздействию, то достигается удовлетворительная точность определений.

Определение *n*-трет-бутилкатехина в стироле. Было обнаружено, что катехины в щелочном растворе быстро поглощают кислород с образованием интенсивно окрашенных соединений; *n*-трет-бутилкатехин дает розовую или кроваво-красную окраску, интенсивность которой пропорциональна содержанию вещества. Эти цвета также довольно устойчивы, и метод является чувствительным в диапазоне низких концентраций ТБК. Полагают, что цвет возникает в результате окисления молекулы катехина до хинона. Хотя содержание трет-бутилкатехина в стироле можно определить визуальным методом, наиболее удовлетворительные результаты получаются при использовании колориметрических или спектрофотометрических методов.

Прибор

Спектрофотометр, универсальная модель Колемана с кюветами в 50 мм и светофильтром РС-4 для 480 мμ.

Реагенты

Гидроокись натрия, 1 н. водный раствор. Растворяют 40 г ч. д. а. гидроокиси натрия в дистиллированной воде и разбавляют водой до объема 1 л.

Стирол, не содержащий ингибитора. Промывают 4 объема стирола одним объемом 10% -ного раствора гидроокиси натрия (ч. д. а.) и повторяют эту операцию 3 раза, после чего охлаждают для предотвращения полимеризации.

Стандартный раствор ТБК, 125 частей на миллион. Растворяют 0,1130 г свеже-перегнанного или перекристаллизованного ТБК в 1000 мл мономера, не содержащего ингибитора.

Калибровочная кривая

Приготавливают раствор для холостого опыта и стандартные растворы, содержащие приблизительно 5, 10, 15, 20 и 25 частей ТБК на миллион; для этого вливают 0, 2, 4, 6, 8 и 10 мл стандартного раствора ТБК в делительные воронки емкостью в 125 мл. Добавляют стирол до получения объема в 50 мл.

$$\text{ТБК в частях на миллион в каждом стандартном растворе} = \frac{\text{γТБК в растворе}}{45,2}$$

Экстрагируют каждый стандартный раствор 50 мл 1 н. раствора гидроокиси натрия. Дают слоям разделиться и фильтруют верхний слой через фильтровальную бумагу средней плотности. Если раствор непрозрачен, центрифугируют в течение 15 мин при скорости 1000 оборотов в минуту. Наполняют кювету и измеряют пропускание при 480 мμ, пользуясь фильтром РС-4 и спектрофотометром Колемана. Спектрофотометр должен быть установлен на показание 100% с дистиллированной водой перед каждым измерением. Для построения графической зависимости пропускания (в %) от содержания ТБК в растворе (в частях на миллион) пользуются полулогарифмической бумагой.

Методика определения]

Наливают пипеткой 10—50 мл стирола в делительную воронку емкостью 125 мл и добавляют 50 мл 1 н. раствора гидроокиси натрия; далее проводят те же операции, как при описанном выше получении стандартной кривой.

К. Обнаружение поперечных связей

Как в процессе изготовления мономера, так и при его применении в качестве исходного сырья в производстве различных пластиков и каучуков необходимо, чтобы содержание в нем дивинилбензола было ниже определенного предела. Максимально допустимое количество диэтилбензола в этилбензоле, используемом в крекинг-процессе, равно 0,04%. Если бы был дегидрирован весь диэтилбензол, концентрация дивинилбензола была бы менее 0,04% в производимом стироле. В настоящее время для обнаружения указанного количества дивинилбензола в стироле применяют метод определения поперечных связей.

5 г стирола полимеризуют перекисью дибензола в количестве 0,2 г. Смесь нагревают на паровой бане в течение 16 час и полученный полимер измельчают. К 1 г полимера добавляют 5 мл бензола. Полная растворимость полимера указывает на отсутствие поперечных связей или дивинилбензола.

Методом ультрафиолетовой спектроскопии можно обнаружить 0,005% дивинилбензола в стироле.

Были разработаны различные способы определения набухания полимеров, получаемых в обычных производственных условиях. В большинстве случаев приготавливают ряд растворов переменной концентрации. Поперечно-связанные полимеры являются желатинообразными и могут быть определены на основании вязкости.

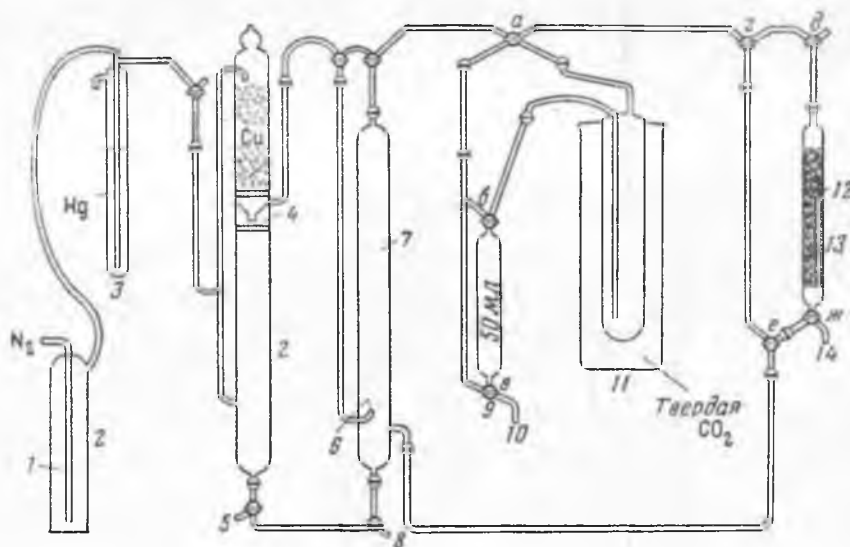
II. Определение содержания кислорода

Было показано, что кислород влияет на скорость полимеризации стирола. Чтобы изучить этот эффект, необходимо было разработать метод обнаружения небольших количеств кислорода в мономере стирола. Метод, оказавшийся для этой цели наиболее пригодным, основан на применении оригинальной методики Мак-Хетти и Мак-Коначи [22]. Последняя была несколько видоизменена Юригом, Робертсом и Левиным [37] и применена для анализа бензина, керосина и других подобных продуктов [4]. Кислород удаляют из мономера путем пропускания азота, не содержащего кислорода, через исследуемый образец в реакционный сосуд, где находятся медные палочки, погруженные в аммиачный раствор хлорида аммония. В присутствии кислорода медь растворяется. Соединения меди, перешедшие в раствор, сливают из реакционного сосуда и производят колориметрическое определение, пользуясь диэтилдитиокарбаматом натрия согласно методике Каллана и Гендерсона [6]. Этот метод позволяет обнаружить в мономере кислород в количестве менее 1 части на миллион.

Реагенты

Аммиачный раствор хлорида аммония. Растворяют 300 г хлорида аммония в 1 л дистиллированной воды и добавляют 1 л концентрированной гидроокиси аммония. Полученную смесь фильтруют для получения прозрачного раствора.

Раствор гуммиарабика. Растворяют 5 г гуммиарабика в 100 мл воды и фильтруют.



Р и с. 6. Прибор для определения содержания кислорода в стироле.

1 — медная сетка; 2 — очиститель азота; 3 — ртутный регулятор давления; 4 — стеклянная вата; 5 — трубка для отброса; 6 — барбатор из спекшегося стекла; 7 — скруббер для реагента; 8 — трубка, соединяющая систему с сосудом, содержащим реагент; 9 — сосуд для образца; 10 — трубка для наполнения и слива образца; 11 — охлаждающая ловушка; 12 — кусочки медной проволоки; 13 — реакционный сосуд; 14 — трубка для сливания промывной жидкости.

Диэтилдитиокарбамат натрия. Растворяют 1 г ч. д. а. соли в 1 л дистиллированной воды.

Стандартный раствор меди. Растворяют точно 0,2 г чистой меди в 20 мл азотной кислоты 1 : 1 и разбавляют дистиллированной водой до объема 1 л. Этот раствор

разбавляют в 10 раз дистиллированной водой для того, чтобы содержание меди составляло 0,02 мг на 1 мл.

Смазка для крана фирмы «Dow Corning».

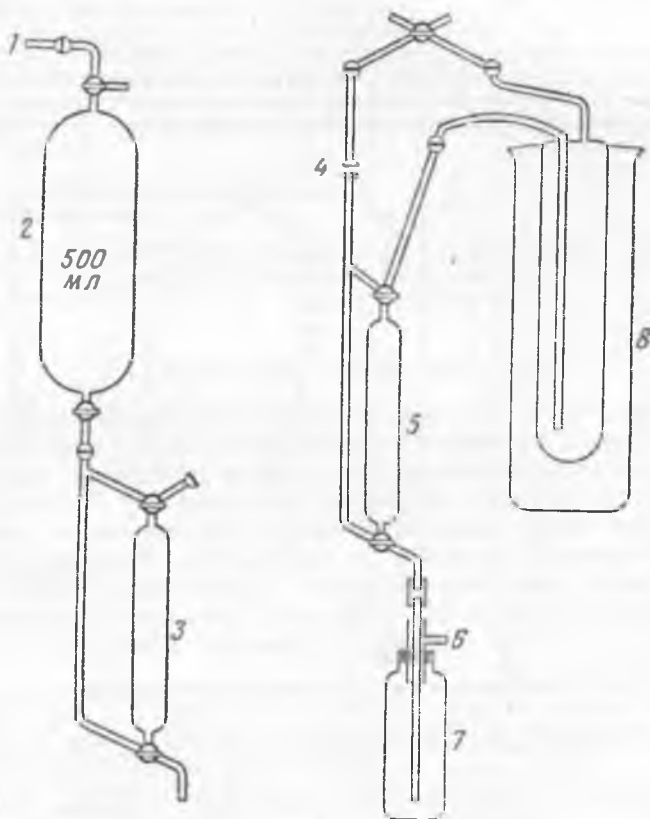
Азот подается под давлением 1—2 кг из баллонов, снабженных ступенчатым регулирующим вентилем.

Прибор

Прибор, показанный на рис. 6, является некоторым видоизменением первоначальной конструкции. В этот прибор можно загружать разные материалы, поглощающие любые летучие вещества, выделяемые из стирола, а также материалы, позволяющие осуществить высокую степень очистки азота, который используется для выдувания кислорода из стирола. Кусочки медной проволоки помещают в устройство для очистки и в реакционный сосуд, как показано на рис. 6.

Отбор образцов

Исследуемый образец стирола наливают в контейнер на 500 мл, показанный на рис. 7 (снабженный в верхней части трехходовым стеклянным краном). При этом устройстве можно удалять кислород из системы, служащей для отбора образца стирола. Удаление кислорода достигается путем вытеснения его азотом. На рис. 7 показан



Р и с. 7. Сосуд для образца до начала анализа и в процессе его наполнения.

1 — N_2 , свободный от кислорода; 2 — контейнер со стиролом после удаления кислорода; 3 — сосуд для образца, отделенный от прибора; 4 — небольшое отверстие; 5 — сосуд для образца в процессе наполнения; 6 — сжатый воздух; 7 — буферная склянка (до удаления O_2 в приборе устанавливается атмосферное давление); 8 — охлаждающая ловушка.

сосуд для образца, отделенный от прибора. Наполненный контейнер присоединяют до начала анализа к прибору, как показано на рис. 7. Перед заполнением сосуд для образца продувают азотом, не содержащим кислорода, или тщательно промывают мономером.

Методика определения

Перед началом работы смазывают все стеклянные краны и сферические соединения смазкой фирмы «Dow Corning» и устанавливают редуктор на баллоне с азотом таким образом, чтобы в минуту проходило 60 пузырьков газа. Продувают весь прибор азотом до тех пор, пока не будет достигнута отрицательная реакция на кислород в жидкости, сливаемой из реакционного сосуда. Промывную жидкость сильно встряхивают в реакционном сосуде для насыщения кислородом, если таковой находится в системе. Содержащийся в системе кислород окисляет металлическую медь в соединение двухвалентной меди. В отсутствие кислорода медь не переходит в ионное состояние и не окрашивает раствор. Если промывная жидкость, сливаемая периодически из реакционного сосуда, продолжает оставаться бесцветной, добавляют 1—2 мл 0,1%-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия. Светло-желтая окраска указывает на следы ионов меди. При более высоких концентрациях окраска, вызываемая диэтилдитиокарбаматом натрия, становится интенсивнее. Очень слабая окраска указывает на то, что очиститель азота действует удовлетворительно и что система прибора, так же как и реагенты, свободна от кислорода. Устанавливают сосуд с образцом в рабочее положение. Время, необходимое для удаления кислорода, зависит от скорости потока азота, равно как и от того, проводился ли должным образом отбор пробы. Поворачивают стеклянные краны *в* и *б* в такое положение, чтобы азот вытеснил кислород из сосуда для образца, причем поток газа должен быть направлен в сторону охлаждающей ловушки (для улавливания паров стирола) через притертые краны *а*, *г*, *е* и *ж*, ведущие к реакционному сосуду. Кран *д* открывается для обеспечения равномерного потока газа. В конце полуторачасового периода удаляют жидкость из реакционного сосуда и вводят в него другую порцию реагента (аммиачный раствор хлорида аммония). Повторяют операцию до тех пор, пока не будет получена, как описано выше, отрицательная реакция на ионы меди в промывной жидкости, слитой из реакционного сосуда. Когда жидкость из реакционного сосуда стечет, необходимо в верхнюю часть сосуда ввести очищенный азот, чтобы заполнить пространство сосуда, освобожденное от реагента, во избежание попадания в систему кислорода.

Промывают медь в реакционном сосуде 10 раз аммиачным раствором хлорида аммония по завершении каждого анализа. Это делают путем введения реагента через нижний кран при продувании очищенного азота. Всю спущенную и промывную жидкость из реакционного сосуда собирают в мерную колбу емкостью 100 мл. Сливают стирол из сосуда для образца в тарированную склянку, взвешивают и по удельному весу подсчитывают его объем. Снова объем, ранее занимаемый жидкостью, заполняют очищенным азотом.

Проводят холостое определение в том же приборе и в течение такого же промежутка времени. Применяют промывную жидкость после этого опыта в качестве стандарта при колориметрическом анализе. Определяют содержание в ней меди, используя для этой цели аликвотную часть, содержащую 0,01—0,15 мг меди. Переносят ее в мерную колбу емкостью 100 мл, разбавляют до 60 мл и добавляют 1 мл раствора гуммиарабика, 10 мл концентрированной гидроокиси аммония и 1 мл раствора диэтилдитиокарбамата натрия. Полученный раствор доводят до метки, перемешивают и спустя 10 мин определяют окраску. Число миллиграммов ионов меди, содержащихся в аликвотной части раствора, определяют, пользуясь стандартной кривой. Для построения кривой 1—9 мл стандартного раствора меди обрабатывают таким же способом, как и промывную жидкость, слитую из реакционного сосуда. Пользуясь кюветой с толщиной слоя 1 см и светофильтром с максимумом пропускания при 420 мμ определяют окраску раствора.

Вычисление результатов анализа

Подсчитывают содержание кислорода, приведенное к нормальным условиям, по следующей формуле:

$$\text{Кислород в мл/л} = \frac{1000 \cdot S}{11,36 \cdot V},$$

где *S* — число миллиграммов меди в промывной жидкости из реакционного сосуда; *V* — объем (в мл) анализируемого образца;

$$S = \frac{R \cdot 100}{A},$$

где R — число миллиграммов меди, соответствующее оптической плотности; A — объем аликвотной части в миллилитрах.

3. АНАЛИЗ α -МЕТИЛСТИРОЛА

А. Определение чистоты по температуре замерзания

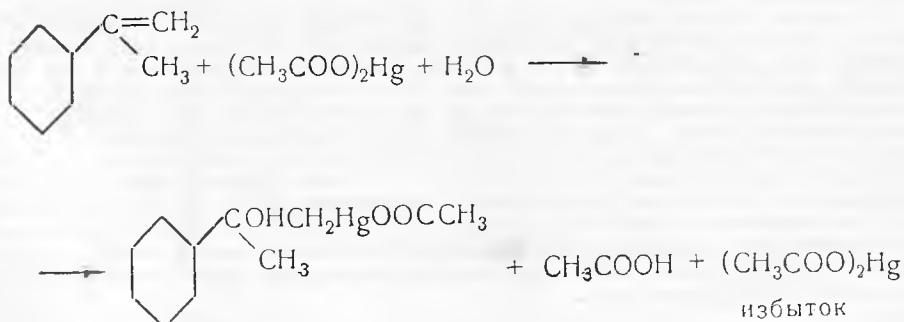
Одним из методов определения степени чистоты α -метилстирола является определение его температуры замерзания. Он аналогичен методу исследования стирола [см. раздел 1-2-А-(2)]. Применяется специальный термометр для определения температуры замерзания в пределах от -23 до -26°C . Термометры такого типа поставляются «Precision Thermometer and Instrument Company». Чистый α -метилстирол замерзает при $-23,00^\circ\text{C}$. Константа в формуле, позволяющей рассчитать % стирола, в случае исследования α -метилстирола должна быть заменена на константу, равную 2,36.

Вычисление результатов анализа

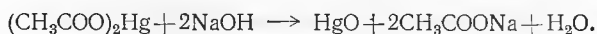
$$\% \alpha\text{-метилстирола} = 100 + 2,36 (T^\circ\text{C} + 23,00).$$

Б. Метод определения чистоты α -метилстирола, основанный на применении ацетата ртути

Чистоту α -метилстирола определяют методом Маркуарда и Льюса [23], разработанным первоначально для исследования стирола. Наличие заместителя не имеет в данном случае значения. Ниже приведен механизм реакции α -метилстирола с ацетатом ртути, предложенный на основе результатов работы Уитмора [38]. Ацетат ртути растворяют в воде, содержащей 40% по объему n -диоксана:

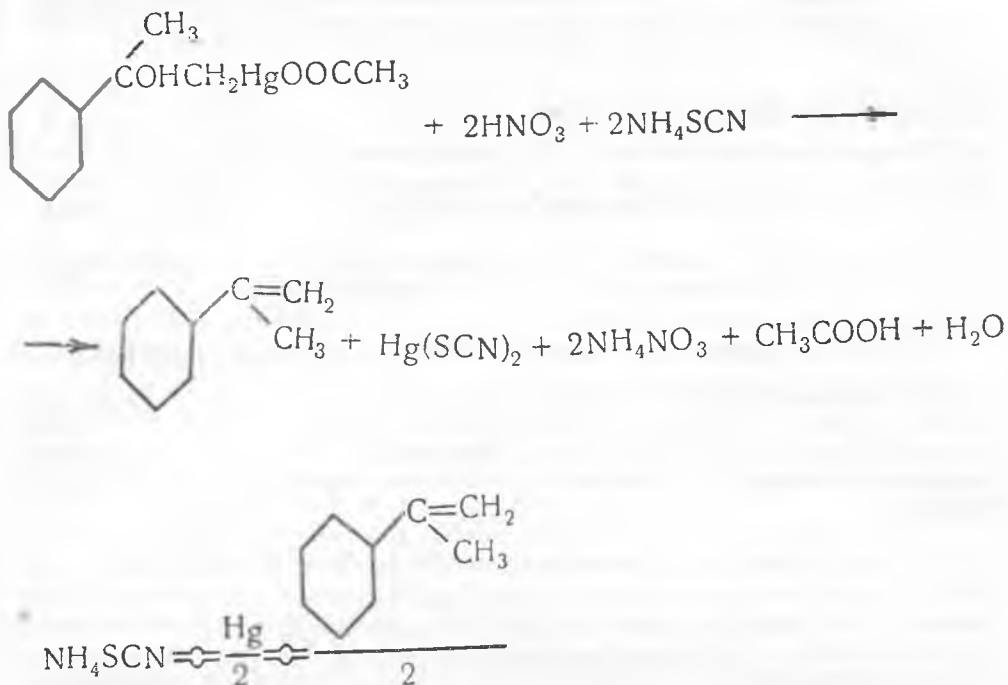


Избыточные ионы двухвалентной ртути осаждают в виде окиси ртути, добавляя гидроксид натрия:



Окись ртути восстанавливают до металлической ртути путем нагревания с 30%-ной перекисью водорода. Затем раствор подкисляют азотной кислотой и титруют стандартным раствором тиоцианата аммония, пользуясь

железными квасцами в качестве индикатора:



Реагенты

Ацетат ртути, ~0,27 н. раствор. Растворяют 44,0 г ч. д. а. ацетата ртути в приблизительно 400 мл воды, добавляют 5 мл ледяной уксусной кислоты и 400 мл *n*-диоксана. Полученный раствор разбавляют водой до объема точно 1 л.

n-Диоксан, 40%-ный раствор по объему. Растворяют 200 мл *n*-диоксана в 300 мл воды.

Гидроокись натрия, приблизительно 4 н. раствор. Растворяют 82 г ч. д. а. гранулированной гидроокиси натрия в воде и разбавляют до объема 500 мл.

Перекись водорода, 30%-ный раствор.

Азотная кислота х. ч. Смешивают равные объемы концентрированной азотной кислоты (42—44° Вё) и дистиллированной воды.

Индикатор — железные квасцы. Растворяют 100 г железных квасцов в дистиллированной воде, добавляют 12 мл концентрированной азотной кислоты и разбавляют водой до объема 1 л.

Тиоцианат аммония, стандартный 0,1 н. раствор. Необходимо следить за тем, чтобы все реагенты не содержали ионов галогенов.

Методика определения

Наливают пипеткой 50 мл ацетата ртути в коническую колбу емкостью 125 мл, снабженную притертой стеклянной пробкой, и добавляют образец α -метилстирола в количестве, эквивалентном 30—35 мл 0,1 н. раствора NH_4SCN . Полученную смесь встряхивают. Метилстиролу дают прореагировать с ацетатом ртути в течение 20 мин. Если пользуются пробками, завинчивающимися или укрепляемыми иным способом, то для перемешивания смеси можно применить механический встряхиватель.

Добавляют 5 мл 4 н. раствора гидроокиси натрия и 1 мл 30%-ного раствора перекиси водорода. Добавляют щепотку карборунда и медленно нагревают раствор до кипения, изредка взбалтывая его, чтобы восстановить всю окись ртути до металлической ртути. Если остается некоторое количество окиси ртути, то раствор охлаждают, постепенно добавляют дополнительное количество перекиси водорода и нагревают для завершения восстановления окиси ртути. Осторожно кипятят в течение 1 мин для разложения избыточной перекиси водорода. Охлаждают в бане с холодной водой.

Затем добавляют 5 мл разбавленной азотной кислоты и 2,0 мл железных квасцов, служащих индикатором, и тотчас же титруют до конечной точки, определяемой по образованию тиоцианата трехвалентного железа; для сведения к минимуму адсорбции ионов содержимое колбы рекомендуется энергично встряхивать.

Вычисление результатов анализа

Подсчитывают процентное содержание α -метилстирола:

$$\% \alpha\text{-метилстирола} = \frac{V \cdot 0,005905 \cdot 100}{a}$$

V — объем (в мл) 0,1 н. раствора тиоцианата аммония, израсходованного на титрование ртути; a — навеска исследуемого вещества (в граммах).

4. АНАЛИЗ СМЕСИ ЭТИЛВИНИЛБЕНЗОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА

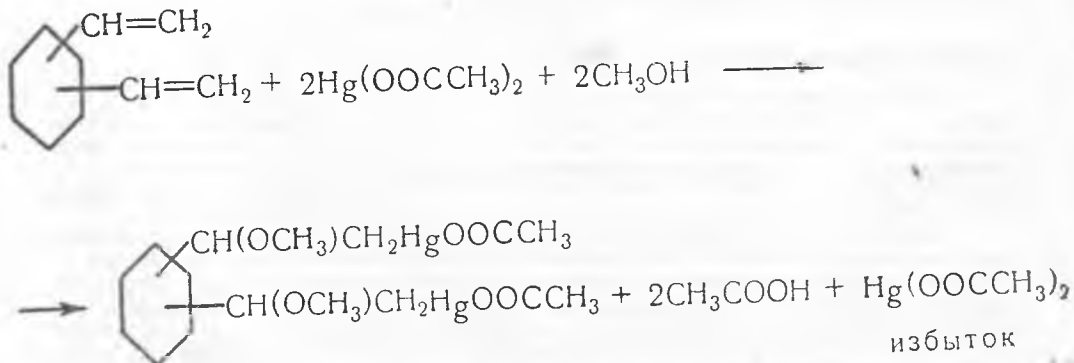
Обычно этот продукт называют дегидрированным диэтилбензолом. Он представляет собой смесь, состоящую главным образом из *мета*- и *пара*-изомеров, и продается в виде смеси приблизительно из 40% дивинилбензола и 60% этилвинилбензола с небольшим количеством насыщенных веществ.

Дивинилбензолы использовались Штаудингером при изучении структуры высокополимерных веществ. Своими работами он имел цель привлечь внимание к указанному продукту. Получены сополимеры этого вещества со стиролом, которые обладают повышенной термостойкостью и устойчивостью к действию растворителей. Дивинилбензол используется для улучшения физических свойств каучука бунэ S, а также в производстве ионообменных смол.

Предпочтительно определять общую ненасыщенность методом с применением ацетата ртути [24], а для определения содержания дивинилбензола пользоваться методом Маркуардта и Льюса [25], основанным на реакции с азотистым ангидридом. Этим путем можно установить состав смеси. Необходимо подчеркнуть, что данные методы не дают возможности определить отдельные изомеры. Примеси альдегидов не мешают определению.

А. Определение общей ненасыщенности

Методика определения аналогична применяемой для стирола [см. раздел I-2-A-(3)]. Реакция при избытке ацетата ртути в метанольном растворе протекает следующим образом:



Аналогичным образом взаимодействует этилвинилбензол с 1 молем ацетата ртути.

Объем раствора, израсходованного в холостом опыте, должен быть эквивалентен ~ 49 мл 0,1 н. раствора хлористоводородной кислоты. Количество уксусной кислоты, полученной в результате реакции присоединения, эквивалентно разнице между результатами титрования в холостом опыте и при анализе исследуемого образца. Два эквивалента уксусной кислоты соответствуют 1 молу дивинилбензола или 2 молям этилвинилбензола. При выполнении анализа следуют методике, описанной для стирола (стр. 382—384).

Вычисление результатов анализа

Подсчитывают общую ненасыщенность этилвинилбензола следующим образом:

$$\text{Общая ненасыщенность, выраженная в вес. \% этилвинилбензола} = \frac{A \cdot (M/10\,000) \cdot 100}{a} = \frac{A \cdot 0,01322 \cdot 100}{a}$$

A — объем (в мл) 0,1 н. HCl, израсходованной в холостом опыте, минус объем (в мл) 0,1 н. HCl, израсходованной на титрование образца; a — навеска образца (в граммах).

Следующий расчет позволяет представить окончательный состав исследуемого образца:

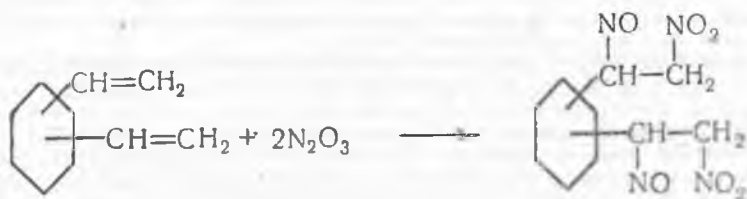
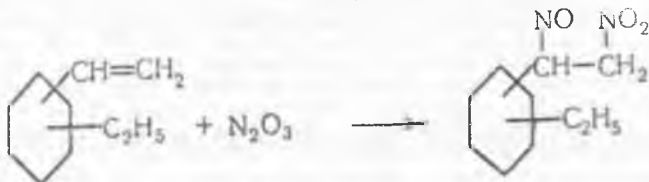
$$\% \text{ дивинилбензола в \% этилвинилбензола} = \% \text{ дивинилбензола} \cdot 2,031;$$

$$\% \text{ этилвинилбензола} = \% \text{ общей ненасыщенности в пересчете на этилвинилбензол} - \% \text{ дивинилбензола в пересчете на \% этилвинилбензола};$$

$$\% \text{ насыщенных} = 100\% - (\% \text{ этилвинилбензола} + \% \text{ дивинилбензола}).$$

Б. Определение содержания дивинилбензола

Окислы азота, получаемые при взаимодействии разбавленной серной кислоты с водным раствором нитрита натрия, присоединяются к двойным связям дегидрированного диэтилбензола с образованием псевдонитрозитов. Реакция с этилвинилбензолом и дивинилбензолом в указанных условиях, возможно, протекает согласно следующим уравнениям:



В некоторых растворителях—целлозольвах, а также в толуоле, в которых проводится реакция, получается псевдонитрозит *m*-этилвинилбензола,

представляющий собой маслянистое или твердое вещество, быстро растворяющееся в данном растворителе. Псевдонитрозиты *o*- и *n*-этилвинилбензола являются растворимыми кристаллическими твердыми веществами, в то время как псевдонитрозит дивинилбензола — нерастворимое твердое вещество, которое отфильтровывают, сушат в вакууме и взвешивают. Процентное содержание дивинилбензола определяют, пользуясь калибровочной кривой, полученной при анализе растворов с известным содержанием дивинилбензола в диэтилбензоле и этилвинилбензоле.

Реагенты

Нитрит натрия. Растворяют 144 г нитрита натрия в 168 мл воды.

Серная кислота. Растворяют 1 объем концентрированной серной кислоты в 4 объемах воды.

Целлозольв С, представляющий собой смесь алифатических углеводов, с температурами кипения в пределах 86—100° С.

Целлозольв F — петролейный эфир с температурой кипения в пределах 30—60° С.

Толуол технически чистый.

Ацетон технически чистый.

Приборы

Бюретка Тутвилера объемом 100 мл, нижний кран которой имеет отверстие в 3—4 мм.

Вакуумный насос, снабженный манометром и осушительной трубкой, наполненной аскаритом.

Тигель для фильтрования с пластинкой из стекла средней пористости, размер которого рассчитан на химический стакан Гриффина емкостью 30 мл, входящий в тигель.

Вакуум-эксикатор, наполненный безводным хлоридом кальция.

Методика определения

Тщательно взвешивают 0,99—1,01 г образца дегидрированного диэтилбензола. Навеску помещают в мерную колбу емкостью 50 мл, снабженную пришлифованной стеклянной пробкой, и растворяют в целлозольве С, который добавляют до метки.

Откачивают воздух из шарообразной части бюретки Тутвилера, наливают в градуированную часть бюретки 10 мл насыщенного водного раствора нитрита натрия и сливают раствор в шарообразную часть. Промывают градуированную бюретку водой, откачивают воздух и наливают пипеткой 25 мл аликвотной части раствора исследуемого образца в шарообразную часть бюретки. Затем добавляют 25 мл толуола.

Наполняют градуированную бюретку разбавленной серной кислотой. Отсасывают воздух из шарообразной части бюретки до давления 12 см рт. ст., вливают туда 1—2 мл серной кислоты и энергично встряхивают смесь. После того как вся выделившаяся закись азота прореагирует с дегидрированным диэтилбензолом, добавляют около 1 мл серной кислоты и снова встряхивают бюретку. Продолжают добавлять такие же порции серной кислоты и встряхивать бюретку до тех пор, пока давление в колбе не повысится.

Снижают давление до 12 см рт. ст. и продолжают добавлять порции серной кислоты в 1—2 мл до тех пор, пока давление в бюретке снова не повысится.

Повторяют эту операцию третий раз, затем удаляют избыточную серную кислоту и промывают градуированную бюретку водой.

Предупреждение. При добавлении серной кислоты следует надевать очки, так как может создаться давление, при котором содержимое бюретки выплеснется через ослабленные краны. После небольшой практики это, однако, случается редко.

Отфильтровывают осадок, пользуясь стеклянным тиглем, который был предварительно взвешен вместе с химическим стаканом на 30 мл. Промывают шарообразную часть бюретки 10 мл воды и вливают ее в тигель с осадком. Затем отсасывают воду, применяя стеклянную пробку или специальную резину, при помощи которых отжимают воду от осадка. Операцию повторяют три раза с порциями воды по 10 мл.

Промывают шарообразную часть бюретки порциями в 10 мл целлозольва F, добавляют промывную жидкость к осадку и отсасывают эфир, как это делалось с водой.

Повторяют операцию еще два раза. Начисто промывают тигель и сушат в вакуум-эксикаторе.

Растворяют осадок, оставшийся в шарообразной части бюретки, 2—3 мл ацетона и выливают раствор в химический стакан емкостью 30 мл, который был взвешен вместе с тиглем. Дважды промывают бюретку такими же порциями ацетона и смешивают промывную жидкость с промывной жидкостью, находящейся в химическом стакане. Растворяют ацетоном осадок, оставшийся на стеклянной пробке или резине и добавляют раствор к промывной жидкости. Выпаривают растворитель и сушат химический стакан при температуре не выше 35° С.

Помещают стакан в тигель поверх осадка псевдонитрозида дивинилбензола, взвешивают и находят чистый вес этого соединения.

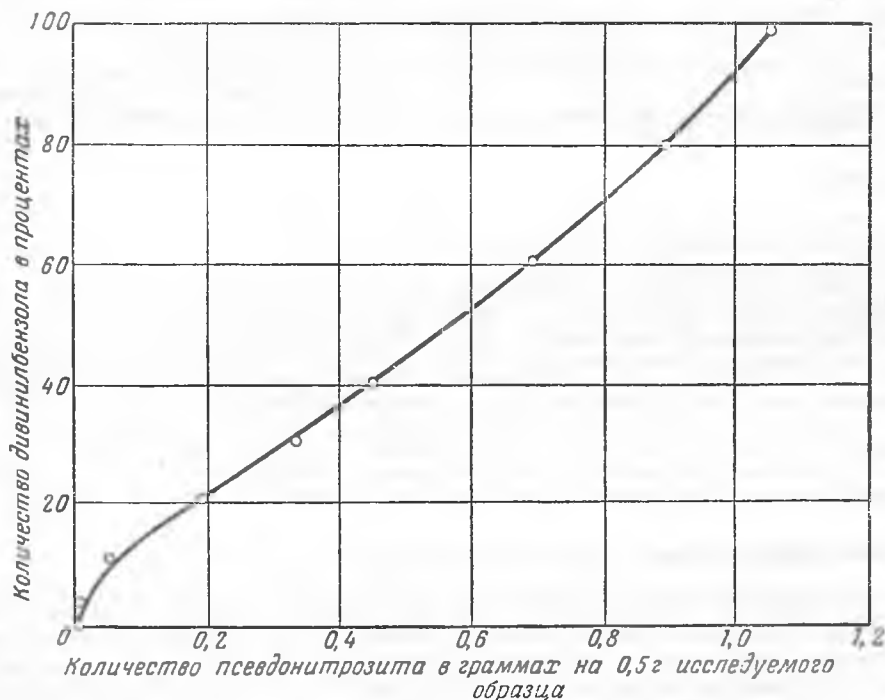
Вычисление результатов анализа

Подсчитывают процентное содержание дивинилбензола:

$$\text{Вес псевдонитрозида дивинилбензола на } 0,500 \text{ г исходного образца} = \\ = \text{чистому весу псевдонитрозида дивинилбензола.}$$

Процентное содержание (по весу) дивинилбензола определяют из графика.

Построение графика. Дивинилбензол оттитровали по описанному выше методу с применением ацетата ртути и при пересчете на этилвинилбензол получили значение



Р и с. 8. Диаграмма содержания дивинилбензола.

201,8%. При анализе этилвинилбензола по методу измерения температуры замерзания было получено значение, равное 99,7%; это соединение содержалось главным образом в виде метанизомера. Диэтилбензол был свободен от примесей ненасыщенных соединений. При построении кривой рис. 8 пользовались следующими данными.

Дивинилбензол, %	Псевдонитрозит, г/0,5 г образца	Псевдонитрозит, г/0,5 г образца (средние значения)
98,7	1,0423; 1,0510; 1,0385	1,044
79,93	0,8814; 0,8649	0,873
60,29	0,6855; 0,6748	0,680
40,81	0,4564; 0,4520	0,454
31,31	0,3409; 0,3365; 0,3349	0,337
20,62	0,1815; 0,1876	0,185
10,40	0,0622; 0,0610	0,0616
3,24	0,0043; 0,0044	0,0044
0	0,0023; 0,0022	0,0023

В. Определение содержания ингибитора

Смеси 2,4-дихлор-6-нитрофенола и *n*-трет-бутилкateхина. Если в качестве ингибитора применяется только *n*-трет-бутилкateхин, то метод, описанный для стирола, является удовлетворительным. Во многих случаях в качестве ингибиторов используются нитрофенолы, в частности 2,4-дихлор-6-нитрофенол. Последнее соединение может применяться в отдельности или совместно с *n*-трет-бутилкateхином. Описанный ниже метод дает удовлетворительные результаты при анализе смесей указанного типа.

Прибор

Спектрофотометр, универсальная модель 11 Колемана или подобный ему прибор.

Реагенты

Гидроксид натрия, 0,1 н. и 1,0 н. водные растворы.

Хлористоводородная кислота, 1 н. раствор.

Четыреххлористый углерод.

Смесь дивинилбензол — этилвинилбензол, не содержащая ингибитора. Промывают 4 объема мономера 3 раза порциями в 1 объем 10%-ного водного раствора гидроксида натрия. Охлаждают для предотвращения полимеризации.

Стандартный раствор *n*-трет-бутилкateхина. Для его приготовления растворяют приблизительно 0,1 г (тщательно взвешенного) свежеперекристаллизованного *n*-трет-бутилкateхина в 100 мл мономера, не содержащего ингибитора.

Стандартный раствор 2,4-дихлор-6-нитрофенола. Для его приготовления растворяют точно 0,1000 г ингибитора в 100 мл мономера, не содержащего ингибитора.

Примечание. Для приготовления стандартных растворов при построении стандартных кривых может быть использован диэтилбензол.

Стандартные кривые

n-трет-Бутилкateхин. Наливают пипеткой 0, 2, 4, 6, 8, 10 и 12 мл стандартного раствора *n*-трет-бутилкateхина в делительные воронки емкостью по 125 мл. Добавляют такое количество мономера, чтобы довести общий объем в каждой воронке до 50 мл.

Экстрагируют каждый полученный стандартный раствор тремя порциями по 20 мл 1 н. раствора гидроксида натрия. Сливают три экстракта в мерную колбу емкостью 100 мл. Объем полученной смеси доводят 1 н. раствором гидроксида натрия до 100 мл. Помещают части раствора в кюветы емкостью 10 мл и отмечают пропускание (в %) при 510 м μ , пользуясь фильтром РС-4. Спектрофотометр должен быть установлен на показание 100% по дистиллированной воде перед каждым измерением. Наносят показания на полулогарифмическую бумагу, откладывая на логарифмической шкале пропускание, а на арифметической — количество *n*-трет-бутилкateхина (в мг). Обозначим эту стандартную кривую буквой А.

2,4-Дихлор-6-нитрофенол. Наливают пипеткой 0, 2, 4, 6, 8, 10 и 12 мл стандартного раствора 2,4-дихлор-6-нитрофенола в делительные воронки емкостью по

125 мл. Добавляют такое количество мономера, чтобы общий объем в каждой воронке составлял 50 мл.

Экстрагируют каждый стандартный раствор тремя порциями по 20 мл 0,1 н. раствора гидроокиси натрия. Сливают вместе все экстракты, фильтруют в делительную воронку на 125 мл, куда добавляют 10 мл 1 н. раствора соляной кислоты. Обрабатывают этот раствор тремя порциями по 20 мл четыреххлористого углерода, фильтруя непосредственно в мерную колбу емкостью 100 мл. С помощью растворителя доводят объем до метки. Измеряют пропускание (в %) при 445 мμ, применяя фильтр РС-4; при этом пользуются кюветами на 50 мл.

Устанавливают спектрофотометр на показание 100% по дистиллированной воде перед каждым измерением.

Наносят показания в виде точек на полулогарифмическую бумагу, как указано выше. Обозначим эту стандартную кривую буквой *B*.

Смешанный ингибитор. Наливают пипеткой 0, 2, 4, 6, 8, 10 и 12 мл каждого из двух стандартных растворов ингибитора в делительные воронки емкостью по 125 мл и добавляют такое количество мономера, чтобы общий объем в отдельной воронке составлял 50 мл.

Экстрагируют каждый стандартный раствор тремя порциями по 20 мл 1 н. раствора гидроокиси натрия. Сливают вместе экстракты в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят ее объем до метки 1 н. раствором гидроокиси натрия. Помещают часть раствора в кюветы на 10 мл и отмечают пропускание (в %) при 510 мμ, пользуясь фильтром РС-4. Спектрофотометр должен быть установлен на показания 100% с дистиллированной водой перед каждым измерением. Наносят показания на полулогарифмическую бумагу. Обозначим эту стандартную кривую буквой *C*.

Методика определения

(а) Наливают пипеткой 10—50 мл исследуемого образца в делительную воронку емкостью 125 мл, экстрагируют тремя порциями по 20 мл 1 н. раствора гидроокиси натрия и далее продолжают анализ тем же путем, как при построении стандартной кривой в случае *n*-трет-бутилкатехина.

(б) Наливают пипеткой 10—50 мл исследуемого образца [такое же количество образца, как в опыте (а)] в делительную воронку на 125 мл и экстрагируют тем же путем, как в опыте по построению стандартной кривой для 2,4-дихлор-6-нитрофенола.

Вычисление результатов анализа

На основании результатов опыта (а) находят общее количество (в мг) обоих ингибиторов, пользуясь стандартной кривой *C*. Вычитают число миллиграммов 2,4-дихлор-6-нитрофенола, определенное в опыте (б), пользуясь стандартной кривой *B*. Разница в значениях пропускания, полученных из кривых *C* и *B*, представляет содержание *n*-трет-бутилкатехина, число миллиграммов ингибитора определяют из стандартной кривой *A*. В каждом случае содержание ингибитора (*U*), выраженное в частях на миллион, вычисляют по формуле

$$U = \frac{G \cdot 1000}{a}$$

где *G* — вес ингибитора (в мг); *a* — навеска исследуемого вещества (в граммах).

Г. Определение содержания незначительных примесей

Для определения содержания хлорида, альдегида или ацетилен в дегидрированном диэтилбензоле можно во всех случаях применять методы, упомянутые при описании анализа стирола. Хотя ацетилен и альдегид являются разными соединениями, результаты анализа выражают в СНО и в $C = C$. Содержание полимера может быть определено с помощью весового метода, описанного выше.

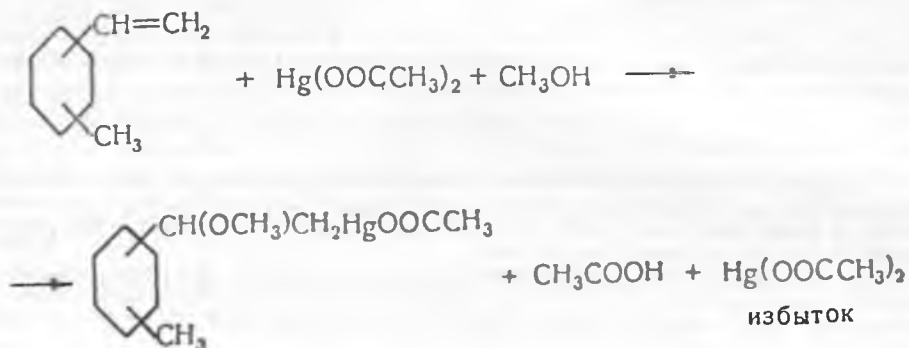
5. АНАЛИЗ ВИНИЛТОЛУОЛА

Винилтолуол нашел широкое применение в производстве защитных покрытий в качестве добавки к алкидным смолам и высыхающим маслам.

Он взаимодействует с полиэфирами и применяется в производстве слоистых пластиков и плавящихся смол. Винилтолуол применяется также при изготовлении синтетических каучуков. Технический винилтолуол представляет собой смесь изомеров, главным образом *мета*- и *пара*-изомеров. Название винилтолуол используется вместо названия метилстирол, применяемого в журнале «Chemical Abstracts», во избежание возможной путаницы с α -метилстиролом. Для анализа этого продукта пригодны те же методы, что и для исследования стирола, в частности методы определения содержания хлоридов, альдегидов, ацетиленов, перекисей и ингибитора.

А. Метод количественного анализа с применением ацетата ртути

Количественный анализ винилтолуола осуществляется по методу с применением ацетата ртути, описанному при анализе стирола в разделе I-2-A-(3).



Поскольку на 1 моль винилтолуола приходится 1 моль уксусной кислоты, то содержание винилтолуола можно вычислить по формуле

$$\% \text{ винилтолуола} = \frac{V \cdot 0,01182 \cdot 100}{a}$$

где V — объем (в *мл*) 0,1 н. раствора соляной кислоты, израсходованного на титрование в холостом опыте, минус объем (в *мл*) 0,1 н. раствора HCl , израсходованного на титрование образца винилтолуола; a — навеска образца (в граммах).

Б. Определение содержания полимера

Содержание полимера определяют при помощи весовых методов. Винилтолуол добавляют к безводному метанолу, в результате чего осаждается мономер винилтолуола. Обычно на 100 *мл* метанола берут 25 *мл* винилтолуола. Коагуляция завершается через 5 *мин* при нагревании на паровой бане.

В. Определение цвета

Для определения цвета исследуемый образец сравнивают со стандартами Сейболта и ААЗ* [14]. Номер цвета стандарта, который ближе всего соответствует цвету исследуемого образца, отмечается как цвет образца.

* Американская ассоциация здравоохранения.

Приборы

Пробирки Нesslerа емкостью 100 мл.

Пробирки Нesslerа емкостью 50 мл.

Реагенты

Цветовые стандарты Сейболта. Растворяют 10,0 г ч. д. а. бихромата калия в воде и разбавляют полученный раствор до 1 л. Наливают пипеткой 10 мл этого раствора в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют до метки 1%-ным раствором серной кислоты. Один миллилитр этого раствора содержит 0,1 мг $K_2Cr_2O_7$. Для приготовления цветочных стандартов Сейболта измеренные посредством бюретки объемы полученного раствора вливают в пробирки Нesslerа емкостью в 100 мл и разбавляют до метки 1%-ной серной кислотой. В следующей таблице указаны количества (в мг) $K_2Cr_2O_7$ и объемы (в мл) раствора этого реагента на 100 мл.

Номер цвета по Сейболту	Число мг $K_2Cr_2O_7$	Соответствующее число мл указанного раствора
25	0,20	2,0
24	0,30	3,0
23	0,37	3,7
22	0,45	4,5
21	0,55	5,5
20	0,65	6,5
15	1,25	12,5
10	1,85	18,5
5	2,40	24,0
0	3,00	30,0

Во избежание испарения и загрязнения содержимого пробирок их закрывают при хранении пробками.

Платино-кобальтовые цветовые стандарты (ААЗ). Для их приготовления растворяют 1,245 г хлороплатината калия (K_2PtCl_6), содержащего 0,5 г платины, и 1,0 г кристаллического хлорида кобальта ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$), содержащего около 0,248 г кобальта, в воде, к которой прибавлено 100 мл концентрированной хлористоводородной кислоты. Полученный раствор разбавляют дистиллированной водой до объема 1 л. Этот раствор имеет цвет по ААЗ 500.

Методика определения

Цвет по Сейболту. Наполняют до метки чистую сухую пробирку Нesslerа емкостью 100 мл винилтолуолом. Расположив пробирку Нesslerа на фоне белой бумаги сравнивают цвет их содержимого с цветовыми стандартами Сейболта. Номер стандарта, наиболее близко соответствующего цвету исследуемого образца, обозначает цвет по Сейболту. Если цвет образца менее интенсивен, чем цвет стандарта 25 по Сейболту, обозначают цвет номером, большим 25.

Цвет по (ААЗ). Приготавливают стандарты, имеющие цвета по ААЗ, соответствующие номерам 15, 18, 19, 20, 21, 22 и 25, путем разбавления водой 1,5; 1,8; 1,9; 2,0; 2,1; 2,2 и 2,5 мл раствора ААЗ 500 в пробирках Нesslerа до объема 50 мл. Во избежание испарения и загрязнения содержимого пробирок последние при хранении закрывают пробками. Наливают в чистую сухую пробирку Нesslerа емкостью 50 мл образец винилтолуола и, глядя через пробирку Нesslerа на белом фоне, сравнивают цвет образца со стандартами. Номер стандарта, наиболее близко соответствующего цвету исследуемого образца, обозначает цвет по ААЗ.

Для определения цвета по стандартам Сейболта или ААЗ может быть использован фотоэлектрический колориметр.

6. АНАЛИЗ ГАЛОГЕНСТИРОЛОВ

А. Определение содержания монохлорстиролов

Галогенстиролы были исследованы с точки зрения их возможной технической ценности. Хотя применение этих соединений в ряде областей имеет несомненные преимущества, внедрение их в производство происходит медленными темпами из-за высокой стоимости и довольно сложного процесса изготовления. Аналитические методы определения примесей в этих продуктах недостаточно разработаны. Однако в случае монохлорсоединений, таких, как *о*-, *м*- и *п*-хлорстиролы, установлено, что лучшим методом анализа является ртутно-ацетатный метод, описанный при рассмотрении сти-рола. При применении этого метода для анализа хлорстиролов следует отводить более продолжительное время на протекание реакции, особенно для *орто*-изомера. Реакция с ацетатом ртути происходит при комнатной температуре и на 1 моль хлорстирола получается 1 моль уксусной кислоты.

(1) Дивинилбензол

Содержание дивинилбензола определяется по методу полимеризации. Критическим количественным пределом этой примеси является 50 частей на миллион.

Реагенты

Перекись бензола х. ч.
Толуол.

Методика определения

По 5 г мономера помещают в небольшие стеклянные ампулы и добавляют в них 0,05 вес. % перекиси бензоила. Каждую ампулу заворачивают колпачком с оловянной прокладкой, помещают их в термостат, в котором поддерживается температура 75° С и оставляют там на 48 час. По истечении указанного времени ампулы вынимают из термостата, охлаждают и удаляют стекло с образовавшегося полимера. Один кусо-чек полимера отламывают от его нижней части и тщательно взвешивают в бюксе на 50 мг. Лучше всего брать навеску в пределах от 0,1000 до 0,2000 г. Добавляют в бюкс 50 мл толуола и дают постоять 24 часа при температуре 30° С. Затем сливают растворитель с геля и промывают последний двумя порциями толуола по 5 мл. По истечении 30 мин полимер взвешивают. На основании увеличения веса определяют содержание дивинилбензола, пользуясь кривой, полученной в опытах, где известные количества дивинилбензола добавляли к хлорстиролу и смесь полимеризовали таким же способом, как в опыте с исследуемым образцом.

Этот метод дает надежные результаты при количествах дивинилбен-зола в пределах от 0,05 до 0,004 вес. %. Если содержание дивинилбензола превышает это количество, исследуемые образцы разбавляют соответствующим мономером и анализируют повторно. Желатинообразные полимеры образуются при стоянии с толуолом в тех случаях, когда содержание дивинила составляет 40 частей на миллион или меньше. Полная раствори-мость образца в толуоле указывает на отсутствие агентов, способствующих возникновению поперечных связей.

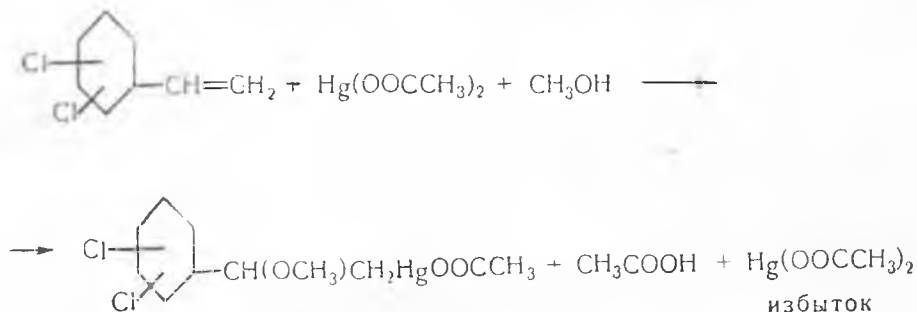
Б. Определение содержания дихлорстиролов

Полимеры дихлорстирола отличаются некоторыми ценными свойствами, как, например, большей термо- и огнеустойчивостью по сравнению с поли-стиролом. Известно также, что при сополимеризации с бутадиеном они

дают лучший тип каучука GR-S. Дихлорстиролы могут быть применены и в ряде других областей.

Количественный анализ данного продукта представляет значительную трудность вследствие наличия в бензольном ядре двух атомов хлора. Присоединение химических реагентов к ненасыщенной боковой цепи в этом случае весьма затруднительно. При попытке гидрирования галоген отщепляется от бензольного ядра.

Метод анализа дихлорстиролов, разработанный Маркуардтом и Льюсом [24], основан на присоединении по месту двойной связи ацетата ртути при тщательном соблюдении установленных условий:



Полный процесс описан в разделе, где излагается анализ стирола, и так же, как и в том случае, 1 моль хлорстирола является эквивалентным 1 молю образующейся уксусной кислоты.

Методика определения

Исследуемый образец титруют так же, как и при анализе стирола. Наливают пипеткой реагент в склянку емкостью 62 г, снабженную завинчивающейся крышкой; для плотной герметизации используются резиновые прокладки. Нагревают реакционную смесь до 50° С в течение 1 час в бане с постоянной температурой. Вынимают склянку из бани, охлаждают и количественно переносят ее содержимое в конические колбы емкостью по 250 мл, пользуясь промывалкой с метанолом.

Вычисление результатов анализа

Подсчитывают содержание дихлорстирола в весовых процентах по формуле

$$\text{Вес. \% дихлорстирола} = \frac{A \cdot (M/10\,000) \cdot 100}{a} = \frac{A \cdot 0,0173 \cdot 100}{a}$$

где M — молекулярный вес; A — число миллилитров 0,1 н. раствора хлористоводородной кислоты, израсходованного на титрование в холостом опыте минус объем (в мл) 0,1 н. раствора HCl , израсходованного на титрование образца; a — навеска образца (в граммах).

7. АНАЛИЗ АКРИЛОНИТРИЛА

Акрилонитрил (винилцианид) находит все увеличивающийся спрос как в качестве составной части при сополимеризации со стиролом, так и в качестве основного ингредиента в производстве синтетического волокна. Он также используется в производстве синтетического каучука типа буна N. Опыт показал, что имеются некоторые примеси, содержание которых следует контролировать в акрилонитриле с целью получения лучших результатов при полимеризации. К этим примесям относятся альдегиды, перекиси, свободный хлор, цианистый водород и соединения железа. При проведении

любых исследований необходимо помнить, что акрилонитрил является ядовитым веществом. Максимально допустимая концентрация его в воздухе равна 14—20 частям на миллион. Необходимо избегать попадания акрилонитрила на кожу и вдыхания его паров.

А. Определение содержания альдегидов

Определение альдегидов может быть либо полуколичественным для целей производственного контроля, либо может проводиться методом ультрафиолетовой спектроскопии, позволяющим установить точное содержание альдегида в акрилонитриле.

Реагенты

Растворяют 0,5 г чистого фуксина (*n*-розанилингидрохлорида) в 500 мл дистиллированной воды и затем фильтруют [33]. Насыщают 500 мл дистиллированной воды двуокисью серы, тщательно смешивают с профильтрованным раствором фуксина и дают отстояться. Реагент должен быть бесцветным.

Перманганат калия, 0,005 н. раствор.

Методика определения

Добавляют 1 мл исследуемого образца к 5 мл реагента, который предварительно наливают в небольшую пробирку. Содержимое пробирки энергично встряхивают в течение 5 мин и затем дают смеси постоять в течение 10 мин. Цвет не должен быть темнее 0,005 н. раствора $KMnO_4$. Если используется метод ультрафиолетовой спектроскопии, то измеряется оптическая плотность раствора при 560 м μ .

Б. Определение содержания перекисей

Перекиси титруют согласно методике, описанной в разделе I-2-B. Вычисляют содержание перекиси в весовых процентах в пересчете на перекись диэтила.

В. Определение содержания хлоридов

Общее содержание хлоридов определяют согласно методике, основанной на применении кислородной бомбы [2] и последующего потенциометрического титрования хлорида.]

Г. Определение содержания цианистого водорода [18]

Описываемое ниже определение цианистого водорода основано на возникновении красной окраски вследствие образования комплекса цианистый водород — фенолфталин (4',4''-диокситрифенилметан-2-карбоновая кислота). Пропускание для комплекса измеряют при помощи спектрофотометра при 555 м μ .

Прибор

Спектрофотометр, модель 14 Колемана, или подобный ему прибор с кюветами в 40 мм.

Реагенты

Сульфат меди, 0,02%-ный раствор. Растворяют в дистиллированной воде 0,2 г сульфата меди [2], отвечающего стандарту чистоты, установленному Американским химическим обществом (АХО), и полученный раствор разбавляют до объема 1 л.

Буферный раствор фосфата натрия. Растворяют в дистиллированной воде 5,42 г двунариевого фосфата ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), отвечающего стандарту чистоты, установленному АХО, и полученный раствор разбавляют до объема 1 л.

Фенолфталин, 0,5%-ный исходный раствор. Растворяют в абсолютном этаноле 1,25 г фенолфталина (с так называемым белым ярлыком фирмы «Eastman»), и полученный раствор разбавляют до объема 250 мл (не спутайте этот реагент фенолфталеина с более распространенным реагентом фенолфталеина).

Фенолфталин, реagentный раствор. Разбавляют 3 мл 0,5%-ного исходного раствора фенолфталеина 0,02%-ным раствором сульфата меди до объема 100 мл. Ежедневно приготавливают свежий раствор.

Гидроокись калия, 0,3%-ный раствор. Растворяют 3 г гидроокиси калия в дистиллированной воде и разбавляют полученный раствор до объема 1 л.

Цианид натрия, стандартный раствор. Растворяют в дистиллированной воде точно 0,9070 г цианида натрия и разбавляют полученный раствор до объема 1 л. Отмеряют посредством бюретки 20 мл этого раствора и разбавляют его дистиллированной водой до объема 1 л. Конечный раствор эквивалентен 10 γ цианистого водорода на 1 мл.

Построение стандартной кривой

В пять мерных колб, каждая из которых имеет емкость в 200 мл и содержит приблизительно 125 мл дистиллированной воды, вливают из бюретки 1, 2, 4, 8 и 12 мл стандартного раствора цианида натрия. Добавляют 10 мл буферного фосфатного раствора и 10 мл свежеприготовленного реagentного раствора фенолфталеина. Содержимое колб тщательно перемешивают. Затем в каждую колбу добавляют по 5 мл 0,3%-ного раствора гидроокиси калия, разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают встряхиванием. Немедленно определяют пропускание (в %) при 555 м μ , пользуясь кюветами спектрофотометра с толщиной слоя 40 мм. Для сравнения применяют раствор реagentа без образца. Раствор реagentа приготавливают тем же путем, что и стандартные растворы, не включая лишь стандартный раствор цианида натрия. Измеренные значения пропускания (в %) наносят в зависимости от числа γ цианистого водорода на полулогарифмический график, откладывая пропускание на логарифмической оси.

Методика определения

В мерную колбу на 200 мл, содержащую приблизительно 125 мл дистиллированной воды, добавляют 10 мл фосфатного буферного раствора, 10 мл свежеприготовленного реagentного раствора фенолфталеина и 1 мл исследуемого образца акрилонитрила. Полученную смесь энергично встряхивают. Далее проводят операции, описанные в предыдущем разделе («Построение стандартной кривой»). Из полученных значений пропускания, пользуясь калибровочной кривой, определяют число γ цианистого водорода, содержащегося в исследуемом растворе.

Вычисление результатов анализа

Подсчитывают количество HCN в частях на миллион

$$\text{HCN (в частях на миллион)} = \frac{\gamma_{\text{HCN}}}{V \cdot 0,797} ;$$

V — объем раствора исследуемого вещества (в мл).

Д. Определение содержания соединений железа

Определение содержания соединений железа [27] основано на появлении оранжево-красной окраски фенантролинового комплекса железа, наблюдаемой при pH = 5—6. Интенсивность окраски измеряют посредством спектрофотометра.

Реагенты

Уксусная кислота, 6 н. раствор. Разбавляют 35 мл уксусной кислоты ч. д. а. дистиллированной водой до объема 100 мл.

Гидроокись аммония, 6 н. раствор. Разбавляют 40 мл гидроокиси аммония ч. д. а. дистиллированной водой до объема 100 мл.

Солянокислый гидроксилламин, 4%-ный раствор. Растворяют 4 г солянокислого гидроксилламина ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) ч. д. а. в дистиллированной воде, не содержащей соединений железа, и разбавляют полученный раствор до объема 100 мл.

Стандартный раствор железа. Растворяют 1,000 г проволоки из чистого железа в 100 мл 6 н. раствора азотной кислоты. После удаления паров двуокиси азота полученный азотнокислый раствор разбавляют до объема 1 л. 10 мл этого раствора снова разбавляют до объема 1 л. Каждый миллилитр конечного раствора содержит 10 μ железа.

Метанол. Повторно перегоняют для получения лучшего качества реактива.

1,10-(о)-фенантролин, 0,4%-ный раствор. Растворяют в метаноле 0,4 г 1,10-фенантролина ч. д. а. и объем раствора доводят до 100 мл. Растворение производят в мерной колбе.

Прибор

Спектрофотометр Колемана, модель 14 или подобный ему прибор.

Построение стандартной кривой

Отмеряют из бюретки в мерные колбы емкостью по 200 мл порции в 1, 4, 7, 10 и 14 мл разбавленного стандартного раствора железа. Добавляют 10 мл 4%-ного раствора солянокислого гидроксилламина, 5 мл 0,4%-ного раствора 1,10-фенантролина и 100 мл воды, не содержащей железа. Смесь энергично встряхивают и доводят рН до значения в пределах от 5,0 до 6,0, пользуясь либо 6 н. раствором гидроокиси аммония, либо 6 н. раствором уксусной кислоты. Полученный раствор разбавляют до метки водой, не содержащей соединений железа. Измеряют пропускание при 500 м μ в кюветках в 50 мм, применяя для этой цели спектрофотометр Колемана (модель 14) и холодной раствор реагента для сравнения. Данные наносят на полулогарифмическую бумагу.

Методика определения

Помещают 125 мл исследуемого акрилонитрила в чистую мерную колбу емкостью 200 мл. (Если исследуемый образец содержит взвешенное вещество, то акрилонитрил фильтруют через фильтровальную бумагу Ватмана № 42.) Добавляют 20 мл повторно перегнанного метанола, 10 мл 4%-ного раствора солянокислого гидроксилламина, 5 мл 0,4%-ного раствора 1,10-фенантролина и полученную смесь энергично встряхивают. С помощью рН-метра устанавливают рН=5,5 при помощи либо разбавленной уксусной кислоты, либо гидроокиси аммония в зависимости от рН исходного раствора. Полученный раствор разбавляют до метки метанолом. Спустя 30 мин измеряют пропускание при 500 м μ в кюветках (50 мм) и применяют для сравнения раствор реагента. Пользуясь предварительно построенной калибровочной кривой, переводят значение пропускания в μ железа.

Вычисление результатов анализа

Подсчитывают весовой процент железа по формуле

$$\% \text{Fe} = \frac{\gamma \text{Fe} \cdot 10^{-4}}{a},$$

где a — навеска исследуемого вещества (в граммах).

Е. Количественный анализ

Были предложены различные методы анализа акрилонитрила, однако они не будут нужны, если содержание примесей будет доведено до минимума и в среднем будет постоянным.

Один из ранних методов анализа был основан на бромировании. Лукаш и Прессман [19] применяли в качестве катализатора этой реакции сульфат ртути. Результаты при этом получались завышенными в среднем на 1%.

Метод Бизинга, Тайлера, Куртца и Гаррисона [1a] дает правильные результаты в тех случаях, когда в продукте содержится также циангидрин этилена. Метод основан на реакции додекантиола с акрилонитрилом в спиртовом растворе. Катализатором является гидроокись калия. Избыточный меркаптан титруют стандартным раствором иода.

8. АНАЛИЗ РЕЦИРКУЛИРУЮЩЕГО СТИРОЛА

Было предложено несколько методов анализа рециркулирующего стирола. Применяется инфракрасный метод анализа отдельных фракций, получаемых при перегонке стирола. В некоторых случаях исследуемый образец может быть анализирован прямым путем. Глазгоу, Крускоп, Седлак, Уиллингем и Россини [11] разработали метод перегонки, согласно которому отделяют легкие фракции и степень чистоты бутадиена определяют измерением температуры замерзания. Высококипящую фракцию перегоняют в азеотропной смеси с метилцеллюлозольвом. Отмечена большая точность этого метода.

9. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗНООБРАЗНЫХ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Для определения олефинов Брикер и Робертс [2] проводили окисление перманганатом и последующую обработку иодной кислотой, сопровождающуюся образованием формальдегида. Формальдегид удаляли путем перегонки и определяли его содержание колориметрическим методом, основанным на использовании хромотроповой кислоты.

Поздеева и Стромберг [30] использовали полярографический метод для определения содержания стирола в стироловой фракции сырого бензола. В качестве электролита применялся спиртовой раствор иодида тетрабутиламмония.

Для определения содержания остаточных количеств мономера стирола в некоторых условиях оказались полезными методы инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии. Типичным примером такого анализа является определение стирола в воздухе [32], который улавливается органическим растворителем, после чего полученный раствор анализируется.

Методы кулонометрического бромирования [36a] оказались удовлетворительными для анализа стирола, метилстирола и дегидрированного диэтилбензола. Метод не был испытан на галогензамещенных стиролах.

10. ПАРОФАЗНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Парофазная хроматография [29], обычно называемая газовой хроматографией, является одним из новейших аналитических методов разделения сложных смесей. Этот метод позволяет расширить аналитические исследования производных стирола, поскольку газовая хроматография очень чувствительна к незначительным примесям. Метод требует стандартизации по известным примесям, однако коль скоро соответствующие операции проведены, результаты могут быть получены в течение нескольких минут. В тех случаях, когда необходимо проверить однородность продукта, этот метод, отличающийся быстротой определения, является вполне удовлетворительным. Техника газовой хроматографии подробно описана в литературе. Она состоит в пропускании паров исследуемого образца через колонку, содержащую поглотитель, при применении гелия или азота в качестве

газа-носителя. Колонка может быть заполнена древесным углем [10], целитом [15] или другими инертными веществами, обработанными трикрезилфосфатом или аналогичными высококипящими жидкостями. В настоящее время производится оборудование, позволяющее отделить и количественно определить соединения, кипящие при температурах до 300° С.

II. АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ

В исследованиях, проводимых с целью улучшения качества полимеров стирола и его производных, а также сополимеров, оказались весьма полезными методы определения остаточных количеств неполимеризованных мономеров и таких примесей, как альдегиды или фрагменты катализаторов. Если содержание этих примесей превышает определенные пределы, качество получаемой продукции ухудшается. При этом наблюдается растрескивание, изменение окраски, ослабление светоустойчивости и ухудшение электрических свойств изделий. Необходимо располагать также методами измерения среднего молекулярного веса и установления строения молекул.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ, РАСТВОРИМЫХ В МЕТАНОЛЕ

Растворение части полистирола в метаноле может быть связано с содержанием примеси или неполимеризованного мономера. Определения примесей позволяют следить за ходом полимеризации. Для растворения полимера было использовано много растворителей. Диоксан дает лучше фильтруемый осадок, но требует больше времени на растворение. С равным успехом можно применить 2-бутанон, обычно называемый метилэтилкетон, бензол, толуол или ацетон, но в этих случаях при фильтровании и промывке необходимо проявлять большую осторожность.

Реагенты

Метанол, безводный. Метанол следует до опыта подвергнуть повторной перегонке, его можно затем регенерировать из метанольных растворов для дальнейшего использования.

Диоксан х. ч.

Приборы

Мельница Вилея с ситом АОИМ № 12 (1680 μ).

Инфракрасные лампы для сушки осадков, установленные на кольцевом штативе.

Тигли № М для фильтрования с пластинкой из пористого стекла, тщательно вычищенные и высушенные до постоянного веса.

Методика определения

Если возможно, полимер следует измельчить так, чтобы он проходил через сито АОИМ № 12 (1680 μ). Отвешивают до четвертого десятичного знака приблизительно 0,5 г полимера и переносят его в химический стакан емкостью 50 мл. Добавляют 15 мл диоксана и дают смеси постоять до полного растворения. Накрывают стакан часовым стеклом.

Тщательно и быстро перемешивая, переносят раствор в химический стакан емкостью 400 мл, содержащий 200 мл метанола. Стакан на 50 мл промывают из промывалки метанолом в количестве 25—50 мл. При необходимости пользуются для удаления нерастворимых частиц стеклянной палочкой с надетой на конец резиновой трубкой.

Раствор при перемешивании нагревают на паровой бане при 56° С до тех пор, пока осадок не будет скоагулирован. Фильтруют с отсасыванием через тарированный тигель с пластинкой из пористого стекла; сначала декантируют возможно большее

количество жидкости и затем переносят твердые частицы при помощи стеклянной палочки. Чтобы облегчить перенос осадка, а также для его окончательной промывки применяют около 125 мл метанола. Продолжают отсасывание до сухого состояния. Протирают наружную часть тигля влажной тряпкой или замшей. Сушат до постоянного веса под инфракрасными лампами при температуре, не превышающей 65° С. Осадок можно сушить в электрической печи, однако при удалении основной части растворителя необходимо соблюдать осторожность. Печь следует хорошо вентилировать, а нагревательные элементы нужно отделить щитками от нагревательных камер во избежание разбрызгивания растворителя или загорания его паров. Тигель охлаждается в эксикаторе, после чего его взвешивают.

Вычисление результатов анализа

Подсчитывают содержание растворимого в метаноле вещества:

$$\% \text{ раств. вещества} = \frac{a-G}{a} \cdot 100;$$

G — вес осадка (в граммах); a — навеска исследуемого вещества (в граммах).

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ

Летучие продукты могут состоять из неполимеризованного мономера, димеров, примесей в мономере и веществ, являющихся в условиях испытания летучими.

Для определения содержания летучих веществ наибольшее применение нашли два описанных ниже метода. Условия проведения опыта могут изменяться в соответствии с применением того или иного полимера или же для получения данных, относящихся к специальному случаю.

Метод 1

Согласно этому методу, полистирол сначала растворяют, чтобы облегчить удаление летучих веществ.

Реагент

Метилэтилкетон, практически чистый.

Прибор

Вакуумный насос, способный поддерживать вакуум в 25 мм остаточного давления или меньше при температуре 140° С.

Методика определения

Размалывают исследуемый образец так, чтобы он проходил через сито АОИМ № 12 (1680 м), и тщательно отвешивают 0,5—0,7 г его в предварительно тарированную чашку Петри. Добавляют 10 мл метилэтилкетона, накрывают чашку и дают постоять до полного растворения. Убирают крышку и выпаривают раствор до плотной, но подвижной консистенции. Это очень важно; если дать испариться слишком большому количеству растворителя, все летучие вещества не будут удалены и получится гладкая поверхность. Помещают все образцы в печь по возможности одновременно, тотчас же герметизируют печь и быстро создают вакуум. Максимальный вакуум в 25 мм должен быть достигнут за 1 мин. После нагревания в течение 2 час при 138—140° С чашки вынимают, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Вычисление результатов анализа

Процентное содержание летучего вещества находят по потере веса:

$$\text{Вес. \% летучего вещества} = \frac{G \cdot 100}{a};$$

G — потеря веса (в граммах); a — навеска (в граммах).

Примечание. При строгом соблюдении методики образец должен иметь неровную поверхность; если она будет гладкой, то летучие вещества могут не удалиться полностью. В этом случае повторно растворяют образец в метилэтилкетоне и повторяют сушку.

Метод 2

Этот метод намного быстрее метода 1 и исключает использование растворителя. Его точность не столь высока, и некоторое количество менее летучих веществ остается неудаленным. Возможно также частичное разложение исследуемого вещества.

Прибор

Вакуумная печь, в которой можно поддерживать вакуум, отвечающий менее 25 мм остаточного давления при температуре 140°С.

Методика определения

Размалывают образец так, чтобы он проходил через сито АОИМ № 12 (1680 м). Отвешивают точно по 1 г исследуемого продукта в тарированные бюксы емкостью в 50 мл. Помещают бюксы (без крышек) в вакуумную печь при 140°С и давлении менее 25 мм и нагревают в течение 2 час. Охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Подсчитывают весовой процент летучего вещества как в методе 1.

Другие методы требуют нагревания при 213°С и установления вакуума 10 мм. В этих условиях период нагревания намного короче, а именно: 20—25 мин. Более длительное нагревание в этих условиях привело бы к разложению полимера.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ 10%-НОГО РАСТВОРА

Результаты, полученные описанным ниже методом, находятся в при- близительном соответствии со средним молекулярным весом, определяемым по уравнению Штаудингера [35]. Определение вязкости 10%-ного раствора является производственным контрольным методом, и полученные результаты позволяют непосредственно судить о физических свойствах полимера.

Приборы

Вискозиметр Оствальда, модифицированный, калиброванный при 25°С по вязкости стандартных масел Национального бюро стандартов США. По своей конструкции указанный вискозиметр сходен с вискозиметром АОИМ D 445-53T [1a].

Баня с постоянной температурой, поддерживаемой при 25°С ± 0,01°С.

Секундомер или электрическое часовое устройство, отмечающее время с точностью до 1/5 сек.

Реагент

Толуол х. ч.

Методика определения

Размалывают образец так, чтобы он проходил через сито АОИМ № 12 (1680 м). Приготавливают 10%-ный раствор, тщательно отвешивая 0,9593 г полимера в широкогорлую склянку емкостью 62 г. Наливают пипеткой 10,0 мл толуола и растворяют

в нем полимер путем встряхивания или взбалтывания в подходящем механическом устройстве. Перемешивание необходимо для ускорения растворения. Слянки закрывают корковыми пробками, покрытыми оловянной или алюминиевой фольгой.

Помещают вискозиметр Оствальда в соответствующем положении в водяную баню, в которой поддерживается температура $25^{\circ}\text{C} \pm 0,01^{\circ}\text{C}$. Наливают пипеткой в вискозиметр 5 мл профильтрованного раствора. Фильтрацию можно осуществить путем пропускания исследуемого образца через небольшой кусок ваты на конце пипетки. При помощи резиновой груши вводят жидкость в вискозиметр так, чтобы уровень ее был расположен на 5—8 мм выше верхней калибровочной метки. Спускают давление и отмечают на секундомере время, в течение которого уровень жидкости пройдет между двумя калибровочными метками. Если для этого потребуется менее 600 сек, замер времени следует повторить. При времени, большем 600 сек, достаточно одного показания. Повторяют опыт со свежим раствором.

Вычисление результатов исследования

Подсчитывают абсолютную вязкость в сантипуазах по формуле

$$\text{Абсолютная вязкость в сантипуазах} = \frac{T_1 \cdot D_1 \cdot n}{T_2 \cdot D_2},$$

где T_1 — время истечения исследуемого вещества; T_2 — время истечения стандартного вещества; n — вязкость стандартного вещества в сантипуазах; D_1 — плотность исследуемого вещества; D_2 — плотность стандартного вещества.

На практике для каждого вискозиметра устанавливается константа трубки, при вычислении которой учитываются данные калибровки трубки и значение плотности раствора полистирола. Тогда умножение времени в секундах на константу трубки даст величину абсолютной вязкости в сантипуазах.

4. ИЗМЕРЕНИЕ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Одним из наиболее важных технических испытаний высокопрочных полимеров является определение вязкости 10%-ного раствора. Поскольку полимер содержит нерастворимые добавки, необходимо их предварительно удалить.

Методика определения

Отвешивают точно 4 г полимера в широкогорлую склянку емкостью 62 г. Добавляют 15—20 г бентонитовой глины и 36 г толуола. Количество толуола следует точно определить либо непосредственным взвешиванием, либо путем отмеривания объема при помощи бюретки с учетом температуры растворителя. Закрывают склянку пробкой, покрытой алюминиевой или оловянной фольгой, и встряхивают или вращают ее до тех пор, пока полимер не растворится. Дают глине и гелю осесть. Определяют вязкость прозрачного раствора, следуя методу, описанному в разделе II-3.

Благодарность. Автору хотелось бы выразить свою признательность и благодарность всем, кто сделал возможным появление настоящей статьи, и особенно работникам аналитической лаборатории (East Main Laboratory).

Доктор Д. Р. Сталл оказал помощь при описании определения температуры замерзания с использованием платинового термометра сопротивления, мистер Р. П. Маркуардт — при описании методов определения, основанных на применении ацетата ртути и нитрозила, а мистер В. С. Хайнес помог своими консультациями по вопросу исследования высокопрочных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. ASTM D 90—50T.
- 1а. ASTM D 445—53T.
16. Beesing D. W., Tyler W. P., Kurtz D. M., Harrison S. A., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 21, 1073—1076 (1949).

2. Bricker C. E., Roberts K. H., *Anal. Chem.*, **21**, 1331 (1949).
3. Britton E. C., LeFevre W. J. (to The Dow Chemical Co.), пат. США 2318742 (1943).
4. Brooks F. R., Dimbat M., Treseder R. S., Lykken L., *Anal. Chem.*, **24**, 520 (1952).
5. Bryant W. M. D., Smith D. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 841—845 (1935).
6. Callan T., Henderson J. A. R., *Analyst*, **54**, 656 (1929).
7. Cambier R., Brochet A., *Compt. rend.*, **120**, 449 (1895).
8. Davis T. L., Green W. P., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3014—3015 (1940).
9. Dreisbach R. R., Stoesser S. M., Hanson A. W. (to The Dow Chemical Co.), пат. США 2241770 (1941).
10. Everett D. H., *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 942 (1950).
11. Glasgow A. R., Krouskoo N. C., Sedlak V. A., Willingham C. B., Rossini F. D., *Anal. Chem.*, **21**, 688 (1949).
12. Gluesenkamp E. W. (to Monsanto Chemical Co.), пат. США 2370346 (1945).
13. Haughton C. O., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **9**, 167—168 (1937).
14. Hazen A., *Am. Chem. J.*, **14**, 300 (1892).
15. James A. T., Martin A. J. P., *Biochem. J.*, **50**, 679 (1951).
16. Kingscott P. C. R., Knight R. S. G., *Quantitative Organic Analysis*, New York, Longmans, Green, 1914, p. 168.
17. Koppeschaar W. F., *Z. Anal. Chem.*, **15**, 233—245 (1896).
18. Kuhn R. L., East Main Laboratory, The Dow Chemical Co., частное сообщение.
19. Lucas H. J., Pressman D., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **10**, 140—142 (1938).
20. Luce E. N., Denice E. C., Akerlund F. E., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 365—366 (1943).
21. Лучинский Г. П., Заводск. лаборатория, **5**, 233 (1936).
22. MacHattie I. J. W., MacConachie J. E., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **9**, 364 (1937).
23. Marquardt R. P., Luce E. N., *Anal. Chem.*, **20**, 751 (1948).
24. Marquardt R. P., Luce E. N., *Anal. Chem.*, **21**, 1194 (1949).
25. Marquardt R. P., Luce E. N., *Anal. Chem.*, **23**, 629 (1951).
26. Massi J. F., Cheyney R. K., *Anal. Chem.*, **20**, 321 (1948).
27. Maute R. L., Owens M. L., Slate J. L., *Anal. Chem.*, **27**, 1614—1616 (1955).
28. Несмеянов А. Н., Фрейдлина Р. X., *Chem. Zentr.*, **1**, 103 (1939).
- 28a. *Pharmacopeia of the United States of America*, Vol. XI, 15th rev., Mack Printing Co., Easton, Pa., 1955.
29. Phillips C. S. G., *Disc. Faraday Soc.*, **7**, 241 (1949).
30. Поздеева А. Г., Стромберг А. Г., *Ж. анал. химии*, **5**, 101 (1950).
31. Rocques X., *Compt. rend.*, **127**, 524—526 (1898).
32. Rowe V. K., Atchison A. J., Luce E. N., Adams E. M., *J. Ind. Hyg. and Toxicol.*, **25**, 348 (1943).
33. Rubens L. C., Heirholzer G. A., The Dow Chemical Co., неопубликовано.
34. Schubert M., Dinkelspiel J. G., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **14**, 154—155 (1942).
35. Staudinger H., *Die hochmolekularen organischen Verbindungen*, Springer, Berlin, 1932.
36. Stull D. R., *Rev. Sci. Instr.*, **16**, 318—321 (1945).
- 36a. Szebelledy L., Somogyi Z., *Z. Anal. Chem.*, **112**, 385, 391, 400 (1938).
37. Uhrig K., Roberts F. M., Levin H., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **7**, 31 (1945).

38. Whitmore F. C., Organic Compounds of Mercury, New York, Chemical Catalog, Reinhold Publishing Corp., 1921, pp. 31—32.
39. Young C. A., Vogt R. R., Ni eu w l a n d J. A., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 8, 189—199 (1936).
40. Zahn V., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 9, 543—547 (1937).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Гарбар М. И., Пластические массы в народном хозяйстве, Госхимиздат, 1958.
2. Гольдштейн Р., Химическая переработка нефти, ИЛ, 1952.
3. Коршак В. В., Рафиков С. Р., Синтез и исследование высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1949.
4. Коршак В. В., Методы высокомолекулярной органической химии, Изд. АН СССР, 1953.
5. Лосев И. П., Федотова О. Я., Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1962.
6. Лосев И. П., Тростянская Е. Б., Химия синтетических полимеров, Госхимиздат, 1960.
7. Ушаков С. Н. и др., ЖПХ, 17, 435, 538 (1944).
8. Шорыгина Н. В., Стирол, его полимеры и сополимеры, Госхимиздат, 1950.
9. Auges W. M., Whitnack G. C., Anal. Chem., 32, 358 (1960).
10. Hilton C. L., Newell S. E., Tolstma S., Anal. Chem., 31, 915 (1959).
11. Moore S., Sprackman D. H., Stein W. H., Anal. Chem., 30, 1185 (1958).

XVI. ВИНИЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

К. Кеннетт

Carlisle J. Kennett (Union Carbide Chemicals Co.)

I. ВВЕДЕНИЕ

Настоящая статья посвящена описанию методов анализа, применяемых изготовителями и потребителями винильных мономеров и полимеров в процессе их производства, транспортировки и хранения или служащих в качестве стандартных методов анализа. Большинство описанных испытаний проводится главным образом с целью проверки однородности продуктов, но некоторые из них применяются для контроля технологического процесса производства или свойств конечных продуктов производства.

Помимо введения, статья подразделена на 4 части, где излагаются методы анализа мономеров, латексов, винильных полимеров вообще и их специальных типов. В разделе II при описании мономера излагаются методы их анализа. Раздел III посвящен латексам специфических полимеров и сополимеров винилацетата, раздел IV — основным винильным полимерам, а раздел V — специфическим типам винильных полимеров и сополимеров.

Методы, описанные ниже, являются удобными и точными. Они применяются в лабораториях десяти различных промышленных корпораций и представляют собой наиболее типичные из производственных методов анализа винильных полимеров и сополимеров.

II. АНАЛИЗ МОНОМЕРОВ

1. АНАЛИЗ ВИНИЛАЦЕТАТА

Описываемые ниже испытания применимы для стабилизированного винилацетата в тех случаях, когда нет указаний на необходимость отделения мономера от стабилизатора.

А. Измерение удельного веса

Для определения удельного веса применяют пикнометр из стекла пирекс емкостью в 60 мл, градуированный при 20/20° С. Во время определения температуру водяной бани поддерживают при $20 \pm 0,05^\circ \text{С}$. Можно пользоваться и другим стандартным методом, позволяющим получить результаты с точностью до 0,0001.

Б. Перегонка

Проводят перегонку по стандартному методу АОИМ, рекомендуемому для растворителей и разбавителей лаков [6]. Применяют термометр соответствующего диапазона температур, калиброванный при погружении его на 100 мм; цена каждого из делений отвечает 0,2° С, но можно легко определить температуру с точностью до 0,1° С. Перегонку проводят при давлении 760 мм рт. ст., а при уменьшении давления добавляют в качестве поправки 0,040° С на каждый миллиметр ниже 760.

В. Определение кислотности

Отмеряют посредством градуированного цилиндра 100 мл исследуемого образца и переливают его в коническую колбу емкостью 250 мл. Вещество продувают в течение 5 мин азотом для удаления содержащейся двуокиси углерода. Добавляют несколько капель 1,0%-ного спиртового раствора фенолфталеина и затем охлаждают в бане с ледяной водой приблизительно до 0°С. Немедленно титруют стандартным 0,1 н. спиртовым раствором гидроокиси калия до появления розовой окраски, сохраняющейся не менее 15 сек.

Вычисление результатов анализа

$$\text{Кислотность в вес. \% уксусной кислоты} = \frac{VN \cdot 6,0}{100 \cdot \text{уд. вес}} ;$$

V — объем (в мл) стандартного раствора КОН, требуемого для нейтрализации кислоты;
 N — нормальность стандартного раствора КОН.

Г. Определение нелетучих веществ

В тарированную платиновую чашку для выпаривания помещают 50 г исследуемого образца, взвешенного с точностью до 0,1 г. Выпаривают исследуемый образец на паровой бане под вытяжным колпаком и сушат до постоянного веса в сушильном шкафу при 100—105°С. Охлаждают в эксикаторе и взвешивают с точностью до 0,1 мг. По увеличению веса чашки находят вес (в граммах) остатка.

Вычисление результатов анализа

$$\text{Вес. \% нелетучего вещества} = \frac{G \cdot 100}{a} ;$$

G — вес остатка (в граммах); a — навеска образца (в граммах).

Д. Определение содержания стабилизатора

(1) Приготовление нестабилизированного винилацетата

Помещают приблизительно 250 мл исследуемого образца в перегонную колбу Кляйзена емкостью 500 мл, причем вливание производят через боковое горлышко, снабженное притертой стеклянной пробкой. Присоединяют перегонную колбу к короткой стеклянной колонке диаметром 2,5 см, наполненной стеклянными спиралями высотой около 100 мм. Закрывают верхнюю часть колонки притертой стеклянной пробкой. Боковое ответвление колонки (на расстоянии ~200 мм от дна колонки) должно выступать по горизонтали на 100 мм и опускаться по вертикали до соединения с охлаждаемым водой холодильником длиной в 200 мм. У конца холодильника помещают подходящий приемник и производят перегонку исследуемого образца. Не следует брать первую фракцию дистиллята, так как присутствующий ацетальдегид может помешать проведению испытания на гидрохинон.

(2) Гидрохинон

Построение стандартной кривой гидрохинона. Приготавливают стандартные растворы, содержащие 10, 15, 20 и 25 частей на миллион гидрохинона, путем добавления соответствующего количества гидрохинона к свежеперегнанному винилацетату. При помощи спектрофотометра типа Бекмана (модель DU) с кварцевыми кюветами в 1 см, пользуясь в холостом опыте свежеперегнанным винилацетатом, определяют поглощенные каждой стандартной жидкости при 293 мμ. Нанося на график найденные значения поглощения в зависимости от количества гидрохинона (в частях на миллион), получают стандартную кривую гидрохинона.

Определение содержания гидрохинона. Определяют поглощение исследуемого образца при 293 мμ, пользуясь спектрофотометром Бекмана (модель DU) с кварцевыми кюветами в 1 см и применяя в холостом опыте свежеперегнанный винилацетат. Из стандартной кривой гидрохинона определяют количество гидрохинона (в частях на миллион), эквивалентное данной величине поглощения. Если содержание ацетальдегида превышает 0,03%, результаты могут быть неверными.

(3) Дифениламин

Построение стандартной кривой дифениламина. Приготавливают стандартные растворы, содержащие 100, 200, 300 и 400 частей на миллион дифениламина путем добавления соответствующего количества дифениламина к свежеперегнанному винилацетату. Разбавляют 1 мл каждого из этих растворов безводным метанолом до объема 100 мл. Поглощение разбавленных растворов определяют при 284 мμ, пользуясь спектрофотометром типа Бекмана (модель DU) с кварцевыми кюветами в 1 см и исследуя безводный метанол в холостом опыте. Нанося значения поглощений в зависимости от количества дифениламина (в частях на миллион), строят стандартную кривую дифениламина.

Определение содержания дифениламина. С помощью подходящей измерительной пипетки вливают 1 мл исследуемого образца в мерную колбу на 100 мл, снабженную стеклянной пробкой. Разбавляют до метки безводным метанолом, закрывают колбу пробкой и тщательно перемешивают. Определяют поглощение исследуемого образца при 284 мμ, пользуясь спектрофотометром типа Бекмана (модель DU) с кварцевыми кюветами в 1 см и исследуя безводный метанол в холостом опыте. Из стандартной кривой дифениламина определяют количество (в частях на миллион) дифениламина, эквивалентное величине поглощения.

Е. Определение содержания ацетальдегида

В коническую колбу емкостью 1000 мл (снабженную стеклянной пробкой), в которой содержится 500 мл дистиллированной воды, наливают пипеткой 10 мл исследуемого образца. Смесь энергично встряхивают и охлаждают до 0° С в бане с ледяной водой. Другую такую же колбу применяют для холостого опыта. В каждую из колб наливают пипеткой по 25 мл 0,1 н. раствора бисульфита натрия. Колбы закрывают пробками, взбалтывают смеси до полного растворения и оставляют стоять при 0° С в течение 30 мин. Затем добавляют по несколько миллилитров свежеприготовленного 1,0%-ного водного раствора индикатора крахмала и тотчас же титруют стандартным 0,1 н. раствором иода до появления голубой окраски, сохраняющейся не менее 15 сек.

Вычисление результатов анализа

$$\text{Вес. \% ацетальдегида} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 2,203}{10 \cdot \text{уд. вес}};$$

V_2 — объем (в мл) стандартного раствора иода нормальности N , израсходованного на титрование исследуемого образца; V_1 — объем (в мл) стандартного раствора иода той же нормальности, израсходованного на титрование в холостом опыте.

Ж. Определение содержания воды

В каждую из двух сухих конических колб емкостью по 125 мл наливают 25 мл безводного метанола и титруют реагентом $\text{SO}_2 - \text{J}_2$ до одинаковой красновато-коричневой слабой окраски. Одну из колб оставляют для сравнения, во вторую вносят пипеткой 25 мл образца и немедленно титруют реагентом $\text{SO}_2 - \text{J}_2$ до тех пор, пока окраска не будет соответствовать окраске раствора в первой колбе.

Вычисление результатов анализа

$$\text{Вес. \% H}_2\text{O} = \frac{V \cdot F}{25 \cdot \text{уд. вес}};$$

V — объем (в мл) раствора $\text{SO}_2 - \text{J}_2$, израсходованного на титрование образца; F — множитель, выражающий число граммов воды, эквивалентное 100 мл реагента.

3. Определение цвета

(1) Стабилизированный продукт

Рассматривают склянку с исследуемым образцом в проходящем свете. Вещество должно быть бесцветным или светло-желтым.

(2) После перегонки продукта

Переносят 100 мл свежеперегнанного винилацетата в одну из двух сравниваемых высоких пробирок Несслера. Наполняют вторую пробирку до метки платино-кобальтовой стандартной жидкостью. Сравнивают цвета образца и стандартной жидкости, смотря через пробирки, расположенные на белом фоне.

И, Суспензии

Опрокидывают склянку с исследуемым образцом вверх дном и рассматривают жидкость в проходящем свете, чтобы установить, имеются ли в ней взвешенные частицы.

2. АНАЛИЗ ВИНИЛХЛОРИДА

А. Определение кислотности

Приготовление смеси растворителей

Переносят 25 мл безводного метанола в мерную колбу емкостью 500 мл с притертой пробкой. В колбу предварительно наливают приблизительно 250 мл этилендихлорида и 15 мл 0,1%-ного метанольного раствора индикатора тимолового голубого. Смесь разбавляют до метки этилендихлоридом, закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

Методика определения

В каждую из двух конических колб емкостью по 500 мл наливают посредством градуированного цилиндра 100 мл приготовленной смеси растворителей и охлаждают их в соответствующей холодной бане приблизительно до -10°C . Нейтрализуют растворы 0,005 н. метанольным раствором гидроокиси калия до оранжевой окраски. Одну из колб оставляют для сравнения. Во вторую колбу при помощи охлажденного градуированного цилиндра помещают 100 мл образца, имеющего температуру примерно -10° . Для предупреждения повышения давления между пробкой и шейкой колбы помещают небольшой кусок бумаги и осторожно взбалтывают смесь. Вынимают пробку и титруют, вливая в колбу из бюретки на 10 мл 0,005 н. метанольный раствор гидроокиси калия до получения такой же окраски, какую имеет раствор в первой колбе.

Вычисление результатов анализа

$$A = V \cdot 1,82;$$

A — кислотность, выраженная в частях на миллион хлористоводородной кислоты;
V — объем (в мл) 0,005 н. раствора КОН, израсходованного на титрование образца.

Б. Определение содержания ацетилена

Приборы и реагенты

Коническая колба емкостью 250 мл, снабженная резиновой пробкой с одним отверстием. Вставляют в отверстие стеклянную трубку длиной 75 мм так, чтобы она проходила через пробку и приблизительно половину ее выступала над пробкой. К этой трубке присоединяют резиновую трубку длиной в 450 мм.

Газоскрубберная колба. Широкогорлый сосуд емкостью в 0,5 л закрывают резиновой пробкой с двумя отверстиями. В одно из отверстий вставляют газорассеивающую цилиндрическую трубку с пластинкой из пористого стекла. Трубка не должна доходить до дна колбы на 6 мм. Во второе отверстие вставляют короткий кусок стеклянной трубки.

Раствор Илсовея. Основные растворы готовят следующим образом. Раствор А: смешивают 200 мл 10%-ного раствора нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 80 мл 20%-ного раствора гидроокиси аммония, 200 мл изопропанола и 580 мл дистиллированной воды. Раствор Б: 15 вес.% солянокислого гидроксилamina. Раствор В: 10 вес.% желатины (фирма «Eastman Calfskin»).

Методика определения

Предупреждение. Реакцию следует проводить под вытяжным колпаком.

Переносят 110 мл раствора А, 40 мл раствора Б и 10 мл раствора В в каждый из следующих сосудов: газоскрубберную колбу и коническую колбу емкостью 250 мл со стеклянной пробкой. Оставляют раствор в колбе для холостого определения. В специально приготовленную охлажденную коническую колбу с помощью охлажденного градуированного цилиндра на 100 мл, снабженного стеклянной пробкой, помещают 100 мл охлажденного образца. Этот перенос осуществляют как можно быстрее. Закрывают колбу пробкой, соединенной с входной трубкой газоскрубберной колбы посредством резиновой трубки. Дают парам образца, который должен полностью испариться, пройти через жидкость в газоскрубберной колбе.

Измерение ацетилена меди. Переносят порцию исследуемого образца и раствора, приготовленного для холостого опыта, в соответствующие кюветы (20 мм) спектрофотометра типа Бекмана (модель В) и измеряют величину оптической плотности данного образца при длине волны 540 мμ, установив нулевую точку по холостому раствору. Полное описание прибора и работы с ним дано в бюллетене 206-В («Beckman Bulletin»). Из предварительно приготовленной калибровочной кривой определяют количество ацетилена в частях на миллион, соответствующее найденной величине оптической плотности образца при 540 мμ. Повторные определения должны совпадать в пределах 1 части на миллион.

Построение калибровочной кривой. Приготавливают серию стандартных растворов ацетилена с концентрацией от 1 до 6 частей на миллион включительно путем добавления известных количеств ацетилена к винилхлориду, не содержащему ацетилена. Определяют оптическую плотность каждого из растворов, следуя методике, изложенной выше, и вычерчивают калибровочную кривую оптической плотности в зависимости от концентрации ацетилена.

В. Определение содержания альдегидов

Реагент

α-Метилиндол. Наливают 30 мл дистиллированной воды в коническую колбу емкостью 250 мл. Медленно и осторожно добавляют в колбу 60 мл концентрированной соляной кислоты х. ч. Во время добавления кислоты взбалтывают содержимое. Добавляют в колбу 0,10 г α-метилиндола. Закрывают колбу пробкой и взбалтывают до полного растворения α-метилиндола. Реагент приготавливают непосредственно перед употреблением.

Методика определения

С помощью подходящей пипетки помещают 1 мл профильтрованной гидроокиси аммония в толстостенную склянку из стекла пирекс, приспособленную для проведения реакций под давлением. Охлаждают гидроокись аммония, поместив склянку в баню, наполненную смесью твердой двуокиси углерода и ацетона. При помощи заранее охлажденного градуированного цилиндра добавляют 100 мл охлажденного исследуемого образца. Быстро закрывают склянку и, укрепив пробку, помещают в мешок из материи и в течение 1 час встряхивают на встряхивателе Кана. По истечении указанного времени склянку снимают со встряхивателя, вынимают из мешка и охлаждают в бане с двуокисью углерода и ацетоном. Открывают склянку под вытяжным колпаком, дают винилхлориду испариться (вдали от пламени) и смывают остаток в мерную колбу на 100 мл несколькими порциями дистиллированной воды; при этом общее количество используемой воды не должно превышать 50 мл.

Во вторую мерную колбу на 100 мл, предназначенную для холостого определения, наливают 1 мл профильтрованной гидроокиси аммония. В колбу добавляют 50 мл дистиллированной воды и осторожно взбалтывают содержимое.

В каждую колбу вводят при помощи пипетки по 10 мл свежеприготовленного 1,0%-ного водного раствора крахмала, добавляют по 20 мл α-метилиндола и немедленно разбавляют до метки дистиллированной водой. Закрывают колбы пробкой, тщательно перемешивают растворы и дают им постоять при комнатной температуре в течение ровно 10 мин. Переносят порции исследуемого образца и раствора, приготовленного для холостого опыта, в кюветы в 10 мм спектрофотометра типа Бекмана (модель В). Используя для сравнения холостой раствор, устанавливают спектрофотометр на показа-

ние 100% светопропускания при длине волны 700 м μ . Измеряют пропускание исследуемого образца при той же длине волны. Полное описание прибора и работы с ним дано в бюллетене 206-B («Beckman Bulletin») [9].

Вычисление результатов анализа

$$\text{Ацетальдегид (в частях на миллион)} = (100 - T) \cdot 0,5;$$

T — светопропускание исследуемого образца при длине волны 700 м μ .

Г. Определение содержания соединений железа

Реагенты

Стандартный раствор соли железа. Растворяют 0,2809 г соли Мора $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл дистиллированной воды, находящейся в мерной колбе на 1000 мл, снабженной стеклянной пробкой. Медленно и при постоянном перемешивании добавляют 50 мл концентрированной азотной кислоты (х. ч.) и нагревают до кипения. Охлаждают раствор и разбавляют до метки дистиллированной водой. Аликвотная часть в 1 мл разбавленного раствора эквивалентна 0,4 частям соединений железа в пересчете на Fe, приходящихся на миллион частей исследуемого продукта, когда используется образец объемом 100 мл.

Водный раствор спирта. Отмеряют 25 мл этилового спирта в градуированный цилиндр емкостью 100 мл, содержащий 30 мл дистиллированной воды. Цилиндр закрывают пробкой и тщательно перемешивают его содержимое.

Методика определения

Наливают 25 мл приготовленного водного раствора спирта в коническую колбу емкостью 250 мл. При помощи градуированного цилиндра вливают в колбу 100 мл охлажденного образца винилхлорида. Осторожно взбалтывают содержимое колбы, вынимают пробку и дают винилхлориду испариться под вытяжным колпаком и снова взбалтывают, чтобы удалить последние следы винилхлорида. Фильтруют оставшийся спиртовый раствор через тигель Гуча, вставленный в колбу для фильтрования емкостью 250 мл и присоединенный к вакуумной системе. Фильтрат количественно переносят в одну из двух мерных колб емкостью по 100 мл и промывают колбу, в которой находился фильтрат, пятью порциями по 5 мл дистиллированной воды.

Во вторую мерную колбу добавляют 25 мл водного раствора спирта, вводят при помощи пипетки 1 мл стандартного раствора железа и оставляют ее для холостого определения.

В каждую колбу добавляют по 2 капли концентрированной хлористоводородной кислоты х. ч., 2 капли 0,1%-ного этанольного раствора индикатора бромфенолового голубого и вливают по каплям 2 М раствор ацетата натрия до тех пор, пока растворы не приобретут бледно-голубой окраски. Затем добавляют по 4,0 мл 10%-ного водного раствора солянокислого гидроксилamina и по 10 мл 0,12%-ного водного раствора о-фенантролина, разбавляют до метки дистиллированной водой, закрывают колбы пробками и тщательно взбалтывают. Дают растворам постоять при комнатной температуре не менее 20 мин.

Переносят раствор образца и холостой раствор в одинаковые высокие пробирки Несслера на 100 мл. Сравнивают визуально цвета раствора исследуемого образца и холостого раствора в проходящем свете. Если образец имеет более интенсивную красновато-оранжевую окраску, чем холостой раствор, то содержание железа в нем превышает 0,4 части на миллион.

Д. Определение содержания фенола

Отвешивают с точностью до 0,1 г 25 г исследуемого образца, охлажденного в смеси твердой двуокиси углерода и ацетона, в охлажденную мерную колбу емкостью 100 мл. Помещают колбу в воду при комнатной температуре и дают винилхлориду испариться под вытяжным колпаком. Когда остаток станет почти сухим, его начинают перемешивать для удаления оставшегося количества винилхлорида. Дают колбе нагреться до комнатной температуры, разбавляют метанолом до метки и, закрыв пробкой, тщательно смешивают ее содержимое. Помещают посредством пипетки 20 мл полученного раствора

во вторую мерную колбу на 100 мл и разбавляют смесь до метки дополнительным количеством метанола. Колбу закрывают пробкой и тщательно перемешивают ее содержимое.

Переносят этот раствор в кварцевую кювету (1 см) спектрофотометра типа Бекмана (модель DU) и определяют при длине волны около 271 мμ поглощение в ультрафиолетовой области спектра.

Приготавливают серию синтетических образцов, содержащих фенол в количестве от 5 до 30 частей на миллион в безводном метаноле, и определяют поглощение каждого образца по описанному выше методу. Для сравнения применяют метанол. Наносят на график значения поглощения синтетических образцов в зависимости от их концентраций.

Определяют содержание фенола в разбавленном образце, соответствующее величине поглощения, пользуясь калибровочной кривой.

Вычисление результатов анализа

$$A = C \cdot 20,$$

A — содержание фенола в исходном образце (в частях на миллион), C — количество фенола (в тех же единицах), полученное из кривой.

Примечание. Нелетучие ароматические вещества, как, например, гидрохинон и дифениламин, мешают этому определению.

Е. Определение содержания *n*-трет-бутилкатаехина

Отвешивают 20 г винилхлорида в охлажденную коническую колбу емкостью 250 мл и дают ему испариться. Добавляют в колбу 20 мл дистиллированной воды, осторожно взбалтывают для ускорения растворения и фильтруют раствор в мерную колбу на 100 мл. Промывают коническую колбу три раза порциями дистиллированной воды в 20 мл и промывной раствор профильтровывают в мерную колбу. Промывают фильтровальную бумагу порцией дистиллированной воды в 20 мл. Разбавляют раствор до объема 100 мл, встряхивают до полного смешения и после промывания им кварцевой кюветы определяют оптическую плотность при 279 мμ. Для сравнения применяют дистиллированную воду. Если измеренное значение оптической плотности будет выше 1,4, разбавляют дистиллированной водой 10 мл раствора до 100 мл и вновь производят определения. Для установления концентрации раствора пользуются предварительно построенной кривой зависимости оптической плотности от числа миллиграммов *n*-трет-бутилкатаехина.

Ж. Определение содержания нелетучих веществ

Выпаривают при комнатной температуре 100 мл винилхлорида в тарированном сосуде. Рассеивают пары винилхлорида струей воздуха (не более 15 сек), высушивают наружную сторону сосуда и взвешивают его вместе с остатком. Помещают этот сосуд в сушильный шкаф, при 105—110° С на 30 мин, после чего охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Вычисление результатов анализа

$$A = G;$$

A — % нелетучих веществ; G — вес остатка.

3. Определение содержания воды

Наливают по 50 мл метанола в две сухие конические колбы емкостью 250 мл и титруют реагентом $\text{SO}_2 - \text{J}_2$ до одинаковой красновато-коричневой слабой окраски. Охлаждают растворы до примерно -10°C в подходящей охлаждающей бане. Одну из колб оставляют для сравнения. Во вторую колбу вводят 50 мл охлажденного образца из градуированного цилиндра. Немедленно титруют реагентом $\text{SO}_2 - \text{J}_2$ до тех пор, пока цвет в обеих колбах не будет одинаковым.

Вычисление результатов анализа

$$\text{Вес. \% H}_2\text{O} = \frac{V \cdot F}{50} ;$$

V — объем (в $мл$) раствора $\text{SO}_2 - \text{J}_2$, израсходованного на титрование исследуемого образца; F — множитель, выражающий число граммов воды, эквивалентное 100 $мл$ реагента.

И. Определение содержания двуокиси серы

Пропускают через воду 100 $мл$ мономера. К промывному раствору добавляют 6 $мл$ 20% -ного раствора перекиси водорода. Нагревают раствор до кипения и затем охлаждают. Добавляют 3 $мл$ концентрированного раствора соляной кислоты и доводят в мерной колбе до объема 500 $мл$. Отбирают подходящую аликвотную часть и растворяют кристаллы хлорида бария ($0,3-0,4$ г). Измеряют помутнение и по предварительно приготовленным калибровочным кривым подсчитывают содержание двуокиси серы.

К. Определение содержания перекисей

Реагенты

Раствор сульфата двухвалентного железа. К 50 $мл$ дистиллированной воды, находящейся в мерной колбе емкостью 100 $мл$, добавляют $5 \pm 0,01$ г сульфата двухвалентного железа и 5 $мл$ концентрированной серной кислоты х. ч. Полученный раствор разбавляют дистиллированной водой до 100 $мл$ и хорошо перемешивают. Для восстановления ионов трехвалентного железа, образующихся при окислении воздухом ионов двухвалентного железа, в колбу помещают небольшой гвоздь.

Тиоцианат аммония. Вносят в мерную колбу на 100 $мл$ $10 \pm 0,01$ г химически чистого тиоцианата аммония. Кристаллы тиоцианата растворяют в дистиллированной воде и разбавляют полученный раствор до метки.

Методика определения

В две конические колбы емкостью в 125 $мл$ наливают по 25 $мл$ этилового спирта. Устанавливают колбы на 15 $мин$ в холодильник. Одну из колб используют для холостого определения, в другую добавляют 25 ± 1 г мономера. Дают мономеру испариться при комнатной температуре. После прекращения кипения осторожно взбалтывают содержимое колбы для удаления остаточного мономера. Переносят раствор образца и холостой раствор в мерные колбы на 100 $мл$. Промывают конические колбы дистиллированной водой и переносят промывную жидкость в мерные колбы. Добавляют $3-4$ капли раствора сульфата двухвалентного железа и $3-4$ капли раствора тиоцианата аммония. Полученные растворы смешивают путем взбалтывания и разбавляют дистиллированной водой до объема 100 $мл$.

Холостой раствор должен быть бесцветным; если он окрашен, то данный образец выливают и повторяют опыт со свежими реагентами. Если холостой раствор бесцветен, то сравнивают окраску раствора исследуемого образца с окраской раствора, приготовленного следующим путем. Добавляют в 100 -миллилитровую мерную колбу $0,50$ $мл$ $0,01$ н. раствора гидроксида натрия и $0,10$ $мл$ $0,10\%$ -ного раствора фенолфталеина. Разбавляют дистиллированной водой до объема 100 $мл$.

Отмечают наличие или отсутствие перекисей на основании следующего: (а) если исследуемый образец имеет более интенсивную окраску, чем стандартный раствор, то наличие перекиси считается доказанным; (б) если исследуемый образец имеет окраску равной или более слабой интенсивности, чем окраска стандартного раствора, то считается, что перекиси отсутствуют.

Л. Превращение в полимер

Приготовление образца

Подают жидкий мономер из цилиндра, где он находится под давлением, в газовую систему приборов, состоящую из конической колбы емкостью 500 $мл$, двух лабораторных скрубберов емкостью по 500 $мл$, каждый из которых наполнен 300 $мл$ 20% -ного раствора гидроксида натрия и кусками стекла, и сушильной трубки емкостью 500 $мл$,

содержащей хлорид кальция, просеянный через сито 8 меш. Газообразный винилхлорид, проходящий через установку, конденсируется в ловушке, охлажденной до температуры несколько ниже -40°C . После почти полного выпаривания жидкого мономера при комнатной температуре повышают температуру конической колбы до 70°C при помощи водяной бани, чтобы остаточное количество мономера перевести в газовую установку. После того как было введено приблизительно 100 мл жидкости, отключают газопроводящую линию от цилиндра.

Методика определения

В толстостенную склянку (емкостью 350 мл) помещают 75 мл 0,5%-ного водного раствора дупонола* ME и 10 мл воды, содержащей 0,25 г персульфата калия. Замораживают этот раствор в камере, заполненной твердой двуокисью углерода. Добавляют в склянку 26 г мономера винилхлорида и дают ему испаряться. Когда в склянке останется 25 г мономера, немедленно закрывают ее крышкой, помещают в защитную оболочку, после чего переносят в полимеризатор, работающий при температуре $40 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Полимеризацию проводят в течение 5 час и 10 мин. 10 мин необходимы для того, чтобы содержимое склянки оттаяло. Затем последнюю вынимают, сушат и ставят застывать на 8 час.

Открывают склянку в замороженном состоянии, добавляют 100 мл дистиллированной воды и дают оттаять. Наливают продукт в воронку Бюхнера, фильтруют, промывают один раз водой и один раз метанолом, а затем сушат при 50°C .

Вычисление результатов анализа

$$\% \text{ полимерного превращения} = \frac{G \cdot 100}{a};$$

G — вес сухой смолы (в граммах); a — навеска образца (в граммах).

3. АНАЛИЗ ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА

А. Измерение удельного веса

Встряхивают исследуемый образец с разбавленным раствором каустика и фильтруют через безводный хлорид кальция. Определяют удельный вес промытого и высушенного образца на весах Мора — Вестфалиа при температуре точно 25°C .

Б. Определение пределов кипения по Коттреллу

Для удаления полимера и ингибитора проводят перегонку стабилизированного образца из 5%-ного раствора гидроокиси натрия и сушат. Осуществляют это следующим путем.

Вливают в перегонную колбу емкостью 250 мл 100 мл раствора гидроокиси натрия и охлаждают до 10°C . Добавляют приблизительно 100 мл исследуемого образца и встряхивают, чтобы экстрагировать ингибитор и отделить его от винилиденхлорида. Пропускают в рубашку холодильника ледяную воду и ставят в качестве приемника химический стакан на 250 мл, содержащий 50 мл льда и воды. Конец холодильника должен быть погружен ниже уровня ледяной воды. Исследуемый образец перегоняют полностью, но стараются не добавлять в дистилляционную колбу больше воды, чем необходимо для полной перегонки образца. Переносят дистиллат в делительную воронку емкостью 250 мл, которая была предварительно охлаждена до 10°C . Отделяют винилиденхлорид в сухую склянку емкостью 125 г, в которой находится 10—20 г безводного хлорида кальция при температуре 10°C . Встряхивают, дают постоять в течение нескольких минут, сушат и фильтруют в сухую склянку при температуре 10°C .

Помещают 10 мл сухого образца в трубку для определения пределов кипения. Присоединяют насос и устанавливают термометр. Помещают прибор в нагревательный блок

* В США называют дупонолом поверхностноактивные вещества спиртовосульфатного типа, являющиеся отличными детергентами, эмульгаторами и т. п. Они нашли широкое практическое применение в текстильной, бумажной, кожевенной, косметической, электрохимической и других отраслях промышленности. — *Прим. ред.*

и присоединяют паропроводящую трубку. Отмечают температуры, при которых уровень жидкости проходит через все деления от 10 до 1 включительно. Разница между температурами, отвечающими 10 и 1, является диапазоном кипения.

В. Определение содержания фенола

К 25 мл исследуемого образца добавляют 10 мл соляной кислоты (1 : 1), 50 мл воды и несколько капель метилового красного. Титруют 0,16 н. раствором бромид-бромата до исчезновения окраски метилового красного. Проверяют это путем добавления еще нескольких капель метилового красного. Содержание фенола (в %) рассчитывают исходя из формулы

$$1 \text{ мл } 0,16 \text{ н. бромид-броматного раствора} = 0,01\% \text{ фенола.}$$

Г. Определение содержания дихлорацетилена

К 10 мл исследуемого образца добавляют 100 мл аммиачного раствора сульфата меди, приготовленного смешением 50 мл раствора Илсовея А и 50 мл раствора В. Кипятят раствор до тех пор, пока не будет удален весь видимый винилиденхлорид. Осадок отфильтровывают через тигель Гуча, наполненный бумажной пульпой, промытой соляной кислотой. Промывают реакционную колбу раствором гидроокиси аммония (1 : 50), фильтруют и отмывают от осадка гидроокись аммония. Содержимое тигля переносят в химический стакан, добавляют концентрированную соляную кислоту и кипятят, чтобы растворить осадок. Охлаждают и осторожно приливают 5 мл 30%-ного раствора перекиси водорода. Кипятят до удаления избытка перекиси водорода и выпаривают раствор до объема 50 мл. Нейтрализуют гидроокисью аммония, подкисляют уксусной кислотой, которую добавляют с избытком в 3 мл. Раствор кипятят, охлаждают и добавляют к нему 2 г иодида калия. Спустя 3 мин титруют раствор 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, применяя в качестве индикатора крахмал.

$$\text{Дихлорацетилен (в частях на миллион)} = 10,75 \cdot V;$$

V — объем (в мл) 0,1 н. раствора тиосульфата натрия.

Д. Полимеризация

Приборы

Сосуд для полимеризации состоит из ампулы емкостью приблизительно 35 мл, изготовленной из стекла пирекс (диаметр 25 мм и длина 75 мм) и имеющей загрузочное горлышко диаметром приблизительно 6 мм и длиной 15 см.

Баня для полимеризации представляет собой изолированный резервуар, снабженный терморегулятором ($\pm 0,1^\circ\text{C}$), устройством для поддержания постоянного уровня воды и горизонтальным рычагом для перемешивания содержимого ампул.

Методика определения

Смешивают мономер винилиденхлорида с 20%-ным раствором каустика, объем которого в 2 раза меньше объема мономера, и полностью перегоняют смесь без фракционирования. Незначительное количество отогнанной воды удаляют путем последующего вымораживания. При помощи пипетки добавляют в ампулу 1 мл раствора циклогексана, содержащего точно 0,007 г перекиси бензоила на 1 мл. Тщательно выпаривают циклогексан в вакууме, оставляя в остатке требуемое количество катализатора. Охлаждают ампулу и образец мономера в смеси, состоящей из твердой двуокиси углерода, хлороформа и четыреххлористого углерода. Помещают ампулу в подставку на чашку весов и отвешивают в нее ровно 7 г мономера. Снова погружают ампулу в замораживающую смесь и медленно добавляют 14 мл дистиллированной воды. Дают воде замерзнуть, выкачивают из ампулы воздух и запаивают оттянутый конец ампулы на требуемом расстоянии при помощи горелки с кислородным пламенем. Для расплавления льда запаянную ампулу нагревают водой. Затем ее помещают в металлическую предохранительную оболочку и присоединяют к рычагу для перемешивания в термостате с температурой $60 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Энергично встряхивают ампулу по ее поперечной оси в течение 24 час. Взвешивают высушенный полимер и находят конверсию в процентах, считая на первоначальный вес мономера. Определяют вязкость 2%-ного раствора полимера в *o*-дихлорбензоле при 140°C .

4. АНАЛИЗ ВИНИЛЭТИЛОВОГО ЭФИРА

А. Определение удельного веса

Удельный вес определяют при температуре 20°С при помощи ареометра, градуированного при 20/20°С и позволяющего определять значения с точностью до 0,0005. Поддерживают постоянную температуру бани в $20 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

Б. Определение содержания винилэтилового эфира

Реагент

Ацетат ртути, 0,12 М метанольный раствор. Для его приготовления растворяют 40 г х.ч. ацетата ртути и 3 или 4 капли ледяной уксусной кислоты в метаноле, взятом в таком количестве, которое требуется для получения раствора объемом 1 л. Перед употреблением раствор фильтруют. Его считают непригодным, если появляется желтая окраска. На титрование раствора в холостом опыте должно расходоваться меньше 10 мл 0,1 н. КОН. Каждую неделю готовят свежий раствор.

Методика определения

В мерную колбу емкостью 100 мл, закрываемую резиновой пробкой, вливают 50 мл безводного метанола. Взвешивают колбу с ее содержимым с точностью до 1 мг. При помощи подходящего подкожного шприца вводят 6,0 мл (4,5 г) исследуемого образца, закрывают колбу пробкой и повторно взвешивают с точностью до 1 мг. Разница в весе соответствует количеству добавленного образца. Дополнительным количеством метанола разбавляют полученный раствор до метки и тщательно перемешивают, закрыв колбу пробкой. Наливают пипеткой по 50 мл ацетата ртути в каждую из четырех жаропрочных толстостенных склянок, предназначенных для проведения двух параллельных определений с образцом и двух холостых опытов. Охлаждают содержимое склянок до -15°C . В качестве охлаждающего агента не следует пользоваться твердой двуокисью углерода. В каждую из двух склянок вводят при помощи пипетки 5 мл аликвотной части разбавленного раствора образца. В каждую из двух склянок для холостого определения вводят при помощи подходящей пипетки 5 мл безводного метанола. Оставляют все склянки с растворами в сосуде, в котором поддерживается температура -15°C , минимально на 30 мин, но не более чем на 60 мин. В каждую склянку добавляют 2—4 г кристаллов х.ч. бромида натрия и взбалтывают для частичного растворения. Добавляют приблизительно 1 мл 1,0%-ного метанольного раствора фенолфталеина и тотчас же титруют 0,1 н. спиртовым раствором гидроксида калия до появления розовой окраски, сохраняющейся не менее 30 сек.

На титрование образца не должно расходоваться более 50 мл. Во время титрования температура раствора не должна превышать 15°C .

Вычисление результатов анализа

$$\text{Вес. \% винилэтилового эфира} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 7,210}{a \cdot 0,05} ;$$

V_1 — объем (в мл) раствора КОН нормальности N , израсходованного на титрование исследуемого образца; V_2 — объем (в мл) раствора КОН нормальности N , израсходованного в холостом опыте; a — навеска образца (в граммах).

Другой метод, основанный на иодометрическом определении винилалкилэфиров, описан Сиггия и Эдсбергом [12].

В. Определение кислотности

Отмеряют посредством градуированного цилиндра 80 мл (60 г) исследуемого образца и переносят его в коническую колбу емкостью 250 мл, содержащую 100 мл нейтрализованного метанола. Добавляют несколько капель 1,0%-ного спиртового раствора фенолфталеина и титруют стандартным 0,02 н. спиртовым раствором гидроксида калия до появления розовой окраски, сохраняющейся в течение не менее 15 сек. Если при добавлении индикатора раствор порозовеет, то щелочность определяют так, как описано в разделе II-4-Г.

Вычисление результатов анализа

$$A = V \cdot 0,002;$$

A — кислотность (в %) в пересчете на уксусную кислоту; V — объем (в мл) КОН.

Г. Определение щелочности**Реагент**

Смешанный индикатор. Смешивают в равных объемах раствор, содержащий 0,20 г метилового оранжевого в 50 мл дистиллированной воды, и раствор, содержащий 0,28 г ксиленолцианола в 50 мл метанола.

Методика определения

Переносят 50 мл исследуемого образца в коническую колбу емкостью 250 мл, содержащую 100 мл нейтрализованного метанола. Добавляют 5 или 6 капель смешанного индикатора и титруют 0,1 н. метанольным раствором хлористоводородной кислоты до появления отчетливой голубовато-серой окраски.

Вычисление результатов анализа

$$B = \frac{VN \cdot 24,15}{50 \cdot \text{уд. вес}}$$

B — щелочность (в %) в пересчете на ди(2-этилгексил)-амин; V — объем (в мл) раствора HCl нормальности N , израсходованного на титрование образца.

Д. Определение содержания ацетальдегида**Реагент**

Раствор сульфита натрия. Растворяют 350 г х.ч. сульфита натрия в 3,5 л дистиллированной воды. Добавляют 20 мл 1,0%-ного спиртового раствора фенолфталеина и 50 мл 9,5 н. раствора серной кислоты; индикатор при этом должен стать бесцветным.

Методика определения

Охлаждают исследуемый образец до -10°C и определяют удельный вес с помощью небольшого ареометра, градуированного при $t/20^\circ\text{C}$. Приготавливают жаропрочные толстостенные склянки, которые промывают и высушивают. В каждую из склянок наливают пипеткой по 50 мл раствора сульфита натрия, охлаждают их в ледяной бане до 0°C и наливают пипеткой по 50 мл охлажденного образца при осторожном перемешивании. Титруют образец при непрерывном взбалтывании 0,5 н. раствором серной кислоты до обесцвечивания окраски фенолфталеина, предварительно добавленного в раствор сульфита натрия; температуру при этом поддерживают равной 0°C . Титруют растворы в оставшихся склянках (холостые опыты) 0,5 н. раствором гидроокиси калия до появления бледно-розовой окраски.

Вычисление результатов анализа

$$\text{Вес. \% ацетальдегида} = \frac{(V_1 + V_2) \cdot 2,203}{50 \cdot \text{уд. вес}}$$

V_1 — среднее число миллилитров 0,5 н. раствора H_2SO_4 , израсходованного на титрование образца; V_2 — среднее число миллилитров 0,5 н. раствора КОН, израсходованного в холостых опытах.

Е. Определение содержания воды

Титруют 10 мл исследуемого образца стандартным 0,1 н. раствором хлористоводородной кислоты, пользуясь смешанным индикатором — метиловым оранжевым и ксиленолцианолом. Количество 0,002 н. метанольного раствора хлористоводородной

кислоты, которое должно быть добавлено к 10 мл исследуемого образца, рассчитывают по следующему уравнению:

$$V = (V_1 \cdot 50) + 25,$$

где V — число миллилитров 0,002 н. раствора HCl; V_1 — объем (в мл) 0,1 н. раствора HCl, необходимый для указанного титрования.

Предупреждение. Для предотвращения взрыва следует внимательно рассчитать количество используемой кислоты с учетом ее нормальности.

Наливают пипеткой рассчитанное количество 0,002 н. раствора хлористоводородной кислоты в четыре сухих конических колб, чтобы можно было провести два параллельных опыта с образцом и два холостых определения. В две колбы наливают пипеткой по 10 мл исследуемого образца. Плотнo закрывают их пробками и дают постоять при комнатной температуре в течение 30 мин. Титруют реагентом двуокись серы — иод до появления постоянной красновато-коричневой окраски.

Вычисление результатов анализа

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F}{10 \cdot \text{уд. вес}}$$

V_1 — объем (в мл) $\text{SO}_2 - \text{J}_2$, израсходованный на титрование исследуемого образца; V_2 — объем (в мл) раствора $\text{SO}_2 - \text{J}_2$, израсходованного в холостом опыте; F — множитель, выражающий число граммов воды, эквивалентной 100 мл реактива.

Ж. Определение цвета

Переносят 100 мл исследуемого образца в одну из двух пробирок Несслера. Вторую пробирку наполняют до метки платино-кобальтовой стандартной жидкостью. Сравнивают цвета исследуемого образца и стандарта, глядя вниз через слой жидкости в пробирке, расположенной на фоне белой бумаги.

3. Суспензии

Переворачивают склянку с исследуемым образцом вверх дном и исследуют жидкость в проходящем свете, чтобы установить, имеются ли в ней взвешенные частички.

III. АНАЛИЗ ЛАТЕКСОВ: ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА И СОПОЛИМЕРОВ

1. ВНЕШНИЙ ВИД

Рассматривают латекс в банке емкостью 0,5 л в проходящем свете (дневном, но не ярком солнечном). Отмечают, является ли он молочно-белым или прозрачным. Переливают латекс из одного контейнера в другой и визуально исследуют его на гомогенность, т. е. выясняют, отсутствуют ли в нем крупные и мелкие частицы.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ

А. Мокрое сито

Отвешивают приблизительно 0,5 кг латекса и разбавляют водой в количестве ~0,5 л. Наливают через тарированное сито 200 меш. Высушивают и взвешивают вещество, оставшееся на сите. Подсчитывают вес с точностью до 1%.

Б. Мера тонины

Применяют измерительный прибор для определения тонины Норта или Хегмана, градуированный от 0 до 8. Глубина канала при показании 0 составляет 0,01 мм, при 8—0,0 мм. Помещают несколько капель латекса в канал при показании 0. На капли

образца помещают скребок и продавливают его через всю длину канала. Немедленно осматривают канал под углом 20—30° и записывают показание, при котором появляется первая крапинка.

В. Микроскоп

Разбавляют одну каплю латекса 10 мл дистиллированной воды. Изучают при помощи микроскопа как разбавленный образец, так и сухой мазок. Записывают пределы размера частиц, преобладающий размер, наличие агломератов (указывающее на то, что произошло слияние частиц) и пучков (разобщенных, слабо связанных частиц), а также их число в поле зрения и пределы размеров агломератов. Записывают все размеры в микронах.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА

Определяют общее содержание твердого, или нелетучего, вещества в латексе путем нагревания исследуемого образца весом 2—5 г в течение 2 час при 135°C.

Применяют алюминиевую чашку, которую перед взвешиванием нагревают в течение 30 мин.

4. ИЗМЕРЕНИЕ ВЯЗКОСТИ

А. Латекс

Отмеряют 200 мл латекса в высокий химический стакан Гриффина емкостью 250 мл и нагревают в бане до требуемой температуры. Измеряют вязкость образца согласно инструкции, приложенной к применяемому вискозиметру («Brookfield Synchro-Lectric»).

Б. Раствор

Метод 1. Определяют абсолютную вязкость раствора, содержащего 2 части смолы, 5 частей воды и 93 части диметилформамида по весу при температуре 20°C, пользуясь градуированным вискозиметром Уббелюде.

Раствор готовят следующим образом: отвешивают с точностью до 1 мг 3—4 г латекса (S) в склянку вместимостью 250 г. Для подсчета количества смолы в этом образце используют данные о процентном содержании твердого вещества (T), определенного по методу, описанному в разделе II-13.

$$R = S \cdot T / 100;$$

R — содержание смолы в образце (в граммах);

$$W = S - R;$$

W — вода в образце (в граммах).

Подсчитывают количество воды, которое должно быть добавлено к образцу:

$$\text{Вода в граммах} = 2,5R - W.$$

Подсчитывают количество диметилформамида, которое должно быть добавлено к образцу:

$$\text{Диметилформамид в граммах} = 46,5R.$$

Добавляют определенное таким путем количество воды к исследуемому образцу и взбалтывают содержимое склянки для диспергирования смолы. Из бюретки на 100 мл добавляют в склянку диметилформамид. Затем склянку автоматически встряхивают до тех пор, пока исследуемый образец не будет полностью сольватирован.

Определяют абсолютную вязкость раствора при температуре $20 \pm 0,01^\circ\text{C}$ с помощью подходящего вискозиметра капиллярного типа.

Метод 2. Определяют абсолютную вязкость молярного раствора смолы в бензоле при 20,0°C в капиллярном вискозиметре. Раствор готовят следующим образом. К 150 мл ацетона медленно добавляют 20—25 мл латекса и размешивают в течение 5—10 мин (полимер должен полностью раствориться). Полученный раствор очень медленно добавляют к 300—500 мл воды, которую при этом хорошо перемешивают.

Для полного удаления ацетона кипятят в течение 1 час смесь из осажденного полимера, воды и ацетона. Добавляют достаточное количество холодной воды для понижения температуры смеси с тем, чтобы полимер можно было растянуть в довольно

тонкий лист. Полимер помещают на кусок полиэтиленовой пленки и сушат в течение 16—20 час при 70° С. Отвешивают 4,3 г сухого полимера в мерную колбу емкостью 50 мл и добавляют бензол до метки. Закупоренную колбу автоматически взбалтывают до полного растворения.

Охлаждают раствор до $20,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$ в бане с постоянной температурой. В капиллярном вискозиметре определяют кинематическую вязкость раствора при температуре 20,0° С. Подсчитывают величину абсолютной вязкости в сантипуазах, умножая кинематическую вязкость на 0,901 — принятое значение плотности раствора при 20° С.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА

Отвешивают с точностью до 0,01 г примерно 10 г латекса в коническую колбу емкостью 250 мл. Предварительно в колбу наливают 50 мл дистиллированной воды. Встряхивают смесь и титруют разбавленным раствором брома (60 г бромиды калия, 3,8 мл брома и вода в количестве, требуемом для получения 1000 мл раствора) до первого изменения окраски. К 20 мл разбавленного раствора брома добавляют 10 мл 15%-ного раствора иодида калия и титруют иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, применяя в качестве индикатора раствор крахмала.

Вычисление результатов анализа

$$\text{Вес. \% винилацетата (мономера)} = \frac{V_1 \cdot N \cdot 0,043 \cdot 100}{a}$$

V_1 — объем (в мл) раствора брома, израсходованного на титрование латекса; V_2 — объем (в мл) 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, требуемого для реакции с 20 мл брома; a — навеска образца латекса (в граммах); N — нормальность раствора брома, равная $V_2 \cdot 0,005$.

6. ИЗМЕРЕНИЕ pH

Величину pH определяют с помощью любого pH-метра со стеклянным электродом; при этом следуют инструкции, приложенной к прибору. Особое внимание нужно уделять очистке стеклянных электродов.

7. ФАЗОВОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ

Вносят 15—20 мл латекса в химический стакан емкостью 50 мл, добавляют несколько капель деионизированной воды и перемешивают (вручную). Продолжают медленно добавлять воду, перемешивая после каждого добавления. Если имеется какой-либо признак того, что вода и латекс уже не смешиваются, то следует считать латекс инвертированным.

8. ВРЕМЯ ВЫСЫХАНИЯ

Наносят слой латекса при помощи 0,01-миллиметрового аппликатора Берда при температуре 25° С и относительной влажности 50% на совершенно гладкую непористую поверхность, какой является листовое стекло или бумага, покрытая слоем меламиновой смолы. С помощью секундомера измеряют время, необходимое для образования сухой на ощупь пленки. Сухой на ощупь пленка считается тогда, когда легкое прикосновение к ней чистого пальца не вызовет прилипания вещества.

9. УСТОЙЧИВОСТЬ ЛАТЕКСА В СОСТОЯНИИ ЗАМОРАЖИВАНИЯ И ОТТАИВАНИЯ

Вносят в широкогорлую стеклянную банку вместимостью 120 г или бюкс вместимостью 120 г с притертой крышкой навеску исследуемого образца латекса. Отмечают начальную тонину по Норту и вязкость по Брукфилду при скорости вращения шпинделя 20 оборотов в минуту и температуре $25 \pm 2^\circ \text{C}$ (шпиндель № 3 или меньше).

Закрытую банку помещают на 16 час в холодный шкаф, в котором поддерживается температура $-12 \pm 2^\circ \text{C}$. По истечении этого периода времени вынимают банку из шкафа и дают ей оттаять при комнатной температуре. Снова отмечают тонину по

Норту и вязкость по Брукфилду. Эту операцию можно повторить несколько раз. Исследуемый образец считается негодным, если происходит значительное ухудшение тонины по Норту или шестикратное увеличение вязкости.

10. ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

А. Метод с применением квасцов

Отвешивают 100 г латекса в химический стакан и отмечают вязкость по Брукфилду. При перемешивании латекса медленно добавляют 10 г квасцов (соли аммония) и производят наблюдения с целью обнаружения коагуляции. Затвердевание массы свидетельствует о полной непригодности продукта, а сильное увеличение вязкости и также образование отдельных кусков или сгустков указывают на его весьма низкое качество.

Б. Метод с применением NaCl

Отвешивают 150 г исследуемого латекса в химический стакан и отмечают вязкость по Брукфилду. При перемешивании медленно добавляют 30 г соли (хлорида натрия) и следят за тем, происходит ли коагулирование. Так же как и в предыдущем опыте, отмечают, является ли продукт удовлетворительным, непригодным или имеющим низкое качество.

11. УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ПРИ ХРАНЕНИИ

Метод 1. Разбавляют образец исследуемого латекса путем добавления деионизированной воды до 10%-ного содержания твердого вещества. Наполняют градуированный цилиндр емкостью 50 мл с длиной шкалы 145—160 мм разбавленным латексом до метки, отвечающей объему 50 мл. На 2-, 7- и 30-й день отмечают толщину в миллиметрах слоя отделившейся воды и слоя твердого вещества, отложившегося на дне градуированного цилиндра.

Метод 2. Центрифугируют 45 г исследуемого латекса со скоростью 2200 оборотов в минуту в течение 1 час (эквивалентной 825 г в середине исследуемого образца). Декантируют и отмечают число миллилитров осадка.

Метод 3. Наполняют градуированную пробирку центрифуги [1] емкостью 100 мл образцом латекса при 10%-ном содержании твердого вещества. Затем дают исследуемому веществу отстояться в течение 24 час и измеряют объем прозрачного слоя жидкости. Осторожно дают жидкости стечь и определяют объем осадка.

12. УСТОЙЧИВОСТЬ ПРИ ХРАНЕНИИ

Наполняют подходящие контейнеры латексом, причем каждый контейнер предназначается для одного определенного периода хранения. Если, например, исследуемое вещество должно храниться 3, 6 или 12 месяцев, то готовят для испытания 6 образцов, по два для каждого срока хранения. На одном из параллельных образцов определяют тонину по Норту, а на другом — вязкость по Брукфилду при скорости вращения 20 оборотов в минуту и температуре $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

По истечении указанных сроков хранения при нормальных условиях проводят исследования образцов. Определяют количество вещества, выпавшего в осадок, объем слоя жидкости, тонину по Норту и вязкость по Брукфилду при скорости вращения 20 оборотов в минуту и температуре $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Для исследования микрофлуккуляции требуется определить размеры частиц вещества. Отмечают также другие нежелательные явления, как, например, изменение цвета и т. д.

13. МЕХАНИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

Метод 1. В стеклянную толстостенную банку с широким горлом вместимостью 120 г помещают 10 шариков из шаровой мельницы. Наполняют банку исследуемым латексом до тех пор, пока шарики не будут почти полностью покрыты, затем накрывают банку полиэтиленовой прокладкой и пластмассовой или металлической крышкой и наблюдают, свободно ли перекатываются шарики внутри банки. Как правило, для того чтобы шарики могли свободно перекатываться в банке, издавая характерный шум, необходимо добавить некоторое количество деионизированной воды.

После этого измеряют тонину, по Норту, полученного разбавленного латекса. Устанавливают банку в пустую шаровую мельницу емкостью ~ 4 л. Приводят мельницу во вращение и через 1, 2 и 7 дней определяют тонину, по Норту, и исследуют латекс на коагуляцию.

Метод 2. Данный метод представляет собой приспособленный к данным условиям испытаний способ АОИМ D 1076-57T [5].

С помощью мешалки производят сильное перемешивание латекса (приблизительно со скоростью 10 000 оборотов в минуту). В течение 15 мин отбирают небольшие образцы латекса через каждые 30 сек. Смешивают несколько капель латекса с большим избытком воды. Исследуют полученный раствор на присутствие частиц коагулята.

IV. АНАЛИЗ СМОЛ. ОБЩИЕ МЕТОДЫ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ

А. Ситовой анализ

Прибор

Стандартное 20-сантиметровое сито. Механический ситовстряхиватель сообщает ситам вращательное движение с постоянной скоростью при встряхивании 140—160 раз в минуту.

Методика определения

Сухое сито. Собирают сита в порядке возрастания номеров сверху вниз. Регулируют встряхиватель так, чтобы он удерживал необходимое число сит, или же для установки на требуемой высоте используют прокладки. На верхнее сито помещают $200 \pm 0,1$ г смолы. Устанавливают приемник, закрывают систему крышкой и включают встряхиватель на 15 мин. Вынимают сита и взвешивают смолу, оставшуюся на каждом из них.

В ряде случаев желательно класть на сита стальные или резиновые шарики. Некоторые лаборатории рекомендуют периодически вынимать сита из встряхивателя и держать их над химическим стаканом, содержащим гидроокись аммония, что позволяет рассеять электрический заряд, который, возможно, приобрели частицы вещества.

Мокрое сито. Собирают сита в порядке возрастания номеров от верхней до нижней части гнезда. К 100 г смолы добавляют при перемешивании около 500 мл изопропанола или другой нерастворяющей жидкости. Выливают эту смесь на верхнее сито и с помощью слабой струи воды смывают все частицы вещества, за исключением слишком крупных частиц. Снимают верхнее сито и аналогичную операцию проводят с каждым последующим ситом. Снова устанавливают сита и продолжают промывку в течение 30 мин с помощью «промывочного кольца» (кольцо из перфорированной медной трубы диаметром 15 см). Наконец, смачивают смолу, находящуюся на каждом сите, изопропанолом и переносят ее на 30 мин в печь с принудительной вентиляцией при температуре 105°C . Взвешивают смолу, оставшуюся на каждом сите.

Вычисление результатов анализа

$$\% \text{ вещества, оставшегося на сите} = \frac{G \cdot 100}{a};$$

G — вес смолы оставшейся на сите; a — навеска образца.

$$\% \text{ через сито 1} = 100 - A,$$

$$\% \text{ через сито 2} = 100 - (A + B),$$

$$\% \text{ через сито 3} = 100 - (A + B + C),$$

где A — % смолы, оставшейся на сите 1; B — % смолы, оставшейся на сите 2; C — % смолы, оставшейся на сите 3.

Б. Размер частиц. Микроскопический метод

Приборы

Лабораторный микроскоп, способный давать увеличение в 50—1000 раз, снабженный передвигающимся предметным столиком и конденсором с переменным фокусным расстоянием, укрепленным на подставке, соединенной с зубчатой передачей.

Примечание. Модель FBV-8 Бауша и Ломба отвечает указанным требованиям и является очень удобной для данного метода определения.

Осветитель для микроскопа, аналогичный применяемому для лабораторного микроскопа Бауша и Ломба, модель 31-33-85-30.

Микроскоп снабжен микрометром для измерения размера частиц. Минимальное расстояние, которое можно измерить, передвигая микрометр, составляет 0,01 мм.

Подходящая фотокамера для регистрации изображения. Фотопластинка или 35-миллиметровая фотопленка.

Методика определения

Устанавливают микроскоп и осветитель для микроскопа таким образом, чтобы луч света падал на зеркало, расположенное на подставке микроскопа. Регулируют осветитель и подставку таким путем, чтобы окуляр микроскопа был полностью освещен. Описание этого метода дается во многих руководствах по микрокристаллографии. Подготавливают образец следующими способами, предназначенными для сухих порошков или жидких дисперсий.

Сухой порошок. Подбирают прозрачную суспендирующую жидкость, являющуюся не слишком летучей и не сольватирующей сухой порошкообразный образец. С помощью шпателя помещают на середину чистого предметного стекла микроскопа небольшое количество исследуемого образца. Добавляют несколько капель соответствующей жидкости, в которой диспергируют образец при помощи шпателя, накрывают стеклом и выдавливают из-под него избыток суспензии. В таком виде образец пригоден для исследования под микроскопом.

Жидкая дисперсия. Энергично встряхивают исследуемый образец с тем, чтобы обеспечить полное диспергирование частиц. Помещают несколько капель диспергированного образца на предметное стекло микроскопа, накрывают чистым стеклом и выдавливают из-под него весь избыток дисперсии. Такой образец пригоден для исследования под микроскопом.

Помещают предметное стекло с образцом на столик микроскопа и применяют для измерения максимального и минимального размера частиц соответствующие объектив и окуляр. В случае необходимости изменяют увеличение таким образом, чтобы наибольшая наблюдаемая частица имела приемлемый размер по сравнению с полем зрения. Исследуют ряд проб и выбирают наиболее характерную для исследуемого образца. Фотографируют дисперсии при помощи пластинчатой или пленочной 35-миллиметровой фотокамеры. Делают микрофотографию объект-микрометра при том же увеличении, при котором исследовался образец. Проявляют фотопленки и приготавливают с них соответствующие отпечатки или увеличенные фотографии.

Вычисление результатов анализа

Для определения распределения размеров по фотографическим снимкам могут быть использованы два метода. Первый метод позволяет определить лишь границы интервала размеров и кажущийся средний размер. При помощи второго метода можно получить сведения о распределении частиц по размерам, построив кривую зависимости частоты распространения от диаметра частицы.

Для частиц не сферической формы рекомендуется пользоваться для оценки размера диаметром по Мартину, определяемым как расстояние между противоположными сторонами частицы, измеренное в двух взаимно перпендикулярных направлениях и по биссектрисе. Его точность уменьшается, по мере того как форма частицы все больше отличается от равноразмерной, и для игольчатых частиц требуется вводить поправки, основанные на измерениях толщины.

Метод 1. По отпечатку объект-микрометра приготавливают соответствующую прозрачную шкалу, которую используют для измерения диаметра, по Мартину, самых маленьких и самых больших из рассматриваемых (видимых) частиц. При указании интервала размеры выражают в микронах. Исследуют фотографии и определяют, является ли средний размер большим, равным или меньшим, нежели размер в средней точке интервала.

Метод 2. По отпечатку объект-микрометра готовят соответствующую прозрачную шкалу. Определяют интервал размеров, пользуясь, как и в первом методе, диаграммой по Мартину, и делят этот интервал на отрезки. Разделяют фотографию на определенные участки и, пользуясь диаграммой по Мартину, сортируют и подсчитывают число частиц в каждом участке, отвечающих отдельным отрезкам интервала размеров. Складывают общее число частиц, отвечающих каждому отрезку, и подсчитывают процент от общего числа. Строят кривую зависимости частоты распространения от диаметра частиц, нанося предварительно на ось ординат значения, соответствующие средней точке каждого отрезка. Из графика определяют средний размер.

В. Распределение частиц по размерам

Кроме изложенных выше методов, применяемых для классификации вещества по размерам его частиц, также широко используются методы, основанные на законе падающего тела Стокса. Основными из них являются седиментация и центрифугирование.

При методе седиментации весовую концентрацию частиц в суспендирующей среде определяют как функцию времени и расстояния от поверхности суспензии. Существуют различные средства определения весовой концентрации, включая метод, основанный на законе Бера о пропускании светового луча, а также методы с использованием калиброванной пипетки, измерение плотности и весовые методы.

Центрифужные методы также основаны на законе Стокса, за исключением лишь того, что действующие силы значительно увеличиваются при быстром вращении. Методы определения весовой концентрации при седиментации могут быть использованы и при центрифугировании. Эти два метода находят все более широкое применение в промышленности.

2. ПОТЕРИ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Промышленные методы для определения содержания летучей фракции или, наоборот, нелетучей фракции, значительно отличаются по условиям проведения испытаний. Различаются также и термины, используемые в этих методах. Наиболее употребительными являются следующие термины: потери при нагревании, летучие вещества, влагосодержание и общее содержание твердого вещества. В методе, излагаемом ниже, довольно удачно сочетаются условия испытания, применяемые в лабораториях ряда фирм, производящих винильные смолы.

Методика определения

Отвешивают 3—5 г исследуемого образца в тарированную алюминиевую чашку. Помещают чашку на 2 час в сушильный шкаф при 105°C. После этого вынимают чашку из сушильного шкафа, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Вычисление результатов анализа

$$\% \text{ потерь при нагревании} = \frac{G \cdot 100}{a} ;$$

G — потеря веса (в граммах) образца после нагревания; a — навеска исследуемого вещества (в граммах).

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОГО ВЕСА И КАЖУЩЕЙСЯ ПЛОТНОСТИ

А. Удельный вес

Определение удельного веса проводят по методу АОИМ D 792-50 [4]. Метод основан на вытеснении равного объема жидкости смолой и определении

изменения веса. Жидкость должна смачивать смолу, но не оказывать на нее никакого иного действия и, кроме того, должна обладать плотностью меньшей, чем плотность смолы.

Б. Кажущаяся плотность

Определение кажущейся плотности проводят согласно методу АОИМ D 392-38 [3]. В стандартную чашку емкостью 100 см³ наливают по каплям стандартное количество смолы из воронки, укрепленной над чашкой на определенной высоте. Затем смолу взвешивают и подсчитывают ее содержание в граммах на кубический сантиметр.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦВЕТА

А. Порошок: визуальное испытание

Помещают равные количества испытываемой смолы и контрольного образца на белое фарфоровое блюдо так, чтобы края обоих веществ слегка накладывались один на другой. Сверху кладут другое фарфоровое блюдо и надавливают на него. Снимают второе блюдо и отмечают различие окраски на линии разделения.

Б. Порошок: испытание с использованием измерительных приборов

Описываемым ниже методом определяют первоначальный цвет порошкообразных смол относительно цвета свежей окиси магния. Получают два количественных показателя: коэффициент отражения и белизну. Коэффициент отражения является мерой общего отражения видимого света, а белизна является мерой понижения отражения для голубого участка спектра. Коэффициент отражения определяют как среднее из отражений, наблюдаемых при 600 и 500 м μ ; белизна представляет собой алгебраическую сумму разностей, полученных путем вычитания коэффициента отражения из величины отражения при 400, 375 и 355 м μ .

Приборы

Спектрофотометр. Кварцевый спектрофотометр Бекмана модель DU, включающий вольфрамовый источник света.

Устройство для диффузного отражения.

Отражательный стандарт. Витролитовый рабочий стандарт направленного спектрального отражения, изготовленный и калиброванный Национальным бюро стандартов США.

Держатель для исследуемого образца.

Контейнер диаметром 38 мм и высотой 6 мм.

Методика определения

Устанавливают спектрофотометр, устройство для диффузного отражения и вольфрамовый источник света согласно указаниям в инструкции по работе с данным прибором. Проводят измерение диффузного отражения исследуемого образца при 355, 375, 400, 500 и 600 м μ .

Вычисление результатов анализа

1. Коэффициент отражения подсчитывают путем выведения среднего значения отражения из значений при 600 и 500 м μ .

2. Вычитают коэффициент отражения [1] из значений отражения при 355, 375 и 400 м μ .

3. Берут алгебраическую сумму разностей, указанных в пункте 2.
 4. Прибавляют (алгебраически) 100 к числу, определенному, как указано в пункте 3. Полученное значение называется показателем белизны.

Для определения окраски смол готовят их растворы и пользуются описанными ниже методами измерения.

В. Раствор: визуальное испытание

Сравнивают цвет раствора смолы, не содержащей пузырьков воздуха, с окраской раствора бихромата калия, содержание которого в 1 л воды точно установлено; часто применяется стандартный раствор с концентрацией, равной 0,0080 г бихромата на 1 л. Отмечают, является ли цвет светлее или темнее, чем цвет стандартного раствора.

Г. Раствор: испытание с использованием измерительных приборов

Наполняют одну абсорбционную кювету образцом растворителя, используемого для приготовления раствора, а другую самим раствором. Устанавливают спектрофотометр согласно указаниям в инструкции, приложенной к прибору. Помещают кювету, содержащую растворитель, на пути светового луча при 375 мμ, устанавливают шкалу прибора таким образом, чтобы показание отвечало 100%-ному пропусканию. Вводят кювету с раствором в световой луч и отмечают процент пропускания голубого света. Повторяют операцию при 600 мμ для получения пропускания (в %) желтого света. Определяют окраску и помутнение способом, указанным ниже.

Вычисление результатов анализа

Окраска, % поглощенного света = $100(1 - B/Y)$.

Помутнение, % рассеянного света = $100 - Y$.

Пропускание голубого света (%) с поправкой на помутнение раствора = $100B/Y$,
 B — пропускание голубого света, %, Y — пропускание желтого света, %.

5. ИЗМЕРЕНИЕ ВЯЗКОСТИ

А. Вязкость разбавленных растворов

В химии высокомолекулярных соединений относительная абсолютная вязкость представляет собой отношение абсолютной вязкости разбавленного раствора полимера к вязкости чистого растворителя при установленных температуре, концентрации смолы и при применении соответствующего растворителя. Относительная кинематическая вязкость подсчитывается аналогичным образом из данных о кинематической вязкости. С приближением концентрации смолы к нулю относительная кинематическая вязкость приближается к относительной абсолютной вязкости и обе приближаются к 1. Когда удельные веса смолы и растворителя идентичны, обе указанные величины относительных вязкостей являются тождественными.

Удельная вязкость равна относительной вязкости минус 1 и может быть подсчитана из значения абсолютной или кинематической вязкости. С приближением концентрации смолы к нулю удельная кинематическая вязкость приближается к удельной абсолютной вязкости и обе приближаются к нулю. Когда удельный вес смолы и растворителя идентичны, обе указанные величины удельных вязкостей являются тождественными. Иногда удельной вязкостью называют третью величину, которую правильней именовать удельным временем истечения. Ее вычисляют аналогично удельной вязкости, но вместо значений абсолютной или кинематической вязкости пользуются значениями времени истечения раствора и растворителя. Зна-

чение данной величины меняется в зависимости от условий истечения и устройства вискозиметра и рекомендуется этой величиной не пользоваться.

Высшие полимеры гораздо удобнее идентифицировать по приведенной вязкости, нежели по относительной или удельной. Эта величина представляет собой отношение удельной вязкости к концентрации смолы. Приведенная вязкость высших полимеров $\eta_{уд}/c$ резко изменяется в зависимости от концентрации c . Ее можно вычислить на основании значений либо абсолютной, либо кинематической вязкости. Если удельные веса смолы и растворителя идентичны, обе величины приведенных вязкостей тождественны. С приближением концентрации смолы к нулю приведенная кинематическая вязкость приближается к приведенной абсолютной вязкости и обе приближаются к величине, носящей в настоящее время название характеристической вязкости $[\eta]$.

Относительная вязкость является отношением двух вязкостей и не имеет размерности. Удельная вязкость также является отвлеченным числом. Приведенная вязкость, так же как и характеристическая, имеет размерность обратной величины концентрации и обычно выражается в децилитрах на грамм.

При определениях удельной вязкости винилполимеров метод АОИМ D 1243-54 [7] можно принять за основу. Для полимеров иных, чем поливинилхлорид, концентрация и растворитель могут быть другими.

Если значения удельной вязкости слишком малы или слишком велики, при расчете характеристической вязкости могут возникнуть трудности. При низких значениях удельной вязкости экспериментальные погрешности могут существенно влиять на результаты измерений этой величины, а следовательно, и на определение характеристической вязкости. Когда значения удельных вязкостей велики, раствор может не быть действительно разбавленным раствором. Все значения удельных вязкостей, используемых при подсчете характеристической вязкости, должны лежать в пределах 0,1—0,5.

Б. Абсолютная вязкость концентрированных растворов

Абсолютная вязкость концентрированных растворов полимеров определялась на ряде винилполимеров и сополимеров. Эти концентрированные растворы идентичны по составу растворам, используемым в производстве, либо приблизительно соответствуют им, либо между этими растворами установлена определенная взаимосвязь. При этих определениях применялись все хорошо известные приборы и приспособления, а именно: чашки, падающий шарик и катящийся шарик (Хепплера), вискозиметр капиллярного типа и вращательные вискозиметры. Температурный диапазон обычно составлял от 20 до 80° С.

V. АНАЛИЗ СМОЛ; ИСПЫТАНИЯ ДЛЯ СМОЛ РАЗНОГО ТИПА

1. ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНЫЕ СМОЛЫ

А. Абсолютная вязкость полимера

Приборы

Пробирки из стекла пирекс длиной 35 см и внутренним диаметром 4,5 см. На стенке пробирки должны быть нанесены метки на расстояниях 7,5 и 12,5 см от верхнего конца.

Стальные шарики диаметром $0,3175 \pm 0,0005$ см и весом $0,1310 \pm 0,0010$ г. Плотность каждого шарика определяют путем деления его веса в граммах на объем в кубических сантиметрах.

Направляющее приспособление для падающего шарика, состоящее из стеклянной трубки и пробки с одним отверстием. Верхний конец трубки должен выступать над пробкой приблизительно на 13 мм и закрывается резиновым колпачком. Нижний конец трубки открыт и погружается в исследуемое вещество на расстояние в 3 мм от поверхности. Пробка плотно прилегает к стенкам градуированной трубки. Внутренний диаметр направляющей трубки должен быть равен приблизительно 6 мм.

Баня с регулятором, поддерживающим постоянную температуру в пределах $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

Секундомер или другой счетчик времени, градуированный на десятые доли секунды, который позволяет измерить 60-минутный период времени с точностью до 0,1%.

Методика определения

Вносят в чистую сухую пробирку исследуемый материал и расплавляют его, поместив пробирку и образец в баню. Объем расплавленного образца, необходимый для одного опыта, должен быть таким, чтобы уровень жидкости находился приблизительно на 3 см ниже верхнего конца пробирки. Плотно закрывают пробирку, вставив в нее направляющую трубку, и помещают вертикально в баню, температура в которой регулируется с точностью $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Прибору дают постоять до тех пор, пока все пузырьки газа не выйдут из расплавленного материала и не установится термическое равновесие.

Снимают с направляющей трубки резиновый колпачок и бросают в нее стальной шарик. Трубку снова закрывают пробкой и включают секундомер, когда шарик достигнет уровня верхней метки на стенке пробирки. При достижении нижней метки останавливают секундомер и отмечают время (в секундах), требуемое для прохождения шарика от верхнего до нижнего уровня. Производят три замера времени и определяют на основании этих показаний, которые не должны различаться более чем на 1,0%, среднее значение.

Любое испытание, при котором путь падающего шарика отклоняется от вертикали или на шарике образуются пузырьки газа, считается недействительным, и после устранения причин неудач опыт должен быть повторен. Это можно сделать путем установки пробирки в строго вертикальном положении и опускания трубки ближе к поверхности жидкости.

Вычисление результатов анализа

Подсчитывают вязкость плава согласно следующему уравнению:

$$\eta = \frac{218a^2(d_1 - d_2)t}{S},$$

где η — вязкость в пуазах; a — радиус шарика в сантиметрах; d_1 — плотность шарика; d_2 — плотность жидкости; t — время падения шарика в секундах; S — высота падения в сантиметрах.

Б. Абсолютная вязкость концентрированных растворов

(1) Чашка Форда

Приготавливают раствор требуемой концентрации, отвешивая ацетон в указанном ниже количестве в чистую банку Дублетайта емкостью в 0,5 л. Медленно добавляют данную навеску смолы. Герметически закрывают банку и ставят ее во вращающийся барабан до полного растворения. На эту операцию требуется около 2 час.

Концентрация, %	Смола, г	Растворитель, г
15	30	170
18	36	164
20	40	160
45	90	110

Помещают банку с образцом в баню, в которой поддерживается температура $25 \pm 0,5^\circ \text{C}$. Тем временем чистую сухую чашку Форда с наконечником № 4 ставят на подставку и выверяют ее уровень при помощи трех винтов, сначала по уровню, расположенному поперек чашки параллельно двум задним винтам, и затем по уровню, расположенному под прямым углом к первому положению.

Закрывают отверстие чашки указательным пальцем и до краев наполняют чашку исследуемым раствором. Дают пузырькам воздуха подняться на поверхность и выравнивают поверхность образца при помощи металлической полоски. Убирают палец от отверстия и одновременно включают секундомер. Останавливают часы как только раствор начнет вытекать через отверстие.

Повторяют операцию со свежей порцией раствора, и если показания совпадают в пределах 2%, то среднее значение двух замеров времени принимают за вязкость раствора.

(2) Сорт

Взвешивают на аналитических весах 8,6090 г сухого образца и переносят его в мерную колбу емкостью 100 мл. Добавляют приблизительно 50 мл бензола, ставят колбу в горячую водяную баню и перемешивают ее содержимое для лучшего растворения. Температура бани не должна превышать точки кипения бензола. Выдерживают раствор при температуре $20 \pm 0,01^\circ \text{C}$ в течение 60 мин. После этого разбавляют раствор бензолом до 100 мл, тщательно перемешивают и помещают на 30 мин в баню при той же постоянной температуре. Определяют абсолютную вязкость при 20°C при помощи капиллярного вискозиметра. Отмечают сорт в значениях абсолютной вязкости (в сантипуазах) исходного молярного раствора смолы в бензоле.

2. ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛИ

А. Определение содержания поливинилацетата

(1) В поливинилформале

Помещают 2,150 г исследуемой смолы в коническую колбу емкостью 500 мл и растворяют в смеси 30 мл пиридина и 20 мл метанола. Добавляют несколько капель раствора фенолфталеина и титруют смесь 0,05 н. раствором гидроокиси калия до появления бледно-розовой окраски, сохраняющейся в течение 1 мин. Параллельно проводят холостой опыт.

Добавляют из бюретки к холостому раствору и к раствору образца 25 мл 0,5 н. раствора гидроокиси калия. Присоединяют холодильники к колбам и нагревают последние на паровой или песочной бане в течение 1 час. Промывают холодильники и колбы небольшим количеством дистиллированной воды. После этого добавляют несколько капель фенолфталеина и титруют 0,5 н. раствором хлористоводородной кислоты.

Вычисление результатов анализа

$$\text{Вес. \% поливинилацетата} = 2(V_2 - V_1),$$

где V_2 — объем (в мл) 0,5 н. раствора хлористоводородной кислоты, израсходованной на титрование холостого раствора; V_1 — объем (в мл) 0,5 н. раствора хлористоводородной кислоты, израсходованной на титрование раствора исследуемого образца.

(2) В поливинилбутирале

Отвешивают 5,0 г смолы в толстостенную склянку. Добавляют 100 мл метанола, растворяют и нейтрализуют по фенолфталеину. Затем добавляют около 50 мл приблизительно 0,5 н. спиртового раствора гидроокиси калия. Завязывают сосуд в мешок из материи, помещают в баню с горячей водой ($98 \pm 2^\circ \text{C}$) и периодически встряхивают. Спустя 4 час вынимают сосуд из бани и дают ему остыть. Для ускорения охлаждения нельзя пользоваться холодной водой или холодной баней, или же ставить сосуд на холодную металлическую поверхность. Титрование проводят 0,5 н. раствором серной

кислоты в присутствии фенолфталеина и при приближении конечной точки энергично встряхивают содержимое сосуда.

Проводят холостой опыт.

Вычисление результатов анализа

$$\text{Вес. \% поливинилацетата} = (V_2 - V_1) \cdot 0,86;$$

V_2 — объем (в мл) 0,5 н. раствора H_2SO_4 , израсходованного на титрование в холостом опыте; V_1 — объем (в мл) 0,5 н. раствора H_2SO_4 , израсходованного на титрование исследуемого образца.

Б. Определение содержания поливинилбутираля

Тщательно отвешивают около 2 г смолы и переносят ее в коническую колбу емкостью 250 мл. Добавляют 25 мл бутанола, 50 мл 0,5 н. раствора гидроксилламингидрохлорида и нагревают в течение 2 час в колбе, соединенной с вертикальным холодильником. Дают колбе остыть; холодильник промывают 50 мл смеси метанола и воды, взятых в равных объемах. Добавляют несколько капель 0,04%-ного метанольного раствора индикатора бромфенолового голубого и титруют 0,5 н. раствором гидроокиси натрия. Аналогичным путем проводят холостой опыт.

Вычисление результатов анализа

$$\text{Вес. \% масляного альдегида} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 7,21}{a};$$

V_1 — объем (в мл) стандартного раствора NaOH нормальности N , израсходованного на титрование исследуемого образца; V_2 — объем (в мл) раствора NaOH нормальности N , израсходованного в холостом опыте.

В. Содержание поливинилового спирта

Отвешивают 1,500 г смолы в толстостенный сосуд. Наливают в него пипеткой 20 мл смеси, состоящей из 880 мл свежедистиллированного пиридина и 120 мл уксусного ангидрида, закрывают пробкой и встряхивают до полного растворения. Завязывают сосуд в хлопчатобумажный мешок и помещают на 4 час в баню с горячей водой ($98 \pm 2^\circ C$), после чего вынимают мешок и дают сосуду остыть. Нельзя сразу проводить охлаждение в холодной воде, холодной бане или на холодной металлической поверхности. Когда сосуд остынет, помещают его на короткое время в холодную баню, затем добавляют 25 мл метилизобутилкетона, взбалтывают для лучшего растворения и добавляют 5 мл воды. Помещают сосуд в баню с горячей водой ($98 \pm 2^\circ C$) на 30 мин и охлаждают, как указано выше. Добавляют 35 мл охлажденного метилизобутилкетона и тотчас же титруют 0,5 н. спиртовым раствором гидроокиси калия до появления бледно-розовой окраски по индикатору фенолфталеину (титр раствора устанавливают непосредственно перед титрованием).

Аналогичным путем проводят холостой опыт.

Вычисление результатов анализа

$$\text{Вес. \% поливинилового спирта} = (V_2 - V_1) \cdot N \cdot 2,933,$$

V_1 — объем (в мл) раствора KOH нормальности N , израсходованного на титрование исследуемого образца; V_2 — объем (в мл) раствора KOH нормальности N , израсходованного в холостом опыте.

Г. Абсолютная вязкость концентрированных растворов

Приготавливают раствор требуемой концентрации и определяют абсолютную вязкость в сантипуазах при помощи капиллярного вискозиметра. Ниже приведены некоторые из условий испытаний.

Смола	Растворитель	Вес смолы, г	Вес или объем растворителя	Температура, °С
Поливинилформаль	Этилендихлорид	5	95 мл	20,0
Поливинилбутираль низкой вязкости и с низким содержанием гидроксильных групп	Этиловый спирт	5	95 г	25,0
Поливинилбутираль	Метиловый спирт	6	94 г	20,0

3. ПОЛИВИНИЛХЛОРИД

А. Определение содержания хлора

Для определения содержания хлора применяют метод АОИМ D 1303-55 [8]. Метод состоит в следующем.

Разлагают органическое вещество в исследуемом образце при нагревании в присутствии перекиси натрия. Растворяют плав, подкисляют азотной кислотой и осаждают ионы хлора стандартным раствором нитрата серебра. Избыток нитрата серебра оттитровывают стандартным раствором тиоцианата аммония или калия. Для понижения растворимости образующегося хлорида серебра используют нитробензол. В качестве индикатора применяют нитрат железа. Подсчитывают общее процентное содержание хлора обычным путем по количеству нитрата серебра, требующегося для осаждения ионов хлора.

Б. Вязкость разбавленных растворов

Метод, рекомендуемый для определения вязкости разбавленных растворов поливинилхлоридных смол, был изложен в разделе IV-5-А. Этот метод принят АОИМ в качестве стандартного; описание его дано в инструкции D 1243-54 [7]. Однако для той же цели применяются и другие методы. Согласно некоторым из них, проводятся измерения абсолютной вязкости 2%-ного раствора смолы в *o*-дихлорбензоле при температуре 120° С; относительная вязкость измеряется при 25° С для раствора, содержащего 0,3—0,4 г смолы в 100 мл циклогексанона, и довольно часто определяется удельное время истечения разбавленных растворов. Последний метод основан на неправильном, по крайней мере в ряде случаев, понятии, состоящем в том, что вязкость раствора пропорциональна времени протекания вещества в вискозиметре капиллярного типа. Поэтому при вычислении удельной вязкости соотношение

$$\frac{\text{Вязкость раствора} - \text{вязкость растворителя}}{\text{Вязкость растворителя}}$$

во многих случаях заменяют соотношением

$$\frac{\text{Время протекания раствора} - \text{Время протекания растворителя}}{\text{Время протекания растворителя}}$$

Величину, вычисляемую в последнем случае, автор называет удельным временем истечения.

В. Выделение хлористоводородной кислоты

Взвешивают $1 \pm 0,1$ г полимера и помещают его в чистую сухую пробирку размером 16×150 мм. Уплотняют вещество для обеспечения хорошей теплопроводности. Закрывают пробирку прорезанной пробкой, через которую проходит полоска лакмусовой бумажки длиной 6 см, смоченной раствором диэтиленгликоля. Помещают пробирку в баню с постоянной температурой 150°C . Немедленно включают секундомер и замеряют время покраснения лакмусовой бумажки.

Г. Спиртовый экстракт (пастообразных смол)

Взвешивают 4—6 г образца смолы с точностью до четвертого знака и вносят в стеклянную экстракционную гильзу, которую предварительно высушивали в течение 2 час при 93°C и взвешивали. Помещают гильзу в экстрактор Сокслета в таком положении, чтобы капли конденсирующегося спирта (этиловый 95%-ный спирт) попадали прямо на смолу. Экстрагирование проводят в течение 8 час с постоянной скоростью, но достаточно медленно, чтобы жидкость из гильзы не выливалась. В конце экстракционного периода спирт сливают, выпаривают в чашке и взвешивают остаток. Сушат гильзу вместе с ее содержимым на воздухе в течение 1 час и в сушильном шкафу при 105°C в течение 4 час.

Вычисление результатов анализа

$$\text{Вес. \% растворимого в спирте вещества} = \frac{(G_1 - G_2) \cdot 100}{G_1};$$

G_1 — вес исходного образца (в граммах); G_2 — вес образца (в граммах) после экстрагирования.

Д. Водный экстракт

Помещают 10 г смолы в коническую колбу емкостью 250 мл и добавляют 100 мл кипящей дистиллированной воды. Накрывают колбу часовым стеклом и помещают ее на 5 мин в баню с кипящей водой. Вынимают колбу, охлаждают и дают смоле осесть. Отфильтровывают воду и определяют pH экстракта при 25°C . Подкисляют 10 мл экстракта несколькими каплями 2 н. раствора азотной кислоты и добавляют 1,0 н. раствор нитрата серебра. Сравнивают степень опалесценции этого раствора и раствора хлористоводородной кислоты аналогичной концентрации.

Е. Низкомолекулярный полимер

Взвешивают 1 г полимера с точностью до 1 мг и помещают его в экстракционный аппарат Сокслета. Добавляют 75 мл азеотропного раствора (12 г безводного метанола и 88 г х. ч. ацетона) в чистую тарированную колбу для экстрагирования. Включают нагреватель на среднюю температуру нагрева и проводят экстрагирование в течение 24 ± 4 час. Снимают колбу с нагревателя, помещают на паровую баню и выпаривают ее содержимое до сухого состояния. Снимают с паровой бани и помещают на 45 мин в вакуумный сушильный шкаф при 80°C . Охлаждают экстракционную колбу до комнатной температуры и взвешивают с точностью до 1 мг.

Вычисление результатов анализа

Вес. % полимера с низким молекулярным весом = увеличению веса колбы $\times 100$.

Ж. Абсорбирование масла

Ниже описывается метод АОИМ D 281-31 [2], применяемый здесь без каких-либо изменений.

Отвешивают ровно 1,00 г смолы и помещают ее на фарфоровую подставку под бюреткой (микробюретка на 5 мл, градуированная по 0,01 мл). Добавляют из бюретки по каплям диоктилфталат. По мере того как диоктилфталат впитывается в смолу, производят перемешивание, врезая в смолу конец гибкого стального шпателя (7,5 см). Не следует при этом размазывать смолу или диоктилфталат. Операцию продолжают до

тех пор, пока не образуются шарики диоктилфталата, склеивающиеся со смолой. Тогда вместо врезания начинают смешивать вещество, пользуясь плоской стороной конца шпателя. В этот момент закрывают бюретку и немного спустя добавляют еще одну каплю. После очередного добавления капли диоктилфталата смолу сгибают 4 раза, предварительно собрав всю массу смолы с блюда. Делается это для того, чтобы предотвратить прилипание диоктилфталата к фарфоровому блюду, в результате чего он не включится в состав смолы. С приближением конечной точки образуется мастикообразная паста. Прекращают добавление диоктилфталата, как только эта масса станет блестящей. После этого отмечают и записывают число миллилитров использованного диоктилфталата.

3. Угол слива

Данный метод испытания позволяет определить легкость, с которой смола или смесь могут быть слиты через бункеры или воронки.

Наполняют колбу (из стекла пирекс номер М 5596), заполненную приблизительно на одну треть исследуемым образцом. Встряхивают настолько, чтобы выровнять поверхность смолы. Определяют максимальный угол наклона от горизонтали, которого может достичь неподвижная смола, держа колбу позади угламера и медленно вращая ее. Производят три дополнительных определения и выводят среднее значение четырех измерений.

4. ПОЛИВИНИЛХЛОРИД-ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНЫЕ СМОЛЫ

А. Хлор

Для определения общего содержания хлора используют метод АОИМ D 1303-55 [8].

Б. Вязкость разбавленных растворов

Для определения вязкости разбавленных растворов поливинилхлорид-поливинилацетата рекомендуется метод АОИМ D 1243-54 [7].

Для определения вязкости полимеров с содержанием 95—98% поливинилхлорида растворяли в нитробензоле смолу в количестве 0.2 г на 100 мл; измерения проводили при 20°С и вычисляли удельное время истечения (которое иногда называют удельной вязкостью; см. раздел V-3-Б).

Для определения вязкости полимеров с содержанием 85—92% поливинилхлорида приготавливали растворы с концентрацией 1,000 г смолы на 100 мл метилизобутилкетона и измерения проводили при 20°С по методу АОИМ D 1243-54 [7].

В. Вязкость концентрированных растворов

Растворы данных полимеров, как правило, приготавливают путем перемешивания полимеров с растворителями с небольшой скоростью на вращающемся барабане в течение нескольких часов.

Применение холодных растворителей для диспергирования смолы способствует ускорению сольватации, но может повлиять а вязкость раствора. Обычно сольватацию проводят без нагревания. Перемешивание с большой скоростью, осуществляемое с помощью встряхивателя Кана, смесителя Лайтнина или мешалки Уоринга заметно сокращает время, требуемое для приготовления раствора. Растворителем может быть ацетон метилизобутилкетон или же смесь метилизобутилкетона с толуолом (1 : 1).

Абсолютная вязкость точнее всего определяется при помощи вискозиметра Хепплера. Она может быть также вычислена с достаточной точностью из значений плотности и кинематической вязкости, определенной

при помощи капиллярного вискозиметра. Последний метод позволяет получить результаты за более короткий срок, если образцы не различаются значительно по плотности. Вискозиметр Брукфилда дает возможность очень быстро измерить абсолютную вязкость и пригоден для серийных определений. В тех случаях, когда единицы измерения не представляют важности, можно применять чашку Форда.

5. ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ, КРОМЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА, ЕЩЕ ТРЕТИЙ КОМПОНЕНТ

Методы, используемые для описанных ниже триполимеров, являются по существу идентичными с методами, применяемыми для поливинилхлорид-поливинилацетатных сополимеров, за исключением того, что в первом случае проводится анализ третьего компонента.

А. Поливинилхлорид-поливинилацетат-поливиниловый спирт

Содержание поливинилового спирта в данном триполимере может быть определено описанным ниже методом. Исследуемый образец должен быть нейтральным по отношению к фенолфталеину и не должен содержать каких-либо других спиртов или воды.

Реагенты

Смесь уксусного ангидрида с пиридином. Добавляют 60 г х. ч. уксусного ангидрида к 440 г свежедистиллированного пиридина. Сохраняют раствор в склянке из темного стекла, снабженной стеклянной пробкой. Если раствор обесцветится, его нельзя применять.

Раствор пиридина в воде. Добавляют 8 мл дистиллированной воды к 92 мл свежедистиллированного пиридина.

Стандартный 0,5 н. метанольный раствор гидроокиси калия. Растворяют такое количество гидроокиси калия в безводном метаноле, чтобы образовался приблизительно 2,5 н. раствор; при необходимости его фильтруют. Разбавляют 700 мл этого раствора до объема 3400 мл свежедистиллированным пиридином. Перемешивая, медленно добавляют 75 мл тергитола (смачивающий агент № 4). Устанавливают титр полученного раствора по бензойной кислоте. Хранят в контейнере из коричневого стекла, снабженном цельностеклянной подающей трубкой и ловушкой для конденсации паров.

Методика определения

Взвешивают 2—3 г смолы на тарированном часовом стекле диаметром 75 мм. Вносят исследуемый образец через воронку с широким горлышком в толстостенную склянку, содержащую ровно 20 мл смеси уксусного ангидрида с пиридином. Оставшуюся на воронке смолу смывают в склянку, пользуясь 35 мл пиридина.

Закрывают склянку пробкой и заворачивают ее в ткань таким образом, чтобы было открыто лишь ее дно. Помещают склянку на паровую баню и время от времени осторожно перемешивают ее содержимое до тех пор, пока образец не растворится. Оставляют толстостенную склянку на паровой бане при $98 \pm 2^\circ \text{C}$ еще на 20 мин, затем снимают и дают остыть до комнатной температуры. Разворачивают ткань, вынимают пробку из склянки и добавляют в последнюю 25 мл водного раствора пиридина. Вновь закрывают склянку, помещают ее на 30 мин на паровую баню, после чего дают остыть до комнатной температуры.

Вынимают пробку и промывают резиновую прокладку и внутреннюю поверхность склянки 25 мл пиридина. Закрывают склянку и ставят ее на 15 мин в баню при 0°C . Добавляют 10 капель фенолфталеина и титруют стандартным раствором гидроокиси калия. Вблизи конечной точки титрования закрывают склянку и сильно встряхи-

вают ее содержимое. Продолжают титрование до появления розовой окраски, сохраняющейся по меньшей мере 15 сек. Проводят холостое титрование, пользуясь той же методикой.

Вычисление результатов анализа

$$\text{Вес. \% поливинилового спирта} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot 4,41}{a}$$

V_1 — объем (в мл) раствора КОН нормальности N , израсходованного на титрование исследуемого образца; V_2 — объем (в мл) раствора КОН нормальности N , израсходованного в холостом опыте; a — навеска образца (в граммах).

Б. Триполимер поливинилхлорид-поливинилацетат-малеиновая кислота

Содержание малеиновой кислоты в данном триполимере может быть определено следующим методом.

Взвешивают $5 \pm 0,01$ г исследуемого образца на тарированном часовом стекле и переносят его в широкогорлую коническую колбу емкостью 250 мл. Добавляют 150 мл этилендихлорида, который предварительно нейтрализуют по фенолфталеину, и осторожно перемешивают до полного растворения. Растворение смолы может быть ускорено нагреванием до $60-70^\circ\text{C}$. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры и титруют 0,1 н. метанольным раствором гидроокиси калия до бледно-розовой окраски.

Вычисление результатов анализа

$$\text{Вес. \% малеиновой кислоты} = VN \cdot 1,16;$$

V — объем (в мл) гидроокиси калия нормальности N .

6. ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

А. Алкоголиз

Растворяют 1 г исследуемого образца в смеси из 25 мл метанола, 10 мл воды и 25 мл 0,5 н. раствора гидроокиси натрия. Нагревают на плитке в колбе с обратным холодильником, охлаждают и избыток гидроокиси натрия титруют 0,5 н. раствором хлористоводородной кислоты по фенолфталеину. Параллельно проводят холостое титрование.

Вычисление результатов анализа

$$S = \frac{(V_2 - V_1)N \cdot 56,1 \cdot 100}{aT}$$

$$\% \text{ алкоголиза} = 100 - \frac{7,84S}{100 - 0,075S}$$

V_2 — объем (в мл) раствора хлористоводородной кислоты, израсходованного в холостом опыте; V_1 — объем (в мл) раствора хлористоводородной кислоты, израсходованного на титрование исследуемого образца; N — нормальность хлористоводородной кислоты; a — навеска образца (в граммах); T — % общего содержания твердого вещества в исследуемом образце.

Б. Вязкость

Приготавливают 4%-ный по весу водный раствор смолы. Подсчитывают количества исследуемого образца и воды, подлежащих смешиванию, следующим образом:

$$\text{Вес образца в граммах} = S = 800/T,$$

$$\text{Вес воды в граммах} = 200 - S,$$

где T — % содержания твердого вещества в образце.

Отвешивают в толстостенную склянку из стекла пирекс с точностью до $\pm 0,1$ г вычисленное количество дистиллированной воды и охлаждают ее до 0°C . Взвешивают на аналитических весах вычисленное количество образца смолы с точностью до $\pm 0,001$ г. Осторожно переносят образец в толстостенную склянку, которую энергично встряхивают с целью диспергирования смолы. Ставят склянку на паровую или водяную баню с температурой $80 \pm 5^\circ\text{C}$, устроенную таким образом, чтобы склянку можно было встряхивать для ускорения процесса растворения смолы.

Определяют вязкость раствора при $20,0^\circ\text{C}$ с помощью вискозиметра Хепплера или другого подходящего вискозиметра.

В. Определение содержания золы

Прокаливают 2,0 г исследуемого образца в тарированном платиновом тигле на слабом пламени до тех пор, пока не сгорит углерод. Охлаждают тигель и добавляют к остатку 1 мл серной кислоты (1 : 1). Нагревают до тех пор, пока не будут удалены пары серной кислоты. Помещают тигель на 30 мин в муфельную печь при 800°C , после чего его охлаждают и взвешивают.

Вычисление результатов анализа

Определяют содержание золы (Na_2SO_4), считая на Na_2O в процентах от сухого образца.

$$\% \text{ золы (в пересчете на } \text{Na}_2\text{O}) = \frac{G \cdot 0,436 \cdot 100 \cdot 100}{a \cdot T} ;$$

G — вес золы (в граммах); T — % содержания твердых веществ; a — навеска образца (в граммах).

Г. Измерение рН

Измерение рН производят в 4%-ном растворе, приготовленном для определения вязкости. Определение осуществляют при помощи точного рН-метра, применяя стандартный стеклянный электрод.

7. ПОЛИВИНИЛЭТИЛОВЫЙ ЭФИР

Технический поливинилэтиловый эфир продается в виде сухого продукта и в виде раствора в толуоле. Для определения содержания твердых веществ нагревают 3 г исследуемого образца в течение 90 мин при $135 \pm 1^\circ\text{C}$. Нагревание проводят в нагреваемом паром сушильном шкафу с принудительной вентиляцией. Непосредственно перед опытами, описанными ниже, готовят 10%-ный раствор в толуоле, исходя из сухого вещества либо из раствора.

А. Приведенная вязкость

Отвешивают 10 г приготовленного 10%-ного раствора в склянку емкостью 0,5 л, снабженную завинчивающейся крышкой, и добавляют приблизительно 400 мл бензола. Помещают склянку на вращающийся барабан и перемешивают до тех пор, пока не получится однородная смесь. Полученный раствор фильтруют через фильтровальную бумагу № 4 в подходящий сосуд. Наливают пипеткой 25 мл профильтрованного раствора в каждую из двух алюминиевых чашек диаметром 7,5 см; чашки предварительно взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г и хранят до опыта в эксикаторе. Помещают чашки с раствором в паровую печь при 135°C на 30 мин, а затем дают остыть в эксикаторе и взвешивают. Для вычисления объема профильтрованного раствора, содержащего 0,1000 г сухой смолы, используют среднее из нескольких значений веса, которые должны согласовываться в пределах 0,0005 г.

Тщательно отмеряют этот объем раствора из бюретки в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют бензолом до метки. Разбавление проводят при температуре 20°C . Для перемешивания встряхивают колбу. Приготовленный раствор применяют для последующих определений удельной и приведенной вязкости.

Определяют удельную кинематическую вязкость при 20,0°С при помощи капиллярного вискозиметра.

Вычисление результатов анализа

Вычисляют приведенную вязкость по уравнению

$$\eta_{уд.}/c = \text{приведенная вязкость (в децилитрах растворителя на 1 г смолы),}$$

где $\eta_{уд.}$ — удельная кинематическая вязкость; c — концентрация смолы в граммах на децилитр растворителя.

Б. Теплостойкость

Отвешивают $25 \pm 0,2$ г 10%-ного раствора смолы в стеклянную пробирку, применяемую для исследований полимеризации, которую в течение 30 сек продувают азотом и тотчас же герметизируют. Поместив пробирку в защитную сетку, нагревают ее в бане 13 час при температуре $130 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Не следует погружать верхний конец пробирки ниже уровня жидкости в бане. Вынимают пробирку из бани и не снимая сетки постепенно ее охлаждают до комнатной температуры сначала путем добавления горячей, а затем холодной воды. Определение приведенной вязкости проводят в соответствии с вышеизложенным методом.

Вычисление результатов анализа

$$\% \text{ теплостойкости} = \frac{\eta_{уд.}/c, \text{ спустя 3 час при } 130^\circ\text{C}}{\eta_{уд.}/c \text{ исходного образца}}$$

$\eta_{уд.}/c$ — приведенная вязкость.

В. Мономер винилэтилового эфира

Посредством градуированного цилиндра вливают 50 мл метанола в каждую из двух склянок емкостью 0,5 л и в одну из них отвешивают $25 \pm 0,1$ г исследуемого образца. В обе склянки вливают при помощи пипетки по 100 мл 0,1 н. раствора иода, вносят по $1 \pm 0,1$ г оксалата натрия и сильно встряхивают в течение 2 мин. Необходимо избегать сильного увеличения давления в колбах. Титруют содержимое обеих склянок 0,1000 н. раствором тиосульфата натрия до исчезновения окраски иода.

$$\% \text{ винилэтилового эфира} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot 3,605 \cdot 0,1}{a}$$

V_1 — объем (в мл) 0,1000 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование иода в склянке с образцом; V_2 — объем (в мл) 0,1000 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование иода в холостом опыте; a — навеска образца.

Г. Цвет. Пропускание света

Подготовка исследуемого образца

Образцы сухой смолы не требуют какой-либо подготовки. Растворы поливинилэтилового эфира высушивают до постоянного веса и определяют количество сухой смолы, используемой для приготовления раствора.

Методика определения

Переносят 5 г сухой смолы в склянку емкостью 120 г, снабженную завинчивающейся крышкой. Добавляют 45 г свежеперегнанного толуола средней фракции и встряхивают смесь до полного растворения смолы. Наполняют кювету размером 50 мм приготовленным раствором и измеряют пропускание света при помощи спектрофотометра Бекмана (модель В) при длине волны 425 мμ и ширине щели, не превышающей 0,3 мм.

8. ПОЛИВИНИЛКАРБАЗОЛ

А. Винилкарбазол

Размалывают в ступке или микродробилке приблизительно 10 г поливинилкарбазола. Вносят в широкогорлую стеклянную банку 5 г размолотого образца и 75 мл четыреххлористого углерода. Закрывают банку крышкой, используя в качестве прокладки полиэтилен, и герметизируют ее изоляционной лентой. Производят перемешивание с большой скоростью в течение 1 час. Фильтруют через воронку Бюхнера и собирают фильтрат в толстостенную колбу емкостью 250 мл. Промывают банку 15 мл четыреххлористого углерода и фильтруют через воронку Бюхнера. Повторно промывают и фильтруют. Титруют раствор в колбе 0,1 н. раствором брома в четыреххлористом углероде до появления светло-коричневой окраски.

Вычисление результатов анализа

$$\% \text{ мономерного винилкарбазола} = (VN \cdot 19,32)/a;$$

V — объем (в мл) раствора брома нормальности N , израсходованного на титрование образца; a — навеска исследуемого вещества (в граммах).

Б. Вязкость разбавленного раствора

Определяют вязкость при температуре $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$ 1,13%-ного бензольного раствора поливинилкарбазола. Применяют вискозиметр капиллярного типа.

9. ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН (КЛИНИЧЕСКИЙ)

А. Содержание поливинилпирролидона

Тщательно отбирают пипеткой 10 мл раствора поливинилпирролидона и переносят в колбу Кьельдаля. Добавляют не более 10 г сульфата калия, около 150 мг сульфата меди и 25 мл серной кислоты. Смесь нагревают до тех пор, пока не получится прозрачный зеленый раствор (для чего требуется 30 мин). Дают смеси остыть, вливают 200 мл воды и снова дают остыть. Затем добавляют 3 капли фенолфталеина и 100 мл 50%-ного раствора гидроокиси натрия, осторожно сливая его по стенке колбы с тем, чтобы он располагался под кислотной смесью. Вносят несколько кусочков гранулированного цинка. Присоединяют колбу посредством соединительного шарика колбы Кьельдаля к холодильнику. Трубка, отходящая от холодильника (алонж), погружена в коническую колбу емкостью 500 мл ниже уровня находящейся в ней 0,1 н. серной кислоты; к серной кислоте, объем которой составляет 50 мл, предварительно добавляются 3 капли метилового красного. Дистилляцию производят до тех пор, пока в приемной колбе не сконденсируется около 200 мл жидкости. Избыток кислоты оттитровывают 0,1 н. раствором гидроокиси натрия. Параллельно проводят холостой опыт с 40 мл той же кислоты.

Вычисление результатов анализа

$$\% \text{ азота} = (V_2 - V_1) \cdot N \cdot 0,1401;$$

V_2 — объем (в мл) стандартного раствора едкого натра, израсходованного в холостом опыте; V_1 — объем (в мл) стандартного раствора едкого натра, израсходованного на титрование в опыте с исследуемым образцом; N — нормальность стандартного раствора NaOH.

Б. Содержание хлорида

Определение содержания хлорида проводится по методу Мора.

В. Содержание тяжелых металлов

Содержание тяжелых металлов в пересчете на свинец может быть определено методом, описанным в работе [11].

Г. Содержание золы

Содержание сульфатированной золы может быть определено методом, описанным в работе [11].

Д. Определение содержания ацетальдегида

Приборы

Круглодонная колба емкостью 1 л с холодильником Аллина длиной 60 см. Верхний конец холодильника присоединен посредством U-образной трубки к другому такому же холодильнику Аллина. Нижний конец наклонного холодильника опускается в коническую колбу емкостью 250 мл, установленную в ледяной ванне.

Методика определения

Количественно переносят 300 мл раствора поливинилпирролидона в колбу и добавляют 80 мл 25%-ной серной кислоты. Нагревают с вертикальным холодильником в течение около 45 мин. Тем временем переносят 20 мл раствора гидросиламина в приемник и определяют на другом образце «холостое» значение путем титрования 0,1 н. раствором гидроокиси натрия в присутствии бромфенолового голубого. После нагревания в колбе с вертикальным холодильником прекращают подачу в него воды и перегоняют в приемник около 100 мл дистиллата. Содержимое приемника титруют 0,1 н. раствором гидроокиси натрия и подсчитывают общее количество выделенного ацетальдегида.

Е. Характеристики вязкости

Вязкость можно измерить методом, описанным в работе [13], с применением калиброванного вискозиметра Оствальда — Фенске. Измерения проводятся при температуре $25 \pm 0,05^\circ \text{C}$. Относительную вязкость 1%-ного водного раствора определяют по уравнению

$$\eta_{\text{отн.}} = \frac{\text{Вязкость 1\%-ного поливинилпирролидона}}{\text{Вязкость воды}}$$

Методика определения

Загружают в стеклянную колонку размером $1,5 \times 50$ см смесь 2 объемов амберлита IRA 400 (гидроксильная форма) и 1 объема амберлита IR 120 (водородная форма). Промывают этот слой 100 мл 3%-ного водного раствора поливинилпирролидона. Пропускают через колонку 71 мл 3,5%-ного раствора поливинилпирролидона со скоростью 3 мл в 1 мин. Промывают колонку пять раз порциями в 10 мл воды. Собирают вытекающую жидкость и промывные воды в толстостенную центрифужную пробирку емкостью 250 мл. Замораживают содержимое пробирки, погрузив ее в колотый лед. Сушат вымораживанием под вакуумом до тех пор, пока не будет полностью удалена вода.

Приготовленный твердый поливинилпирролидон (2,5 г) растворяют в 50 мл метанола, налитого в центрифужную пробирку емкостью 250 мл. Переносят в тарированную центрифужную пробирку емкостью 250 мл 10 мл этого раствора. Растворитель удаляют путем вакуумной сушки при температуре, не превышающей 30°C . Остаток представляет собой образец исходного поливинилпирролидона. К нему добавляют соответствующий объем дистиллированной воды для получения 1%-ного раствора, требуемого для измерения относительной вязкости.

Фракция 1. Переносят 40 мл метанольного раствора в тарированную центрифужную пробирку емкостью 250 мл и добавляют, перемешивая раствор, 100 мл абсолютного эфира. Продолжают приливать эфир из бюретки до тех пор, пока жидкость не помутнеет. Первые признаки помутнения, служащие предупреждением, появляются после добавления 125—140 мл эфира. После последующего добавления по каплям 6 мл эфира при перемешивании частички мути начинают блестеть. Накрывают пробирку алюминиевой фольгой для предотвращения выпаривания и дают постоять в течение 3 мин. Центрифугируют содержимое пробирки со скоростью приблизительно 1500 оборотов

в минуту на центрифуге № 2 (550 G) в течение 3 мин или дольше, если необходимо, для разделения слоев. Нижний слой содержит высокомолекулярную фракцию. Сливают сифоном всплывший слой в другую пробирку центрифуги, стараясь избежать потерь вязкого нижнего слоя. Производят вакуумную сушку фракции с высоким молекулярным весом при температуре, не превышающей 30° С. Повторно взвешивают пробирку. Если в остатке обнаружится более 15% аликвотной части, выбрасывают твердое вещество и проводят новое осаждение из свежей аликвотной части раствора, пользуясь меньшим количеством эфира. Разбавляют содержимое пробирки соответствующим количеством дистиллированной воды для получения 1%-ного раствора. Если в остатке оказалось менее 15% аликвотной части, а относительная вязкость 1%-ного раствора имеет требуемое значение, то поливинилпирролидон в этом отношении соответствует спецификации.

Фракция 2. Добавляют при перемешивании 50—60 мл абсолютного эфира к верхнему слою жидкости, полученному после первого осаждения. Повторяют процесс отделения так же, как и раньше, но на этот раз выбрасывают осадок, содержащий среднюю фракцию в количестве приблизительно 60%, а верхний слой переносят в тарированную колбу; удаляют растворитель путем вакуумной сушки при температуре, не превышающей 30° С. Если в остатке обнаружится более 25% аликвотной части, то выбрасывают твердое вещество и повторяют операции на свежей аликвотной части раствора с соответствующим количеством эфира. Остаток представляет собой фракцию с низким молекулярным весом. Добавляют определенное количество дистиллированной воды для получения 1%-ного раствора. Если количество аликвотной части меньше 25% и 1%-ный раствор имеет должное значение относительной вязкости, поливинилпирролидон отвечает в этом отношении установленным техническим требованиям.

Благодарность. Автор выражает глубокую благодарность за оказанную помощь в описании излагаемых в настоящей статье методов следующим лицам: К. П. Аргану и Ф. Е. Винтцеру («E. I du Pont de Nemours and Co»), К. Говарду Адамсу («Monsanto Chemical Co.»), Паулю Дж. Ерли («General Tire Co»), В. Х. Хилею и Даниелю Б. Уитверу («General Aniline and Film Corp.»), Мартину Дж. Кляйнфелду («Naugatuck Chemical Division, U. S. Rubber Co.»), Б. К. Ликбергу («Firestone Plastics Co.»), В. Д. Пейстру («Celanese Corp. of America»), Р. В. Рейтеру («National Starch Products, Inc.»), Х. Д. Веймауту («Shawinigan Resins Corp.») и В. Г. Бесту, Дж. Ф. Каннингаму и К. Дж. Хейнсу («Union Carbide Chemicals Co.»).

ЛИТЕРАТУРА

1. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 5, D 91-52, Philadelphia, 1955, p. 30.
2. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 4, D 281-31, Philadelphia, 1955, p. 197.
3. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 6, D 392-38, Philadelphia, 1955, p. 663.
4. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 6, D 792-50, Philadelphia, 1955, p. 396.
5. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 6, Suppl., D 1076-57T, Philadelphia, 1957, p. 328.
6. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 5, Suppl., D 1078-56T, Philadelphia, 1956, p. 77.
7. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 6, D 1243-54, Philadelphia, 1955, p. 400.
8. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 6, D 1303-55, Philadelphia, 1955, p. 401.
9. Beckman Bulletin 206-B, Beckman Scientific Instruments Co., Fullerton, Calif.
10. Fisher Scientific Co., «Directions for Determination of Average Particle Diameters with the Fisher Sub-Sieve Sizer», Pittsburgh, Pa., and New York, N. Y.
11. Pharmacopeia of the United States of America, 15th rev., Mack Printing Co., Easton, Pa., 1955.
12. Siggia S., Edsberg R. L., Anal. Chem., 20, 762 (1948).

13. Weissberger A., ed., *Physical Methods of Organic Chemistry (Technique of Organic Chemistry, Vol. 1)*, 2nd ed., Pt. 1, Interscience, New York—London, 1949.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Воюцкий С. С., Растворы высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1960.
2. Гарбар М. И., Пластические массы в народном хозяйстве, Госхимиздат, 1958.
3. Григорьев А. П., Лабораторный практикум по технологии полимеризационных пластиков, Изд. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1960.
4. Дринберг А. Я., Технология пленкообразующих веществ, 2-е изд., Госхимиздат, 1955.
5. Kabaivanov V., Bozvelico L., Georgieva D., *Kim i Ind. (Sofia)*, 31, 165, 1959.
7. Коршак В. В., Рафиков С. Р., Синтез и исследование высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1949.
8. Коршак В. В., Методы высокомолекулярной органической химии, Изд. АН СССР, 1953.
9. Лазарев А. И., Сорокин М. Ф., Синтетические смолы для лаков, Госхимиздат, 1955.
10. Лосев И. П., Федотова О. Я., Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1962.
11. Лосев И. П., Тростянская Е. Б., Химия синтетических полимеров, Госхимиздат, 1960.
12. Лосев И. П., Петров Г. С., Химия искусственных смол, Госхимиздат, 1951.
13. Glass C. A., Melvin E. H., *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, 36, № 3, 100 (1959).
14. Haslam J., Hall J. I., *Analyst.*, 83, 196 (1958).
15. Langford W. J., Vaughan D. J., *Nature*, 184, 116 (1959).
16. Lisy M., Varda S., *Chem. zvesty*, 14, 14 (1960).
17. Price A. H., *Brit. Plast.*, 32, № 2, 78 (1959).
18. Sodomka J., *Chem. průmysl.*, 9, 363 (1959).
19. Johnson J. B., Fletcher J. P., *Analyt. Chem.*, 31, 1563 (1959).
20. Takayama I., Kadota S., *J. Chem. Soc., Japan Ind. Chem. Sect.*, 60, 1159 (1957).
21. Yamai K., Kazusa I., *Kobunshi Kagaku*, 15, 249 (1958).

XVII. ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ

С. Фишер, Р. Кунин

Sallie Fisher, Robert Kunin (Rohm and Haas Co.)

I. ВВЕДЕНИЕ

Ионообменные полимеры, представляющие большое практическое значение, являются нерастворимыми трехмерными соединениями, характеризующимися сетчатой структурой и равномерным расположением функциональных групп. Их свойства зависят от характера сетчатой структуры и от типа и концентрации ионных групп. Поэтому полный анализ этих смол включает исследование их физических свойств, в том числе плотности, размера частиц и гидравлических свойств, а также исследование химических характеристик функциональных групп. Кроме того, взаимозависимость их химических и физических свойств такова, что соответствующая оценка их пригодности в ряде процессов может быть произведена только на основании результатов испытаний, проводимых в условиях, аналогичных производственным.

Физические испытания, применяемые для ионообменных полимеров, пригодны как для органических, так и для неорганических сетчатых структур, содержащих разные функциональные группы. Некоторые химические исследования в отношении методики их выполнения также носят универсальный характер, но требуют применения различных химических реагентов в соответствии с анионным или катионным характером функциональных групп. Другие методы применимы для полимеров только одного типа. При подборе материала для данной статьи была сделана попытка включить описания как общих, так и специальных методов. Во многих случаях не существует единого метода, используемого всеми исследователями для определения данного свойства полимера. В таких случаях выбор того или иного метода сделан авторами на основе их личного опыта. Поэтому один лишь факт включения какого-либо аналитического метода в материал статьи не указывает еще на его особые преимущества. Как Американское общество испытания материалов, так и Институт по улучшению промышленных вод имеют в своем составе комитеты, работающие над методами испытаний ионообменных материалов, и следует ожидать, что в ближайшем будущем методы исследования ионообменных смол будут стандартизированы.

II. ОТБОР ОБРАЗЦОВ

Для проведения полного анализа ионообменного материала требуется около 1 л образца. Как и в любом случае, когда проводится анализ неомогенного вещества, ценность получаемых данных зависит главным образом от тщательного отбора средней пробы анализируемого образца.

При отборе проб ионообменных смол, не бывших ранее в употреблении, нужно быть уверенным, как и в случае других зернистых веществ, что

материал был предварительно тщательно перемешан механическим путем, либо необходимо, когда объем вещества слишком велик, отобрать достаточное число небольших проб и перемешать для получения средней пробы. В данной статье нецелесообразно подробно останавливаться на правилах отбора проб. Если вещество упаковано в большое число контейнеров, то нужно отобрать не менее 10% от всей партии. В табл. 1 приведены типичные данные по отбору проб.

Таблица 1

Отбор проб из материала, хранящегося в большом числе контейнеров

Число контейнеров	Контейнеры, из которых должны быть отобраны пробы
10 или меньше	Каждый контейнер
25	1-й, каждый 3-й и последний
50	1-й, каждый 5-й и последний
100	1-й, каждый 10-й и последний
200	1-й, каждый 20-й и последний

В тех случаях, когда контейнеры имеют большие размеры (0,03 м³ или больше), из каждого контейнера обычно берется 0,5 л пробы, а после составления смеси и перемешивания приготавливают около 4 л образца. Если требуются меньшие образцы, то пробы отбираются из меньших по размеру контейнеров, чтобы объем образца был не менее 1 л.

Следует иметь в виду, что ионообменные вещества могут различаться по размерам в пределах одного контейнера. Более того, при хранении в контейнере в течение длительного периода времени, вещество, находящееся сверху, будет суше, а находящееся на дне, влажнее, чем средняя проба материала данной партии. Поэтому, если повторное смешивание вещества перед отбором образцов не осуществимо, то, сделав поперечный разрез, отбирают пробы по глубине или же сверху, снизу и с середины контейнера и смешивают для получения образца. Если приходится ограничиться одной пробой, то ее следует взять из середины контейнера.

Отбор образцов ионообменных веществ, которые были ранее в эксплуатации, в частности в заводских установках, часто является сложной проблемой. Обычно классификация по размерам частиц нарушается при проведении обратной промывки. Таким образом, с точки зрения определения размера частиц идеальный образец может быть составлен из проб, взятых из центральной части пласта по всей его длине. В тех случаях, когда нельзя взять пробы из центральной части, их берут в различных слоях и смешивают для получения среднего состава образца.

Во многих случаях при наблюдении за работой ионообменной колонки пробу смолы берут из определенного участка пласта. Изучение материала на различной глубине позволяет получить важные сведения при решении ряда сложных вопросов. Необходимо помнить, что точное сравнение рабочих характеристик таких образцов друг с другом или со средним образцом свежего вещества практически не осуществимо вследствие различий в эффективном размере и в однородности.

1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА ОБРАЗЦА

На все свойства ионообменного вещества влияет до некоторой степени ионная форма функциональных групп. По этой причине обычно рекомендуется превращать образец до анализа в какую-либо известную ионную форму или в так называемое стандартное состояние. К сожалению, в случае анализа вещества, бывшего уже в употреблении, методы, применяемые для превращения вещества в стандартное состояние, могут в то же время привести к изменению образца. Поэтому при эксплуатационном испытании образец для анализа лучше всего отобрать после регенерирования всего вещества, заполняющего колонку. Такие образцы затем анализируются без какой-либо дополнительной обработки. После эксплуатационного испытания они при желании могут быть превращены в стандартное ионное состояние и проанализированы повторно с тем, чтобы можно было произвести более точное сравнение их теперешних химических свойств с первоначальными свойствами.

А. Предварительная обработка катионообменных веществ (катионитов)

В большинстве случаев катионообменные вещества регенерируют в циклических процессах либо до натриевой, либо до водородной форм. Более того, они почти всегда поступают в продажу в этих двух формах. Поэтому в качестве стандартного состояния предпочтительной является водородная или натриевая форма. В тех случаях, когда вещество уже находилось в употреблении, желательнее регенерировать его в водородную форму, поскольку замещение большинства катионов ионами водорода происходит легче, чем замещение их ионами натрия. Кроме того, для исследования химических характеристик вещества требуется водородная форма смолы. Если необходимо провести анализ смеси в натриевой форме, то следует сначала осуществить превращение в водородную форму, а затем в натриевую форму.

Методика, описанная ниже, была разработана для перевода свежего (не бывшего в употреблении) вещества в определенную ионную форму, а также для превращения в определенную форму групп в ионообменной смоле, бывшей в употреблении; при этом имеются в виду те группы, которые способны к активации при помощи обычных методов регенерации с использованием кислоты, щелочи или соли. Часто представляет интерес выяснить, какое число ионных групп можно превратить, пользуясь точно установленным количеством регенерирующего вещества. В разных условиях будут происходить различные процессы, и необходимо, чтобы условия обработки были точно установлены. Известны случаи, когда функциональные группы, не способные к нормальному обмену, могут быть активированы окислительно-восстановительной обработкой или другим специальным методом. В такого рода случаях образец обычно регенерируют до стандартного состояния, как описано ниже, исследуют его характеристики, подвергают требуемой обработке и снова регенерируют до стандартного состояния для повторной оценки.

Методика определения

Если для анализа приготовлен образец ионообменной смолы объемом 1 л, то для превращения такого количества смолы в известную ионную форму удобно пользоваться стеклянной трубкой (колонкой) с внутренним диаметром 5 см и высотой 120 см. Нижний конец колонки должен быть снабжен резиновой пробкой с одним отверстием, через которое вставляется Т-образная трубка (см. рис. 10). Над пробкой в нижней

части колонки желательно установить пластмассовую ситчатую пластинку для задержания смолы.

В колонку загружают весь образец и производят его обратную промывку, давая потоку воды подняться вверх по колонке через образец с такой скоростью, которая достаточна для удаления любого постороннего вещества, но недостаточна для увлечения мелких частиц ионообменного вещества. Продолжительность времени, необходимого для обратной промывки, зависит от состояния образца. Ее продолжают до тех пор, пока вытекающая из колонки жидкость не станет прозрачной. Если образец содержит большое количество тонкоизмельченного вещества, то рекомендуется пропустить вытекающую жидкость через сито 100 меш, для того чтобы вещество не было потеряно.

Образцу, подвергнутому обратной промывке, дают отстояться и затем спускают избыток воды из колонки настолько, чтобы ее уровень был на 5 см выше уровня слоя вещества. После этого вещество подвергают другой обработке, пропуская через него сверху вниз 10 объемов 2 М хлористоводородной или азотной кислоты со скоростью 0,134 объема раствора на 1 объем смолы в минуту. Если в образец перед этим не были введены ионы свинца или серебра, то наиболее подходящим для такого образца регенерирующим агентом является хлористоводородная кислота. В противном случае следует пользоваться азотной кислотой. Если вещество должно быть анализировано в водородной форме, то его промывают деионизированной водой до тех пор, пока вытекающая жидкость не будет нейтральной по метиловому оранжевому. Если требуется натриевая форма смолы, то после непродолжительной промывки водой в количестве 4—6 объемов на один объем образца осуществляют перевод водородной формы смолы в натриевую форму, пропуская 5 объемов 1 М раствора гидроокиси натрия на один объем образца. Ионообменную смолу в ее натриевой форме промывают деионизированной водой до тех пор, пока вытекающая из колонки жидкость не будет нейтральной по фенолфталеину.

Промытый образец переносят из колонки в большую воронку Бюхнера. Избыточную влагу удаляют путем пропуска через него воздуха в течение 10 мин при применении водоструйного насоса. Промытый и высушенный образец ионообменной смолы должен быть немедленно упакован в склянки.

Б. Предварительная обработка анионообменных веществ (анионитов)

Анионообменные вещества часто используются в гидроксильной или аминной форме. Однако обычно они поступают в продажу в хлоридной форме. Гидроксильная форма большинства анионообменных веществ неустойчива при сушке. Поскольку хлоридная форма удобна для проведения большинства анализов и устойчива при сушке, то ее выбирают в качестве стандартного состояния для анионообменных веществ за исключением слабосильных анионитов, которые обычно поступают в продажу в аминной форме, устойчивой при сушке. Так как хлоридная форма этих анионитов при промывании легко гидролизует, то в качестве стандартного состояния принимают аминную форму.

Как и для катионообменных веществ (раздел II-1-А), описанные методики позволяют превращать не бывшие в употреблении продукты в известную ионную форму, а в веществах, бывших в употреблении, дают возможность активировать те группы, которые способны к регенерации обычными способами. Можно разработать много специальных методик регенерации применительно к особым условиям, особенно для образцов, уже бывших в употреблении.

Методика определения

Указания в отношении размера прибора, загрузки и обратной промывки аналогичны тем, которыми руководствуются при исследованиях катионообменных веществ (см. раздел II-1-А). В случае анионообменных веществ образец, подвергнутый обратной промывке, сначала обрабатывают 10 объемами 1 М раствора гидроокиси натрия на 1 объем смолы, причем раствор пропускают через вещество сверху вниз со скоростью 0,134 объема раствора на 1 объем смолы в минуту. Если образец не содержит четвертичных групп, его затем промывают водой до тех пор, пока вытекающая из колонки жид-

кость не будет иметь $pH = 9,5$. Вещество затем удаляют из колонки, сушат в воронке Бюхнера, пропуская воздух в течение 10 мин и упаковывают в склянки. Образцы, содержащие четвертичные группы, промывают 4—6 объемами воды на объем образца после обработки гидроокисью натрия, затем обрабатывают 5 объемами 2 *M* хлористоводородной кислоты и промывают деионизированной водой до $pH = 4$. После этого смола отделяется, просушивается и упаковывается в склянки, как указано выше.

III. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

Ионообменные полимеры обычно изготавливаются и используются в форме гранулированных или сферических частиц. В особых случаях эти частицы по размеру могут варьировать от задерживаемых ситом 16 меш (диаметр $>1,2$ мм) до проходящих через сито 325 меш (диаметр $<0,044$ мм). Однако при обычных циклических процессах размеры частиц колеблются от 16 до 50 меш (диаметр 1,2—0,3 мм). Так как в большинстве случаев эти вещества применяют для анализа и исследования очень разбавленных водных растворов, то изучаются физические свойства полностью гидратированных полимеров. Кроме того, поскольку эти вещества обычно используются в колонках, омываемых жидкостями, то проводятся также исследования гидравлических свойств ионообменных веществ.

Все физические свойства зависят до некоторой степени от химической формы функциональных групп, входящих в состав полимеров. Несмотря на то что иногда желательнее определить свойства исследуемого вещества как такового, смолу часто предварительно превращают в определенную ионную форму, прежде чем проводить какие-либо физические измерения. Катионообменные полимеры изучают в натриевой и в водородной форме (см. раздел II-1-А), а анионообменные полимеры — в хлоридной или в гидроксильной форме (см. раздел II-1-Б). Это связано с тем, что в этих формах большинство смол поступает в продажу, а также получается в результате регенерации в промышленности. В случаях когда смолу регенерируют в другую ионную форму, в этой же форме проводят исследования физических свойств.

1. СИТОВОЙ АНАЛИЗ

Выбор метода для проведения ситового анализа ионообменных смол зависит от размеров частиц смолы, подвергаемой просеиванию, а также от области практического применения смолы. В тех случаях, когда большая часть смолы задерживается ситами 100 меш и смола подлежит использованию в водных системах, следует отдать предпочтение мокрому методу ситового анализа. С другой стороны, образцы, размер частиц которых мельче 100 меш, лучше всего просеивать после высушивания на воздухе или в сушильных аппаратах. В случаях использования методов сухого просеивания следует иметь в виду, что большинство смол при гидратации набухает.

А. Мокрое просеивание: объемный метод

Приборы

Набор сит, отвечающих требованиям американского стандарта. Диаметр сит и подбор их по размерам, выражаемым в меш, может меняться в зависимости от вещества, которое подвергается просеиванию. Обычно в набор сит входят следующие сита диаметром 20 см: № 16, 20, 30, 40, 50, 60, 70 и 100. Методика, описанная ниже, предполагает использование сит указанного диаметра.

Плоская чаша (или чашка для выпаривания), диаметр которой на 10 см больше диаметра сит и глубина которой составляет не менее 10 см.

Градуированные цилиндры емкостью 250, 100 и 10 мл.

Методика определения

Взвешивают 150 г полностью гидратированного образца смолы, профильтрованного через воронку Бюхнера. Предварительно исследуемую смолу переводят в требуемую ионную форму (раздел II-1). Влажные образцы могут считаться гидратированными после 2-часового пребывания в воде. Сухое вещество перед взвешиванием должно быть погружено в воду на 16 час. Если вещество, которое должно подвергнуться мокрому просеванию, является совершенно сухим, возможно разрушение сферических зерен при повторной гидратации. Возможность такого разрушения должна быть предварительно проверена микроскопическим методом путем добавления воды к небольшой порции образца. Если наблюдается разрушение, то перед увлажнением образца в воде следует осуществить медленную гидратацию в сильно увлажненной атмосфере.

Переносят исследуемый образец смолы посредством водяной струи на верхнее сито № 16, включенного в набор сит № 16, 20, 30, 40, 50, 60, 70 и 100. Устанавливают сита в чаше таким образом, чтобы вода с нижнего сита могла стекать в чашу и затем переливаться в раковину. Направляют на смолу, находящуюся на верхнем сите, медленную струю воды, смывая смолу на нижние сита в течение 5 мин. При этом устанавливают достаточно низкую скорость потока, для того чтобы мелкие частицы вещества не были унесены из чаши водой. Переносят в небольшой градуированный цилиндр оставшееся в чаше вещество, которое затем добавляют к фракции < 100 меш. Помещают сито № 16 с остатком смолы, задержанным этим ситом, в чашу и наполняют последнюю водой так, чтобы ее уровень был на 2,5 см выше уровня сита. Покачивают сито в воде взад и вперед, чтобы частицы смолы попеременно находились в поднятой части сита, а затем снова опускались в воду. При этом следят за тем, чтобы частицы смолы не вымывались через край сита. Эту операцию продолжают 10 мин. Вливают воду и смолу из чаши через сито 20 меш, которое теперь находится сверху в наборе сит. Переворачивают сито № 16 в чашу и вымывают из него смолу струей воды. Переносят смолу в градуированный цилиндр подходящего размера. Дают смоле осесть и спускают из цилиндра жидкость до тех пор, пока объем смолы не станет постоянным. Отмечают объем смолы, задержанной на сите 16 меш.

После этого вынимают из набора сито 20 меш и, так же как с ситом 16 меш, повторяют весь процесс, включая покачивание сита в течение 10 мин, перенесение смолы, прошедшей через сито, на сито 30 меш и измерение объема смолы, задержанной ситом 20 меш. Этот процесс повторяют по очереди с ситами 30, 40, 50, 60, 70 и 100 меш.

Вычисление результатов анализа

На основании данных ситового анализа вычисляют эффективный размер и определяют однородность образца. По объему смолы, приходящейся на каждую фракцию сита и общему объему всех фракций рассчитывают процентное содержание образца, соответствующего каждой фракции сита, а также кумулятивный процент. В табл. 2 приведены типичные результаты ситового анализа. Используя эти результаты, строят

Таблица 2

Типичные данные ситового анализа

Размер сита американского стандарта, меш	Величина отверстия сита, мм	Количество смолы, задержанной ситом, мл	Задержанная смола, %	Кумулятивный процент
16	1,19	0,5	0,24	0,24
20	0,84	4,6	2,2	2,4
30	0,59	37,6	18,0	20,4
40	0,42	89,2	42,7	63,1
50	0,30	61,7	29,5	92,6
60	0,25	8,6	4,1	96,7
70	0,21	5,0	2,4	99,1
100	0,15	1,5	0,72	99,8
> 100		0,2	0,09	99,9

кривую зависимости кумулятивного процента, удержанного на ситах вещества от величины отверстия сита в миллиметрах (рис. 1). Наилучшей является прямая, проведенная через точки, отвечающие наибольшим фракциям смолы. По этой линии определяют эффективный размер, равный величине отверстия сита, задерживающего 90%

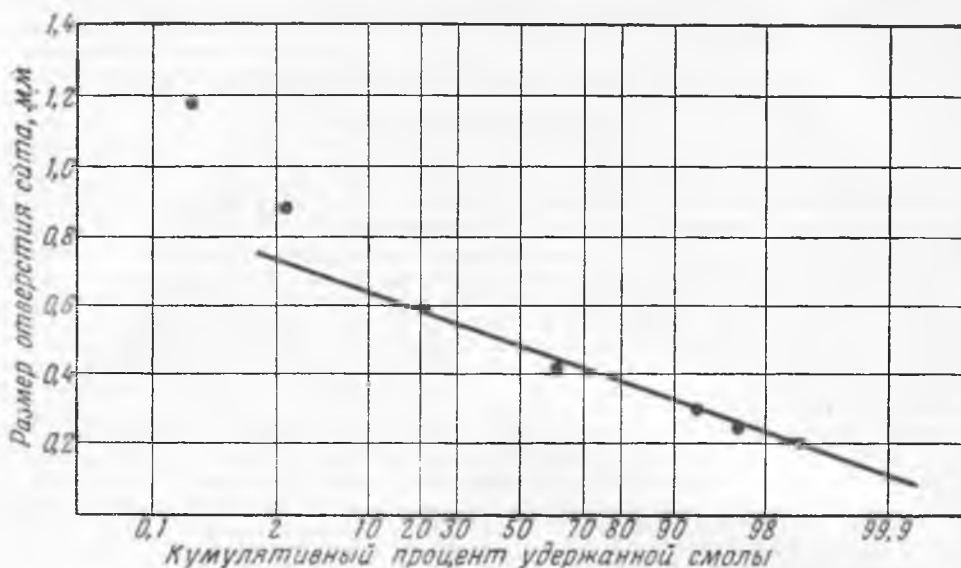


Рис. 1. Данные типичного ситового анализа.

образца. По данным, представленным на рис. 1, можно сделать вывод, что эта величина составляет 0,34 мм. Отмечается также размер отверстия сита, задерживающего 40% образца. Из этих двух значений однородность подсчитывается следующим образом:

$$\text{Однородность} = \frac{\text{Размер отверстия в меш (мм), задерживающих 40\% образца}}{\text{Размер отверстия в меш (мм), задерживающих 90\% образца}}$$

В приведенном примере эта величина составляет 0,51/0,34 или 1,50.

Б. Мокрое просеивание: весовой метод

В ряде случаев принято выражать результаты просеивания в весовых единицах сухой смолы, задержанной каждым ситом. Методика, используемая при этом для просеивания, аналогична описанной в разделе III-1-А. Однако, после того как вещество было разделено на фракции, каждую фракцию переносят с сита в тарированный сухой стакан и сушат в течение нескольких часов при 110° С. Таким образом, вместо количества миллилитров мокрой смолы, задержанной на данном сите, измеряют количество граммов сухой смолы. Для каждого размера сита вычисляют кумулятивный процент, по которому рассчитывают, как описано в разделе III-1-А, эффективный размер частиц и однородность исследуемой смолы.

В. Сухое просеивание

Для сухого просеивания применяют как образцы, высушенные на воздухе, так и образцы, высушенные в сушильном шкафу. В тех случаях, когда при сушке не происходит разложения, желателно пользоваться веществом, высушенным в сушильном шкафу, поскольку данные о степени обезвоживания и, следовательно, усадки являются более воспроизводимыми.

Приборы

Набор сит, отвечающий требованиям американского стандарта.
Градуированные цилиндры или тарированные химические стаканы.
Плоская чаша.
Большая щетка из верблюжьей шерсти (для тонкоизмельченного вещества).

Методика определения

Взвешивают 100 г высушенного образца и переносят его на верхнее сито в наборе сит. Добавляют приблизительно 50 мг вещества, снимающего статические заряды, такого, например, как магнезоль*. Исследуемый образец встряхивают на сите посредством механического встряхивателя в течение 30 мин. При отсутствии механического устройства можно встряхивать вручную каждое сито в отдельности. Эта операция значительно облегчается, если сита катать по деревянному круглому бруску. Переворачивают верхнее сито на кусок глянцевой бумаги и с помощью щетки выметают частицы вещества, застрявшие в отверстиях сита. Переносят образец в высушенный взвешенный химический стакан. Определение веса фракции проводят непосредственно, относя его к воздушно-сухому веществу, или после повторной сушки, исходя при расчете из веса вещества, высушенного в сушильном шкафу. Операцию повторяют с каждым ситом в отдельности.

Вычисление результатов анализа

Вычисление эффективного размера и однородности проводится тем же путем, как в методе мокрого просеивания (раздел III-1-A), за исключением того, что вместо объемных единиц пользуются весовыми единицами.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЦЕЛЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЗЕРЕН (ШАРИКОВ)

Все методы определения содержания целых шариков в общем основаны на том, что осколки шариков удерживаются на слегка наклоненной поверхности, в то время как сферические частицы скатываются. В различных лабораториях пользуются разными приборами, но их можно подразделить на два типа: приборы с вращающимся диском и приборы с наклонной плоскостью. В лабораториях, в которых такой анализ проводится редко, количество шариков можно оценить в результате микроскопического исследования нескольких проб при увеличении $10\times$ или $20\times$.

А. Метод, основанный на использовании наклонной плоскости

Приборы

Тщательно отполированная металлическая пластинка размером не менее 45×30 см.

Методика определения

Взвешивают 10 г исследуемого образца, который предварительно высушивали на воздухе до такого состояния, при котором частицы смолы не прилипают друг к другу. Ставят под металлическую пластинку подставку с таким расчетом, чтобы ее нижняя кромка составляла с горизонталью угол 10° . Медленно с постоянной скоростью насыпают образец смолы на верхнюю часть наклоненной пластинки так, чтобы шарики скатывались вниз по пластинке, не задевая друг друга. Собирают и взвешивают шарики, скатившиеся с пластины.

* Магнезоль — фабричная марка синтетического патентованного продукта, представляющего собой, силикат магния, который отличается значительной поглощающей способностью. — *Прим. ред.*

Вычисление результатов анализа

% целых шариков = весу шариков, скатившихся с пластины $\times 10$.

Б. Метод, основанный на использовании вращающегося диска

Приборы

Отполированный металлический диск, установленный на оси, которая приводится в движение от мотора так, что диск вращается с регулируемой скоростью под точно установленным углом к горизонтالي. Для сбора целых и разломанных шариков устроены отдельные лотки. В приборе, показанном на рис. 2, для сметания осколков



Р и с. 2. Прибор с вращающимся диском для определения содержания шариков.

с плоскости в лоток для поврежденных шариков использован обычный автостеклоочиститель. Испытываемый образец попадает на диск через маленькую воронку, снабженную автоматическим впрыским устройством.

Методика определения

Взвешивают 10 г образца, который предварительно высушивали на воздухе до такого состояния, при котором шарики смолы не прилипают друг к другу. Устанавливают диск под углом наклона 6° и скорость вращения 10—15 оборотов в минуту. Эти условия приемлемы для большинства образцов. Для полимеров с плотностью и размерами шариков, отличающимися от обычных величин, могут потребоваться некоторые изменения угла наклона диска и скорости его вращения. В подобных случаях полнота разделения определяется исследованием отдельных фракций под микроскопом. Насыпают образец на диск через воронку. Переносят целые шарики в тарированный химический стакан и производят взвешивание.

Вычисление результатов анализа

% целых шариков = весу целых шариков $\times 10$.

3. МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ НА ИСТИРАНИЕ

Одной из наиболее трудных экспериментальных задач является количественная оценка физической стабильности ионообменных полимеров под продолжительным или повторяющимся воздействием агрессивных факторов. Поскольку эти полимеры устойчивы к истиранию, то изменения в течение приемлемого отрезка времени, например 1 месяца, в условиях, аналогичных эксплуатационным, часто настолько малы, что не могут быть измерены. Следовательно, приходится устанавливать более жесткие условия по сравнению с встречающимися в обычной практике, и производить оценку в отдельном опыте устойчивости образца, сравнивая его с каким-либо материалом, поведение которого в условиях эксплуатации известно.

Обычно в качестве меры механической прочности на истирание применяют данные об изменениях эффективного размера для исследуемого материала в процессе его эксплуатации. Можно также пользоваться данными об увеличении количества вещества, проходящего через сито с определенным размером отверстия. В тех случаях, когда частицы исследуемого образца имеют форму шариков, уменьшение содержания целых шариков также может служить показателем его устойчивости к истиранию.

А. Физическое истирание

В тех случаях, когда имеется достаточное количество исследуемого вещества, для испытаний на физическое истирание применяется просеянный образец с частицами, изменяющимися по размеру в узких пределах, например от 20 до 30 меш. В любом случае до испытания на истираемость следует определить интервал размеров частиц путем мокрого просеивания (раздел III-1-А). Если частицы полимера имеют сферическую форму, то следует измерить содержание целых шариков при помощи одного из методов, описанных в разделе III-2. Желательно делать это на той части образца, которая не используется при проведении основного испытания, так как процесс сушки и повторного смачивания иногда вызывает частичное истирание. В методе, излагаемом ниже, образец подвергают простому перемешиванию в воде. В шаровую мельницу иногда добавляют стальные или агатовые шарики. В этих условиях скорость истирания намного выше, но вопрос о связи этой величины с продолжительностью срока службы смолы в рабочих условиях остается открытым.

Приборы

Вращающиеся вальцы с определенным числом оборотов в минуту.
Банки емкостью 0,5 л или 1 л, снабженные герметическими крышками.

Методика определения

Помещают в банку емкостью 0,5 или 1 л до половины ее гидратированный образец исследуемого полимера, для которого имеются данные ситового анализа (желательно, если это возможно, определить предварительно содержание целых шариков). Остальную часть банки наполняют водой. Банку герметически закрывают и проверяют, нет ли утечки. Перемешивают в течение 1 недели, подвергая банку вращению на вальцах со скоростью 6 об/мин. После этого вынимают образец и проводят повторное определение размеров частиц и содержания целых шариков.

Вычисление результатов анализа

Результаты анализа могут быть выражены различными способами, определяют, например, насколько уменьшился эффективный размер или увеличилось количество

вещества, проходящего через одно из сит в 50, 70 или 100 меш; можно также вычислить уменьшение содержания целых шариков. Во всех этих случаях производят сравнение с каким-либо контрольным веществом с известными свойствами. В тех случаях, когда имеется достаточное количество образца для получения узкой фракции, может быть вычислено число истирания. Пусть, например, вещество первоначально проходило через сито 20 меш и задерживалось ситом 30 меш. В табл. 3 приведены результаты, которые

Таблица 3

Ситовой анализ фракции полимера 20—30 меш
после испытания на истираемость

Номер сита	% задержанного вещества	Коэффициент ^а	Произведение ^б
30	75,6	1,0	75,6
40	12,1	1,43	17,4
50	7,1	2,00	14,2
60	3,0	2,65	7,95
70	1,6	3,17	5,07
100	0,5	4,00	2,00
			122,2 (число истирания)

^а Отверстие (в мм) сита 30 меш/отверстие (в мм) использованного сита.

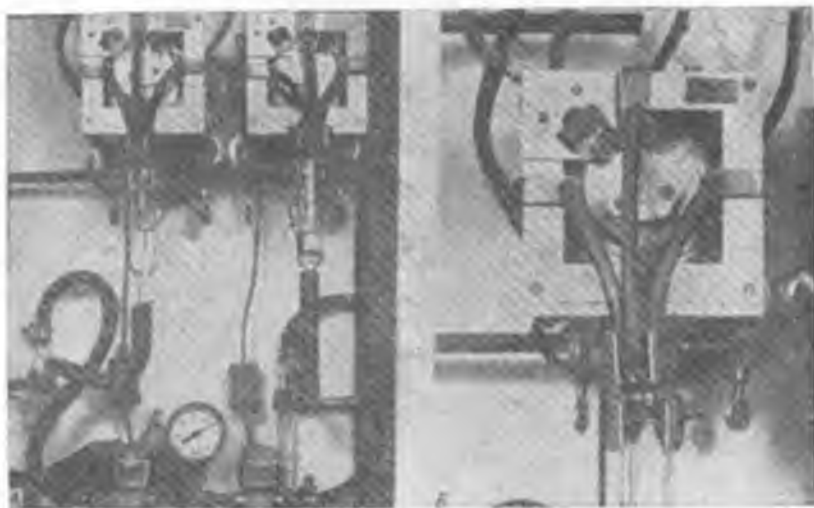
^б Произведение процента задержанного вещества на коэффициент.

могут быть получены для этого вещества после испытания на истираемость. По этим данным может быть вычислено число истирания, которое пропорционально увеличению площади поверхности образца. Это достигается путем умножения количества в процентах вещества, задержанного на каком-либо сите с определенным числом меш, на коэффициент, получаемый делением размера отверстия сита, которое первоначально задержало 100% образца (в рассматриваемом случае сита 30 меш), на размер отверстия данного сита (в мм). После проведения этих действий и суммирования полученных величин оказалось, что образец имеет число истирания, равное 122. Чем меньше эта величина, тем выше устойчивость образца к истиранию.

Б. Химическое истирание

Химическое истирание ионообменных полимеров может происходить то повторяющегося набухания и высыхания этих полимеров, сопровождающих процесс их превращения из одной ионной формы в другую, или же от химического воздействия на молекулы полимера. В некоторых случаях соответствующие изменения будут замечены после одного цикла превращений, в других же лишь после продолжительного воздействия сильно агрессивных реагентов. Кроме того, сведения об устойчивости полимера к истиранию при обработке данной системой реагентов дают возможность делать лишь предположения о его поведении в других системах. По этой причине нельзя установить единого метода для оценки устойчивости вещества к химическому истиранию. В каждом данном случае лучше всего обрабатывать полимер теми же реагентами, действию которых он подвергается в процессе эксплуатации. Например, при исследовании анионообменной смолы можно попеременно обрабатывать ее гидроокисью натрия и серной

кислотой, применяя в каждом случае достаточный объем кислоты или щелочи для превращения смолы из одной ионной формы в другую. С помощью автоматического прибора, показанного на рис. 3, циклы действия кислоты, воды, щелочи, воды, кислоты и т. д. проводятся автоматически с применением счетчика времени цикла. Образец полимера, предварительно проанализированный ситовым методом и на определение целых сферических



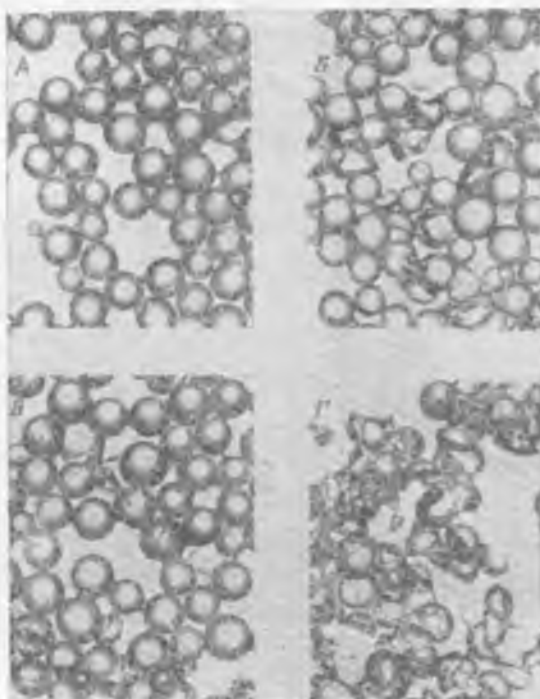
Р и с. 3. Прибор, используемый при испытании шариковой стабильности.

А — автоматическое устройство для обработки образца; Б — верхняя часть прибора и синхронизирующее устройство.

частиц (шариков), помещают в стеклянные трубки, которые для предотвращения потери вещества снабжены с обоих концов экранирующими пластинками. После определенного числа циклов вещество превращают в первоначальную ионную форму и повторно измеряют размер и содержание целых шариков. Проводится также исследование под микроскопом (рис. 4). Результаты подсчитывают тем же путем, что и при испытаниях физической стираемости (раздел III-3-А). Часто после этих циклических испытаний производят проверку химических характеристик полимера, таких, как ионообменная способность и содержание в нем влаги (разделы IV-3 и IV-6), что нужно для получения сведений об устойчивости функциональных групп полимера к химическому воздействию.

4. ИЗМЕРЕНИЕ ПЛОТНОСТИ

При исследовании ионообменных веществ производят три типа измерений плотности. Чаще всего измеряют кажущуюся плотность или плотность в колонке, определяя вес полностью гидратированного образца, приходящегося на единицу объема его слоя. Эта величина указывается при продаже смолы, а также используется при подсчете загрузки в ионообменную колонку и производительности последней.



Р и с. 4. Микрофотографии шариков до и после испытания.

A — хорошие шарики до испытания; *B* — хорошие шарики после испытания; *C* — плохие шарики до испытания; *D* — плохие шарики после испытания.

При оценке гидравлических свойств смолы представляет интерес истинная плотность гидратированного, набухшего полимера, так как именно эта величина позволяет выяснить, будет ли полимер всплывать в данном регенерирующем растворе и будет ли смесь двух полимеров разделяться на отдельные компоненты. Третьей величиной, представляющей теоретический интерес для химика, является истинная плотность полимера в определенном используемом растворителе.

А. Плотность в колонке (кажущаяся плотность)

При определении плотности в колонке измеряют объем данного взвешенного количества полностью гидратированной смолы, которая загружалась в колонку, промывалась и отстаивалась в условиях, аналогичных рабочим условиям. Получаемое значение до некоторой степени зависит от диаметра колонки, используемой при проведении измерения (табл. 4).

Определение следует проводить в колонке диаметром не менее 2,5 см или в колонке диаметром 5 см, если имеется достаточное количество образца для создания слоя толщиной около 60 см. Так как в распоряжении исследователя часто имеется ограниченное количество образца, здесь дается описание методики (см. ниже) для испытаний на колонке диаметром 2,5 см. Для колонок больших размеров образец должен иметь соответственно больший вес. Приблизительное представление о плотностях небольших

образцов может быть получено при помощи метода, основанного на применении градуированной трубки.

Таблица 4

Изменение плотности в зависимости от изменения
размера колонки

Тип смолы	Плотность в килограммах на кубический метр в колонках диаметром			
	2,5 см ^а	5 см ^б	10 см ^а	25 см ^а
Содержит сульфогруппы				
I	768	769,6	779,2	848
I		756,8	771,2	860,8
I		827,2	816	862,4
II	760	788,8	769,6	832
Содержит карбоксильные группы	628,8		668,8	
Содержит группы четвертичных аммониевых оснований				
I	628,8	636,8	628,8	664,4
I	668,8	657,6	638,4	640
II	659,2	662,4	668,8	668,8
Ia	648	696	638,4	643,2
Слабоосновная смола	609,6	683,2	609,6	625,6
Гранулированная слабоосновная смола	539,2	550,4	550,4	603,7

^а Средние из трех измерений.

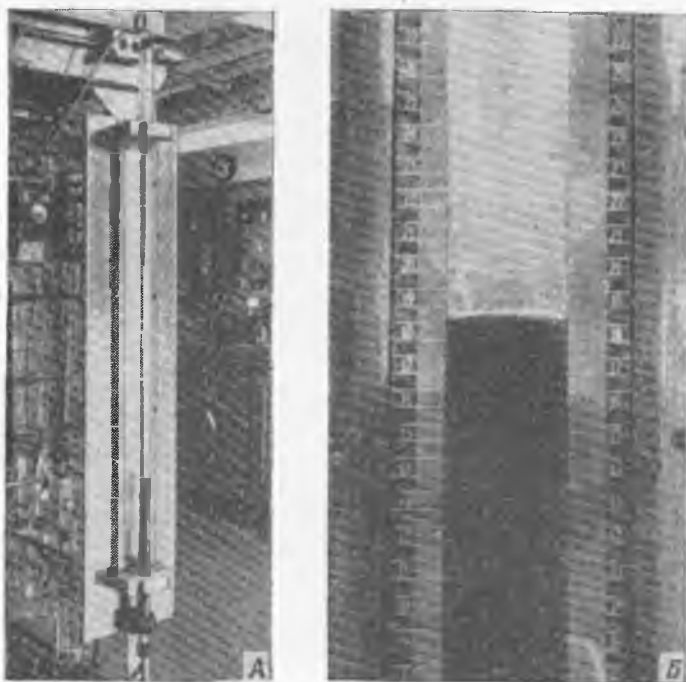
^б Результат одного измерения.

Приборы

Трубка из стекла пирекс с внутренним диаметром 2,5 см и длиной 150 см. На нижнем конце трубки укрепляют сито 70 меш, а также короткий отрезок трубки длиной 2,5 см. Последняя снабжена приспособлением, позволяющим наливать и сливать воду с регулируемой скоростью. Основную трубку градуируют на содержание известных количеств воды при 25° С, причем первая метка должна находиться на уровне сита. Градуировку производят либо на самом стекле, либо трубку устанавливают на подставке с укрепленной шкалой (рис. 5). В любом случае важно, чтобы трубка была установлена в строго вертикальном положении.

Методика определения

Взвешивают 150 г полностью гидратированного и отделенного от воды образца, предварительно превращенного в известную ионную форму. Образец переносят в градуированную колонку. Затем производят обратную промывку образца, подавая воду через нижнюю часть трубки, сначала для удаления из колонки пузырьков воздуха, а потом в течение 15 мин пропускают воду со скоростью, достаточной для увеличения слоя смолы на 50%. Прекращают подачу воды и дают слою отстояться в течение 2 мин. Спускают воду над слоем со скоростью приблизительно 60 мл в минуту для среднего образца до тех пор, пока уровень воды не будет на 5 см выше слоя смолы. По данным предварительной калибровки определяют объем слоя смолы.



Р и с. 5. Прибор для определения плотности исследуемого образца ионообменной смолы.

А — колонка для определения плотности; Б — градуированная шкала.

Вычисление результатов анализа

Плотность в граммах отстоявшейся мокрой смолы на 1 мл = $\frac{150}{V}$,

где V — объем слоя (в мл).

Б. Истинная плотность в мокром состоянии

Для определения истинной плотности в мокром состоянии и истинной плотности в сухом состоянии применяют пикнометр.

Приборы

Пикнометр емкостью 25 мл.

Методика определения

Тщательно взвешивают приблизительно 5 г полностью гидратированного воздушно-сухого образца полимера, предварительно превращенного в известную ионную форму. При помощи небольшой воронки переносят образец в пикнометр. Наполняют пикнометр прокипяченной, охлажденной дистиллированной водой, ставят на некоторое время в термостат с температурой 25° С и взвешивают пикнометр вместе с его содержимым. Опорожняют пикнометр и определяют вес пикнометра, целиком заполненного водой при температуре 25° С.

Вычисление результатов анализа

Пусть G_1 — вес полимера, G_2 — вес пикнометра с полимером и водой, G_3 — вес пикнометра с водой, тогда

$$G_3 + G_1 - G_2 = G_4,$$

где G_4 — вес вытесненной воды.

$$\text{Плотность полимера (в г/мл)} = \frac{G_1}{G_4} \cdot 0,997.$$

В. Истинная плотность в сухом состоянии

Истинная плотность в сухом состоянии, или истинная плотность полимера, определяется таким же методом, как истинная плотность в мокром состоянии. Разница заключается в обработке полимера до определения. В данном случае полимер после превращения в требуемую ионную форму подвергают сушке в сушильном шкафу при 110°C в течение 16 час, после чего взвешивают и переносят в пикнометр, как описано в разделе III-4-Б. При желании вместо воды могут быть использованы другие растворители. В любом случае, перед тем как произвести взвешивание, образец и растворитель оставляют на 1 час для установления равновесия, и затем жидкость в пикнометре доводят до требуемого объема. Расчет производят так, как описано в разделе III-4-Б, причем в последнем уравнении число 0,997 заменяется плотностью используемого растворителя.

Г. Определение кажущейся и истинной плотности при помощи градуированного цилиндра

В тех случаях, когда количество имеющегося для исследования образца ограничено или требуется быстро произвести определения, плотность приблизительно измеряют при помощи градуированного цилиндра. Что касается измерений кажущейся плотности (плотности в колонке), то данный метод страдает тем недостатком, что образец не подвергается обратной промывке и, следовательно, уплотнение слоя в градуированном цилиндре не будет таким же, как в колонке. При измерении истинной плотности нельзя достигнуть этим методом такой точности, которую дает метод вытеснения воды.

Методика определения

Взвешивают 5—10 г либо гидратированного, либо сухого образца в зависимости от требований. Высыпают образец в градуированный цилиндр, содержащий известный объем воды, и дают содержимому цилиндра отстояться до тех пор, пока слой жидкости не станет прозрачным. Постукивают по стенке цилиндра колотушкой, которую легко сделать, надев на карандаш резиновую пробку. Когда прекращается осаждение, отмечают объем слоя смолы. Вычисляют кажущуюся плотность, как указано в разделе III-4-А. Для определения объема гидратированного или сухого полимера отмечают общий объем смолы и воды и вычитают из него первоначальный объем воды. Истинная плотность равна весу образца, разделенному на увеличение объема.

Д. Объем пустого пространства

Вычисление объема пустоты или того объема слоя (после обратной промывки и осаждения), который незанят частицами гидратированной смолы, может быть произведено из данных по кажущейся плотности (раздел III-4-А) и истинной плотности в мокром состоянии (раздел III-4-Б) следующим образом:

Пусть D_T — истинная плотность гидратированного полимера (в г/мл) и D_A — кажущаяся плотность гидратированного полимера (в г/мл), тогда

$$\frac{D_A}{D_T} = \text{объему, занятому смолой в каждом миллилитре осажденного слоя,}$$

$$\% \text{ пустот} = \left(1 - \frac{D_A}{D_T}\right) \cdot 100.$$

Для получения максимальной точности единица в последнем уравнении должна быть заменена величиной плотности воды при температуре, при которой измеряется плотность полимера.

В случаях когда значения истинной плотности в мокром состоянии и кажущейся плотности не известны, объем пустот можно оценить простым путем, дав жидкости стечь с небольшого слоя смолы и измерив объем этой жидкости. В этом случае, конечно, нельзя быть уверенным в полноте отделения воды от смолы.

5. ГИДРАВЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Для того чтобы спроектировать установки, в которых используются гранулированные ионообменные материалы, необходимо определить их поведение в действующей системе. В частности, существенно знать, как связаны падение давления и условия промывания со скоростью истечения жидкости и температуры, чтобы установить, можно ли в данной установке достигнуть требуемой скорости потока и должным образом промыть слой между рабочими циклами. Поскольку ионообменные вещества обычно используются в разбавленных водных растворах, для определения их гидравлических свойств применяется вода. Кроме того, в тех случаях, когда изменения плотности полимера в основном происходят при переходе от одной ионной формы к другой, определения падения давления проводятся на регенерированной форме смолы, а характеристики обратной промывки исследуются на использованных смолах.

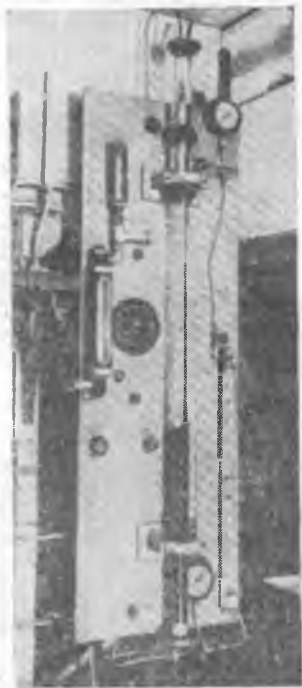


Рис. 6. Прибор для определения падения давления.

А. Падение давления

Падение давления в слое ионообменного вещества является функцией размера частиц и их формы, истинной плотности гидратированных частиц, а также температуры и скорости течения жидкости, проходящей через колонку. Однако при изучении отдельного полимера принято измерять падение давления в определенном слое полимера как функцию скорости течения при температуре работы колонки.

Приборы

Стеклянная трубка с внутренним диаметром 5 см и длиной не менее 150 см с укрепленным на нижнем конце ситом 70 меш, служащим для задержания образца исследуемой смолы. Как видно из рис. 6, она снабжена дифференциальным манометром, реометром и термометром. Верхнюю часть колонки герметически закрывают. Как сверху, так и снизу колонка должна иметь впускной и выпускной патрубки для воды.

Методика определения

Взвешивают 1000 г полностью гидратированного образца, предварительно превращенного в требуемую ионную форму. Переносят этот образец в колонку и закрывают ее сверху. С нижнего конца колонки вводят воду со скоростью, достаточной для расширения слоя смолы на 50%, и производят промывку с этой скоростью в течение 15 мин, сливая воду через верхний конец колонки. Прекращают обратную промывку и дают смоле осесть в течение 2 мин. После этого измеряют высоту слоя смолы.

Пропускают поток воды сверху вниз через слой смолы при скорости течения 8 мл/см^2 в минуту. Продолжают пропускать воду до тех пор, пока дифференциальный манометр не укажет на постоянство давления. Регистрируют падение давления между верхней и нижней частями слоя. Увеличивают скорость потока до 16 мл/см^2 в минуту и снова пропускают воду до установления постоянного давления. Повторяют операцию при скорости 24 мл/см^2 в минуту. При записи разности давлений следует отмечать температуру воды.

Вычисление результатов исследования

Величину падения давления на метр слоя получают делением измеренной величины разности давлений на измеренную высоту слоя. Однако, в силу того что часто

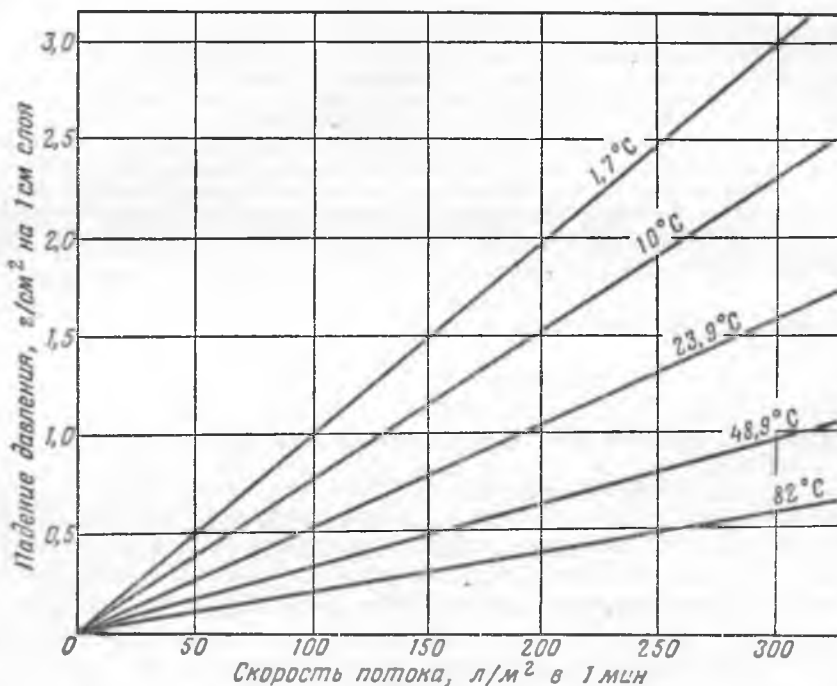


Рис. 7. Типичные результаты опытов по определению падения давления.

трудно регулировать температуру воды, применяемой в этих экспериментах, при небольших температурных отклонениях могут быть внесены поправки путем умножения измеренной величины падения давления на отношение вязкости воды при требуемой температуре к вязкости при фактической температуре измерения. На рис. 7 показаны типичные результаты, полученные при различных температурах.

Б. Расширение слоя

Расширение слоя ионообменного вещества при прохождении через него снизу вверх жидкости, так же как и падение давления при протекании жидкости сверху вниз, является функцией размера и формы частиц, истин-

ной плотности, а также температуры и скорости потока жидкости. Как и в случае падения давления, расширение слоя отдельного полимера обычно исследуется как функция скорости потока воды, проходящей через этот слой при одной или нескольких температурах.

Прибор

Для измерения расширения слоя может быть использован тот же прибор, который применяется для измерений падения давления (см. раздел III-5-A и рис. 6). Если подлежит измерению только расширение слоя, то дифференциальный манометр не требуется.

Методика определения

Звешивают 1000 г полностью гидратированного образца, предварительно переведенного в требуемую ионную форму. Эта форма должна насколько возможно ближе соответствовать форме использованной смолы. Переносят образец в колонку. Начинают энергично пропускать поток воды вверх по колонке, доводя смолу почти до верхнего края колонки. Обратную промывку, в результате которой удаляются присутствующие в смоле коллоидные вещества, продолжают до тех пор, пока не будет ясно различима граница слоев смолы и раствора. Когда это необходимо, вещество, удаленное из исследуемого образца, может быть собрано для определения гидравлической мелочи (раздел III-5-B). Прекращают пропускание воды и, так же как при определении падения давления, дают смоле осесть, после чего измеряют высоту слоя.

Снова начинают пропускать поток воды снизу вверх со скоростью 16 мл/см² в минуту и промывают смолу до тех пор, пока не будет достигнута постоянная высота слоя. Измеряют высоту расширенного слоя, затем увеличивают скорость потока до 24 мл/см² в минуту и снова измеряют высоту равновесного слоя. Повторяют операцию при скорости 32 мл/см² в минуту. Одновременно с измерением высоты слоя измеряют температуру воды.

Вычисление результатов исследования

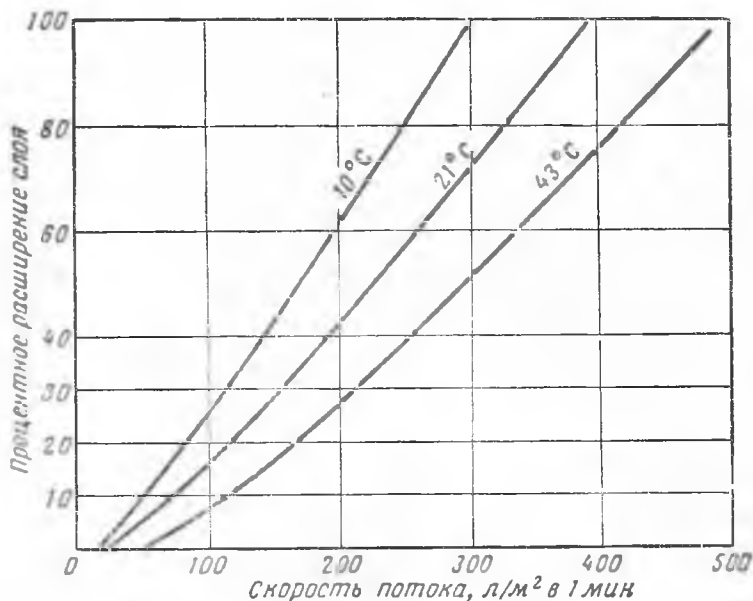
$$\% \text{ расширения слоя} = \frac{(h_1 - h_0) \cdot 100}{h_0};$$

h_1 — высота расширенного слоя; h_0 — высота первоначального слоя.

На рис. 8 показаны типичные результаты опытов, проведенных при различных температурах. Как и в случае измерения падения давления, на незначительные отклонения температуры может быть внесена поправка путем умножения величины расширения на отношение вязкостей воды при требуемой температуре и температуре, при которой проводилось измерение.

В. Гидравлическая мелочь

Как было отмечено в разделе III-5-B, расширение гранулированных веществ зависит в числе других факторов от размеров и формы частиц. Поскольку имеющиеся в распоряжении промышленные продукты в силу способов их изготовления, по-видимому, имеют распределение размеров, приблизительно соответствующее кривой распределения Гаусса, то вполне вероятно, что в исследуемом образце содержится некоторое количество частиц, которые будут вымыты из установки при скоростях потока, соответствующих расширению большей части слоя лишь на 50%. Кроме того, в использованных образцах, имеющих слабую устойчивость против истирания, мелкие частицы могут содержаться в большей концентрации по сравнению с обычной. Измерение количества мелкоизмельченного вещества может быть произведено в качестве дополнения к испытанию на гидравли-



Р и с. 8. Типичные данные о расширении слоя ионообменного вещества.

ческое расширение (раздел III-5-Б). Собирают вещество, удаленное при первоначальной обратной промывке, и измеряют его объем. Для вычисления процентного содержания гидравлической мелочи делят этот объем на объем слоя, из которого они были отмыты.

Г. Набухание

Переход одной ионной формы полимера в другую, а также замена одного растворителя другим, отличающимся от первого ионной силой или диэлектрическими свойствами, часто сопровождаются изменением объема ионообменного вещества. Как и в случае химического истирания, возможное число переменных величин настолько велико, что исследователю лучше всего ограничить испытание определенными условиями. Методика состоит в следующем. Сначала образец переводят в одну из ионных форм и его объем тщательно измеряют тем же методом, который используется при измерении плотности в колонке (раздел III-4-А). Затем этот образец превращают во вторую ионную форму и снова производят измерение. Та же методика применяется при определении изменения объема, происходящего в результате замены растворителя. После такой замены снова измеряют объем образца.

6. РАСТВОРИМОСТЬ

Согласно одному из требований, предъявляемых к ионообменному полимеру, последний должен быть нерастворимым. Однако в ряде случаев ионообменные вещества содержат в своем составе низкомолекулярные вещества, придающие полимерам кажущуюся растворимость. В большинстве случаев при определении растворимости измеряют концентрацию данного низкомолекулярного вещества, а не растворимость самого полимера.

А. Определение веществ, экстрагируемых горячей водой

Для определений концентрации веществ, экстрагируемых горячей водой, удобнее всего пользоваться прибором Сокслета. Путем проведения повторных операций экстрагирования в таком приборе можно установить, определяется ли при этом истинная растворимость или кажущаяся, обусловленная присутствием примесей с низким молекулярным весом. В случае истинной растворимости повторное экстрагирование приведет к увеличению количества извлеченного вещества. Например, за десять операций экстрагирования будет извлечено приблизительно в два раза больше вещества, чем за пять. Когда экстрагируются примеси, то достигается состояние, при котором дальнейшее экстрагирование приводит к небольшому увеличению количества извлеченного вещества. В методе, описанном ниже, применяют воду в качестве растворителя, но в равной мере могут быть использованы и другие растворители.

Методика определения

Отвешивают в гильзу экстрактора Сокслета 10 г исследуемого образца или более в зависимости от размера прибора и растворимости полимера, не подвергавшегося предварительной обработке. Наполняют чашу экстрактора известным объемом дистиллированной воды. Полимер обрабатывают водой пять раз. Затем отбирают из чаши возможно большую по объему аликвотную часть и выпаривают до сухого состояния во взвешенном химическом стакане. Завершают сушку в сушильном шкафу при 110° С и определяют вес остатка. Если требуется установить, происходило ли при указанной обработке растворение или вымывание примесей водой, то чашу ополаскивают, наполняют ее снова свежей водой и повторяют экстрагирование того же образца.

Вычисление результатов анализа

$$\% \text{ извлеченного вещества} = \frac{G \cdot V_1 \cdot 10}{V_2};$$

G — вес остатка в граммах; V_1 — объем (в мл) дистиллированной воды; V_2 — объем (в мл) аликвотной части экстракта.

Это вычисление дает процентное содержание экстрагируемых веществ во влажном исследуемом веществе. Для получения результатов в пересчете на сухое вещество следует в отдельном опыте определить содержание влаги в полимере.

Б. Растворимость полимера

Измерение растворимости самого полимера может быть проведено только после его предварительной обработки с целью удаления растворимого, неполимерного вещества (раздел III-6-А). Когда такая обработка завершена, взвешенный образец обливают известным объемом растворителя, колбу герметически закрывают и хранят при определенной температуре до установления равновесия. Последнее достигается не раньше чем через неделю. Затем отбирают аликвотную часть раствора и определяют содержание в нем твердого вещества.

7. ЦВЕТ, ЗАПАХ И ВКУС

Поскольку в некоторых случаях ионообменные полимеры используются для обработки воды, предназначенной для домашнего использования, часто производят оценку в отношении их цвета, запаха и вкуса. Для определения цвета и запаха берут образцы смолы и водной фазы, находящейся в контакте со смолой. На вкус же исследуют главным образом экстракт за исключением особого случая, не рассматриваемого в настоящей статье, когда сами полимеры используются в качестве внутренних медикаментов.

А. Цвет

Пока еще не предложен стандартный метод для оценки цвета ионообменных веществ. При этих измерениях пользуются стандартами, отвечающими диапазону обычных цветов для такого рода веществ. Для определения же цвета водной фазы, находящейся в контакте со смолой, предложено много методов. Эти методы отличаются главным образом отношением взятых количеств воды к количеству смолы, а также характером предварительной обработки смолы. Ниже дается описание типичного метода.

Прибор

Колонка с внутренним диаметром 2,5 см, аналогичная описанной в разделе III-4-А. Градуировка колонки не требуется.

Методика определения

Взвешивают 200 г полностью гидратированного исследуемого образца в желательной ионной форме. Переносят образец в колонку. Производят обратную промывку деионизированной водой до тех пор, пока вытекающая жидкость не станет прозрачной. Прекращают промывку и дают колонке, наполненной водой, постоять в течение 24 час при температуре 25°С. Затем спускают воду из колонки, отбрасывая первые 50 мл ее. При помощи цветовой шкалы (ААЗ) определяют цвет второй порции воды в 50 мл.

Б. Запах

Оценка запаха воды, находящейся в контакте с ионообменными смолами, может быть произведена путем применения стандартного метода (ААЗ) для определения запаха. Этим методом может быть также исследована жидкость, полученная, как описано в разделе III-7-А. Запах смолы является в известной мере качественной характеристикой. В некоторых случаях непосредственно вдыхают воздух из контейнера, в котором хранится смола. В других случаях требуется нагреть смолу, как описано ниже.

Методика определения

Отвешивают 25 г исследуемого образца в склянку емкостью 120 г. Герметически закрывают склянку и нагревают исследуемый образец в сушильном шкафу в течение 24 час при 60°С. После этого склянку открывают и устанавливают запах ее содержимого.

В. Вкус

При исследовании ионообменных смол определяют вкус воды, находящейся в контакте со смолой. Это определение может быть также проведено на слое жидкости, получаемом способом, описанным в разделе III-7-А, но только в том случае, если этот слой не имеет запаха и нейтрален. Как и при других испытаниях результаты зависят от субъективной оценки лица, производящего определение.

IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

Химические свойства ионообменной смолы зависят от природы скелетной структуры высокомолекулярного соединения (стирол-дивинилбензол-фенол-формальдегид, акрилодивинилбензол и т. д.) и от природы функцио-

нальной группы ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$). Функциональная группа в значительной степени определяет ионообменный процесс, а скелетная структура — стабильность смолы.

1. ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ АНАЛИЗ

Во многих исследованиях возникает необходимость в проведении элементарного анализа ионообменной смолы с целью определения таких элементов, как азот, хлор, сера и фосфор. Методы, применяемые для этих анализов, хорошо изложены в других статьях настоящей книги.

2. АНАЛИЗ СКЕЛЕТНОЙ СТРУКТУРЫ

Для того чтобы определить природу полимера (стирол, фенол, акрилат), могут быть использованы обычные методы анализа. Однако, в силу того что ионообменные смолы не растворимы в обычных растворителях и окрашены, возникает ряд затруднений. Наиболее эффективным методом, особенно в тех случаях, когда в качестве контрольных стандартов используются изученные смолы, является инфракрасная спектроскопия частиц сухой смолы, взвешенных в минеральном масле, или частиц, полученных посредством деструктивной перегонки.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА

Данные о содержании твердого вещества в ионообменном полимере часто используются для примерной оценки количества поперечных связей. Подобно другим химическим свойствам этих веществ, степень гидратации зависит от природы функциональной группы и от ионной формы полимера. Для данной группы и формы уменьшение количества реагента, образующего поперечную связь в полимере, приводит к повышению степени гидратации.

Поскольку гидратация зависит от ионной формы, существенное значение имеет предварительная обработка, приводящая к образованию той или иной формы полимера. Кроме того, следует достаточное время выдерживать образец в воде до определения твердого вещества, а также тщательно контролировать условия удаления жидкости.

Катионообменные полимеры могут быть высушены в любой ионной форме. Что касается анионообменных полимеров, то многие из них, особенно содержащие четвертичную структуру, подвержены разложению при сушке в гидроксильной форме. Поэтому содержание твердого вещества в полимерах этой формы устанавливают при помощи косвенных методов, при которых взвешенный образец обрабатывают для перевода из гидроксильной формы в стабильную форму, соли сушат и в результате соответствующих вычислений находят вес сухой гидроксильной формы.

Хотя чаще всего определяют вес образца, высушенного в сушильном шкафу, в некоторых случаях, когда предполагается наличие примесей неорганических веществ (соединений кремния, железа, тяжелых металлов), желательно определить вес золы. В этом случае обычно образец анализируют в исходном состоянии либо обрабатывают специальным способом, но не переводят при этом в определенную ионную форму.

Для определения твердого вещества в ионообменном материале последний обычно сушат в сушильном шкафу при 110°C в течение 8 час или при 125°C в течение 2 час. Ни один из этих методов нельзя рекомендовать, если

не установлено путем перекрестных проверок, что при этих высоких температурах не происходит разложения исследуемого вещества. Во всех случаях следует провести операции вымачивания и сливания воды с образца. При лабораторных исследованиях избыток воды часто удаляют из вымоченного образца путем центрифугирования. Достаточно точные результаты ($\pm 5\%$) при серийных анализах можно получить отсасыванием в воронке Бюхнера в течение контролируемого времени.

А. Общий метод

Если образец не анализируется в своем первоначальном состоянии, его можно подвергнуть предварительной обработке одним из методов, описанных в разделах II-1-А и II-1-Б. Принимается, что после обработки и промывки образец является полностью гидратированным. Гидратацию проводят также путем вымачивания не менее 2 час в деионизированной воде перед определением содержания твердого вещества. Образцы, которые были предварительно высушены, требуют до проведения анализа вымачивания в течение примерно 12 час.

Методика определения

Переносят часть шлама вымоченного или предварительно обработанного образца в воронку Бюхнера. В течение 5 мин производят отсасывание воды. Такая обработка должна предшествовать химическому анализу. Рекомендуется отвешивать образцы для всех определений одновременно с образцом, предназначенным для определения содержания твердого вещества.

Отвешивают 5,0 г образца после отсасывания в воронке Бюхнера в сухую тарированную чашку, применяемую для взвешивания, и нагревают при 110°C в течение не менее 8 час. Затем охлаждают в эксикаторе и повторно взвешивают.

Вычисление результатов анализа

$$\% \text{ твердого вещества} = \frac{G_1 \cdot 100}{G_2},$$

G_1 —вес сухого образца (в граммах); G_2 —вес мокрого образца (в граммах).

Б. Метод, применяемый для анализа четвертичных смол в гидроксильной форме

Методика определения

Взвешивают 5,0 г гидратированной воздушно-сухой смолы и помещают в воронку, в которую предварительно вставляют лист фильтровальной бумаги средней плотности. Выщелачивают образец точно 1 л 1%-ного нейтрального раствора хлорида натрия. Титруют 100 мл аликвотной части полученного раствора 0,1 н. кислотой для определения содержания гидроокиси натрия. Затем промывают смолу 1 л деионизированной воды и переносят в тарированную чашку. Сушат в сушильном шкафу при температуре 110°C в течение не менее 8 час. Охлаждают в эксикаторе и снова взвешивают, чтобы установить вес сухой смолы в хлоридной форме.

Вычисление результатов анализа

$$\% \text{ твердого вещества (ОН-форма)} = \frac{G - (0,185 \cdot V \cdot N)}{a} \cdot 100;$$

G — вес (в граммах) сухой смолы в хлоридной форме; V — объем (в мл) стандартизованной кислоты, израсходованной на титрование 100 мл аликвотной части полученного раствора; N — нормальность стандартизованной кислоты; a — навеска исследуемой смолы в гидроксильной форме (в граммах).

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЗОЛЫ

Содержание неорганических соединений в органических ионообменных полимерах принято определять путем мокрого озоления концентрированной серной кислотой. При этом не только разрушается органическая часть полимера, но улетучиваются также компоненты, образующиеся из неорганических анионов, за исключением двуокиси кремния и металлосодержащих комплексов. В случае же катионообменных веществ, если образец не содержится в водородной форме, все неорганические катионы, связанные с функциональной группой, остаются в золе.

Определение содержания золы удобнее всего проводить на образцах, используемых для определения содержания твердого вещества. В подобных случаях вместо чашки для взвешивания применяют сосуд, который может выдержать прокаливанию и пригоден для проведения анализа золы.

Методика определения

Отвешивают с точностью до 0,2 мг 5 г смолы после отделения от нее воды и помещают в соответствующий сосуд, который предварительно прокалывают, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Сушат образец в соответствии с методикой, описанной для определения содержания твердого вещества (раздел IV-3). После взвешивания к образцу прибавляют, по каплям, концентрированную серную кислоту до тех пор, пока не будет достигнуто равномерное смачивание, но образец при этом не должен содержать избытка жидкости. Затем производится обугливание при низкой температуре до прекращения выделения паров серного ангидрида, последующее прокалывание над горелкой Мекера до постоянного веса и охлаждение в эксикаторе. В полученной таким образом золе можно определить содержание кремния или металлов.

Вычисление результатов анализа

$$\% \text{ золы в расчете на исходный образец} = \frac{G_1 \cdot 100}{G_2} ;$$

$$\% \text{ золы в пересчете на сухое вещество} = \frac{G_1 \cdot 100}{G_3} ;$$

G_1 — вес золы; G_2 — вес исходного образца; G_3 — вес сухого образца.

5. ХАРАКТЕРИСТИКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

Кривые титрования позволяют охарактеризовать кислотноосновные свойства функциональной группы, а также определить обменную способность материала. Однако процесс титрования требует много времени и рекомендуется лишь для исследовательских целей. Катиониты можно в некоторых случаях успешно охарактеризовать путем определения константы диссоциации.

А. Кривые титрования

В некоторых случаях, когда функциональная группа полимера, находящегося либо в водородной, либо в гидроксильной форме, отличается высокой степенью диссоциации, кривая титрования может быть определена путем прямого титрования. Необходимо размалывать полимер с тем, чтобы повысить скорость, с которой достигается равновесие, но и при этом в конечной точке все еще отмечается медленное установление равновесия между твердым веществом и раствором. Более точные данные получают при помощи метода, по которому серия образцов с известным содержанием функциональной группы приводится в равновесие с различными известными количест-

вами кислоты или щелочи. Затем определяют значение рН и строят график зависимости рН от числа миллиэквивалентов добавленной кислоты или основания.

(1) Метод прямого титрования

Методика определения

Полимер известной ионной формы отвешивают в количестве, отвечающем 3,5 *мэкв* функциональной группы и помещают в воронку из спекшегося стекла средней пористости. Одновременно взвешивают образец для определения содержания влаги по методу, описанному в разделе IV-3-А. Если исследуется катионообменный полимер, то его регенерируют в водородную форму, обрабатывая 1 л 1 *М* азотной кислоты, и отмыывают от избытка кислоты деионизированной водой. Если исследуемый образец является анионообменным полимером, то его обрабатывают сначала 1 л 1 *н.* серной кислоты и затем 1 л 1 *М* раствора гидроокиси натрия, не содержащей карбонат-ионов. Промывают деионизированной водой таким образом, чтобы слой смолы в трубке оставался покрытым водой до тех пор, пока вытекающая жидкость не будет нейтральной по фенолфталеину.

Переносят обработанные образцы в конические колбы, используя в качестве промывной жидкости 100 *мл* 1 *М* нейтрального раствора хлорида натрия. Для катионообменных материалов титруют выделившуюся кислоту 0,1 *н.* раствором стандартной гидроокиси натрия, следя за рН раствора при помощи рН-метра со стеклянным электродом. Анионообменные вещества титруют таким же способом 0,1 *н.* раствором серной или хлористоводородной кислоты. Кривую титрования получают путем нанесения на график значений рН как функции числа миллиэквивалентов добавленной кислоты или щелочи.

(2) Равновесный метод

Методика определения

Переносят образец смолы, соответствующий 100 *мэкв*, в воронку из спекшегося стекла средней пористости. Если это катионообменное вещество, обрабатывают его 3 л 1 *М* азотной кислоты. Отмывают от избытка кислоты деионизированной водой до тех пор, пока вытекающая жидкость не будет нейтральной по метиловому оранжевому.

Для анионообменных материалов обработку проводят сначала 1 л 1 *н.* серной кислоты и затем 3 л 1 *М* гидроокиси натрия. Промывают деионизированной водой, следя за тем, чтобы слой смолы был покрыт водой до тех пор, пока вытекающая жидкость не станет нейтральной по фенолфталеину. Спускают жидкость и хранят смолу, защитив от доступа воздуха.

Таблица 5

Типичные объемы растворов, применяемых при построении кривой титрования

Образец	Объем 1 <i>М</i> раствора КСl, <i>мл</i>	Объем титрованного раствора ^а , <i>мл</i>	Образец	Объем 1 <i>М</i> раствора КСl, <i>мл</i>	Объем титрованного раствора ^а , <i>мл</i>
1	50	0	11	18	32
2	45	5	12	16	34
3	40	10	13	14	36
4	35	15	14	12	38
5	30	20	15	10	40
6	28	22	16	8	42
7	26	24	17	6	44
8	24	26	18	4	46
9	22	28	19	2	48
10	20	30	20	0	50

^а 1,0 *М* КСl — 0,1 *М* КОН для катионообменных образцов; 1,0 *М* КСl — 0,1 *М* НСl для анионообменных образцов.

Чтобы получить данные, требующиеся для построения отдельной кривой титрования, отвешивают 20 аликвотных частей образца, каждая из которых должна отвечать 3—4 *мэкв* функциональной группы. Навески помещают в сухие пробирки емкостью по 60 *мл*. Одновременно взвешивают образец для определения содержания твердого вещества. Содержание твердого вещества во всех катионообменных и анионообменных веществах без четвертичных групп может быть определено методом, описанным в разделе IV-3-А. Содержание твердого вещества в четвертичных анионообменных полимерах должно определяться посредством специальной методики, применяемой для исследования веществ в гидроксильной форме (см. тот же раздел).

К взвешенным образцам добавляют определенные объемы реагентов, указанные в табл. 5. Герметически закрывают пробирки и хранят при требуемой температуре, осуществляя непрерывное или периодическое встряхивание до установления равновесия, о котором свидетельствует постоянное значение рН жидкости. Продолжительность этого периода может колебаться от нескольких часов до 6 или более недель в зависимости от исследуемой функциональной группы. Найденные значения рН наносят на график как функцию числа миллиэквивалентов добавляемой кислоты или основания на грамм сухой смолы; таким путем получают кривую титрования. Ионнообменная способность образца отвечает числу миллиэквивалентов на грамм сухого вещества в точке изгиба кривой титрования. Логарифм константы диссоциации (pK) в 1 *M* растворе КСl численно равен рН в точке полунейтрализации.

Б. Определение констант диссоциации

В тех случаях, когда требуется установить относительную диссоциацию серии сходных полимеров, для которых ионнообменная способность известна или определялась способом, описанным в разделе IV-6, может быть использован упрощенный метод для определения констант диссоциации. Этот метод применяется главным образом для катионообменных веществ, так как его пригодность ограничена монофункциональными полимерами, к которым относятся в основном катионитные смолы. Данный метод сходен с определением кривых титрования, но так как известна ионнообменная способность, то достаточно проведения опытов с несколькими образцами, приведенными в равновесие с определенными количествами кислоты или основания вблизи точки полунейтрализации. Из кривой зависимости равновесных значений рН от логарифма нейтрализованной фракции можно определить значение pK полимера.

Таблица 6

Объемы растворов, требуемых для определения констант диссоциации

Образец	Объем 1 <i>M</i> КСl, <i>мл</i>	Объем титрованного раствора ^а , <i>мл</i>
1	20	80
2	40	60
3	60	40
4	80	20

^а 1 *M* КСl — 0,1 *M* КОН для образцов катионообменной смолы; 1 *M* КСl — 0,1 *M* НСl для образцов анионообменной смолы.

Методика определения

Исследуемый полимер превращают в водородную или гидроксильную форму по методу, описанному в разделе IV-5-А. В сухие конические колбы помещают четыре навески полимера, каждая из которых отвечает приблизительно 10 *мэкв* функциональных групп. К ним добавляют указанные в табл. 6 количества хлорида калия и кислоты или основания. Колбы герметически закрывают и встряхивают в течение 48 *час*, после чего измеряют рН раствора. Равновесное значение рН наносят на график как функцию логарифма величины, представляющей собой отношение миллиэквивалентов нейтрализованного полимера к миллиэквивалентам полимерной кислоты (или основания). Логарифм константы диссоциации в 1 *M* растворе хлорида калия численно равен рН, при котором число миллиэквивалентов нейтрализованного полимера равно числу миллиэквивалентов полимерной кислоты (или основания).

6. ИЗМЕРЕНИЕ ОБЩЕЙ ОБМЕННОЙ ЕМКОСТИ

При серийных исследованиях ионообменных веществ легче всего измерить общее число функциональных групп, способных к ионному обмену. Эту величину, выраженную числом миллиэквивалентов, способных к обмену ионов, приходящихся на 1 г сухого полимера, обычно называют катионной или анионной обменной емкостью в зависимости от того, о каких полимерах идет речь. В дополнение к измерению общего числа групп полимер можно охарактеризовать как слабо или сильно диссоциированную кислоту или основание.

Может показаться, что определение общей обменной емкости является простой задачей, но в действительности оно осложняется рядом факторов, а именно малой скоростью обмена и диффузии, неблагоприятными условиями для равновесного обмена между отдельными парами ионов, недоступностью некоторых участков обмена и неустойчивостью ряда ионообменных полимеров. Кроме того, перед исследователем стоит задача превращения образца смолы до анализа в какую-либо известную ионную форму (раздел II-1). При всех описанных методах образец анализируется либо в исходном состоянии, либо подвергается предварительной обработке с превращением в известную ионную форму.

А. Катионообменная емкость

Для определения числа групп, способных к обмену катионов, проводят регенерацию функциональных групп смолы в водородную форму путем обработки кислотой в избытке, затем осуществляют промывку с целью удаления избытка кислоты и приводят смолу в равновесие с известным количеством стандартного раствора гидроокиси натрия, взятого в избытке.

Для превращения смолы в водородную форму рекомендуется пользоваться азотной кислотой, так как она позволяет произвести более удобную регенерацию катионообменных смол, насыщенных ионами тяжелых метал-

Таблица 7

Изменение катионообменной способности в связи с изменением концентрации хлорида натрия в растворе гидроокиси натрия

Тип смолы	Емкость, мэкв /г				
	теоретическая	определенная в растворе NaCl следующей концентрации			
		0%	1%	5%	10%
Карбоксильный I	10,6	10,12	10,24	10,49	11,18
		10,12	10,24	10,38	11,03
Карбоксильный II	12,2	11,50	11,80	12,11	12,63
		11,58	11,76	12,06	12,40
Карбоксильный	—	5,12	5,23	5,57	5,69
Сульфоновый	—	5,08	5,19	5,52	5,72
Фосфониевый	8,7 ^a	8,73	8,91	8,86	8,79
		8,80	8,91	8,72	8,68

^a Из кривой титрования.

лов, которые в случае обработки смол соляной или серной кислотами, осаждаются в виде хлоридов или сульфатов. Смолу перед взвешиванием обычно превращают в кислотную форму с целью исключить ошибки, обусловленные различием эквивалентных весов разных ионных групп.

Однако образец может взвешиваться в натриевой или иной известной ионной форме, впоследствии превращаемой в водородную форму. Использование деионизированной или дистиллированной воды при промывке имеет важное значение, поскольку многие смолы способны к обмену ионов водорода на катионы в водопроводной воде, обуславливая тем самым продолжительные промывки и получение смол малой обменной емкости. Для установления конечного обменного равновесия в случае слабокислых смол к стандартной гидроокиси натрия добавляют хлорид натрия. Данные табл. 7 иллюстрируют влияние концентрации хлорида натрия на обменные емкости смол различной функциональности. В серийных определениях применяют



Р и с. 9. Прибор для определения ионообменной емкости.

5%-й раствор хлорида натрия не только потому, что полученные при такой концентрации значения ближе всего соответствуют теоретическим значениям, полученным на основании данных о составе полимера, но также, чтобы лучше сохранять реагенты в тех случаях, когда анализу подлежит большое количество образцов. Результаты для данного полимера одинаково воспро-

изводимы при 5- или 10%-ных концентрациях соли, и в ряде исследований применялся раствор с 10%-ной концентрацией NaCl и большей. Воспроизводимость результатов составляет не менее 1 части на 100.

Методика определения

Помещают 5 г исследуемой смолы в воронку прибора, показанного на рис. 9. Обработывая 1 М азотной кислотой в количестве 1 л, переводят исследуемый образец в водородную форму. Отмывают избыток кислоты и дают жидкости стечь. Отвешивают приблизительно 1 г с точностью до 1 мг приготовленного образца смолы в сухую коническую колбу емкостью 250 мл. Оставшуюся часть используют для определения содержания твердого вещества, проводя сушку при температуре 110° С в течение не менее 8 час (раздел IV-3). К смоле, находящейся в конической колбе, добавляют ровно 200 мл 0,1 н. раствора гидроокиси натрия, для приготовления которого был использован 5%-ный раствор хлорида натрия. Закрыв колбу с образцом, оставляют ее примерно на 12 час. Затем проводят обратное титрование аликвотной части в 50 мл слоя жидкости стандартной 0,1 н. кислотой по фенолфталеину.

Вычисление результатов анализа

$$\frac{\text{Катионообменная емкость (в мэкв)}}{G} = \frac{(200 \cdot N_1) - (4 \cdot V \cdot N_2)}{a \cdot \% \text{ твердого вещества}/100}$$

G — вес сухой смолы в водородной форме (в граммах); N_1 — нормальность стандартного раствора едкого натра; V — объем (в мл) стандартного раствора кислоты, израсходованного на нейтрализацию свободной щелочи; N_2 — нормальность стандартного раствора кислоты; a — навеска исследуемой смолы (в граммах).

Сильно диссоциированные катионные группы

Во многих случаях при исследованиях ионообменных полимеров требуется определить отдельно катионообменные группы, водородные формы которых являются ионными, и те группы, водородные формы которых являются в значительной степени недиссоциированными. Описанное определение обменной емкости позволяет измерить суммарное количество слабо и сильно диссоциированных групп. Четкое дифференцирование между двумя типами групп возможно только в том случае, когда они значительно различаются по степени ионизации, но примерно оценить числа сильно диссоциированных групп можно, если использовать реакцию равновесия



Данная реакция может быть доведена до конца в прямом направлении при использовании большого избытка ионов натрия, если смола Н является сильно ионизированной. В тех же условиях реакция слабо кислотных групп, таких, как карбоксильные, проходит на 0—10% в зависимости от их кислотной силы.

Таким образом, если полимер превратить в водородную форму, промыть от избытка кислоты и элюировать нейтральной солью, например хлоридом натрия или сульфатом натрия, то содержание вытесненных ионов водорода в элюате будет пропорционально степени ионизации полимерных групп.

Методика определения

Взвешивают с точностью до 5 мг 5 г исследуемого образца, предварительно превращенного в известную ионную форму. Навеску помещают в воронку (60°) с коротким носиком, в которую предварительно укладывают фильтровальную бумагу средней пористости. Воронку устанавливают в шейку мерной колбы емкостью 1 л (рис. 9). Одновременно взвешивают образец для определения содержания твердого вещества

(раздел IV-3). Образец смолы регенерируют в водородную форму, пропуская через него 1 л 1 М азотной кислоты с такой скоростью, чтобы на всю операцию потребовалось 30 мин. Затем промывают смолу деионизированной водой до тех пор, пока промывные воды не станут нейтральными по метиловому оранжевому; их выливают и тщательно промывают колбу. Обрабатывают смолу точно 1 л 4% -ного нейтрального раствора сульфата натрия снова со скоростью 1 л/30 мин. Вытекший раствор тщательно перемешивают и титруют аликвотные части его объемом в 100 мл 0,1 н. раствором гидроокиси натрия по фенолфталеину.

Вычисление результатов анализа

$$\frac{\text{Обменная емкость сильной кислоты (в мэкв)}}{G} = \frac{V \cdot N \cdot 10}{a \cdot \% \text{ твердого вещества}/100}$$

G — вес сухой смолы в Н-форме (в граммах); V — объем (в мл) стандартного раствора едкого натра, израсходованного на титрование аликвотной части элюата; N — нормальность стандартного раствора едкого натра; a — навеска исследуемой смолы (в граммах).

Один и тот же химик-аналитик, применяя этот метод, может достичь воспроизводимости, равной 5 частям на 1000, но результаты разных экспериментаторов обычно согласуются с точностью 1 части на 100.

Б. Анионообменная емкость

Для определения анионообменной емкости превращают смолу в гидроксильную форму, отмывают ее от избытка гидроокиси и затем приводят в равновесие со стандартной кислотой, взятой в избытке, способом, аналогичным используемому при определении катионообменной емкости. Однако сушка гидроксильной формы анионообменной смолы при определении содержания твердого вещества, а также введение карбоната при приготовлении и промывке смолы приводят к изменениям, сказывающимся на точности результатов. Кроме того, при регенерации четвертичных смол превращение вещества в гидроксильную форму не происходит легко, если анализируемая смола находится в различных ионных формах.

Согласно наиболее широко применяемому методу, образец превращают в хлоридную форму при помощи хлористоводородной кислоты, промывают спиртом для удаления избытка хлорида, предотвращая в то же время гидролиз слабоосновных хлоридов и затем элюируют избытком сульфата натрия, чтобы определить общее содержание хлорида. Данный метод может быть модифицирован с целью дифференцированного определения слабо и сильно диссоциированных оснований: сначала элюируют 0,15 М раствором аммиака (1 л) и затем сульфатом натрия. Обменная емкость, вычисленная по титру раствора аммиака, приблизительно соответствует емкости слабоосновного полимера, а вычисленная по титру раствора сульфата натрия после элюирования представляет обменную емкость сильноосновной смолы. Общая анионообменная способность складывается из этих двух обменных емкостей. Данная величина обычно на 2—3% выше получаемой при одной лишь обработке сульфатом натрия.

Дальнейшая модификация данного метода, предназначенного для серийных анализов веществ, содержащих только четвертичный азот, основана на использовании для промывки воды вместо спирта. Этот метод, позволяющий измерить общую обменную емкость, идентичен методу с применением спирта для промывки. При всех модификациях метода можно ожидать воспроизводимости, составляющей 1 часть на 100. В отличие от катионообменных смол по составу полимера нельзя подсчитать точную теоретическую величину обменной емкости и потому нельзя с достоверностью оценить точность данного метода.

Метод 1. Емкость слабого основания, сильного основания и общая анионообменная емкость.

Методика определения

Взвешивают с точностью до 5 мг 10 г исследуемого образца смолы, предварительно превращенной в известную ионную форму. Взятую навеску помещают в воронку прибора, показанного на рис. 9. Одновременно берут навеску для определения содержания твердого вещества согласно методу, описанному в разделе IV.3. (*Примечание.* Не следует подвергать сушке полимеры в гидроксильной форме, содержащие четвертичные азотные группы.) Превращают полимер в хлоридную форму путем пропускания через него 1 л 1 М хлористоводородной кислоты с такой скоростью, чтобы на операцию потребовалось 30 мин. Промывают спиртом (этиловым или метиловым) до тех пор, пока вытекающий раствор не станет нейтральным по метиловому оранжевому. Обрабатывают промытый образец, пропуская ровно 1 л 0,15 М раствора аммиака в течение 30 мин. Затем пропускают 1 л 4%-ного раствора сульфата натрия с той же скоростью, собирая элюат в отдельную колбу. Определяют содержание хлорида в 100 мл аликвотной части элюата; для этого после нейтрализации концентрированной азотной кислотой проводят титрование 0,1 н. раствором нитрата серебра по индикатору хромату калия.

Метод 2. Общая анионообменная емкость. Определение осуществляется так же, как по методу 1, исключая обработку аммиаком.

Метод 3. Общая емкость групп с четвертичным азотом. Определение осуществляется так же, как по методу 1, с применением в качестве промывного раствора вместо спирта деионизированной воды. Выщелачивание аммиаком не проводится.

Вычисление результатов анализа (при всех методах)

$$\frac{\text{Анионообменная емкость (в мэкв)}}{G} = \frac{V \cdot N \cdot 10}{a \cdot \% \text{ твердого вещества} / 100}$$

G — вес (в граммах) сухой смолы в СI-форме; V — объем (в мл) стандартного раствора нитрата серебра, израсходованного на титрование аликвотной части раствора; N — нормальность стандартного раствора AgNO_3 ; a — навеска образца (в граммах).

V. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ

Исходя из значений констант равновесия и скорости реакции, можно охарактеризовать любое реагирующее вещество простой гомогенной химической системы. Природа полимеров ионообменных смол такова, что таким путем нельзя предсказать их количественные характеристики, но подобные измерения позволяют получить качественные данные. До тех пор пока не имеется достаточно подробных сведений о природе равновесия и о кинетике ионного обмена, количественные выводы в отношении обмена можно делать только на основании эксплуатационных испытаний. Тем не менее описание некоторых методов измерения равновесия и скоростей реакций будет дано здесь, поскольку эти исследования важны для целей сравнения смол.

1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ С ПЕРИОДИЧЕСКИМ ОТБОРОМ ПРОБ

Для получения сравнительных данных для различных ионообменных смол в отношении их равновесий и кинетических характеристик применяют методы, в которых исследуется изменение состава раствора электролита, находящегося в контакте с ионообменной смолой. Примерное представление о кинетическом поведении можно получить, если проследить за изменением

состава раствора как функции времени. Константу равновесия обмена или коэффициент селективности можно приблизительно определить на основании ионного состава смолы и фазы раствора после установления равновесия.

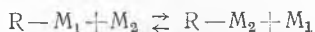
А. Измерения селективности и равновесия

Методика определения

Помещают образец исследуемой смолы, содержащий приблизительно 2 мэкв способных к обмену ионов в требуемой ионной форме в закрывающуюся пробкой колбу емкостью 250 мл, в которой содержится 50 мл 0,1 н. исследуемого водного раствора. В течение примерно 12 час производится механическое встряхивание колбы. Отделяют смолу от раствора путем декантации или фильтрования и промывают деионизированной водой, взятой в количестве 100 мл. Смолу и раствор (плюс промывные воды) анализируют с целью определения каждого из двух типов ионов, участвующих в обменном процессе.

Вычисление результатов анализа

Коэффициент селективности K_D для обменной реакции



вычисляют из уравнения

$$K_D = ([M_2]/[M_1])_R \cdot ([M_1]/[M_2])_S,$$

где R представляет фазу смолы; S — фазу раствора; M_1 и M_2 — одновалентные ионы, претерпевающие обмен.

Поскольку K_D не является действительной константой термодинамического равновесия, сравнение показателей селективности следует проводить при одной и той же ионной силе жидкой фазы и при эквивалентных составах ионной смолы. Для того чтобы можно было сравнить показатели селективности при идентичных составах ионных смол, следует произвести измерения при нескольких равновесных соотношениях $[M_1]/[M_2]$, а K_D сравнить затем при эквивалентных соотношениях $([M_1]/[M_2])_R$.

Б. Кинетические измерения

Существует несколько методов изучения кинетических свойств ионообменных смол, но простейший метод заключается в исследовании изменения концентрации раствора, находящегося в непрерывном контакте со смолкой при перемешивании.

Методика определения

Помещают отвечающий 10 мэкв образец полностью гидратированной смолы (катионообменной смолы в водородной форме или анионообменной смолы в гидроксильной форме) в трехгорлую круглодонную колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, термометром и устройством для отбора проб. В колбу наливают 250 мл 0,1 н. раствора NaOH (для катионообменных смол) или 0,1 н. HCl (для анионообменных смол) и производят перемешивание со скоростью 400 оборотов в минуту. Отбирают из колбы с интервалами 30 сек, 1 мин, 5 мин, 30 мин, 1 час и 8 час пробы жидкости объемом в 5 мл и их титруют. Мера относительных скоростей реакций смол может быть определена путем нанесения на график доли нейтрализованных ионов от общего числа ионов как функции корня квадратного из времени и последующего измерения наклона вычерченной линии.

2. ИСПЫТАНИЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОЛОНКИ

Испытание эксплуатационных качеств ионообменных веществ часто проводится при помощи колонки небольшого размера. Количество раство-

ров, используемых в этих опытах, можно неограниченно варьировать, но метод испытаний во всех случаях одинаков. Обычно диаметр стеклянной колонки равен 2,5 см или 5 см, а высота слоя исследуемого образца составляет 60 см. Проводится кондиционирующий цикл, включающий обработку смолы большим избытком регенерирующего раствора и элюирование слоя раствором известного состава. Затем следует один или более циклов регенерации и элюирования в условиях, аналогичных условиям эксплуатации смолы. Типичные испытания указаны в табл. 8. Описанная ниже методика носит общий характер.

Приборы

Стеклянная колонка с внутренним диаметром 2,5 см и длиной не менее 1,5 м должна закрываться снизу подходящей пробкой, в которую вставляется выпускная трубка с боковым отростком (см. рис. 10). В простейшем виде колонка представляет собой стеклянную трубку подходящего размера с резиновой пробкой, через которую проходит Т-образная трубка. (В продаже имеются и более сложные приборы.) Аналогичным образом колонка закрывается сверху пробкой с выпускной тройниковой трубкой. Прибор должен быть тщательно и прочно закреплен в строго вертикальном положении. Присоединяют боковой отросток выпускной трубки к линии подачи деионизированной воды для обратной промывки. Впускные и выпускные отростки должны быть снабжены зажимами или другими приспособлениями для регулировки скорости потока жидкости. Проще всего применять резиновые трубки, снабженные винтовыми зажимами.

Производят калибровку прибора на содержание в нем воды при температуре 25° С и наносят метки через 5-миллиметровые расстояния, если колонка не снабжена постоянной линейной шкалой. Требуются также калиброванные приемники соответствующего размера и прибор для измерения скорости течения жидкости.

Методика определения

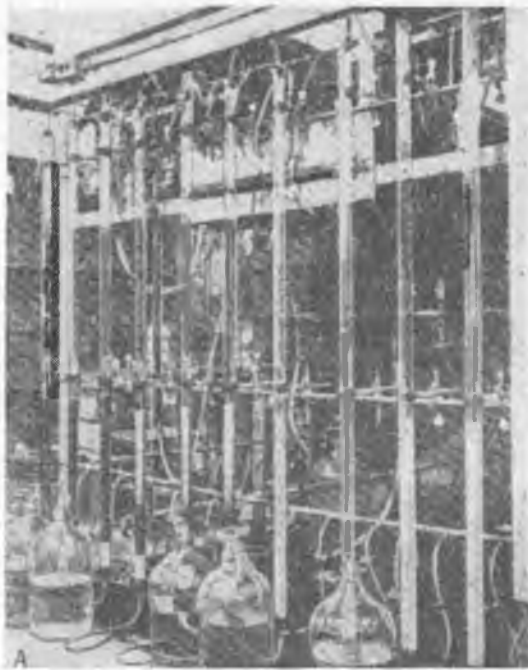
Закрывают нижние выпускные трубки калиброванной колонки. Добавляют 5—10 см морского песка с размерами частиц в 20—30 меш или другого аналогичного подслоного материала через верхний конец колонки. Удаляют воздух из выпускной трубки и из слоя песка, впустив в колонку 100 мл воды.

Помещают в колонку такое количество гидратированного образца, подлежащего анализу, чтобы образовался слой глубиной не менее 60 см, и производят обратную промывку водой со скоростью, достаточной для расширения слоя до 150% его первоначального объема в течение 15 мин. Отключают воду и дают слою осесть. Отводят избыток воды через выпускную трубку со скоростью 30 мл/мин до тех пор, пока уровень воды не будет на 2 см выше верхнего края слоя образца. Затем производят измерение объема образца.

Если предварительная обработка смолы не производится, то при последующих вычислениях принимается, что объем слоя равен найденному значению. В случае предварительной обработки измеряют объем обработанного, промытого слоя смолы, причем обратная промывка может производиться два раза.

Обычный анализ образца в колонке включает пропускание регенерирующего раствора обычно со скоростью 67 л/м³ в 1 мин и последующую промывку со скоростью 200 л/м³ в 1 мин. Выбор регенерирующего вещества, его количества и конечной точки промывки будет зависеть от типа образца и от условий обработки. За промывкой следует обработкой соответствующим раствором, обычно со скоростью 270 л/м³ в 1 мин, до произвольной концентрации ионов в вытекающем растворе. Количество используемого раствора либо измеряют, собрав его в градуированный приемник, либо определяют путем расчета, исходя из скорости потока в тех случаях, когда используется указатель скорости. Если должно быть проведено более одного цикла, то слой смолы после первого цикла обработки подвергается обратной промывке и повторному отстаиванию. В некоторых испытаниях принимают объем слоя равным объему смолы после обработки.

Регенерирующие вещества и растворы реактивов для некоторых наиболее распространенных испытаний указаны в табл. 8. Там, где это удобно, для обработки ионообменной смолы используется недеминерализованная вода. Поскольку возможны различные условия испытаний, необходимо, приводя полученные результаты, точно указывать применяемое регенерирующее вещество, его количество, скорость потока, раствор для обработки и конечную точку промывки.



Р и с. 10. Прибор, применяемый для серийных испытаний эксплуатационных качеств ионообменных веществ.
А — общий вид прибора; Б — деталь верхней части прибора; В — выпускное устройство.

Таблица 8

Типичные случаи применения ионообменных смол в колонке

Тип операции	Ионообменная смола	Регенерирующий раствор	Количество регенерирующего вещества, кг/м ³	Исходный, ^а раствор	Испытание на проскок
Удаление кислот	Слабое основание; четвертичное основание	2%-ный Na ₂ CO ₃	96	250 ч/млн HCl	pH=4,0 или уд. электропроводность=20 000 ом-см
		4%-ный NaOH	48 и 96	250 ч/млн H ₂ SO ₄	
Разложение соли	Четвертичное основание	4%-ный NaOH	48 и 96	500 ч/млн NaCl	5% утечки исходного раствора ^б
Разложение соли	Сильная кислота	5%-ный H ₂ SO ₄	80 и 160	500 ч/млн NaCl	5% утечки исходного раствора ^б
Умягчение воды	Сильная кислота	10%-ный NaCl	112 и 224	250 ч/млн CaCl ₂ —250 ч/млн MgCl ₂	5 ч/млн утечки
Удаление кремневой кислоты	Четвертичное основание	4%-ный NaOH	64 и 96	200 ч/млн HCl—20 ч/млн SiO ₂	0,1 ч/млн утечки в пересчете на SiO ₂

^а Все концентрации выражены в частях на миллион CaCO₃ за исключением SiO₂.

^б Аликвотные части вытекающего раствора, содержащие щелочь, титруются кислотой, а содержащие кислоту—основанием.

РАБОТЫ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

1. Апельцин И. Э., Клячко В. А., Лурье Ю. Ю., Смирнов А. С., Иониты и их применение, Стандартгиз, 1949.
2. Бреслер С. Е., Успехи химии, 29, 993 (1960).
3. Даванков А. Б., Волшебные зерна, Изд. ЦК ВЛКСМ, 1960.
4. Даванков А. Б., Замбровская Е. В., Борзенкова С. Я., Научные доклады Высшей школы, химия и химическая технология, № 2, 369 (1958).
5. Ионный обмен, Сб. статей, ИЛ, 1951.
6. Ионный обмен и его применение, Сб. статей, Изд. АН СССР, 1959.
7. Исследования в области хроматографии, Сб. статей, Изд. АН СССР, 1952.
8. Исследования в области ионообменной хроматографии, Труды совещания по применению ионообменной хроматографии в медицинской и пищевой промышленности, Изд. АН СССР, 1957.
9. Исследования в области ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии, Сб. статей, Изд. АН СССР, 1959.
10. Исследования в области промышленного применения сорбентов, Сб. статей, Изд. АН СССР, 1961.

11. Клячко В. А., Заводск. лаборатория, 23, 1019 (1957).
12. К у н н и н Р., М а й е р с Р., Ионообменные смолы, ИЛ, 1952.
13. О л ь ш а н о в а К. М., Изв. высш. учеб. зав., пищевая технология, № 6, 65 (1960).
14. О л ь ш а н о в а К. М., ЦБТИ Латвийской ССР, 1961.
15. П а ш к о в А. Б., С а л д а д з е К. М., Хим. пром., № 6, 51 (1956).
16. П а ш к о в А. Б., Т и т о в В. С., Хим. пром., № 5, 10 (1958).
17. Р а ч и н с к и й В. В., Г а п о н Т. Б., Хроматография в биологии, Изд. АН СССР, 1953.
18. Р я б ч и к о в Д. И., Т е р е н ь т ь е в а Е. А., Успехи химии, 19, 220 (1950).
19. Р я б ч и к о в Д. И., С е н я в и н М. М., Ф и л и п п о в а К. В., Ж. анал. химии, 7, № 3, 135 (1952).
20. С а л д а д з е К. М., П а ш к о в А. Б., Т и т о в В. С., Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, 1960.
21. С а л д а д з е К. М., Ионообменные смолы, Изд. АН СССР, 1959.
22. С а м у э л ь с о н О., Применение ионного обмена в аналитической химии, ИЛ, 1955.
23. С е н я в и н М. М., Заводск. лаборатория, 23, 9, 1056 (1957).
24. С л о б о д н и к М. А., Хим. пром., № 9, 6 (1950).
25. Теория и практика применения ионообменных материалов, Сб. статей, Изд. АН СССР, 1955.
26. Т р о с т я н с к а я Е. Б., Л о с е в И. П., Т е в л и н а А. С., Успехи химии, 24, 69 (1955).
27. Т р о с т я н с к а я Е. Б., Л о с е в И. П., Т е в л и н а А. С., Ж. анал. химии, 11, 578 (1956).
28. Т р о с т я н с к а я Е. Б., П а ш к о в А. Б., Хим. наука и пром., 2, 593 (1957).
29. Т р о с т я н с к а я Е. Б., Т е в л и н а А. С., Заводск. лаборатория, 23, 1042 (1957).
30. Т р о с т я н с к а я Е. Б., Л о с е в И. П., Т е в л и н а А. С., Успехи химии, 27, 1084 (1958).
31. Т р о с т я н с к а я Е. Б., Ж. анал. химии, 15, 402 (1960).
32. Т р о с т я н с к а я Е. Б., Т е в л и н а А. С., Ж. анал. химии, 15, 681 (1960).
33. Труды Комиссии по аналитической химии, Доклады на совещании по применению хроматографического метода М. С. Цвета в химическом анализе, VI (IX), Изд. АН СССР, 1955.
34. Хроматографический метод разделения ионов, Сб. статей, ИЛ, 1949.
35. Хроматография, Сб. статей, ИЛ, 1949.
36. Хроматография, Сб. статей, Изд. ЛГУ, 1956.
37. Хроматография, ее теория и применение, Труды Всесоюзного совещания по хроматографии, Изд. АН СССР, 1960.
38. Ш е м я к и н Ф. М., М и ц е л о в с к и й Э. С., Р о м а н о в Д. В., Хроматографический анализ, Госхимиздат, 1955.

ХVIII. ПЛАСТИФИКАТОРЫ

К. Пенц, Р. Кларк

C. A. Pentz, R. S. Clark (Union Carbide Chemicals Co.)

I. ВВЕДЕНИЕ

В связи с непрерывным ростом масштабов применения пластиков и других высокополимерных веществ в различных отраслях промышленности происходит соответствующий рост производства и потребления пластификаторов. Пластификаторы представляют собой высококипящие органические жидкости, придающие постоянную пластичность жестким смолам и другим материалам*. Существенная роль, которую играют пластификаторы в конечном использовании пластических материалов, обуславливает исключительную важность тщательного контроля качества пластификаторов. Поэтому настоящая статья представляет сводку методик, применяемых в промышленности для контроля качества пластификаторов.

Изготовители и потребители пластификаторов придают большее значение физическим, нежели химическим свойствам анализируемых материалов в процессе их производственного контроля и оценки их качества. Причина такого подхода становится очевидной, если принять во внимание, что характеристики, определяющие свойства конечного пластика, по своей природе являются по существу физическими (запах, цвет, внешний вид, огнестойкость, гибкость и т. д.), а некоторые из этих характеристик зависят от введенного в смолу пластификатора не в меньшей степени, чем от самой смолы. Тем не менее все пластификаторы подвергаются и химическому контролю, осуществляемому изготовителем с целью соблюдения технических условий или требований потребителя, чьи интересы требуют дополнительного химического контроля качества продукции.

Многие из физических испытаний, проводимых с пластификаторами, имеют двойное значение. Они могут служить как для контроля какого-то одного, особенно важного в данном случае физического свойства пластификатора, так и одновременно для идентификации материала. Такие испытания, как определение удельного веса, пределов дистилляции, вязкости, показателя преломления и точки замерзания, находят

* Сформулированное автором определение понятия «пластификаторы» недостаточно. Пластификаторами являются разнообразные органические соединения, отличающиеся малой упругостью паров, низкой температурой плавления, химической стойкостью, нерастворимостью в воде; они способны совмещаться с полимерами с образованием истинного раствора пластификатора в полимере. К их числу относятся главным образом углеводороды и их галоидопроизводные, простые и сложные эфиры и другие органические соединения, например полихлорпарафин, полихлориды дифенила, дифениловый эфир, трибутилфосфат, трикрезилфосфат, трифенилфосфат, диметил- и диэтилфталат, камфора, метилциклогексильный эфир, эфир адипиновой кислоты, касторовое масло, эфиры азелаиновой, себациновой и других кислот и т. п.

Назначение пластификаторов состоит не только в том, чтобы придать постоянную пластичность жестким смолам, но и расширить температурный интервал высокоэластичного состояния полимера и увеличить его пластичность при повышенной температуре. — *Прим. ред.*

широкое применение при проведении производственного контроля за качеством вырабатываемой продукции. Если имеется в виду какое-либо частное конечное применение изготавливаемых продуктов, то могут быть проведены другие физические испытания. Например, для пластификаторов, используемых в сочетании с полимерами в производстве диэлектриков, важными контрольными испытаниями являются: определение удельного сопротивления постоянному току и определение коэффициента мощности.

Полный аналитический контроль свойств пластификаторов достигается путем проведения химических испытаний в совокупности с определением физических свойств. Поскольку более 85% всего количества вырабатываемых пластификаторов составляют эфиры, методика определения чистоты исследуемого продукта, основанная на омылении эфира, имеет большое значение в производстве пластификаторов. Аналогично измерения кислотности и содержания воды являются другими методами химического анализа, которые находят довольно общее применение при контроле качества пластификаторов в соответствии с техническими условиями, предъявляемыми к пластификаторам.

До изложения описанных ниже испытаний был сделан обзор технической литературы, полученной примерно от 50 фирм — изготовителей пластификаторов, который охватывал более 250 наиболее широко применяемых пластификаторов, и был составлен перечень установленных испытаний для контроля качества. Описание методов в первую очередь основаны на методиках, используемых в настоящее время в лабораториях «Union Carbide Chemicals Co.». Даются ссылки и на методы Американского общества испытания материалов и Американского общества нефтехимиков.

II. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

1. ВНЕШНИЙ ВИД

Определение внешнего вида пластификатора позволяет быстро получить некоторое представление по крайней мере о четырех характеристиках материала: 1) какова фаза — твердая или жидкая, 2) цвет, 3) есть ли твердые примеси, 4) какова относительная вязкость. Можно определить на вид, что в состав исследуемого образца входит значительное количество взвесей или что исследуемый пластификатор имеет нежелательную окраску. Кроме того, путем осмотра образца в том состоянии, в каком он находился в своем контейнере, можно грубо определить диапазон его вязкости.

Для определения внешнего вида жидких образцов переворачивают вверх дном чистый стеклянный сосуд, наполненный исследуемым пластификатором, и рассматривают его как в отраженном, так и в проходящем свете. При использовании отраженного света образец освещают спереди и рассматривают на белом фоне. При рассмотрении в проходящем свете рекомендуется в качестве фона использовать северное дневное небо. Твердые образцы рассматривают обычно на листах чистой белой бумаги.

2. УДЕЛЬНЫЙ ВЕС

Значение определения удельного веса

Одним из наиболее широко применяемых методов контроля качества пластификаторов является определение удельного веса. Это испытание является быстрым и простым средством идентификации путем измерения

хорошо известной физической константы; кроме того, оно часто может указать на присутствие небольшого количества примеси, значительно отличающейся по удельному весу от удельного веса пластификатора. Таким образом, одновременно достигаются две цели: осуществляется контроль качества и определяется характер вещества. Поскольку в США эфиры составляют основную массу пластификаторов (значительно более 85% всего производства), испытание на удельный вес особенно эффективно при контроле содержания любого избытка кислоты. Как правило, удельный вес кислоты выше удельного веса соответствующего эфира данного материала, и наоборот, удельный вес спирта ниже удельного веса соответствующего эфира.

Теория

Удельный вес определяется как отношение плотности исследуемого продукта к плотности другого, избранного в качестве стандартного вещества, т. е.

$$\text{Удельный вес} = \frac{\text{Плотность исследуемого вещества}}{\text{Плотность стандартного вещества}}$$

Плотность жидкости при данной температуре численно равна массе (весу в вакууме), заключенной в единице объема жидкости при той же температуре; плотность выражается, как правило, в граммах на миллилитр. Поскольку по определению один миллилитр — это объем, занимаемый 1 г воды при температуре максимальной плотности (4° С), плотность воды при этой температуре численно равна 1 г/мл, а плотность при любой другой температуре выражается относительно плотности воды при 4° С как стандартной величины и представляется как d_4^t .

Точные измерения плотности обычно производят при помощи пикнометров с постоянным объемом. Для этого взвешивают данный объем воды при контрольной температуре и затем взвешивают исследуемый образец, взятый в том же объеме, при той же (или другой) температуре. После внесения соответствующих поправок в расчеты получают величину истинной плотности исследуемого образца для данной температуры. Среди других поправок учитывается уменьшение веса воды и образца в вакууме. Если эта поправка не вносится, полученный результат называют кажущейся плотностью. Далее, если при измерении плотности вес воды определяют не при 4° С, а при t° С (например, при 20° С) и его перед окончательным вычислением не превращают в эквивалентную величину при 4° С, полученный результат представляет удельный вес. Если в экспериментальные данные не вносят ни одной из указанных поправок, то получают значение кажущегося удельного веса d_4^t (t — температура исследуемого образца, t' — температура воды).

Если в процессе взвешивания не внесена поправка на взвешивание в воздухе, величина кажущегося удельного веса при данной температуре является отношением веса данного объема жидкости при этой температуре к весу равного объема воды при сравниваемой температуре. Если принять во внимание, что для целей контроля значения без внесенных поправок так же пригодны, как и скорректированные значения (а получить первые значительно быстрее), очевидно, что нет необходимости пересчитывать результаты опыта в истинную плотность.

С теоретической точки зрения ареометр является очень простым прибором. Ареометр обычной конструкции представляет собой простой стеклянный шарик на тонком стержне, имеющем соответствующую шкалу. Принцип действия основан на законе Архимеда, который гласит, что на тело, погру-

женное в жидкость, действует выталкивающая сила, равная весу жидкости, вытесненной этим телом. Отношение веса ареометра к его объему выбирается таким, что прибор вытесняет количество жидкости, вес которой равен весу ареометра, но общий объем ареометра больше объема вытесненной жидкости. В результате прибор плавает, и при равновесии ниже уровня жидкости находится только та часть прибора, которая необходима для вытеснения жидкости весом, равным весу прибора.

Устройство ареометра логически следует из вышеуказанных фактов. Взвешенный шарик прибора при его использовании находится ниже поверхности жидкости. Тонкий стержень, на котором нанесена шкала удельных весов, выступает над поверхностью. Незначительные изменения плотности жидкости вызывают существенные изменения степени погружения стержня, поскольку изменения плотности оказывают влияние почти на весь объем прибора. Лишь сравнительно небольшая часть его, находящаяся над поверхностью жидкости, не испытывает этого влияния.

Градуировка шкалы ареометра может производиться различными способами. Чаще всего плотность выражают в $г/мл$, хотя для целей контроля предпочтение отдают кажущемуся удельному весу при $20/20^{\circ}C$.

Для эффективного измерения удельного веса при помощи ареометра необходимо учесть ряд факторов.

Температура. Среднее изменение удельного веса с изменением температуры при $20^{\circ}C$ для органических жидкостей составляет 0,001 на $1^{\circ}C$. Соответственно, чтобы получить значение удельного веса с точностью до $\pm 0,0001$, необходим контроль температуры с точностью до $\pm 0,1^{\circ}C$. Если ареометр градуирован при $20^{\circ}C$, а измерения проводятся при других температурах, в показание должна быть внесена соответствующая поправка, учитывающая расширение или сжатие прибора.

Вязкость. Удельный вес жидкостей, имеющих высокую вязкость (приблизительно 100 *сантинпуаз* и больше), нельзя определить при помощи ареометра, так как равновесие устанавливается слишком медленно. В подобных случаях следует пользоваться пикнометрами.

Поверхностное натяжение. Наиболее трудным фактором, плохо поддающимся компенсации при проведении определения удельного веса при помощи ареометра, является поверхностное натяжение исследуемого образца. Когда ареометр градуирован, правильные результаты получаются только для жидкостей, имеющих удельный вес калибровочной жидкости и характеризующихся тем же поверхностным натяжением, что и калибровочная жидкость.

В жидкостях, удельный вес которых идентичен удельному весу калибровочного образца, но имеющих отличное поверхностное натяжение, показания неотрегулированного ареометра будут ошибочными. Процент ошибки пропорционален разности поверхностных натяжений калибровочной и испытуемой жидкости. Максимальная ошибка может достигать 0,002 или 0,003.

Методика определения [10, 11, 14, 23]

Пикнометр. Тщательно очищенный хромовой смесью и промытый дистиллированной водой пикнометр емкостью 50 *мл* наполняют свежeproкипяченной дистиллированной водой, предварительно охлажденной до $16-18^{\circ}C$. Пикнометр помещают в водяной термостат с температурой $20,00 \pm 0,02^{\circ}C$ и оставляют там до тех пор, пока пикнометр и жидкость в нем не достигнут постоянного объема. Устанавливают требуемый уровень жидкости, закрывают пикнометр пробкой, вынимают его из термостата, тщательно вытирают досуха и взвешивают с точностью до 0,1 *мг*. Затем опорожняют пикнометр, тщательно очищают, снова погружают в термостат с постоянной температурой и определяют вес самого пикнометра с точностью до 0,1 *мг*. По разности весов

определяют вес содержащейся в пикнометре воды. Аналогично определяют вес исследуемого образца. Подсчитывают величину кажущегося удельного веса при $20/20^{\circ}\text{C}$ путем деления веса исследуемого образца на вес вмещаемой пикнометром воды.

Ареометр. Чистый стеклянный цилиндр, диаметр которого должен быть больше диаметра ареометра не меньше чем на 2,5 см, наполняют исследуемой жидкостью наполовину или на две трети его объема и помещают в нее ареометр с соответствующей шкалой. Ареометр должен быть длиной 35 см с ценой делений 0,06 единиц, разделенных в свою очередь на деления, дающие возможность производить измерения с точностью 0,0005 единиц. Цилиндр с жидкостью и ареометром помещают в термостат с постоянной температурой, поддерживаемой на уровне $20 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$. Перед определением удельного веса следует убедиться в том, что уровень исследуемой жидкости, налитой в цилиндр, находится ниже уровня жидкости термостата. Спустя 20 мин вынимают цилиндр из термостата и определяют удельный вес. При снятии показаний со шкалы глаз должен находиться немного ниже поверхности испытуемой жидкости, а затем медленно поднимают уровень глаза до тех пор, пока поверхность, кажущаяся эллипсом, не станет прямой линией. Точка, в которой эта линия пересекает шкалу, дает величину удельного веса. Для непрозрачных исследуемых образцов точку определяют по верхнему мениску, пересекающему шкалу ареометра, и вносят поправку на высоту мениска, находящегося над поверхностью жидкости.

3. ПЕРЕГОНКА

Значение перегонки

Другим испытанием, широко используемым для контроля качества пластификаторов, является определение пределов кипения пластификатора или пределов кипения отдельных его фракций. Метод является наиболее эффективным, так как он позволяет определить (хотя до некоторой степени эмпирически) хорошо изученное физическое свойство.

Поскольку большинство пластификаторов значительно отличается по своему молекулярному весу от веществ, из которых они изготовлены, испытание на пределы кипения может указать на присутствие непрореагировавших веществ или примесей. Так, 2-этилгексанол и фталевый ангидрид, кипящие соответственно при температурах 184,2 и $284,5^{\circ}\text{C}$ при давлении 760 мм рт. ст., образуют ди(2-этилгексил)фталат, который даже при давлении 50 мм кипит при температуре 290°C .

Поскольку многие из пластификаторов имеют высокие температуры кипения, при определении их пределов кипения часто используют перегонку при пониженном давлении. Однако в большинстве случаев применяют стандартные методы испытания Американского общества испытания материалов [5, 10], иногда незначительно модифицированные.

Приборы

Стандартная колба для перегонки емкостью 200 мл.

Термометр соответствующего диапазона температур, калиброванный для погружения на 100 мм; термометр должен быть градуирован с точностью $0,2^{\circ}\text{C}$, так что по его шкале можно отсчитывать показания до $0,1^{\circ}\text{C}$.

Стандартный защитный экран, применяемый при перегонке, и холодильник.

Асбестовые плитки, имеющие отверстия диаметром 30 и 100 мм.

Газовая или электрическая плитка.

Цилиндр емкостью 100 мл, с ценой делений в 1 мл; общая высота цилиндра должна достигать 250—260 мм.

Подготовка приборов

На термометр и боковой отвод колбы надевают пробки соответствующего диаметра. Наполняют холодильник водой и поддерживают ее уровень таким образом, чтобы трубка холодильника во время перегонки была полностью покрыта водой. Куском мягкой ваты без линта, укрепленным на корде или на медной проволоке, протирают внут-

ренную трубку холодильника для удаления жидкости, оставшейся от предыдущего испытания.

Отмеряют 100 мл исследуемого образца при помощи градуированного цилиндра, который в дальнейшем будет использован в качестве приемника дистиллята. Переносят содержимое цилиндра в колбу для перегонки, следя за тем, чтобы жидкость не попала в паровую трубку. Для этого рекомендуется держать колбу так, чтобы боковая трубка находилась в вертикальном положении. Если жидкость вязкая, следует подождать достаточное время, чтобы она могла полностью стечь из цилиндра. Помещают загруженную колбу в отверстие асбестовой плитки диаметром 30 мм, вставив паровую трубку в трубку холодильника с помощью пробки. Для предотвращения внезапного вскипания исследуемого образца во время перегонки в колбу кладут небольшой кусок неглазурованного фарфора.

Вставляют термометр в горло перегонной колбы таким образом, чтобы нижний конец капиллярной трубки термометра находился на одном уровне с внутренней частью нижнего края паровой трубки в месте ее соединения с шейкой колбы. Устанавливают градуированный цилиндр, использовавшийся для загрузки (его не следует высушивать или обтирать), в таком положении, чтобы выходная трубка холодильника входила в цилиндр не менее чем на 25 мм (но не ниже 100-миллилитровой отметки). Устанавливают горелку так, чтобы трубка горелки располагалась в центре 30-миллиметрового отверстия в асбестовой плитке. Когда горелка зажжена, пламя должно гореть с шипящим звуком. Хорошо различимый голубой конус, вершина которого соприкасается с дном колбы (3—4 мм), должен окружать венчиком отверстие в асбестовой плитке.

Методика определения

Когда прибор собран, зажигают горелку и начинают равномерно нагревать колбу таким образом, чтобы первая капля конденсата упала из трубки холодильника через 10—15 мин. Отмечают падение первой капли и записывают показание термометра как начальную точку кипения (н. т. к.). Немедленно передвигают цилиндр с делениями так, чтобы трубка холодильника касалась своим концом его внутренней стенки. Записывают величину барометрического давления. Регулируют пламя горелки таким образом, чтобы перегонка продолжалась со скоростью 4—5 мл/мин. Отмечают и записывают температуру, соответствующую объемам дистиллята в 2, 5 и 10 мл, с последующими интервалами по 10 мл до 90 мл; затем 93, 95 и 97 мл. Если необходимо, отмечают объем ($\pm 0,5$ мл), соответствующий температурам, характерным для испытуемого вещества.

Если во время перегонки произойдет разложение исследуемого образца, о чем будет свидетельствовать интенсивное образование дыма и падение температуры пара, прекращают перегонку и отмечают наивысшую температуру, достигнутую в точке разложения. Кроме того, отмечают общий объем собранного дистиллята.

Когда количество жидкости в колбе достигнет 5 мл, скорость нагревания регулируют таким образом, чтобы «сухая точка» (с. т.) была достигнута не позже чем через 5 мин. Если данный предел превышен, повторяют перегонку. Как только последняя капля жидкости исчезнет со дна колбы, отмечают и записывают как «сухую точку» показание термометра и объем дистиллята в градуированном цилиндре. Выключают горелку, дают колбе остыть и разбирают прибор.

Вычисление результатов анализа

В температурные показатели вносят поправку на константы калибровки термометра:

$$t_0 + c = t_c,$$

где t_0 — отмеченная температура в °С; c — термометрическая поправка в °С; t_c — температура с поправкой на калибровку в °С.

Затем в полученные данные вносят поправку на барометрическое давление:

$$t_c + d(760 - p) = T,$$

где d — поправка на температуру кипения в °С/мм (эмпирические поправки на основе температуры приведены в методе АОИМ); p — барометрическое давление в мм рт. ст.; t_c — температура с поправкой на калибровку в °С; T — температура, отмечаемая для перегонки, в °С.

4. ВЯЗКОСТЬ

Значение определения вязкости

Мера текучести вещества при различных температурах является такой характеристикой пластификаторов, которая имеет огромное значение для изготовителей, поставщиков, а также потребителей. Эту характеристику легче всего определять путем измерения вязкости жидкости при помощи соответствующего вискозиметра.

Теория

Когда жидкость течет, то при движении отдельных слоев вещества относительно друг друга возникает некоторое внутреннее трение. Это внутреннее трение жидкостей было определено как вязкость. Установлено, что вязкость изменяется прямо пропорционально разнице в скоростях слоев жидкости и площади поверхности соприкосновения двух слоев и обратно пропорционально расстоянию между слоями. Абсолютная единица вязкости, пуаз, определяется как сила в 1 дин/см^2 , вызывающая сдвиг двух параллельных поверхностей жидкости площадью 1 см^2 , расстояние между которыми равно 1 см , относительно друг друга со скоростью 1 см/сек .

Вязкость пластификатора определяют путем измерения времени, необходимого для того, чтобы определенный объем вещества протек через градуированную капиллярную трубку. Приборы, состоящие из капиллярной трубки и обеспечивающие воспроизводимый гидростатический напор, называются вискозиметрами. Эти приборы имеют капилляры различного размера, что позволяет определять вязкости жидкостей в большом диапазоне. Для контрольных анализов удобны приборы двух типов: вискозиметр Уббелюде и модифицированный вискозиметр Оствальда.

Поскольку изменения температуры оказывают заметное влияние на вязкость жидкости, определение вязкости должно производиться в соответствующем термостате с постоянной температурой, контролируемой с точностью до $0,03^\circ \text{C}$.

Единицы измерения

Хотя пуаз является абсолютной единицей вязкости, величины, получаемые для большинства жидкостей, гораздо меньше, и их значительно проще выражать в сантипуазах ($1 \text{ сантипуаз} = 0,01 \text{ пуаз}$). Помимо этого, поскольку определение вязкости производится в приборе, калиброванном по стандартному веществу, обычно воде, производят измерения относительных вязкостей в единицах, называемых сантистоксами. Для внесения поправки на изменения плотности исследуемых жидкостей значение вязкости, выраженное в сантистоксах, можно перевести в сантипуазы путем умножения на плотность жидкости.

Методика определения [12, 13, 21]

Подбирают подходящий вискозиметр нужного диапазона и тщательно очищают его от загрязнений. Помещают вискозиметр в термостат с постоянной температурой, контролируемой в пределах $\pm 0,03^\circ \text{C}$ от точно установленной температуры, при которой должны производиться измерения. Устанавливают прибор таким образом, чтобы он занимал вертикальное положение, а все расширенные части вискозиметра находились ниже поверхности терморегулирующей жидкости. Наливают в прибор приблизительно 10 мл профильтрованной испытуемой жидкости и дают ей достичь постоянной

температуры. Если испытание проводится при температурах ниже точки росы, для предотвращения ошибочных результатов защищают вискозиметр осушающими трубками. Поднимают исследуемый образец выше верхней отметки прибора и дают жидкости стечь. Измеряют время, необходимое для прохождения мениска от верхней до нижней метки вискозиметра. Это время должно составлять не менее 80 сек. Подсчитывают вязкость в сантистоксах по константе калибровки данного прибора. В случае необходимости полученную величину можно выражать в других единицах измерения вязкости путем соответствующего пересчета или с помощью таблиц.

5. ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Значение определения показателя преломления

Для облегчения процесса идентификации исследуемого вещества определяют величины показателя преломления как часть контрольного анализа многих пластификаторов. Поскольку с помощью стандартного оборудования и технических приемов величина показателя преломления может быть определена с большой точностью, испытание дает возможность быстро ответить на вопрос о качестве материала. Испытание позволяет также определить степень загрязнения, но служит главным образом для целей идентификации.

Теория

Свет, проходящий из одной прозрачной среды в другую, претерпевает изменение в скорости. Если свет проходит через поверхность раздела двух сред под углом 90° (перпендикулярно к поверхности раздела), изменения направления светового пучка не происходит. Если же луч падает на поверхность раздела под любым другим углом (между 0 и 90°), то он продолжает свой путь во второй среде в ином направлении. Отношение синуса угла падения луча, идущего из одной среды, к синусу угла преломления в другой среде является константой, представляющей собой показатель преломления. Интересно отметить, что показатель преломления также выражается отношением скоростей прохождения света в двух средах.

Чтобы показатель преломления для данного материала можно было считать основной константой, должны быть строго определены следующие условия: температура, давление, длина волны падающего света и абсолютный вакуум в качестве контрольной среды. Однако все эти факторы оцениваются лишь при наиболее точных исследованиях.

Обычно показатели преломления определяются при использовании света с длиной волны 5893 \AA (пары натрия) в воздухе при температуре и давлении, наблюдаемых при измерении. Поправка на 0° C и 760 мм включает множитель порядка $1 \cdot 10^{-5}$ и, следовательно, при обычных исследованиях не принимается во внимание. Перевод данных, полученных при стандартных условиях по отношению к вакууму как сравнительной среде, можно осуществить путем умножения на коэффициент $1,000027$, но обычно при определении показателя преломления это также исключается.

Когда угол падающего света достигает 90° , угол преломления становится максимальным — так называемый критический угол, или угол касания. Именно этот угол определяется косвенным путем с помощью большинства рефрактометров.

Методика определения [17, 25]

Тщательно протирают поверхности призмы прибора (рекомендуются рефрактометры Аббе и Пульфриха) и устанавливают термостат таким образом, чтобы точность

показаний термометра рефрактометра составляла $0,02^\circ\text{C}$ от требуемой температуры. Включают натриевую лампу и дают ей достичь термического равновесия. Осторожно наполняют чашку для исследуемого образца и дают образцу постоять 5 мин для достижения постоянной температуры. Устанавливают прибор таким образом, чтобы край полосы света, видимый глазом, соприкасался с пересечением рисок окуляра. Отмечают показания шкалы прибора. Чтобы избежать неправильных результатов из-за ложных краев полосы в поле, снимают несколько показаний с различными ее положениями. Записывают средний результат. Показатель преломления можно найти по таблицам, приложенным к прибору.

6. УДЕЛЬНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ

Значение определения удельного сопротивления

Определение удельного сопротивления пластификаторов, как и коэффициента мощности (см. раздел II-7), дает возможность измерить два главных показателя, служащих для контроля качества пластификаторов. Во-первых, оно позволяет определить меру электроизоляционных свойств материала. Вследствие широкого использования пластика в качестве электроизоляционных материалов это свойство пластификаторов имеет первостепенное значение. Во-вторых, примеси, содержащиеся в виде следов, часто придают свойства электропроводности пластификаторам с высоким сопротивлением; таким образом, электрические измерения дают возможность обнаружить их присутствие.

Теория

При измерении удельного сопротивления определяют отношение градиента потенциала к плотности тока (удельное объемное сопротивление). К электродам, подвешенным в исследуемом образце, прилагают в течение определенного промежутка времени известное напряжение и измеряют сопротивление соответствующими приборами.

Методика определения

Снабженный двумя клеммами сосуд, предназначенный для испытания диэлектрических свойств материала, тщательно очищают и наполняют таким количеством испытуемого вещества, чтобы полностью покрыть опущенные в него электроды. В течение 60 сек к сосуду прилагают регулируемое напряжение 500 в. Сопротивление измеряют подходящим вольтметром-амперметром или при помощи мостика Уитстона.

Вычисление результатов измерения

Удельное объемное сопротивление исследуемого пластификатора вычисляют по уравнению

$$P = \frac{A}{l} R_u,$$

где A — эффективная поверхность электрода; R_u — объемное сопротивление в ом; l — средняя толщина исследуемого образца в см.

Полное описание сосудов, применяемых для исследования диэлектрических свойств, измерительных приборов и предварительной обработки образца, дано при изложении метода D 257 АОИМ [9].

7. КОЭФФИЦИЕНТ МОЩНОСТИ

Значение определения коэффициента мощности

Подобно определению удельного сопротивления (см. раздел II-6), измерение коэффициента мощности позволяет получить сведения об изоляционных свойствах пластификатора, предназначенного для использования в производстве электроизоляционных пластиков. Кроме того, коэффициент мощности дает возможность судить о поведении материала в отношении действия переменного тока, в то время как измерение сопротивления при прохождении постоянного тока позволяет судить о его реакции на постоянный ток.

Теория

При измерении коэффициента мощности определяют отношение выраженной в ваттах мощности, потребляемой в конденсаторе, в котором материал является диэлектриком, к произведению синусоидального напряжения и тока, выраженному в вольт-амперах. К электродам, подвешенным в исследуемом образце, подводят ток точно установленной частоты и соответствующими приборами измеряют емкостное сопротивление и потери при переменном токе.

Методика определения

Снабженный двумя клеммами сосуд, предназначенный для исследования диэлектрических свойств пластификатора, тщательно очищают и заполняют таким количеством исследуемого вещества, чтобы электроды были полностью покрыты. Пропускают через вещество переменный ток частотой 60 *гц* (могут быть выбраны и другие частоты). Измеряют емкостное сопротивление и потери при переменном токе с помощью емкостного моста с омическим или индуктивным сопротивлением плечей, двойного Т-образного моста, резонансной цепи или же методом с использованием вольтметра — амперметра — ваттметра.

Полное описание сосудов, применяемых для испытания диэлектрических свойств, измерительных приборов, а также расчетов, дано в методе D 150 АОИМ [8].

8. РАСТВОРИМОСТЬ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Пластификатор часто используют в сочетании с другими пластификаторами или растворителями, и на его характеристики может оказывать влияние растворимость в этих веществах. Понятно, что не существует общего метода испытания для контроля качества, который мог бы быть применим во всех случаях. В каждой сфере применения может возникнуть потребность проведения отдельного исследования свойств растворимости. В общем пластификаторы классифицируют по их растворимости в ряде распространенных органических растворителей, к которым относятся: уксусная кислота, ацетон, спирты, амины, четыреххлористый углерод, касторовое масло, хлороформ, эфиры, гликоли, льняное масло, нефтепродукты, нитрилы, нефтя, нитропарафины, толуол, ксилол и многие другие.

Для большинства случаев применения могут быть проведены испытания на растворимость одного или двух типов. Для испытания на полную смешиваемость определенное количество исследуемого образца разбавляют растворителем до увеличения его объема вдвое. Аналогично разбавляют растворитель испытуемым материалом. Отсутствие помутнения или расслоения при разбавлении свидетельствует о полной смешиваемости. В тех случаях, когда растворимость вещества ограничена, простое добавление измеренного количества вещества к точно установленному объему растворителя позволяет быстро определить, отвечает ли растворимость необходимым требованиям.

9. ТЕМПЕРАТУРА ВСПЫШКИ И ТЕМПЕРАТУРА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Значение определения температуры вспышки и температуры воспламенения

Определения температуры вспышки и температуры воспламенения пластификатора позволяют получить данные, касающиеся мер безопасности при работе с испытуемым материалом и его перевозке, которые должны быть предприняты для предотвращения возникновения опасности пожара. Кроме того, сравнительные данные часто помогают сделать выбор лучшего пластификатора в случае его применения в условиях эксплуатации при высоких температурах. Температура вспышки материала — это температура, до которой должен быть нагрет материал, чтобы произошла вспышка на поверхности исследуемого образца. Температура воспламенения — температура, до которой должен быть нагрет материал, чтобы произошло воспламенение и горение материала в течение не менее 5 сек.

Приборы

Прибор Кливленда АОИМ D 92 [6] для определения температуры вспышки в открытом тигле, полностью укомплектованный.

Термометр на 20—760° F (от—7 до 404°С), отвечающий техническим условиям E 1 АОИМ [19].

Подготовка приборов

Испытание проводят в помещении, достаточно затемненном для того, чтобы можно было легко заметить вспышку испытуемого вещества. Необходимо убедиться в том, что термометр установлен ровно и прочно и защищен от действия тяги. Подвешивают термометр таким образом, чтобы нижняя часть его шарика находилась на расстоянии 6 мм от дна тигля.

Наполняют тигель исследуемым образцом так, чтобы верхняя часть мениска была точно на линии заполнения при комнатной температуре. Удаляют с поверхности пузырьки воздуха. Зажигают горелку и доводят диаметр пламени приблизительно до 4 мм.

А. Определение температуры вспышки

Начинают нагревание с помощью стандартной электроплитки и регулируют ее напряжение реостатом так, чтобы температура исследуемого образца повышалась со скоростью не больше 17°С в минуту до тех пор, пока температура не достигнет точки, приблизительно на 55°С ниже минимальной ожидаемой температуры вспышки. Скорость нагрева уменьшают так, чтобы при температуре образца приблизительно на 28°С ниже ожидаемой точки вспышки она составляла $5 \pm 0,5^\circ\text{C}$ в минуту.

При этой температуре пламя направляют по поверхности жидкости (крест-накрест) в плоскости края тигля. Время, необходимое на одно движение вправо или влево, должно составлять приблизительно 1 сек. После очередного повышения температуры на 3°С повторяют указанную операцию до тех пор, пока в какой-либо точке на поверхности исследуемого образца не будет отмечена вспышка. Не следует принимать за вспышку голубоватый ореол, который иногда окружает пламя на стадиях нагрева, непосредственно предшествующих действительной вспышке. Отмечают и записывают температуру вспышки с точностью до 3°С.

Б. Температура воспламенения

После описанного выше определения температуры вспышки продолжают нагревание со скоростью 5—6°С в минуту, поднося пламя через каждые 3°С подъема температуры до тех пор, пока исследуемый образец не загорится и не будет продолжать гореть в течение не менее 5 сек. За температуру воспламенения принимают температуру, при которой исследуемый образец загорается и продолжает гореть в течение не менее 5 сек.

10. ТЕМПЕРАТУРА ЗАМЕРЗАНИЯ

Значение определения температуры замерзания

Качество многих высокоплавких пластификаторов, таких, как эфиры фосфорной кислоты, ароматические фталаты, N-замещенные толуолсульфонамиды и т. д., часто контролируют по температуре замерзания вещества. Поскольку присутствие примесей вызывает понижение температуры замерзания, этот простой метод позволяет осуществлять весьма чувствительный контроль их содержания. Далее, вследствие того, что данное свойство может быть определено очень точно, описываемое испытание можно сочетать с другими методами для идентификации соединения.

Хотя очень большая точность ($\pm 0,02^\circ\text{C}$) может быть получена при использовании термометров сопротивления и чувствительных мостиков для измерения изменений сопротивления, большинство испытаний для контроля качества проводится с помощью простого лабораторного оборудования, позволяющего быстро получать удовлетворительные результаты.

Методика определения

Определенную часть исследуемого образца помещают в кювету, предназначенную для замораживания испытуемого вещества; кювета снабжена воздушной рубашкой, соответствующей мешалкой и пробкой с двумя отверстиями, через одно из которых проходит ось мешалки. В другое отверстие в пробке вставляют термометр соответствующего диапазона, градуированный с точностью $0,2^\circ\text{C}$, так что можно снимать показания до $0,1^\circ\text{C}$.

Погружают кювету в охлаждающую среду, температура которой поддерживается приблизительно на 15°C ниже минимальной температуры замерзания, допускаемой согласно техническим условиям. Исследуемому образцу дают остыть, непрерывно перемешивая. Температура падает до минимального значения, затем поднимается до максимальной величины и остается по существу постоянной в течение более или менее продолжительного времени. Для большинства контрольных анализов за температуру замерзания принимают максимальную температуру, достигнутую после переохлаждения.

Для некоторых материалов, которые легко переохлаждаются, может потребоваться затравка (кристалл или замерзшее вещество). Кроме того, если требуются более точные результаты, можно построить график зависимости температуры от времени и часть кривой замерзания выше максимума можно экстраполировать до пересечения с кривой охлаждения для определения температуры замерзания [15, 22].

11. ТЕМПЕРАТУРА ЗАСТЫВАНИЯ

Значение определения температуры застывания

Для пластификаторов, используемых при низких температурах, изменение температуры застывания позволяет получить ценные сведения. Температура застывания — это предельная температура, при которой испытуемое вещество еще выливается или течет при охлаждении его в спокойном состоянии в стандартных условиях. Поскольку многие пластификаторы не имеют определенных температур кристаллизации, т. е. они при низких температурах превращаются в гель или «стекло», температура застывания является единственной характеристикой «замерзания».

Приборы

Прибор D 97 АОИМ [7] для определения точки помутнения и температуры застывания.

Термометр со шкалой от -112 до $+70^\circ\text{F}$ (-80 до $+20^\circ\text{C}$), соответствующий техническим условиям АОИМ E1.

Методика определения

В сосуд загружают такое количество исследуемого вещества, чтобы уровень его находился на высоте 50—57 мм. Закрывают сосуд пробкой, в которую вставлен термометр. Термометр устанавливают таким образом, чтобы нижний край капилляра находился на 3 мм ниже уровня исследуемого образца. При необходимости подогревают исследуемый образец без перемешивания до температуры на 17° С выше ожидаемой температуры застывания. Помещают кольцевую прокладку вокруг сосуда на расстоянии 25 мм от его дна, в нижнюю часть рубашки вставляют пробковый диск и помещают сосуд с исследуемым образцом в рубашку на пробковый диск. С понижением температуры сосуд вынимают через каждые 3° С, наклоняя его так, чтобы можно было определить, движется ли в нем вещество, и затем снова помещают сосуд в рубашку. Эта операция должна занимать не более 3 сек. Продолжают охлаждение и наблюдение за текучестью исследуемого образца с интервалами в 3° С до тех пор, пока образец перестанет течь. В этой точке оставляют сосуд в горизонтальном положении ровно на 5 сек. Если исследуемый образец продолжает течь, помещают снова сосуд в рубашку и повторяют испытание с интервалами в 3° С. Продолжают испытание до тех пор, пока не будет наблюдаться никакого движения исследуемого образца при горизонтальном положении сосуда в течение 5 сек. За температуру застывания принимают температуру, превышающую эту температуру затвердевания на 3° С.

Температура охлаждающих смесей, заполняющих рубашку, должна быть на 28° С ниже ожидаемой температуры застывания исследуемого образца и колебаться в пределах приблизительно 17° С.

12. ЦВЕТ

Значение определения цвета

Содержание примесей, имеющих хромофорные группы, может быть установлено путем определения цвета исследуемого образца. Когда цветовой оттенок изменяется от бесцветного до светло-янтарного (цвет, характерный для большинства органических жидкостей), в качестве эмпирического средства для быстрого определения цвета могут быть использованы платиново-кобальтовые стандарты. С помощью указанных стандартов нельзя определить другие оттенки, кроме светло-желтого и красного.

Принцип определения

Платиново-кобальтовые цветовые стандарты содержат тщательно контролируемое количество хлороплатината калия и различные количества хлорида кобальта; для получения стандарта требуемого оттенка концентрацию хлорида кобальта делают различной. Каждая платиново-кобальтовая цветовая единица отвечает содержанию 1 мг металлической платины на 1 л стандартного раствора; соответствующим образом определяют и стандарты: например, платиново-кобальтовый стандарт № 20 содержит 20 мг металлической платины на 1 л раствора.

Стандарты пригодны для копирования оттенка (интенсивности цвета) и цвета смеси окрашенных жидкостей для многих органических жидкостей. Допускается изменение оттенка вследствие небольших изменений количества хлорида кобальта, однако изменения содержания платины недопустимы.

Приготовление платиново-кобальтового стандарта № 500

Отмеряют 500 мл дистиллированной воды в мерную колбу емкостью 1 л, добавляют 100 мл концентрированной химически чистой соляной кислоты и хорошо перемешивают полученный раствор. Отвешивают 1,245 г химически чистого хлороплатината калия K_2PtCl_6 и 1,000 г химически чистого хлорида кобальта $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ с точностью до 1 мг и переносят в колбу. Взбалтывают смесь до полного растворения солей. Раствор,

находящийся в колбе, разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Цвет стандартного раствора эквивалентен 500 платиново-кобальтовым единицам (500 мг металлической платины на 1 л), или в 1 мл этого стандарта содержится 0,5 мг металлической платины.

Для приготовления цветowych стандартов от 1 до 500 платиново-кобальтовый стандарт № 500 разбавляют соответствующим образом дистиллированной водой.

Методика определения

Переносят 100 мл исследуемого образца в одну из двух одинаковых высоких пробирок Несслера емкостью по 100 мл. Наполняют вторую пробирку до метки платиново-кобальтовым стандартным раствором, цвет которого идентичен цвету исследуемого образца, что определяется по предварительной оценке. Сравнивают цвета исследуемого образца и стандарта, глядя на пробирку сверху вниз на белом фоне.

Заменяют жидкость во второй пробирке на более светлые или темные стандарты до тех пор, пока цвет стандарта не будет точно совпадать с цветом исследуемого образца.

13. ЗАПАХ И ВКУС

Запах пластификаторов имеет значение в тех случаях, когда материал используется для изготовления предметов домашнего обихода, применяется при высоких температурах или служит для изготовления упаковочных материалов. Аналогичным образом может быть важно отсутствие вкуса. Поэтому обычно осуществляется тщательный контроль запаха и вкуса пластификатора.

При проведении большинства испытаний на запах несколько капель исследуемого образца наносят на фильтровальную бумагу и проверяют, не имеет ли вещество неприятного запаха. Требования, предъявляемые к запаху, часто меняются в зависимости от области применения пластификатора. Для ряда применений проводится следующее испытание: 50 мл исследуемого образца помещают в химический стакан емкостью 100 мл и нагревают для повышения давления пара соединения, тем самым увеличивая концентрацию паров, что помогает обнаруживать нежелательный (неприятный) запах.

При испытании на вкус погружают в исследуемый образец стеклянную палочку и притрагиваются к ней языком. При этом не должно отмечаться неприятного вкуса. Само собой разумеется, что в целях безопасности, прежде чем производить испытания на вкус, необходимо тщательно проверить, не ядовито ли вещество.

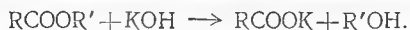
III. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭФИРОВ

Принцип определения

Эфиры, особенно фосфаты и фталаты, являются наиболее широко применяемыми пластификаторами, чистоту которых легко определить путем омыления.

В присутствии измеренного избытка едкого кали эфир омыляется с образованием нейтральной соли и соответствующего спирта:



При необходимости в качестве общего растворителя используется изопропанол.

Количество прореагировавшего едкого кали, которое определяется путем титрования избытка КОН стандартным раствором неорганической кислоты, является мерой первоначального содержания эфира.

Реагенты

Едкое кали, 1,0 н. водный раствор.
 Изопропанол безводный
 Метанол безводный.
 Индикатор фенолфталеин, 1%-ный спиртовый раствор.
 Серная кислота стандартная 0,5 н.
 Соляная кислота стандартная 0,5 н.

Методика определения

Берут несколько выдерживающих нагревание толстостенных склянок, приспособленных для проведения опытов под давлением, так чтобы их хватило для проведения всех холостых опытов и определений с исследуемым образцом в параллельных пробах. В каждую из склянок осторожно наливают пипеткой по 25 мл 1,0 н. водного раствора едкого кали, используя одну и ту же пипетку; для лучшего растворения добавляют достаточное количество изопропанола (но не больше 40 мл). Две склянки оставляют для холостых определений. В каждую из остальных склянок вводят такое количество исследуемого образца, которое содержит не более 0,016 моля (16 миллиэквивалентов) эфира. Склянки плотно закрывают и тщательно заворачивают в брезентовые мешки. Исследуемые образцы и холостые пробы помещают как можно ближе друг к другу в паровую баню с температурой $98 \pm 2^\circ \text{C}$ на точно определенное время. Уровень воды в бане поддерживается таким, чтобы она едва покрывала жидкость в склянках. Затем вынимают склянки из бани и дают им остыть до комнатной температуры. Когда склянки остынут, мешки открывают, склянки осторожно откупоривают, чтобы уменьшить давление, и после этого вынимают из мешков. В каждую склянку добавляют 6—8 капель фенолфталеина и титруют их содержимое стандартной 0,5 н. серной кислотой до исчезновения розовой окраски. Если добавлялось более 25 мл изопропанола, титруют стандартной 0,5 н. соляной кислотой.

Вычисление результатов анализа

$$\text{Вес. \% эфира} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot N \cdot F}{a}$$

где V_1 — объем (в мл) кислоты нормальности N , израсходованной на титрование исследуемого образца; V_2 — объем (в мл) кислоты нормальности N , израсходованной в холостом опыте; F — множитель = (мол. вес соединения $\times 100$) / (число реагирующих групп $\times 1000$); a — навеска исследуемого вещества (в граммах). При определении содержания эфиров, отличающихся большим молекулярным весом и не поддающихся быстрому омылению в водном растворе едкого кали, в качестве реакционной среды для получения высокой температуры омыления используется диэтиленгликоль.

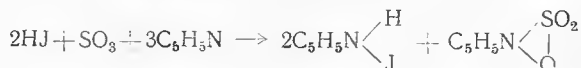
2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ**Принцип определения**

Настоящая методика [18] определения любой концентрации воды основана на методе Фишера [20] с учетом последующих исследований реакции двуокиси серы — иода, проведенных Смитом, Бриантом и Митчеллом [24].

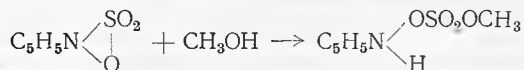
В присутствии воды иод и двуокись серы, растворенные в безводном метаноле, реагируют согласно следующему уравнению:



В реактиве Фишера содержится достаточное количество пиридина для поглощения образующихся в процессе реакции иодистоводородной кислоты и трехокиси серы:



Соль пиридин — трехокись серы реагирует с метанолом, предотвращая тем самым поглощение второго моля воды



Когда раствор, содержащий воду, титруют реактивом Фишера, окраска, обусловленная присутствием иода, немедленно исчезает до тех пор, пока не будет поглощено все количество воды. Устойчивая коричневая окраска указывает на конечную точку титрования.

Реактив $\text{SO}_2 - \text{J}_2$

Наливают 1200 мл свежеперегнанного безводного пиридина в склянку емкостью 4 л, снабженную притертой пробкой. Добавляют в склянку 380 г иода, плотно закупоривают склянку и устанавливают в аппарат для смешивания. Смешивание производят в течение 30 мин или до полного растворения иода. Затем разбавляют содержимое склянки 2700 мл безводного метанола. Через стеклянную трубку, доходящую до дна склянки, пропускают 290 г двуокиси серы; последнюю предварительно высушивают, пропуская через концентрированную серную кислоту. Перед употреблением содержимому склянки дают отстояться в течение 48 час. (Замечание. В течение этого времени титр раствора меняется довольно быстро.) Присоединяют к склянке 50-миллилитровую автоматическую бюретку, имеющую соединение из притертого стекла, аналогичное модели J-740, поставляемой «Scientific Glass and Apparatus Company». Все отводы, куда может проникнуть воздух, защищают трубками, заполненными аскаритом. При использовании обычной бюретки без специальных предохранительных мер метод дает неточные результаты.

Предосторожности при использовании реактива. Необходимо использовать лишь тщательно высушенный прибор. При титровании добавляют реактив к раствору, содержащемуся в колбе, без встряхивания до тех пор, пока не появится устойчивая коричневая окраска иода. Во время титрования раствор приобретает желтую окраску после добавления первых нескольких миллилитров реактива. Не следует принимать эту окраску за истинную конечную точку титрования, ибо, хотя к концу титрования желтая окраска темнеет, переход от желтого цвета к красновато-коричневому выражен резко и воспроизводим. Вблизи конечной точки титрования взбалтывают содержимое колбы и продолжают титровать до тех пор, пока изменение цвета в красновато-коричневый станет устойчивым. Сохраняют колбу закупоренной как можно дольше, ибо в воздухе содержится достаточное количество влаги, чтобы сделать конечную точку титрования менее резко выраженной. Если относительная влажность высока, то в качестве сосудов для титрования предпочитают пользоваться мерными колбами. Если множитель становится меньше 0,20, то в присутствии некоторых альдегидов получают ошибочные результаты.

Установка титра раствора. В две конические колбы емкостью по 125 мл с притертыми стеклянными пробками наливают по 25 мл безводного метанола. В каждую из колб добавляют из бюретки реактив $\text{SO}_2 - \text{J}_2$ до тех пор, пока не появится устойчивая светлая красновато-коричневая окраска. Добавляя реактив по каплям, доводят оба раствора до одинаковой окраски. Одну из колб оставляют для холостого определения. Во вторую колбу вводят шприцем 0,08—0,10 г дистиллированной воды, взвешенной с точностью до 0,1 мг. Тотчас же титруют реактивом $\text{SO}_2 - \text{J}_2$ до появления устойчивой светлой красновато-коричневой окраски, используя холостой раствор в качестве индикаторного, который помогает определить правильную окраску в конечной точке титрования. Титрованный раствор оставляют в качестве холостого, а нетитрованный холостой раствор используют для контрольного определения, снова добиваясь идентичной окраски двух растворов. Повторные установки титра должны давать результаты, совпадающие в пределах 0,001 г воды на 100 мл реактива.

Методика определения

Наливают по 25 мл безводного метанола в три конические колбы емкостью по 125 мл, снабженные притертыми стеклянными пробками. Если исследуемый образец содержит мешающее определению карбонильное соединение, то метанол заменяют 50 мл свежеперегнанного пиридина. Если исследуемый образец содержит мешающий определению амин, метанол заменяют 50 мл смеси (1 : 1) метанола и пиридина, содер-

жащей 100 г двуокиси серы на 1 л. В каждую колбу добавляют из бюретки реактив SO_2-J_2 до появления устойчивой светлой красновато-коричневой окраски. Добавляя реактив по каплям, добиваются идентичной окраски растворов в проходящем свете. Одну из колб оставляют в качестве холостого раствора. В другую колбу вводят такое количество исследуемого образца, которое содержит не более 0,01 г воды, эквивалентной приблизительно 35 мл реактива. Немедленно титруют реактивом SO_2-J_2 до появления устойчивой светлой красновато-коричневой окраски, используя холостой раствор в качестве индикаторного, который помогает определить правильную окраску в конечной точке титрования.

Вычисление результатов анализа

Установка титра раствора

Множитель F , вес воды (в граммах), эквивалентной 100 мл реактива $= \frac{G \cdot 100}{V}$,

где G — вес воды (в граммах); V — объем (в мл) раствора, израсходованного на титрование.

О п р е д е л е н и е

$$\text{Вес. \% воды} = \frac{V \cdot F}{a},$$

где V — объем (в мл) реактива SO_2-J_2 , требуемый для титрования образца; F — множитель; a — навеска исследуемого образца (в граммах).

Если необходимо определить величину множителя, изменяющегося в зависимости от температуры, пользуются поправкой $\Delta F/^\circ\text{C} = -0,0004$.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ

Пользуясь бюреткой, наливают 50 мл исследуемого образца в коническую колбу емкостью 250 мл и титруют 0,1 н. раствором едкого кали в 99%-ном метаноле. При этом в качестве индикатора применяют 1%-ный раствор фенолфталеина. Подсчитывают вес исследуемого образца по удельному весу и выражают кислотность числом миллиграммов едкого кали, расходуемых на нейтрализацию 1 г исследуемого образца. В случае эфиров результаты анализа выражают также в весовых процентах соответствующей кислоты, содержащейся в исследуемом продукте.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ НЕНАСЫЩЕННОСТИ (ИОДНОЕ ЧИСЛО)

Иодное число численно равно количеству граммов иода, прореагировавшего со 100 г исследуемого образца, или весовому проценту иода, поглощенного исследуемым образцом. На практике пользуются смесью иода с бромом, но поглощение смеси галогенов пересчитывается на эквивалентный вес одного иода.

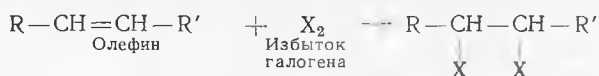
Данная методика была разработана для определения степени ненасыщенности углеводорода или смеси углеводородов. Степень ненасыщенности выражают эмпирическим путем, а именно в виде иодного числа.

Простые олефино-парафиновые смеси позволяют получать результаты, близкие к теоретическим значениям. В общем диены и предположительно ацетилены реагируют с гораздо меньшим количеством галогена, чем требуется теоретически. Метод может быть использован для кислородсодержащих соединений, таких, как животные и растительные масла, однако альдегиды и другие подобные им соединения мешают определению, взаимодействуя с галогеном. Описываемая ниже методика определения иодного числа применима лишь к веществам, растворимым в четыреххлористом углероде или хлороформе.

Принцип метода

Взвешенный исследуемый образец растворяют в четыреххлористом углероде или хлороформе, к которому добавляют избыток раствора иода

и брома в ледяной уксусной кислоте:



После начальной реакции избыток галогена реагирует с иодидом калия, освобождая эквивалентное количество свободного иода, который оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия.

Реагенты

Раствор иода. Растворяют 13,2 г иода и 3 мл брома в 1 л ледяной уксусной кислоты.

Четыреххлористый углерод х. ч. или хлороформ х. ч.

Иодид калия, 10%-ный раствор.

Тиосульфат натрия, стандартный 0,1 н. раствор.

Индикатор — крахмал, 1,0%-ный водный раствор, свежеприготовленный.

Соотношение количеств исследуемого образца и реагента

Соотношение количеств исследуемого образца и используемого реагента должно быть таким, чтобы во время реакции было израсходовано не более трети реагента. Приводимые ниже данные показывают правильное соотношение количеств исследуемого образца и реагента для различных значений иодного числа:

Иодное число	10	50	100	150	200	300
Вес исследуемого образца, г	2,0	0,4	0,2	0,2	0,2	0,1
Количество раствора, мл	25	25	25	40	50	40

Методика определения

При помощи подходящей пипетки для взвешивания точно отвешивают требуемое количество исследуемого образца в коническую колбу емкостью 500 мл, снабженную стеклянной пробкой. В колбу предварительно наливают четыреххлористый углерод или хлороформ (10 мл). Добавляют из бюретки указанное количество раствора иода. Колбу закрывают пробкой и ее содержимое энергично взбалтывают. Оставляют колбу на 30 ± 2 мин в темном месте. После этого добавляют 25 мл 10%-ного раствора иодида калия и снова взбалтывают содержимое колбы. Добавляют 100 мл дистиллированной воды и опять взбалтывают смесь. Не прекращая перемешивания, немедленно титруют избыток иода стандартным 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до тех пор, пока желтая окраска иода не станет слабой. Добавляют индикатор крахмал и продолжают титрование до исчезновения голубой окраски. К концу титрования энергично взбалтывают содержимое колбы, чтобы быть уверенным в том, что весь иод удален из слоя четыреххлористого углерода или хлороформа. По той же методике проводят холостой опыт с реагентами.

Вычисление результатов анализа

$$\text{Иодное число} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot N \cdot 12,69}{a},$$

где V_1 — объем (в мл) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ нормальности N , израсходованный на титрование исследуемого образца; V_2 — объем (в мл) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ нормальности N , израсходованный на титрование в холостом опыте; a — навеска исследуемого вещества (в граммах).

Данная методика заимствована из метода, применяемого в лабораториях «Union Carbide Chemicals Company». Описание похожей методики, предусматривающей использование раствора Вийса (раствор иода и хлора в ледяной уксусной кислоте), дано при изложении метода Cd1-25 Американского общества нефтехимиков [1].

5. КОРРОЗИЯ (ИСПЫТАНИЯ С МЕДНОЙ ПЛАСТИНКОЙ)

Методика определения

Применяют полированные медные пластинки размером $75 \times 12,5 \times 1,5$ мм, вырезанные из мягких отпущенных шин, используемых для электрических проводников и соответствующих техническим условиям В187 [4] АОИМ для медных шин, стержней и профилей; их тянут и из заготовок или стержней электролитической меди, соответствующих техническим условиям В 5 АОИМ [3] для заготовок из электролитической меди для волочения проволоки, а также изготовления плит, пластин, болванок и других изделий. Тщательно зачищают и полируют обе стороны металлической пластинки наждачной бумагой № 00. Помещают 30 мл исследуемого образца в чистую сухую пробирку 25×150 мм. Через минуту после завершения полировки опускают медную пластинку в пробирку с исследуемым образцом. Закрывают пробирку пробкой с отверстием и помещают на 3 час (± 5 мин) в термостат, температура в котором поддерживается на уровне $100 \pm 1^\circ$. Быстро погружают пластинку в ацетон, не содержащий серы, налитый в чистый химический стакан. Затем пластинку вынимают и тщательно высушивают. Определяют на глаз, имеются ли на ней следы коричневых или разноцветных пятен, которые указывают на коррозию. Допускается легкое изменение окраски от желтой до оранжевой или пестрого оттенка.

Данная методика заимствована из фактически используемого метода и представляет собой модификацию методики, описанной в D 268 АОИМ [10].

6. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОКИСЛЯЮЩИХСЯ ПЕРМАНГАНАТОМ СОЕДИНЕНИЙ

Контрольным испытаниям, широко используемым для многих типов соединений, является реакция с перманганатом. В нейтральном растворе «окисляющиеся вещества», или «восстановители», восстанавливают перманганат до двуокиси марганца; реакция сопровождается соответствующим обесцвечиванием розовой окраски, характерной для перманганата калия.

Приведенный ниже пример взят из анализа ди(2-этилгексил)фталата; для других пластификаторов продолжительность анализа может меняться.

Методика определения

При помощи подходящей пипетки переносят 20 мл исследуемого образца в один из двух градуированных цилиндров емкостью по 50 мл, снабженных стеклянными пробками. Во второй градуированный цилиндр наливают 20 мл дистиллированной воды и оставляют его для проведения холостого опыта. В сосуд с исследуемым образцом добавляют 15 мл ацетона такого качества, чтобы 100 мл сохранили розовую окраску, придаваемую 0,5 мл 0,1%-ного раствора перманганата калия в течение не менее 2 час. Охлаждают цилиндры до $20 \pm 0,02^\circ$ С в соответствующем термостате с постоянной температурой. В каждый сосуд вводят точно 0,1 мл стандартного 0,1 н. раствора перманганата калия при помощи измерительной пипетки. Затем тщательно перемешивают содержимое цилиндра и закрывают его пробкой. Дают цилиндрам постоять при слабом свете в течение 10 мин. Отмечают окраску раствора исследуемого образца и холостого раствора. Розовая окраска перманганата не должна полностью исчезнуть из раствора исследуемого образца.

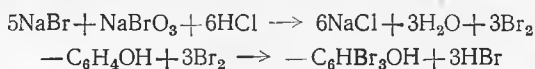
7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНЫХ ФЕНОЛОВ

Данное определение обычно проводят при исследовании трикрезилфосфата и трифенилфосфата [10].

Принцип определения

При добавлении неорганической кислоты реактив бромид натрия — бромат натрия выделяет свободный бром, который реагирует с фенолом

согласно следующим уравнениям:



Количество брома, поглощенного фенолом, которое определяется путем титрования его избытка тиосульфатом натрия, является мерой содержания фенола.

Реагенты

Едкий натр, 2,5%-ный раствор.
 Реактив бромид натрия — бромат натрия. Для его приготовления разбавляют 10,09 г бромида натрия и 2,95 г бромата натрия дистиллированной водой до объема 1 л.
 Иодид калия, 6,0%-ный водный раствор.
 Соляная кислота концентрированная.
 Индикатор — крахмал, 1%-ный водный раствор свежеприготовленный.
 Тиосульфат натрия, 0,05 н. раствор.

Методика определения

В мерную колбу емкостью 250 мл, содержащую 50 мл 2,5%-ного раствора едкого натра, нагретого до 65°, вводят 10 г исследуемого образца, взвешенного с точностью до миллиграмма. Энергично встряхивают колбу в течение 3 мин, разбавляют до объема 250 мл и затем фильтруют ее содержимое. Пользуясь подходящей пипеткой, переносят 100 мл фильтрата в колбу емкостью 300 мл, снабженную стеклянной пробкой. Добавляют из бюретки 15 мл реактива бромида натрия — бромата натрия и затем 5 мл концентрированной соляной кислоты. Немедленно закупоривают колбу, встряхивают ее содержимое и дают постоять в течение 15 мин. Добавляют 10 мл раствора иодида калия и титруют выделившийся иод 0,05 н. раствором тиосульфата натрия. В конце титрования добавляют несколько миллилитров индикатора крахмала и продолжают титрование до исчезновения голубой окраски. Проводят холостое титрование описанным выше методом, пользуясь теми же самыми реагентами.

Вычисление результатов анализа

$$\text{Содержание фенола (вес. \%)} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot N \cdot 2,5 \cdot F}{a}$$

где V_1 — объем (в мл) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ нормальности N , израсходованный на титрование исследуемого образца; V_2 — объем (в мл) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ нормальности N , израсходованный в холостом опыте; 2,5 — поправка на аликвотную часть, 250/100; F — множитель = (мол. вес фенола \times 100)/(6 \times 1000); a — навеска исследуемого образца (в граммах).

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП И ГИДРОКСИЛЬНОГО ЧИСЛА

Описываемая ниже методика была разработана для определения содержания соединений, содержащих группы ОН, путем ацилирования их смесью фталевого ангидрида и пиридина. Метод применим для анализа соединений, содержащих гидроксильные группы, связанные с атомами углерода, которые в свою очередь соединены только с атомами углерода или водорода. К этой группе соединений относятся спирты и гликоли.

Данная методика также количественно применима к образцам, содержащим любое количество насыщенных альдегидов или соединений, которые в условиях реакции образуют свободные карбонильные группы.

Описываемая методика может быть также использована для определения гидроксильного числа. Гидроксильное число выражается в весовых процентах гидроксила, связанного с атомом углерода, который в свою оче

редь соединен только с атомами углерода или водорода. Для чистого соединения теоретическое гидроксильное число может быть вычислено по уравнению

$$\text{Теоретическое гидроксильное число} = \frac{\text{Число групп OH} \cdot 17,01 \cdot 100}{\text{Мол. вес}}$$

Определению мешают первичные, вторичные и третичные амины. Первичные и вторичные амины мешают почти количественно. Третичные алифатические амины проявляют достаточно основные свойства, чтобы вызывать серьезные ошибки в конечной точке титрования.

Кроме того, определению мешают меркаптаны, высшие жирные кислоты и легко омыляемые эфиры, такие, как метилацетат или алкилформиаты.

Третичные спирты этерифицируются и дегидратируются, поэтому их присутствие не допустимо. Вторичные гидроксильные соединения, содержащие карбонильную группу в β -положении, не этерифицируются, но могут быть дегидратированы реагентом. Если процесс дегидратации протекает количественно, то содержание этих соединений может быть определено в том случае, если избыток реагента прореагирует с анилином. Разность результатов титрования холостого раствора и раствора исследуемого образца представляет меру содержания соединения.

Вода взаимодействует с реагентом, однако, если количество содержащейся воды известно, так что можно контролировать величину навески исследуемого образца, небольшие количества воды допустимы. Поскольку реагент гидролизуется непосредственно во время титрования, единственным ограничивающим фактором для присутствия больших количеств воды является значительно возрастающая экспериментальная ошибка вследствие резкого уменьшения размера навески исследуемого образца.

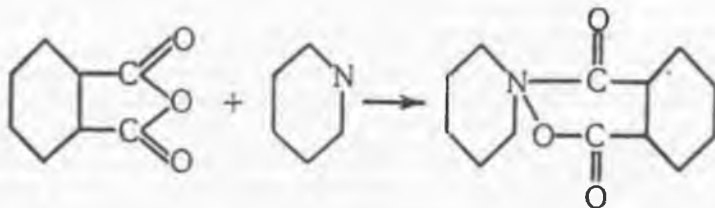
Насыщенные альдегиды не мешают определению и допускаются в любой концентрации при условии тщательного соблюдения установленной методики.

Вследствие взаимодействия реагента со спиртом, даже при комнатной температуре, индикатор фенолфталеин следует добавлять в виде раствора в пиридине, а не в спирте.

Поскольку определение основано на ацидиметрическом титровании, необходимо вводить соответствующую поправку, если исследуемый образец не нейтрален по индикатору фенолфталеину в водной среде.

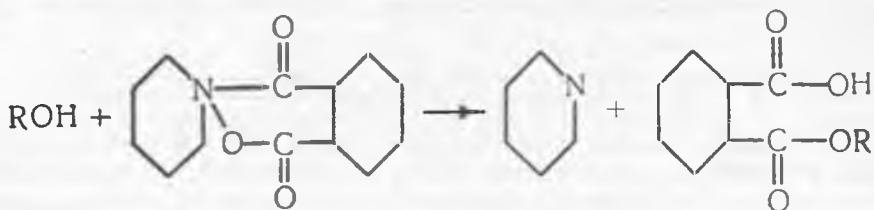
Принцип определения

Фталевый ангидрид взаимодействует с пиридином с образованием пиридинийфталата согласно следующему уравнению:

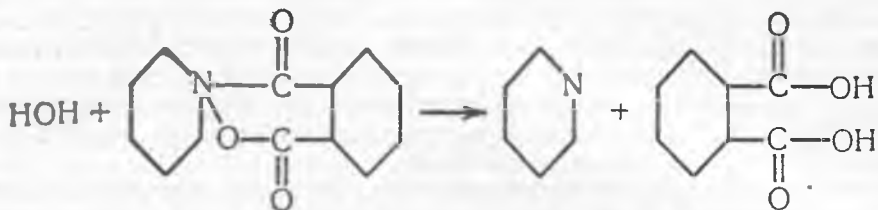


Некоторые гидроксилсодержащие соединения взаимодействуют количественно с пиридинийфталатом с образованием одного эквивалента титруе-

мой кислоты согласно следующему уравнению:



После того как исследуемый образец и реагент прореагировали, избыток реагента титруют стандартным водным раствором едкого натра, а пиридинийфталат немедленно гидролизуют с образованием двух эквивалентов титруемой кислоты согласно уравнению



Проводят холостое титрование, при котором реагенту дают прореагировать в аналогичных условиях. Разница в количествах щелочи, необходимой для титрования исследуемого образца и для холостого титрования, является мерой содержания определяемого спирта.

Реагенты

Фталевый ангидрид ч. д. а.

Пиридин свежеперегнанный.

Индикатор — фенолфталеин, 1,0%-ный раствор в пиридине.

Едкий натр, стандартный 0,5 н. раствор.

Приготовление смеси фталевого ангидрида и пиридина. Отвешивают 112 г фталевого ангидрида в 800 мл свежеперегнанного пиридина, содержащегося в склянке из темного стекла емкостью около 1 л, закрытой стеклянной пробкой. Энергично встряхивают содержимое склянки до полного растворения. Перед употреблением рекомендуется оставить смесь на ночь; однако раствор можно нагревать в горячей воде до тех пор, пока не произойдет слабое охлаждение реагента, что указывает на завершение реакции.

Методика определения

Подготавливают достаточное количество выдерживающих нагревание толстостенных склянок для проведения всех холостых определений и определений с исследуемым образцом в двух параллельных пробах. Осторожно наливают пипеткой в каждую из склянок 25 мл смеси фталевого ангидрида — пиридина, используя одну и ту же пипетку. Каждую склянку продувают в течение 2 мин несильной струей азота через трубку, вставленную в шейку склянки и зажатую таким образом, чтобы отверстие находилось как раз над поверхностью жидкости. При работе со склянками необходимо принимать меры предосторожности, чтобы в них не проник воздух, иначе потребуются повторная продувка. Немедленно закупоривают склянки и оставляют две из них для холостого определения. Если исследуемый образец представляет аликвотную часть разбавленного раствора, то, прежде чем производить продувку, в каждый из холостых растворов добавляют эквивалентное количество разбавителя. В каждую из остальных склянок вводят рассчитанное количество исследуемого образца, которое содержит не более 18 миллиэквивалентов гидроксидов. Тщательно заворачивают каждую склянку в брезентовый мешок. Помещают склянки с исследуемым образцом и холостыми растворами как можно ближе друг к другу в паровую баню с температурой $98 \pm 2^\circ\text{C}$ и нагре-

вают до завершения реакции. Уровень воды в бане поддерживают таким, чтобы она едва закрывала жидкость в склянках. Затем вынимают склянки из бани и дают им остыть на воздухе до комнатной температуры. Когда склянки охладятся, раскрывают мешки, открывают склянки для уменьшения давления и вынимают их из мешков. К каждому раствору исследуемого образца и холостому раствору добавляют точно 50 мл стандартного 0,5 н. раствора едкого натра, используя одну и ту же пипетку. Необходимо по возможности отводить одно и то же время для осушки каждой склянки, так как количество влаги, содержащейся в склянке, не учитывается при окончательном расчете. Добавляют 5 капель индикатора фенолфталеина и титруют стандартным 0,5 н. раствором едкого натра до появления розовой окраски, сохраняющейся в течение не менее 15 сек.

Вычисление результатов анализа

$$\text{Вес. \% гидроксилсодержащего соединения} = \frac{(B - A) N \cdot F}{a};$$

$$\text{Эспериментальное гидроксильное число} = \frac{(B - A) N \cdot 1,701}{a}$$

где A — объем (в мл) NaOH, израсходованный на титрование исследуемого образца; B — объем (в мл) NaOH, израсходованный в холостом опыте; N — нормальность применяемого раствора NaOH; F — множитель = (мол. вес гидроксилсодержащего соединения $\times 100$) / (число групп OH $\times 1000$); a — навеска образца (в граммах).

Данная методика используется главным образом для определения гидроксилсодержащих примесей в пластификаторах, однако она может быть также применена для определения чистоты пластификаторов, содержащих гидроксильные группы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Am. Oil Chemists' Soc. Official and Tentative Methods, 16th, ed., Method Cd 1-25.
2. Am. Publ. Health Assoc., Standard Methods for the Examination of Water and Sewage, 8th ed., New York, 1936.
3. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 2, B 5-43, Philadelphia, 1955, p. 22.
4. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 2, B 187-55, Philadelphia, 1955, p. 302.
5. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 5, D 86-54, Philadelphia, 1955, p. 7.
6. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 5, D 92-52, Philadelphia, 1955, p. 33.
7. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 5, D 97-47, Philadelphia, 1955, p. 54.
8. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 6, D 150-54T, Philadelphia, 1955, p. 54.
9. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 6, D 257-54T, Philadelphia, 1955, p. 471.
10. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 4, D 268-53, Philadelphia, 1955, p. 438.
11. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 5, D 287-55, Philadelphia, 1955, p. 156.
12. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 5, D 445-53T, Philadelphia, 1955, p. 192.
13. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 5, D 446-53, Philadelphia, 1955, p. 225.
14. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 5, D 891-51, Philadelphia, 1955, p. 1263.
15. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 5, D 1015-55, Philadelphia, 1955, p. 465.

16. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 5, D 1078-49T, Philadelphia, 1955, p. 544.
17. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 5, D 1218-52T, Philadelphia, 1955, p. 648.
18. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 5, D 1364-55T, Philadelphia, 1955, p. 774.
19. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 5, E 1-55, Philadelphia, 1955, p. 1315.
20. Fischer K., *Angew. Chem.*, 48, 394—396 (1935); *Chem. Abstr.*, 29, 6532 (1935).
21. Getman F. H., Daniels F., *Outlines of Theoretical Chemistry*, Wiley, New York, 1943.
22. Glasgow A. R., Jr., Streiff A. J., Rossini F. D., *J. Res. Natl. Bur. Standards*, 35, 355 (1945).
23. Peffer E. L., Blair M. G., *Natl. Bur. Standards Circ.*, № 477 (Sept. 1, 1947).
24. Smith D. M., Bryant W. M. D., Mitchell J., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 2407 (1939).
25. «Физические методы органической химии», под. ред. А. Вайсбергера, том II, Издательство ИЛ, 1952.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Бауер К., *Анализ органических соединений*, ИЛ, 1953.
2. Дринберг А. Я., *Технология пленкообразующих веществ*, Госхимиздат, 1955.
3. Киселев В. С., *Олифа и лаки*, Госхимиздат, 1949.
4. Киселев В. С., *Руководство к практическим занятиям по технологии пленкообразующих веществ*, Госхимиздат, 1948.
5. Киселев В. С., Абашкина А. Ф., *Производство лаков, олиф и красок*, Госхимиздат, 1953.
6. Лазарев А. И., Сорокин М. Ф., *Синтетические смолы для лаков*, Госхимиздат, 1953.
7. Лосев И. П., Тростянская Е. Б., *Химия синтетических полимеров*, Госхимиздат, 1960.
8. Лосев И. П., Федотова О. Я., *Практикум по химии высокомолекулярных соединений*, Госхимиздат, 1962.
9. Пик М. Ш., Левин А. Н., *Основы производства изделий из пластмасс*, Госхимиздат, 1954.
10. Стрелихеев А. А., Деревицкая В. А., *Основы химии высокомолекулярных соединений*, Госхимиздат, 1961.
11. Thinius K., Schröder E., *Chem. Technik*, 5, 611 (1953).

XIX. СИНТЕТИЧЕСКИЕ И НАТУРАЛЬНЫЕ ВОЛОКНА

М. Стэплиз

M. L. Staples (Ontario Research Foundation)

I. ОБЩИЙ ОБЗОР

Внедрение в практику синтетических волокон и быстрое развитие науки о смешанных волокнах значительно усложнило проблемы, связанные с анализом смесей волокон. Когда главнейшими техническими волокнами были хлопок, лен, шелк и шерсть, то количественное разделение компонентов смесей представляло сравнительно простую задачу. В настоящее время смеси волокон могут содержать не только натуральные, но и синтетические волокна — от одного типа до двух десятков и более. Положение еще более осложняется тем, что некоторые текстильные волокна, нашедшие техническое применение, к тому же подвергаются изменениям либо физическими, либо химическими методами, что приводит к изменению свойства волокна, от которого первоначально зависело применение того или иного метода химического разделения.

В настоящее время невозможно четко представить какую-либо аналитическую схему, которая была бы применима ко всем типам волокон. Хотя в данной статье основное внимание уделено синтетическим волокнам, в ней также рассматривается несколько наиболее важных типов натуральных волокон по той причине, что они могут встречаться в смесях с синтетическими волокнами. Даже в области синтетических волокон оказалось необходимым произвести выбор, ибо некоторые типы волокон уже устарели, ряд волокон представляет ограниченный интерес с технической точки зрения, а другие еще находятся в стадии экспериментальной разработки.

Техническая литература по анализу волокон весьма обширна; предложено несколько схем количественного разделения смесей волокон [4, 37, 53, 70, 81, 85]. Однако не все из опубликованных методов одинаково надежны; кроме того, одни из них проще и легче использовать, нежели другие. При выборе методов, описываемых в настоящей статье, была сделана попытка остановиться на тех методах, с помощью которых можно получить достаточно точные результаты и которые требуют оборудования, обычно имеющегося в типовых аналитических лабораториях. В некоторых случаях приведено несколько методов разделения, когда опыт показывает, что удовлетворительное разделение можно осуществить не одним, а рядом методов.

Несмотря на то, что в задачу настоящей статьи входит главным образом описание химических методов анализа волокон, в ней также рассматривается несколько физических методов разделения, которое более трудно или вовсе невозможно осуществить химическими методами. Большинство методов описаны достаточно подробно, что позволяет аналитику пользоваться приведенным описанием, не прибегая к дополнительной литературе. Рассматриваются методы анализа смесей, представляющих собой различные комбинации перечисленных ниже волокон.

Натуральные целлюлозные волокна

Лен.
Хлопок.

Искусственные целлюлозные волокна

Вискозный шелк.
Медноаммиачный искусственный шелк.

Волокна на основе эфиров целлюлозы

Волокно на основе ацетата целлюлозы («вторичный» ацетат: 53—55% связанной уксусной кислоты).

Волокно на основе триацетата целлюлозы (60—62,5% связанной уксусной кислоты) — арнел, коурплета.

Волокно на основе ацетата целлюлозы (частично омыленный) — целкос.

Волокно на основе ацетата целлюлозы (полностью омыленный) — фортизан.

Натуральные белковые волокна

Волосяные волокна.
Шелк (культивированный).
Шерсть.

Искусственные белковые волокна

Волокно земляного ореха — ардил F и ардил B.

Зеиновое волокно — викара.

Казеиновое волокно — фибролан ВХ.

Синтетические волокна

Полиакриловые волокна — орлон типа 42, акрилан, крезлан (X-54).

Полиамидные волокна — найлон 66, найлон 6.

Полиэфирные волокна — дакрон, терилен.

Полиэтиленовые волокна — политен.

Поливинилхлоридные волокна — ровил, фибравил.

Поливинилхлоридацетатные волокна — виньон НН.

Поливинилхлоридакрилонитриловые волокна — дайнел.

Поливинилиденхлоридные волокна — саран.

Полистироловые волокна — полифайбер.

И. КАЧЕСТВЕННАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВОЛОКОН

Прежде чем приступить к количественному анализу, необходимо установить, какие виды волокон содержатся в анализируемой смеси. Зная состав исследуемой смеси, можно выбрать наиболее подходящие методы разделения отдельных компонентов смеси. Идентификация основана на исследовании отличительных свойств волокна; на практике рекомендуется подтверждать идентификацию методом, отличным от того типа испытания, посредством которого было идентифицировано волокно первый раз. Например, испытание на окрашивание может быть использовано для подтверждения иденти-

фикации, первоначально проведенной путем определения температуры воспламенения или микроскопического исследования.

Методы, применяемые в большинстве лабораторий для качественной идентификации волокон, можно отнести к следующим группам:

- 1) микроскопическое исследование;
- 2) отношение к нагреванию;
- 3) удельный вес;
- 4) показатель преломления;
- 5) окрашивание красителями;
- 6) действие отдельных растворителей.

Изложение материала в данной статье построено на кратком рассмотрении указанных шести групп. При любом исследовании, включающем идентификацию волокон, необходимо иметь для сравнения подлинные образцы известных типов волокон.

1. МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Морфологическая структура текстильных волокон часто дает надежный способ их идентификации и при наличии некоторого опыта позволяет легко распознать отдельные виды волокон. При проведении микроскопического исследования рассматривается либо продольный, либо поперечный срез волокна. При рассмотрении продольного среза натуральных волокон обычно отмечается неправильная форма, причем отличная от волокна к волокну. Синтетические волокна, как правило, характеризуются симметричной и ровной структурой. Маттированные синтетические волокна отличаются от натуральных волокон крапчатым внешним видом, что объясняется содержанием пигмента. В поперечном срезе некоторые волокна также имеют характерную форму. Это становится очевидным при изучении микрофотографий текстильных волокон, которые можно найти в ряде опубликованных работ [2, 21, 39, 54, 81, 91, 94].

2. ОТНОШЕНИЕ К НАГРЕВАНИЮ

Определение температуры воспламенения является одним из простейших и старейших методов идентификации волокон. При проведении испытания к небольшому пламени подносят пучок волокон и наблюдают, происходит ли расплавление, воспламенение или горение волокон и появляется ли при этом характерный запах. Вначале данное испытание использовали для отличия волокон животного происхождения (шерсти и шелка) от волокон растительного происхождения (хлопка и льна): содержание животных волокон можно было легко определить по запаху «жженого пера» (запах белка). Реакции различных волокон на такого рода обработку описаны Фордом и Роффом [21], Луниаком [54] и другими авторами [39], в работах которых аналитик может почерпнуть интересующие его подробности.

Ценность определения температуры воспламенения при исследовании смесей волокон до некоторой степени ограничена. В таких случаях отношение смеси к нагреванию может указать лишь на содержание главного компонента в смеси.

Отношение волокон к нагреванию как метод идентификации был предложен Престоном [65, 66]. Помимо температуры, при которой волокна плавятся или разлагаются, многие волокнообразующие вещества имеют температуру перехода второго рода, ниже которой они ведут себя как обычное твердое вещество, а выше которой — как каучук. Престон использовал эти

две переходные температуры для идентификации отдельных волокон (табл. 1).

Таблица 1

Переходные температуры для идентификации текстильных волокон [64]

Волокно	Температура усадки, °С	Температура плавления, °С	Волокно	Температура усадки, °С	Температура плавления, °С
Виньон	80—83	200—210	Форгиниз . . .	225—230	245
Ровил	90	200—210	Терилен	235—240	250—255
ПЦ	100—110	200—210	Найлон	Нет	240—250
Виньон N	140—145	190—200	Шерсть	240	Обугливается
Саран	145—155	150—160	Шелк	Нет	»
Перлон U	Нет	170—175	Орлон	»	»

Бэнкс и Бембрик [5] описали метод, посредством которого термопластичные волокна могут быть идентифицированы путем определения рН дистиллата, являющегося продуктом деструктивной перегонки волокон. Метод состоит в нагревании небольшого количества волокна в пробирке, причем образующиеся пары отводятся в другую пробирку; последняя содержит небольшой объем дистиллированной воды, к которой добавлен универсальный индикатор рН. Идентификация волокон производится по цвету полученного раствора, как указано ниже:

Голубой нейлон, орлон
 Красный саран, виньон НН, дайсел
 Светло-розовый ацетатное волокно
 Желтый дакрон, терилен, полиэтилен

Качественная идентификация волокон, входящих в одну из указанных групп, может быть произведена путем испытания на растворимость (см. раздел II-6).

3. ИЗМЕРЕНИЕ УДЕЛЬНОГО ВЕСА

Удельный вес текстильных волокон изменяется от $\sim 0,92$ для полиэтилена до 2,5 для стекловолокна (см. табл. 4, раздел V-2). Измерение удельного веса может быть использовано для идентификации волокна. Для этой цели удобнее всего пользоваться колонкой для определения градиента плотности.

Жидкость для этих колонок готовят путем смешивания двух компонентов с различными удельными весами, таких, как ксилол (уд. вес 0,9) и пентахлорэтан (уд. вес 1,7), с тем чтобы был постепенный переход удельных весов по длине колонки [67]. Удельный вес жидкости, соответствующий различным уровням в колонке, определяют при помощи калиброванных поплавков. Удельный вес волокна определяют, погружая его в жидкость и отмечая уровень, на котором оно остановится. Результаты проверяют путем сравнения с известными волокнами. Если волокно содержит воздух, который увеличивает его плавучесть, то измерения удельного веса, сделанные таким путем, могут привести к ошибочным результатам.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Еще одним методом идентификации волокон является определение показателя преломления, а иногда и двойного лучепреломления [23, 63, 66].

Измерение этого оптического свойства особенно рекомендуется для идентификации синтетических волокон [32, 33].

Для работы по этому методу требуются микроскоп, источник плоскополяризованного монохроматического света и ряд жидкостей с известными показателями преломления.

Точные измерения требуют чрезвычайной тщательности выполнения всех операций [64], но для идентификации волокон часто пригодны и менее точные измерения.

При погружении волокна в жидкость с иным показателем преломления и рассмотрении под микроскопом (в качестве источника света используется плоско поляризованный монохроматический свет) на границе между волокном и жидкостью видна светлая линия, так называемая линия Беке. Если микроскоп сфокусирован слегка вверх, линия передвинется в сторону волокна или в сторону жидкости, в зависимости от того, что будет иметь больший показатель преломления. Если показатель преломления жидкости тот же, что и волокна, волокно становится невидимым. Таким образом, используя ряд жидкостей с известными показателями преломления можно найти жидкость с тем же показателем, что и у исследуемого волокна.

В качестве жидкостей, соответствующих по диапазону показателей преломления большинству текстильных волокон [63], можно использовать смеси дибутилфталата ($n = 1,493$) и α -бромнафталина ($n = 1,658$). Фокс и Финч [23] применяли смеси α -моноклорнафталина и керосинового дистиллата (т. кип. 149°C). Кроме того, имеются в продаже специальные жидкости с указанными показателями преломления [72].

Хейн [33] указывает, что идентификация возможна и без точного определения показателя преломления волокна, и рекомендует в качестве простой альтернативы метод центрального освещения. Этот метод основан на том принципе, что волокно, будучи погружено в жидкость, действует как двояковыпуклая линза. Если показатель преломления волокна выше, чем у жидкости, волокно будет вести себя как выпуклая линза, и при фокусировке микроскопа на некотором расстоянии выше волокна поле становится сильно освещенным; если показатель преломления волокна ниже, чем у жидкости, аналогичное явление наблюдается при фокусировке микроскопа ниже волокна.

Подробности метода и показатели преломления различных синтетических волокон можно найти в опубликованных работах Хейна [32, 33].

5. ОКРАШИВАНИЕ КРАСИТЕЛЯМИ

Избирательная абсорбция одного красителя из их смеси лежит в основе одного из распространенных методов идентификации волокон и часто используется в качестве испытания для подтверждения ранее полученных результатов. При обработке специальными красителями каждый тип волокна приобретает специфическую окраску и, таким образом, может быть идентифицирован. Безусловно, метод применим лишь к неокрашенным волокнам или же к таким волокнам, которые могут быть обесцвечены. Описание методик обесцвечивания окрашенных текстильных волокон можно найти в различных опубликованных работах [34, 36, 39, 58, 80]. Перед окрашиванием иногда необходимо удалить с волокна отделку или другие неволоконистые материалы, поскольку присутствие этих соединений может помешать характерному окрашиванию волокон. Методы удаления неволоконистых материалов рассматриваются в разделе IV.

Был предложен ряд красителей, применяемых для идентификации волокон, и дано описание методик приготовления и использования этих красителей [14, 69]. Кроме того, налажено техническое производство таких красителей, инструкции по применению которых можно получить у поставщика продукта [8, 17, 40, 73, 84].

Метод окрашивания имеет и другие недостатки, помимо указанных выше. Иногда два различных типа волокна окрашиваются в одинаковые цвета, почти не различающиеся по своим оттенкам. Это часто случается с новейшими типами синтетических волокон, и аналитик не может быть уверен в правильности результатов идентификации, пользуясь лишь одним методом окрашивания. Применение красителей для идентификации также не пригодно в случае окрашенных волокон или волокон, покрытых лаком.

6. ДЕЙСТВИЕ СЕЛЕКТИВНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Применение селективных растворителей обеспечивает одно из лучших средств идентификации волокон. Уилсон предложил схему идентификации волокон, основанную на использовании семи растворителей, указанных в табл. 2, которые растворяют и тем самым помогают идентифицировать ряд

Таблица 2

Селективные растворители для идентификации волокон [95]

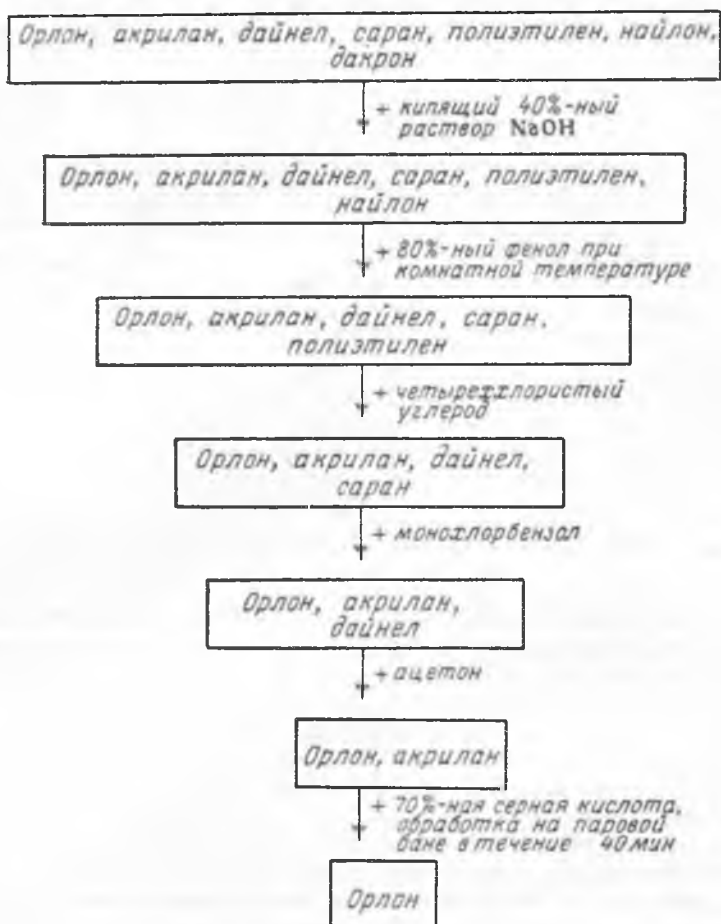
Волокно	Растворитель
Ацетилцеллюлоза	Ледяная уксусная кислота
Виньон НН	Хлороформ
Дайнел и виньон N	Диметилформамид
Найлон	Фенол, 90%-ный
Вискозный шелк	Медноаммиачный раствор
Медноаммиачный шелк	» »
Хлопок	» »
Шерсть	Гипохлорит натрия, 20%-ный
Вайкара	То же
Орлон	Диметилформамид (при 55° С)
Акрилан	Азотная кислота концен-
Дакрон	трированная

наиболее распространенных волокон. Все растворители применяются при комнатной температуре, если на этот счет нет специальных указаний.

Растворитель, не растворяющий ни одно из волокон, расположенных в таблице ниже данного растворителя, может воздействовать на некоторые из волокон, находящихся в таблице выше этого растворителя. При пользовании указанной схемой это положение надо иметь в виду.

Ландгард и Розберри [52] изучали методы качественного анализа синтетических волокон и предложили схему, приведенную на рис. 1.

Проверочные методы идентификации волокон, включающие использование ряда растворителей, были также предложены Сасси [69]. Поскольку селективные растворители являются основой химических методов количест-



Р и с. 1. Схема идентификации волокон.

Обработка состоит в нагревании волокон на паровой бане в течение 10 мин в указанном растворителе (если не оговорены другие условия).

венного разделения текстильных волокон, данные о растворимости волокон в различных растворителях можно найти также в табл. 5 (раздел VI).

III. МЕТОДЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА ВОЛОКНА

Состав смешанных волокон обычно выражают в весовых процентах. Обычные методы вычисления состава основаны на 1) определении веса образца чистого волокна, высушенного в термостате; 2) на определении веса чистого волокна, высушенного в термостате, плюс влагопоглощение каждого волокна, входящего в смесь, или равновесное поглощение, достигнутое каждым волокном в стандартных условиях (относительная влажность 65%, температура 20° С); 3) на определении веса полученного образца, высу-

шенного в термостате и не подвергнутого предварительной обработке, т. е. на определении общего веса сухих волокон и имеющейся отделки или добавленного вещества. Выбор метода выражения состава зависит до некоторой степени от цели, для которой предназначены получаемые результаты. Поэтому в ряде случаев могут представлять интерес не только указанные методы, но и ряд других.

1. СУХОЙ ВЕС ЧИСТОГО ВОЛОКНА

При проведении количественного разделения принято высушивать остаток волокна; эта операция — конечная стадия методики. Перед началом анализа часто важно определить количество содержащейся в исследуемом образце влаги, ибо это может помочь определить, состоит ли образец из гидрофильных или гидрофобных волокон. Поскольку обе эти операции включают определение веса образцов после высушивания в сушильном шкафу, удобно выражать состав на основе сухого вещества. Далее, присутствие отделки или другого побочного вещества может мешать анализу и поэтому они должны быть удалены в первую очередь. Следовательно, вес образца чистого волокна после сушки в сушильном шкафу становится логической основой для вычисления состава. Методики ААХТИК* [81] и АОИМ [4] рекомендуют выражать состав волокна указанным образом.

2. СУХОЙ ВЕС ЧИСТОГО ВОЛОКНА ПЛЮС ДОПУСК НА ПОГЛОЩЕНИЕ ВЛАГИ

На основе веса волокна, высушенного в сушильном шкафу, нельзя выразить состав вещества в тех условиях, в которых оно обычно используется, так как при этом не делается допуск на вес влаги, содержащейся почти во всех текстильных волокнах.

При закупке волокна обычно принимается во внимание точно установленная величина влагопоглощения, а при составлении смесей компоненты взвешивают. Это привело к использованию в качестве основы для вычисления состава вес образца, высушенного в сушильном шкафу, который суммируется с влагопоглощением каждого типа волокна, входящего в смесь, или с равновесным поглощением, достигнутым каждым волокном в стандартных атмосферных условиях. Этот метод дает технически более приемлемую основу для расчета состава, так как он более достоверно отражает те условия, в которых фактически используется материал.

3. ОБЩИЙ ВЕС СУХОГО ВОЛОКНА

Когда текстильные волокна поступают в продажу, они обычно имеют отделку, количество которой может быть незначительным, но в ряде случаев достигает более 10% веса самого волокна. С технической точки зрения отделка является частью волокна и должна приниматься во внимание при выражении состава. Это учитывается при выражении состава через общий вес высушенного образца и определении количества отделки и количества компонентов волокна. Такой вариант предлагается АОИМ [4] в качестве альтернативного метода выражения состава.

Величины технического и равновесного влагопоглощения при 65%-ной относительной влажности и температуре 20° С приведены в табл. 3.

* Американская ассоциация химиков-текстильщиков и колористов. — *Прим. ред.*

Таблица 3

Величины влагопоглощения волокон для вычисления процентного состава смеси

Волокно	Техническое поглощение, %		Поглощение при 65%-ной относительной влажности, %	Литературная ссылка
	АСИМ [3]	текстильный институт [83]		
Диацетат целлюлозы	6,5	6	6,0	89
Триацетат целлюлозы			3,2	22
Акрилан	1,0		1,6	29
Хлопок	7,0	8,5	8,2	30
Медноаммиачный шелк	11,0	11	12,6	89
Дакрон	1,0		0,4	29
Дайнел	1,0		0,5	29
Фибравил			0	86
Фибролан ВХ			11	86
Лен (отбеленный)		12	7	37
Найлон 66	4,5		4,4	1
Орлон	1,5		1,0—2,0	29
Полистирол			0	37
Полиэтилен			0	29
Саран			0	29
Шелк (дегуммированный)	11,0	11	9,6	28
Терилен			0,5	92
Вайкара	10,0		10	29
Виньон НН			0	29
Вискозный шелк	11,0	11	13,0	89
Шерсть	13,6	16	15	77
	(ткань)	(ткань)		

IV. УДАЛЕНИЕ НЕВОЛОКНИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Выражение «неволокнистые материалы», как правило, относится ко всем посторонним веществам, не являющимся самим веществом волокна. К неволокнистым материалам могут относиться ряд примесей, обычно содержащихся в натуральных волокнах, масла, клеи, смазочные вещества, вещества, предотвращающие накопление статического электричества и т. п., добавляемые в волокна с целью облегчения обработки, которые при очистке удаляются полностью. Отделки, целью которых является придание изделию таких свойств, как безусадочность, устойчивость к сминанию, водоотталкивающие свойства, негорючесть, устойчивость к действию микроорганизмов, также классифицируются как неволокнистые материалы.

Обычно перед тем как приступить к анализу смеси волокон, необходимо удалить отделку и другие неволокнистые материалы. Это требуется потому, что некоторые вещества мешают идентификации волокон, особенно при проведении испытания на окрашиваемость или химических испытаний. При количественных определениях, проводимых химическими методами, постороннее вещество может влиять на растворимость волокна. Для удаления таких веществ могут быть рекомендованы общие методики, но вследствие непрерывно увеличивающегося числа соединений, используемых в текстильной промышленности для отделки, практически невозможно указать методики,

которые были бы эффективны в любом случае. При необходимости идентификации отделки следует обратиться к исчерпывающим схемам, предложенным Джилесом и Уотерсом [27], Крэммином и Мэришом [47], Скинклем [76] и другими.

Растворимые в воде клеи, мыла, некоторые неорганические соли и т. п. можно удалить простым экстрагированием дистиллированной водой. Масла, жиры, парафины и воски удаляют экстрагированием органическими растворителями (четырёххлористым углеродом, петролевым эфиром, этиловым эфиром, хлороформом, метиленхлоридом). Если в смеси содержатся полистироловые волокна, то не следует пользоваться четырёххлористым углеродом, метиленхлоридом и хлороформом. Последний также не пригоден в качестве экстрагирующего вещества, если смесь содержит виньон НН, поливинилхлоридные волокна, ди- и триацетатные волокна. Метиленхлорид не следует применять со смесями, содержащими ди- и триацетатные волокна, виньон НН и поливинилхлоридные волокна.

Для удаления крахмала, желатиновых клеев и наполнителей рекомендуется обработка препаратом амилотического или протеолитического фермента. Существуют различные технические препараты [82], и оптимальные условия (концентрация, температура и рН) для их применения указываются изготовителями продукта.

Отделки из смол, например мочевиноформальдегидных или меламиноформальдегидных, удаляют путем гидролиза разбавленными кислотами. Обработка в мягких условиях состоит в нагревании текстильного волокна в буферном растворе уксусной кислоты при $\text{pH} = 4,6$ [93] или в буферном растворе бифталата калия, соответствующем тому же значению рН [78]. АОИМ [4] рекомендует осторожно кипятить вещество в течение 10 мин в 0,1 н. растворе азотной кислоты, используя 200 мл кислоты на 1 г исследуемого образца, с последующей промывкой водой до полного удаления кислоты из образца. Альтернативная методика [81, 85] состоит в кипячении вещества в 0,5%-ной (по объему) соляной кислоте в течение 30 мин, после чего волокно тщательно промывают для удаления кислоты.

Хотя для идентификации волокна методом окрашивания очень важно удалить краситель с окрашенных текстильных волокон, для количественного анализа удаление красителя с волокна требуется в редких случаях. За исключением темных оттенков, процентное содержание красителя на волокне обычно мало.

Дополнительные подробности методов удаления неволоконистых веществ с текстильных волокон можно найти в опубликованных работах Луника [55], а также в трудах Текстильного института [79].

V. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

1. МЕХАНИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ

Когда различные волокна в ткани имеют вид пряж, определение состава осуществляется проще и часто более точно путем механического разделения, чем химическими методами. Такой метод рекомендуется, например, в тех случаях, когда основная и уточная пряжи прялись из различных видов волокна или же когда каждая отдельная пряжа в слоистых пряжах содержит только один тип волокна. Вообще же практически невыгодно механически разделять компоненты смешанных пряж, так как эта процедура утомительна и отнимает много времени, и анализ, как правило, может быть проведен легче химическими методами.

2. ФЛОТАЦИЯ

При проведении количественных методов анализа иногда можно воспользоваться различием в плотностях волокон. Волокна в смеси разделяются согласно их плотности при погружении в ненабухающую жидкость, плотность которой имеет промежуточное значение между плотностями компонентов, составляющих волокна. Лероуз [49] одним из первых обратил внимание на этот метод анализа смесей волокон и воспользовался для этой цели четыреххлористым углеродом и толуолом, смешанными в соответствующих пропорциях для получения жидкости требуемой плотности.

Сначала волокна нарезают кусочками длиной не более 0,5 мм. Если взять более длинные отрезки, волокна сбиваются в кучу и перепутываются и в результате труднее добиться чистого разделения. Нарезанные волокна помещают в подходящий сосуд, закрывающийся пробкой, например в делительную воронку, затем встряхивают с жидкостью соответствующей плотности и после этого дают отстояться. Иногда целесообразно помещать сосуд в водяную баню при комнатной температуре для уменьшения конвекционных токов в жидкости и обеспечения более быстрого разделения. Компонент волокна, который опускается на дно сосуда с жидкостью, отбирают во взвешенный пористый тигель. Избыток жидкости удаляют отсасыванием, а осадок высушивают и взвешивают. Фракцию волокон, плавающую на поверхности жидкости, отфильтровывают и высушивают аналогичным образом.

Гансмюллер [25] установил, что для обеспечения полного и быстрого разделения минимальная разница между плотностями должна составлять 0,08. Плотность применяемой жидкости должна иметь примерно среднее значение между плотностями двух типов волокон, подлежащих разделению.

Метод флотации в отличие от химических методов анализа дает возможность разделить компоненты смеси без химического расщепления волокон, что иногда необходимо. Сфера применения данного метода исследования наглядно иллюстрируется данными табл. 4, в которой приведены значения удельных весов различных текстильных волокон.

Таблица 4

Удельные веса текстильных волокон

Волокно	Удельный вес	Литературная ссылка	Волокно	Удельный вес	Литературная ссылка
Политен	0,92	71	Терилен	1,38	39
Найлон	1,14	74	Ровил, фибравил . .	1,40	86
Акрилан	1,17	51	Термовил, изовил . .	1,38	86
Орлон	1,17	29	Шерсть	1,31	44
Дайнел	1,31	43	Лен	1,50	71
Виньон	1,35—1,37	39	Медноаммиачный		
Винилон	1,30	88	шелк	1,52	39
Шелк (сырец)	1,33	41	Фортизан	1,52	41
Шелк (вываренный)	1,25	41	ПЦ	1,54	39
Викара	1,25	42	Вискозный шелк . .	1,52—1,54	86
Ардил	1,29—1,30	39	Хлопок	1,55	31
Фибролан	1,29—1,31	86	Хлопок (ацетилюро-		
Диацетатное	1,31	39	ванный)	1,43	39
Ацетатное (маттиро-			Саран, велон	1,72	39
ванное TiO ₂)	1,33	39	Альгинатное волокно	1,72	39
Триацетатное	1,33	22	Стекловолокно . . .	2,54	29
Дакрон	1,38	51			

3. ПРИМЕНЕНИЕ КОЛОНКИ С ГРАДИЕНТОМ ПЛОТНОСТЕЙ

Применение колонок с градиентом плотностей для количественного анализа смесей волокон предложено Престоном и Нимкаром [67].

Метод состоит в погружении небольшого количества смеси волокон в жидкость, находящуюся в калиброванной трубке с градиентом плотностей (см. раздел II-3), и определении его плотности по уровню, на котором остановится исследуемый образец. Если известны плотности (или удельные объемы) волокон в двойной смеси, состав определяется по следующей формуле:

$$W_A = \frac{W_m - V_B}{V_A - V_B} \cdot 100,$$

где W_A — весовое процентное содержание компонента А; V_A , V_B и V_m — соответственно удельные объемы волокон А и В, а также смеси.

Если плотность каждого вида волокна неизвестна, ее можно легко определить при помощи той же колонки с градиентом плотностей.

Точность этого метода повышается с увеличением разности удельных объемов компонентов смеси. Отмечено [67], что метод проще, точнее и имеет меньшие погрешности по сравнению с химическими методами, обычно используемыми при анализе смесей казеинового волокна и вискозного шелка.

4. МИКРОСКОПИЧЕСКО-СЧЕТНЫЙ МЕТОД

Микроскопическо-счетный метод может быть использован для анализа смесей волокон, которые либо слишком близки по своему химическому составу, чтобы разделяться селективными растворителями, либо имеют удельные веса, настолько мало различающиеся, что становится невозможным использовать методы флотации или колонку с градиентом плотностей. Такими, например, смеси льна и хлопка, льна и вискозного волокна, шерсти и волосных волокон. Метод требует много времени и обычно используется в тех случаях, когда нельзя применить никакой другой, более удовлетворительный метод. Этот метод используется также в тех случаях, когда процентное содержание одного типа волокна в смеси очень мало.

Для обеспечения достаточно точной оценки состава смеси проба анализируемого материала должна быть соответственно подобрана, поскольку обычно подсчитывается лишь около 1000 волокон. Точность метода также зависит от способности аналитика идентифицировать все присутствующие волокна, и, кроме того, должны быть известны плотность и диаметр волокна или же вес на единицу длины каждого типа волокна в смеси. В ряде опубликованных работ [2, 21, 39, 54, 81, 91, 94] можно найти микрофотографии текстильных волокон, которые могут оказаться полезными при идентификации волокон. Луньяк [56] утверждает, что точность, с которой может быть определен состав смеси микроскопическо-счетным методом, составляет $\pm 5\%$. Краус [48] описал метод анализа смесей хлопка и льна, который, по его мнению, может обеспечить точность до $\pm 2\%$. Скинкл [75] добился аналогичной точности, анализируя смеси обычной шерсти с шерстью ангорской козы или верблюжьим волосом.

Методика определения

Если материал имеет форму ткани, то образец, отбираемый для анализа, должен содержать не менее 20 пряж, выбранных наугад из основного и заполняющего направлений пропорционально подсчитываемому волокну [4]. Затем отрезки каждой пряжи длиной приблизительно 25 мм разрезают на кусочки 0,5—1 мм и помещают в небольшую колбу. Если смесь содержит волокна растительного происхождения, добавляют такое количество дистиллированной воды, чтобы после встряхивания содержимого

колбы образовалась однородная и довольно плотная суспензия волокон. Быстрое кипячение помогает отделению кусочков волокон. Если смесь содержит волокна животного происхождения, для получения суспензии рекомендуется встряхивать нарезанные кусочки в растворителе с удельным весом 1,31 (смесь четыреххлористого углерода и толуола в соотношении 5 : 3 по объему). Затем пипеткой переносят на предметное стекло микроскопа некоторое количество жидкости; жидкость распределяется между двумя параллельными линиями, проведенными карборундовым карандашом для стекла на расстоянии 25 мм одна от другой; количество жидкости должно быть таким, чтобы после выпаривания досуха осталась тонкая однородная пленка волокон. При подсчете волокон может помочь избирательное окрашивание [4, 54].

Для проведения опыта необходим микроскоп, имеющий передвижной предметный столик и окуляр с перекрещенными под прямым углом нитями; увеличение микроскопа должно достигать 200—250. Волокна подсчитывают, начиная либо с верхнего, либо с нижнего края поля, двигаясь поперек поля в горизонтальном направлении. Все волокна, проходящие через центр креста должны быть идентифицированы и подсчитаны. Все поле просматривают как в горизонтальном, так и в вертикальном направлении с интервалами между двумя последовательными проходами вдоль предметного стекла в 1—2 мм. Подсчеты в горизонтальном и вертикальном направлениях вместе должны составлять не менее 1000 волокон. Если волокно проходит через точку пересечения нитей несколько раз, отмечают каждое прохождение.

При анализе смесей, содержащих лен, льняные волокна могут иногда находиться в виде мотков. В таких случаях необходимо попытаться подсчитать каждое из волокон в мотке.

Вычисление результатов анализа

Состав смеси подсчитывают по числу каждого типа содержащихся волокон и весу на единицу длины с помощью следующей формулы:

$$W_A = \frac{N_A M_A}{N_A M_A + N_B M_B} \cdot 100 \text{ и } W_B = \frac{N_B M_B}{N_A M_A + N_B M_B} \cdot 100,$$

где W_A и W_B — весовое процентное содержание компонентов А и В; N_A и N_B — число подсчитанных волокон компонентов А и В; M_A и M_B — веса на единицу длины компонентов А и В.

Состав может быть также подсчитан путем определения площади поперечного сечения и удельного веса каждого типа волокна и использования следующих уравнений:

$$W_A = \frac{N_A S_A G_A}{N_A S_A G_A + N_B S_B G_B} \cdot 100 \text{ и } W_B = \frac{N_B S_B G_B}{N_A S_A G_A + N_B S_B G_B} \cdot 100,$$

где W_A , W_B , N_A и N_B обозначают те же величины, что и указанные выше; S_A и S_B — площади поперечного сечения компонентов А и В; G_A и G_B — удельные веса компонентов А и В.

VI. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Предложено много химических методов количественного анализа смесей волокон. Большинство методов основано на селективной растворимости. В тех случаях, когда смесь содержит два типа волокна, выбирают такой растворитель, в котором растворяется только один из компонентов. Если содержится несколько типов волокна, для последовательного отделения каждого компонента выбирают подходящую комбинацию растворителей.

Идеальным является такой растворитель, который растворяет волокна одного компонента, не оказывая какого-либо влияния на волокна других типов, содержащиеся в смеси. Полностью отвечают этому требованию немногие растворители, и часто «нерастворимый» компонент теряет в весе. Признать метод удовлетворительным можно только при условии, что эта частичная растворимость незначительна и достаточно постоянна. При этом можно ввести поправочный коэффициент на потерю веса остатка волокна.

Не все химические методы одинаково легко осуществимы. Некоторые из них основаны на применении растворителей, которые при растворении волокна становятся настолько вязкими, что фильтрование полученного раствора делается весьма затруднительным. При других методах требуется продолжительное перемешивание и точный контроль за температурой, что обуславливает необходимость в специальном оборудовании. Разделение нескольких типов смесей нельзя провести точно без подобного контроля, но в общем следует по возможности избегать такого рода методов. В тех случаях, когда необходимо провести большое количество обычных анализов, стоимость растворителя приобретает важное значение, и в этом отношении ряд методов нельзя назвать удовлетворительными.

Химические методы, описанные в настоящей статье, были тщательно отобраны, исходя из принципа простоты осуществления и точности результатов. Однако необходимо отметить, что, очевидно, невозможно указать химические методы, которые можно было бы использовать для удовлетворительного разделения любых комбинаций волокон. Волокна, близкие по химическим свойствам, трудно, а в ряде случаев и невозможно анализировать какими-либо иными методами, кроме физических. Проблема осложняется тем обстоятельством, что не только разрабатываются все новые и новые волокна, но и изменяются физические и химические свойства существующих. Вследствие этого метод, предложенный для отделения определенного типа волокна, может быть неприменим к волокну в модернизированной форме. Если нет химического метода, можно воспользоваться одним из физических методов, описанных в разделе V.

Во всех случаях, когда для анализа смеси предложены альтернативные методы, рекомендуется выбирать тот метод, который позволяет удалить главный компонент, а прочие остаются в виде остатка. Однако иногда это может быть нежелательно. Поврежденные волокна, как правило, более растворимы, чем неповрежденные, и по этой причине лучше выбирать метод, предусматривающий растворение поврежденных волокон.

Номер метода	Используемый растворитель
1	Ацетон, 80%-ный (холодный)
2	Ацетон, 100%-ный (горячий)
3	Ледяная уксусная кислота (кипящая)
4	Четыреххлористый углерод
5	Циклогексанон
6	Соляная кислота, 28%-ная
7	Муравьиная кислота, 90%-ная
8	Цинкат натрия
9	Серная кислота, 60%-ная
10	Гипохлорит натрия
11	Едкий натр, 5%-ный (кипящий)
12	Серная кислота, 70%-ная
13	Фенол, 90%-ный (горячий)
14	Надуксусная кислота — едкий натр
15	Диметилформамид (горячий)
16	Бензиловый спирт (горячий)
17	Метиленхлорид—этиловый спирт
18	Едкое кали, 10%-ное

Таблица 5

Растворимость волокон в растворителях, применяемых в аналитических методах

Волокно	Номер аналитического метода																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Диацетат целлюлозы	Р	+	Р	Н	СилР	Р	Р	Р	Р	СилР	СилР	Р	Р	Р	Р	Р	Р	СилР
Триацетат целлюлозы	Н	Н	Н	Н	СилР	+	Р	Р	Н	Н	СилР	СилР	СилР	СилР	СилР	СилР	СилР	СилР
Акрилам, крезлан (X-54)	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	СилР	Н	Н	Н	Н
Ардил	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
Целкос	СилР	СилР	СилР	СилР	СилР	СилР	СилР	СилР	СилР	СилР	СилР	СилР	СилР	СилР	СилР	СилР	СилР	СилР
Хлопок	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
Даكرون, терилен*	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
Дайсел	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
Фибротан	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
Фортисан	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
Лен (отбеленный)	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
Нэйлон 66 и 6	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
Орлон (типа 42)	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
Полиэтилен	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
Полистирол	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
Ровил, фибравил	СилР	СилР	СилР	СилР	СилР	СилР	СилР	СилР	СилР	СилР	СилР	СилР	СилР	СилР	СилР	СилР	СилР	СилР
Саран	Н	Н	Н	Н	СилР	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
Шелк (дегуминированный)	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
Викара	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
Виньон ¹ НН	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
Вискозный или медноаммиачный шелк	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
Шерсть, волосные волокна	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н

Обозначения: Р — растворимо (растворяется не менее 98% волокна); СилР — слегка растворимо (растворяется не более 5%); ЧР — частично растворимо (растворяется более 5%); СилН — сильно растворимо (растворяется более 90%); Н — нерастворимо (растворяется не более 2%); * — становится вязкой массой; плюс — растворимость зависит от предшествующей обработки волокна.

Реагенты требуемых концентраций, необходимые для многих методов, можно приготовить путем определения удельного веса раствора стеклянным ареометром. В тех случаях, когда это возможно, удельные веса реагентов указываются при описании метода. Если концентрация реагента критическая, указываются также пределы, в которых должен находиться удельный вес.

В настоящей статье описаны методики отмеченных на стр. 532 химических методов, каждый из которых рассмотрен в разделе VI-5 (подпункты А-Т).

Приблизительные величины растворимостей различных текстильных волокон в растворителях, применяемых в указанных методах, приведены в табл. 5.

2. АНАЛИЗ ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ СМЕСЕЙ ВОЛОКОН

Перечень двойных смесей волокон, к которым применимы методы, описанные в настоящей статье, приведен в табл. 6. Он может служить в качестве указателя для аналитика при выборе нужного метода для анализа отдельной смеси. Данные удобно представлять в форме таблицы, аналогичной используемой Хаулеттом, Морли и Уркхартом [37]. Цифра в точке пересечения линии для одного волокна с колонкой для второго волокна (см. ключ в таблице для идентификации букв в верхней части таблицы) указывает метод, подходящий для анализа данной смеси. Когда наряду с основным методом анализа известны и другие методы, в таблице стоит несколько цифр. Конечно, в табл. 6 не включены все методы разделения двойных смесей волокон. Другие возможности анализа могут быть изысканы на основании данных по растворимости, приведенных в табл. 5. Некоторые смеси волокон, для которых предлагаются методы в табл. 6, представляют лишь теоретический интерес.

В тех случаях, когда смесь содержит три компонента, для определения процентного состава необходимы два различных метода. С помощью каждого метода можно удалить один или два компонента из смеси в такой комбинации, чтобы можно было определить пропорции всех типов волокон. Часто рекомендуется брать для каждого метода свежие образцы исходной смеси, поскольку небольшое повреждение волокон в остатке от первого метода может изменить их растворимость в растворителе, используемом во втором методе. Если в смеси содержатся четыре вида волокна, можно следовать описанной выше методике, но в этом случае для определения состава потребуются три метода. При анализе всех смесей, содержащих более двух компонентов волокон, прежде чем решить, какие использовать методы, аналитик должен ознакомиться с данными, приведенными в табл. 5 и 6.

3. ПОДГОТОВКА ИССЛЕДУЕМОГО ОБРАЗЦА ДЛЯ АНАЛИЗА

Поскольку присутствие побочного вещества может серьезно повлиять на точность результатов анализа, полученных методами, основанными на растворимости волокон, неволоконистые вещества необходимо удалить согласно методике, изложенной в разделе IV.

Очень важно, чтобы был обеспечен тесный контакт между анализируемым волокном и растворителем. Ткани должны быть разобраны на составляющую их пряжу, а пряжа — нарезана на кусочки длиной не более 3 мм. Иногда до проведения анализа следует провести предварительную обработку исследуемого образца для разрушения комков волокон, которые иначе могут остаться нерастворенными. На эту меру предосторожности обращается внимание в случае применения методов, для которых такая предварительная обработка желательна.

Величина навески исследуемого образца для анализа меняется приблизительно от 0,25 до 2 г в зависимости от используемого метода. Не следует применять образец,

Избранные методы анализа двойных смесей волокон

Ключ	Волокно	Ш	Ц	Х	Ф	У	Т	С	Р	П	О	Н	М	Л	К	В	Э	Д	Г	В	Б	А
А	Двадцатат целлюлозы	2	2	9	2	2	2	2	4	2	2	2	2	2	6	3	3	—	3	3	3	3
Б	Триацетат целлюлозы	17	17	9	17	17	17	17	4	17	17	17	17	17	6	17	17	—	3	3	17	17
В	Акрилан, креслан (Х-54)	11	15	2	15	9	Ф ^а	15	4	—	6	12	12	12	5	15	15	3	3	3	3	3
Г	Ардил	14	Ф	2	—	—	Ф	Ф	4	Ф	15	Ф	Ф	—	—	Ф	Ф	3	Ф	Ф	Ф	Ф
Д	Селкос	12	8	9	12	10	12	12	4	12	Ф	М ^б	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Е	Хлопок	16	9	2	12	9	12	12	4	12	Ф	М	—	Ф	5	15	15	3	3	3	3	3
Ж	Медноаммиачный шелк	12	—	2	9	6	9	9	4	15	Ф	М	—	Ф	5	15	15	3	3	3	3	3
З	Дакрон, терилен	10	12	2	13	9	Ф	Ф	4	15	7	12	12	—	5	15	15	3	3	3	3	3
И	Дайсел	13	13	—	2	2	2	2	4	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
К	Фибравил	11	5	М	5	5	Ф	5	4	Ф	5	—	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Л	Фибролан	14	Ф	2	12	6	12	12	4	12	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф
М	Фортлан	12	—	2	12	6	12	12	4	15	7	М	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Н	Лен (отбеленный)	12	М	2	12	6	12	12	4	12	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
О	Найлон 66 и 6	6	6	2	7	3	6	6	4	12	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
П	Орлон (тип 42)	7	7	6	7	6	7	7	4	15	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Р	Полистирол	11	12	2	15	11	Ф	7	4	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
С	Полиэтилен	15	15	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Т	Саран	11	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф
У	Шелк (дегуммированный)	11	12	2	Ф	11	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф
Ф	Викара	14	6	2	6	9	9	9	6	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
Х	Виньон НН	18	9	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Ц	Вискозный шелк	10	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Ш	Шерсть и волосяные волокна	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12

а Ф — флюогация (раздел V-2);

б М — микроскопическо-счетный метод (раздел V-4); другие методы см. стр. 532 и раздел VI-2.

вес которого отличается от рекомендуемого для данного метода, если нет уверенности в том, что точность полученных результатов от этого не исказится. Обычно рекомендуется проводить параллельно не менее двух определений и засчитывать только достаточно хорошо согласующиеся результаты (см. раздел VII).

После удаления неволоконистых веществ первым шагом во всех методах анализа является определение веса сухого волокна, получаемого путем нагревания чистого образца волокна в сушильном шкафу при 105—110° С до достижения постоянного веса. (Волокна, которые могут расплавиться при 110° С, например полиэтилен, следует сушить при несколько более низкой температуре.) Если для определения содержания влаги берут образцы, аналогичные отбираемым для анализа, то результаты можно использовать в дальнейшем для пересчета на сухое вещество.

4. НЕОБХОДИМЫЕ ПРИБОРЫ

Описываемые в настоящей статье химические методы не требуют других приборов, кроме обычно имеющихся в большинстве аналитических лабораторий. Поскольку при применении многих из методов требуется одно и то же оборудование, целесообразно привести один перечень, в который входят все приборы, а позднее просто ссылаться на отдельные пункты, под которыми обозначены приборы, необходимые для того или иного метода.

(а) Конические колбы емкостью 50, 125, 250 и 500 мл, лучше с притертыми стеклянными пробками.

(б) Вертикальный холодильник, который может присоединяться к колбам (а) при помощи стандартных шлифов.

(в) Химические стаканы емкостью 400 и 1500 мл.

(г) Крупнозернистый пористый тигель для фильтрования емкостью 30 мл (размер пор приблизительно 40—60 м).

(д) Колба для отсасывания с приспособлением для присоединения к лабораторному водоструйному насосу.

(е) Бюкс стеклянный для взвешивания, в который помещается пористый тигель.

В (г) может быть использован пористый тигель с притертой пробкой.

(ж) Механическая трясушка для встряхивания или приспособления для перемешивания.

(з) Водяная баня.

(и) Горелка Бунзена или электроплитка.

(к) Сушильный шкаф, в котором поддерживается температура 105—110° С.

(л) Химические весы; желательно иметь весы, на которых можно было бы производить взвешивание с точностью до 0,5 мг.

5. АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

А. 80%-ный ацетон (холодный)

МЕТОД 1

Данный метод, описанный Фишером и Робертсом [19], был недавно видоизменен и включен в стандарт D 629-55T АОИМ [4]. Его можно использовать для отделения растворимых в ацетоне типов ацетатных волокон (диацетатных) из смесей с такими волокнами, как хлопок, шерсть, культивированный шелк, регенерированные целлюлозные искусственные волокна, дайнеп, орлон, дакрон, акрилан и найлон. Он не пригоден для анализа смесей, содержащих триацетатные волокна.

Приборы

Пункты (а), (в), (г), (д), (е), (к) и (л), описанные в разделе VI-4.

Реагент

80%-ный водный раствор ацетона, приготовленный путем растворения 80 ч. (по объему) х. ч. ацетона в 20 ч. дистиллированной воды с последующим охлаждением

до 0—2° С. Такая температура достигается путем погружения колбы с раствором в баню с колотым льдом.

Методика определения

Согласно этой методике навеска образца должна быть приблизительно 1 г. Предварительно удаляют неволокнутое вещество и готовят исследуемый образец в соответствии с методикой, описанной в разделах IV и VI-3.

Высушенный и взвешенный образец погружают в 100 мл ледяного 80%-ного ацетона (см. примечание), находящегося в 250-миллилитровой колбе с пробкой. Энергично встряхивают колбу с частыми интервалами в течение 20 мин. На протяжении всего этого периода колбу держат в бане с колотым льдом, откуда ее вынимают лишь на несколько секунд в момент встряхивания. Затем смесь фильтруют через взвешенный пористый тигель, смывая волокна, оставшиеся в колбе, в тигель небольшим количеством ледяного 80%-ного ацетона. Быстро промывают остаток 30 мл ледяного 80%-ного ацетона и отсасывают избыток жидкости. После этого промывают остаток 100 мл горячей дистиллированной воды (70° С), удаляют избыток воды путем отсасывания и высушивают остаток до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 105—110° С.

Примечание. Дайнел слегка растворим (2—3%) в 80%-ном ацетоне при комнатной температуре, но совершенно нерастворим при 0° С. Если известно, что в смеси нет волокна дайнел, в качестве растворителя вместо 80%-ного ацетона можно использовать 100%-ный ацетон, и растворение волокон можно производить при комнатной температуре (15—25° С).

Б. Ацетон (горячий)

МЕТОД 2

Описываемую ниже методику, которая также была предложена Фишером и Робертсом [19], можно использовать для выделения диацетатного волокна виньона НН или дайнела (растворимого) из смесей с хлопком, шерстью, регенерированным целлюлозным искусственным волокном, культивированным шелком, орлоном, дакроном и найлоном, поскольку все они не растворимы в ацетоне. Методика не пригодна для анализа смесей дайнела и ацетатного или триацетатного волокна.

Приборы

Пункты (а), (б), (г), (д), (е), (и), (к) и (л), описанные в разделе VI-4.

Реагент

Ацетон х. ч.

Методика определения

Согласно этой методике навеска образца должна быть приблизительно 1 г. Предварительно удаляют неволокнутое вещества и готовят исследуемый образец в соответствии с методикой, описанной в разделах IV и VI-3.

Высушенный и взвешенный исследуемый образец погружают в 100 мл ацетона при 40—50° С в 250-миллилитровой колбе, присоединенной к вертикальному холодильнику. Поддерживая указанную температуру, энергично перемешивают содержимое колбы с частыми интервалами в течение 20 мин. Затем фильтруют через пористый тигель и смывают в тигель все оставшиеся в колбе волокна небольшим количеством ацетона. Промывают остаток 50 мл горячего (40—50° С) ацетона и отсасывают растворитель. После этого промывают остаток 100 мл горячей (70° С) дистиллированной воды и удаляют избыток воды путем отсасывания. Высушивают остаток до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 105—110° С.

В. Ледяная уксусная кислота

МЕТОД 3

Кипящая ледяная уксусная кислота является обычным растворителем для нейлона, диацетатного [37] и триацетатного волокна и может быть использована для отделения этих волокон от культивируемого шелка, хлопка, шерсти и регенерированного целлюлозного искусственного волокна [81]. Метод не пригоден для анализа смесей, содержащих волокно дайнема или поливинилхлоридные волокна.

Приборы

Пункты (а), (б), (г), (д), (е), (и), (к) и (л), описанные в разделе VI-4.

Реагенты

Ледяная уксусная кислота (уд. вес 1,049 при 20/4° С).
Уксусная кислота, 10%-ная (уд. вес 1,012 при 20/4° С).
Раствор аммиака, 2%-ный (уд. вес 0,989 при 20/4° С).

Методика определения

Согласно этой методике навеска образца должна быть приблизительно 1 г. Предварительно удаляют неволокнистые вещества и готовят исследуемый образец в соответствии с методикой, описанной в разделах IV и VI-3.

Высушенный и взвешенный исследуемый образец погружают в 100 мл кипящей ледяной уксусной кислоты и кипятят в течение 5 мин в 250-миллилитровой колбе, присоединенной к вертикальному холодильнику. Фильтруют смесь через взвешенный пористый тигель и смывают с колбы оставшиеся волокна небольшим количеством ледяной уксусной кислоты; жидкость отсасывают. Последовательно промывают остаток 10%-ной уксусной кислотой, дистиллированной водой, 2%-ным раствором аммиака порциями по 40 мл и, наконец, 100 мл дистиллированной воды. Жидкость удаляют отсасыванием и остаток высушивают до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 105—110° С.

Г. Четыреххлористый углерод

МЕТОД 4

Полистироловые волокна растворимы в холодном четыреххлористом углероде и поэтому описываемый метод применим для отделения полистироловых волокон от примесей практически всех типов текстильных волокон [57]. Метод предложен Хаулеттом, Морли и Уркхартом [37].

Приборы

Пункты (а), (г), (д), (е), (к) и (л), описанные в разделе VI-4.

Реагенты

Четыреххлористый углерод х. ч.
Метиловый спирт х. ч.

Примечание. В присутствии влаги четыреххлористый углерод может частично гидролизаться с образованием свободной соляной кислоты. Чтобы быть уверенным в нейтральности растворителя, перед проведением анализа его следует проверить на содержание свободной кислоты. Для этого встряхивают небольшое количество растворителя с дистиллированной водой, составляющей приблизительно $\frac{1}{5}$ его объема. После того как два несмешивающихся слоя отстоятся, проверяют на кислотность верхний (водный) слой голубой лакмусовой бумажкой или другим подходящим индикатором.

Методика определения

Согласно этой методике навеска образца должна быть приблизительно 0,25 г. Предварительно удаляют неволокнистые вещества и готовят исследуемый образец в соответствии с методикой, описанной в разделах IV и VI-3.

Высушенный и взвешенный исследуемый образец погружают в ~30 мл четыреххлористого углерода в 50-миллилитровой колбе; смесь встряхивают и затем оставляют стоять на 20 мин при комнатной температуре (15—25° С). Декантируют всплывающий слой во взвешенный пористый тигель и добавляют в колбу 20 мл свежего четыреххлористого углерода. Встряхивают колбу и дают ей постоять в течение 15 мин. Снова декантируют верхний слой и добавляют еще 20 мл четыреххлористого углерода. Встряхивают колбу и спустя 15 мин фильтруют ее содержимое через взвешенный пористый тигель. Остаток промывают 30 мл четыреххлористого углерода и жидкость отсасывают при помощи водоструйного насоса. Затем остаток промывают 50 мл метилового спирта и вымачивают его в течение нескольких минут в дистиллированной воде. Избыток воды отсасывают и остаток высушивают до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 105—110° С.

Д. Циклогексанон

МЕТОД 5

Метод предложен Луниаком [57] для отделения растворимых в циклогексаноне поливинилхлоридных волокон — ровила, фибравила, термовила, виньона НН от примесей других волокон. Метод не пригоден при содержании в смеси ацетатного волокна, дайнела, целкоса или полистироловых волокон.

Приборы

Пункты (а), (г), (д), (е), (ж), (к) и (л), описанные в разделе VI-4.

Реагенты

Циклогексанон (т. кип. 154—156° С).
Метиловый спирт х. ч.

Методика определения

Согласно этой методике навеска образца должна быть приблизительно 0,25 г. Предварительно удаляют неволокнистые вещества и готовят исследуемый образец в соответствии с методикой, описанной в разделах IV и VI-3.

Высушенный и взвешенный исследуемый образец погружают в 30 мл циклогексана в 50-миллилитровой колбе. Смесь перемешивают в течение 30 мин. Для этой цели удобно пользоваться механическим встряхивателем. Фильтруют содержимое колбы через взвешенный пористый тигель. Промывают тремя порциями циклогексана по 15 мл, оставляя растворитель в контакте с остатком в течение нескольких минут. Избыток растворителя удаляют отсасыванием и затем промывают остаток тремя порциями метилового спирта по 30 мл. Жидкость отсасывают и остаток промывают 100 мл теплой дистиллированной воды. Избыток воды отсасывают. Остаток высушивают до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 105—110° С.

Е. 28%-ная соляная кислота

МЕТОД 6

В 1940 г. Гербер и Летроп [26] предложили использовать растворимость найлона в соляной кислоте для качественной идентификации; это свойство послужило основой метода удаления найлона из смесей с другими волокнами, опубликованного Фридманом и Нехамкиным [24]. Описываемая ниже методика была предложена Хаулеттом, Морли и Уркхартом [37] и была

принята с незначительными изменениями АОИМ [4]. Она предназначена в основном для отделения найлона и дегуммированного культивированного шелка от шерсти, хлопка, вязкого и медноаммиачного шелка.

Приборы

Пункты (а), (г), (д), (е), (к) и (л), описанные в разделе VI-4.

Реагенты

Соляная кислота, 28%-ная, ч. д. а. (уд. вес 1,141 ± 0,003 при 20/4° С).

Соляная кислота, 10%-ная, ч. д. а. (уд. вес 1,047 при 20/4° С).

Водный раствор аммиака, 2%-ный, ч. д. а. (уд. вес 0,989 при 20/4° С).

Методика определения

Согласно данной методике навеска образца должна быть приблизительно 2 г. Предварительно удаляют неволокнистые вещества и готовят исследуемый образец в соответствии с методикой, описанной в разделах IV и VI-3.

Высушенный и взвешенный исследуемый образец погружают в 200 мл 28%-ной соляной кислоты, находящейся в 500-миллилитровой закрытой колбе, энергично встряхивают и дают постоять 15 мин при комнатной температуре (15—25° С). Снова встряхивают и оставляют еще на 15 мин; встряхивают в третий раз и переносят содержимое колбы во взвешенный пористый тигель. Смывают в тигель все оставшиеся в колбе волокна небольшим количеством 28%-ной соляной кислоты; жидкость отсасывают. Последовательно промывают остаток 10%-ной соляной кислотой, дистиллированной водой, 2%-ным раствором аммиака порциями по 80 мл и, наконец, 250 мл дистиллированной воды. Вымачивают остаток в реагенте примерно 10 мин при промывке раствором аммиака, и примерно 30 мин в воде во время окончательной промывки. После каждой промывки следует отсасывать воду из тигля при помощи водоструйного насоса. Остаток волокна высушивают до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 105—110° С.

Поправочные коэффициенты

При обработке 28%-ной соляной кислотой в соответствии с методикой, описанной выше, следует учитывать растворимость в ней хлопка (1,0%), вязкого шелка (1,2%) и шерсти (0,1%).

Ж. Муравьиная кислота

МЕТОД 7

Применение концентрированной муравьиной кислоты в качестве растворителя для удаления найлона 6 и найлона 66 из смесей, содержащих другие волокна, предлагалось различными авторами (7, 19, 37, 53). Метод не пригоден для разделения смесей найлона и ацетатного волокна.

Приборы

Пункты (а), (г), (д), (е), (ж), (к) и (л), описанные в разделе VI-4.

Реагенты

Муравьиная кислота, 88—90%-ная, х. ч. (уд. вес ~1,202 при 20/4° С).

Раствор аммиака, 2%-ный, ч. д. а. (уд. вес 0,989 при 20/4° С).

Методика определения

Согласно этой методике навеска исследуемого образца должна быть приблизительно 1 г. Предварительно удаляют неволокнистые вещества и готовят исследуемый образец в соответствии с методикой, описанной в разделах IV и VI-3.

Высушенный и взвешенный исследуемый образец погружают в 80 мл муравьиной кислоты (88—90%) в закрытой колбе, которую часто встряхивают в течение 30 мин. Для этой цели можно воспользоваться механическим встряхивателем. Декантируют всплывающий слой жидкости через взвешенный пористый тигель, добавляют 80 мл свежей муравьиной кислоты и продолжают часто перемешивать смесь еще в течение 30 мин. Содержимое колбы фильтруют через тигель и остаток промывают двумя порциями муравьиной кислоты по 50 мл; жидкость отсасывают при помощи водоструйного насоса. Остаток промывают в тигле 50 мл дистиллированной воды, а затем вымачивают в 50 мл 2%-ного раствора аммиака примерно 10 мин. Наконец, тщательно промывают остаток дистиллированной водой до нейтральной реакции фильтрата. Воду отсасывают; остаток высушивают до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 105—110° С.

3. Цинкат натрия

МЕТОД 8

Отделение хлопка от вязкого или медноаммиачного шелка является одной из наиболее трудных операций, поскольку эти волокна очень близки по своей химической природе. Предложен ряд методов их разделения [46, 50, 60, 62] но, к сожалению, эти методы недостаточно точны, громоздки или имеют другие недостатки. После критического изучения четырех методов определения содержания вязкого шелка в смеси с хлопком [10] был выбран метод Хаулетта и Уркхарта [38], основанный на использовании цинката натрия; следует указать, что этот метод также довольно сложен.

Описываемый здесь метод основан на применении различных концентраций цинката натрия — одной для анализа смесей хлопка и вязкого шелка, другой для отделения хлопка от медноаммиачного шелка.

Приборы

Пункты (а), (г), (д), (е), (з), (к) и (л), описанные в разделе VI-4.

Реагенты

Для смесей хлопок — вязкий шелк. 5 н. раствор цинката натрия в едком натре, содержащий окись цинка в количестве 0,15 от веса NaOH (см. примечание). Для приготовления 100 мл этого раствора 20 г гидроокиси натрия ч. д. а. растворяют в 30 мл дистиллированной воды. К этому раствору добавляют 3 г окиси цинка ч. д. а. и затем смесь встряхивают до полного растворения окиси цинка. Для этого смесь помещают на ночь в механический встряхиватель или примерно в течение 2 дней смесь изредка встряхивают вручную. Полученный таким образом раствор разбавляют до 100 мл в мерной колбе и фильтруют через стеклянную вату для удаления нерастворимых примесей.

Цинкат натрия, 2,5 н. раствор в едком натре, приготовленный путем разбавления 5,0 н. раствора равным объемом дистиллированной воды.

Едкий натр, 2,5 н. раствор, ч. д. а. (уд. вес 1,099 при 20/4° С).

Едкий натр, 0,1 н. раствор, ч. д. а. (уд. вес 1,055 при 20/4° С).

Соляная кислота, 0,2 н., ч. д. а. (уд. вес 1,003 при 20/4° С).

Для смесей хлопок — медноаммиачный шелк. Цинкат натрия, 5,5 н. раствор в едком натре, содержащий окись цинка в количестве 0,3 от веса NaOH (см. примечание). Раствор готовят путем растворения 22 г гидроокиси натрия, ч. д. а., в 33 мл дистиллированной воды, добавляя к полученной смеси 6,6 г окиси цинка, ч. д. а. Смесь встряхивают, разбавляют до 100 мл и фильтруют, следуя методике, описанной выше для приготовления раствора цинката натрия, используемого для анализа смесей хлопка и вязкого шелка.

Цинкат натрия, 2,75 н. раствор в едком натре, приготовленный путем разбавления 5,5 н. раствора равным объемом дистиллированной воды. Раствор можно хранить не более 3 час с момента разбавления.

Едкий натр, 2,75 н. раствор, ч. д. а. (уд. вес 1,108 при 20/4° С).

Едкий натр, 0,1 н. раствор, ч. д. а. (уд. вес 1,005 при 20/4° С).

Соляная кислота, 0,2 н., ч. д. а. (уд. вес 1,003 при 20/4° С).

Примечание. Растворы цинката, приготовленные по описанным выше методикам, в основном имеют необходимые для работы концентрации. Дэвидсон [12] предложил метод установки титров указанных растворов. Они также могут быть испытаны путем определения растворимости отдельных образцов очищенного хлопка и вязкого и медноаммиачного шелка; при этом потеря веса будет составлять приблизительно 1% для хлопка и 100% для вязкого и медноаммиачного шелка.

Методика определения

Предварительно удаляют неволокнистые вещества и готовят исследуемый образец в соответствии с методикой, описанной в разделах IV и VI-3. Навеска образца согласно этой методике должна быть приблизительно 0,25 г.

Высушенный и взвешенный исследуемый образец помещают в 50-миллилитровую коническую колбу, добавляют 13 мл 0,1 н. раствора едкого натра и энергично встряхивают колбу. Через 3 мин снова встряхивают и затем охлаждают колбу до $14 \pm 2^\circ \text{C}$ ($14 \pm 1^\circ \text{C}$, если смесь содержит медноаммиачный шелк), погружая ее на 10 мин в водяную баню с постоянной температурой (см. примечание). Добавляют 13 мл соответствующего раствора цинката натрия (5,0 н. для смесей хлопка и вязкого шелка и 5,5 н. для смесей хлопка и медноаммиачного шелка), также охлажденного до 14°C , закрывают колбу, энергично встряхивают и помещают в водяную баню. Через 30 мин вынимают колбу из бани, встряхивают и снова помещают в баню. Спустя еще 30 мин вынимают колбу, встряхивают и фильтруют ее содержимое под вакуумом через взвешенный пористый тигель. Если содержится медноаммиачный шелк, то необходимо пользоваться крупнозернистым тиглем. При проведении последней операции важно декантировать вязкий раствор в тигель, оставляя в колбе как можно больше остатка. В колбу добавляют около 40 мл соответствующего раствора цинката натрия (2,5 н. для смесей хлопка с вязким шелком и 2,75 н. для смесей хлопка и медноаммиачного шелка), охлажденного до 14°C , и переносят остаток в тигель. Последовательно промывают остаток 80 мл раствора едкого натра, концентрация которого (2,5 н. или 2,75 н.) соответствует используемому методу, 10 мл дистиллированной воды и 200 мл 0,2 н. соляной кислоты. Для полной нейтрализации щелочи в сильно набухшем хлопке кислота должна оставаться в контакте с остатком не менее 10 мин. Наконец, промывают остаток дистиллированной водой до отрицательной реакции фильтрата на ионы хлора. Промывка занимает около 1 час, причем остаток вымачивают в течение 10 мин в каждой из шести последовательных порций воды. Непрерывная промывка не сокращает заметно необходимого времени. По завершении промывки воду отсасывают, остаток высушивают до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре $105-110^\circ \text{C}$.

Примечание. Для этой цели пригоден снабженный устройством для поддержания постоянного уровня сосуд с проточной водой. Температура бани должна поддерживаться на уровне $14 \pm 2^\circ \text{C}$ при анализе смесей хлопка и вязкого шелка и на уровне $14 \pm 1^\circ \text{C}$ в случае содержания медноаммиачного шелка. Это достигается путем регулирования скорости тока воды. Если проточная вода слишком нагрета, для поддержания требуемой температуры в баню добавляют лед.

Поправочные коэффициенты

Вследствие растворимости хлопка, обрабатываемого в соответствии с данным методом, следует учитывать поправочные коэффициенты: ~1% при работе с 2,5 н. NaOH, ~2% при работе с 2,75 н. NaOH.

И. Серная кислота (60%-ная)

МЕТОД 9

Этот метод отделения хлопка от регенерированных целлюлозных волокон более прост, хотя и менее точен по сравнению с методом 8. Он разработан Хаулеттом, Морли и Уркхартом [37] и с незначительными изменениями был принят ААТХК [81]. Ацетат целлюлозы, вязкий и медноаммиачный шелк, нейлон и культивированный шелк растворимы в 60%-ной серной кислоте. Шерсть, хлопок, виньон, дайнеп, дакрон, орлон, викара и полистироловые волокна практически нерастворимы в ней.

Приборы

Пункты (а), (г), (д), (е), (к) и (л), описанные в разделе VI-4.

Реагенты

Серная кислота, 60%-ная, ч. д. а. (уд. вес $1,498 \pm 0,002$ при $20/4^\circ \text{C}$).

Серная кислота, 10%-ная, ч. д. а. (уд. вес $1,006$ при $20/4^\circ \text{C}$).

Раствор аммиака, 2%-ный, ч. д. а. (уд. вес $0,989$ при $20/4^\circ \text{C}$).

Методика определения

Согласно этой методике навеска образца должна быть приблизительно $0,25 \text{ г}$. Предварительно удаляют неволоконистые вещества и готовят исследуемый образец в соответствии с методикой, описанной в разделах IV и VI-3.

Высушенный и взвешенный исследуемый образец помещают в 50-миллилитровую колбу, добавляют 20 мл дистиллированной воды и кипятят на сильном пламени в течение 3 мин . Дают волокнам осесть и осторожно декантируют избыток воды. Встряхивают содержимое колбы, чтобы разбить массу и сушат в сушильном шкафу при температуре $105\text{--}110^\circ \text{C}$. Колбу охлаждают до комнатной температуры ($15\text{--}25^\circ \text{C}$) и приливают 25 мл 60%-ной серной кислоты, затем энергично встряхивают и дают постоять в течение 15 мин . Снова встряхивают и оставляют еще на 15 мин . Встряхивают в третий раз и переносят содержимое колбы во взвешенный пористый тигель. Смывают в тигель весь остаток из колбы небольшим количеством 60%-ной серной кислоты и жидкость отсасывают. Последовательно промывают остаток 10%-ной серной кислотой, дистиллированной водой, 2%-ным раствором аммиака порциями по 10 мл и, наконец, 30 мл воды. При промывке остатка раствором аммиака его вымачивают в реакнте в течение $\sim 10 \text{ мин}$, а при последней промывке вымачивают остаток в воде в продолжении 30 мин . После каждой промывки жидкость отсасывают при помощи водоструйного насоса. Остаток волокна высушивают до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре $105\text{--}110^\circ \text{C}$.

Поправочные коэффициенты

Установлено, что растворимость хлопка при обработке его 60%-ной серной кислотой в соответствии с описанной методикой до некоторой степени различна. В качестве поправочного коэффициента может быть использована средняя растворимость — приблизительно 2%. Растворимость вискозного шелка в этом растворителе приблизительно 99%.

К. Гипохлорит натрия

МЕТОД 10

Данный метод можно использовать для отделения шерсти и культивированного шелка, растворяющихся в растворе гипохлорита натрия, от смесей, содержащих дакрон, орлон, дайнеп и найлон, поскольку последние не растворяются в указанном реактиве. Метод принят в качестве пробного стандарта ААТХК [81], а также АОИМ [4].

Приборы

Пункты (а), (г), (д), (е), (к) и (л), описанные в разделе VI-4.

Реагент

Раствор гипохлорита натрия, содержащий 5,0% активного хлора.

Поскольку при хранении растворы гипохлорита натрия теряют активность, рекомендуется перед употреблением устанавливать титр раствора. Для определения содержания активного хлора в растворе гипохлорита натрия можно воспользоваться следующей методикой.

Взвешивают 10 мл исходного раствора гипохлорита натрия и разбавляют его дистиллированной водой до метки в мерной колбе емкостью 250 мл . Помещают аликвотную часть (25 мл) этого раствора в коническую колбу вместе с $3\text{--}5 \text{ мл}$ 10%-ного раство-

Реагенты

Едкий натр, 5%-ный раствор, ч. д. а. (уд. вес 1,054 при 20/4° С). (По Мизе и Юссу-пу [61] едкое кали предпочтительнее для проверочных анализов, а едкий натр удовлетворителен для обычных целей.)

Уксусная кислота, 5%-ный раствор, ч. д. а. (уд. вес 1,0055 при 20/4° С).

Методика определения

Согласно этой методике навеска образца должна быть приблизительно 2 г. Предварительно удаляют неволокнистые вещества и приготавливают исследуемый образец в соответствии с методикой, описанной в разделах IV и VI-3.

Высушенный и взвешенный исследуемый образец погружают в 200 мл 5%-ного раствора едкого натра (предварительно прокипяченный для удаления растворенного воздуха) и кипятят в течение 10 мин в колбе, соединенной с вертикальным холодильником. Необходимо следить за тем, чтобы образец был полностью погружен в кипящий раствор. Полученную смесь фильтруют через взвешенный пористый тигель и промывают остаток 1 л горячей дистиллированной воды, затем 100 мл 5%-ной уксусной кислоты и, наконец, горячей дистиллированной водой до нейтральной реакции фильтрата (индикатор — лакмусовая бумажка). Избыток жидкости отсасывают, остаток высушивают до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 105—110° С.

Поправочные коэффициенты

Данные, опубликованные Горовитцем и Менделем [35], показывают, что отдельное определение содержания шерсти в смесях с хлопком или вискозным шелком, где имеется 5—25% шерсти, дает результаты, отклоняющиеся не более чем на 1% при проведении анализа по данному методу.

ААТХК [81] указывает, что шелк и шерсть полностью растворимы в кипящем 5%-ном растворе едкого кали; викара, ацетат целлюлозы и дакрон растворимы частично; растворимость хлопка 3%, вискозного шелка 5%; нейлон, дайнел и орлон не растворяются.

М. 70%-ная серная кислота

МЕТОД 12

Данный метод незначительно модифицирован по сравнению с методом, впервые разработанным исследовательским комитетом ААТХК [81]. Аналогичные методы были приняты АОИМ [4] и другими [70, 85]. Он может быть использован для отделения шерсти, дакрона, дайнеила и орлона, которые не растворяются в 70%-ной H_2SO_4 , от хлопка, шелка, ацетата целлюлозы, нейлона и регенерированных целлюлозных искусственных волокон, растворяющихся в указанном реактиве.

Приборы

Пункты (а), (г), (д), (е), (и), (к) и (л), описанные в разделе VI-4.

Реагенты

Серная кислота, 1%-ная, ч. д. а. (уд. вес 1,005 при 20/4° С).

Серная кислота, 70%-ная, ч. д. а. (уд. вес $1,610 \pm 0,002$ при 20/4° С).

Раствор бикарбоната натрия, 2%-ный.

Методика определения

Согласно этой методике навеска образца должна быть 2 г. Предварительно удаляют неволокнистое вещество и приготавливают исследуемый образец в соответствии с методикой, описанной в разделах IV и VI-3.

Высушенный и взвешенный исследуемый образец кипятят в течение 7—10 мин в 200 мл 1%-ной серной кислоты в колбе емкостью 500 мл. Полученную смесь фильтруют под вакуумом через пористый тигель. Массу волокна переносят в колбу, содержа-

щую 200 мл 70%-ной серной кислоты при 38° С. Поддерживая эту температуру, смесь часто встряхивают в течение 15 мин. Содержимое колбы фильтруют через взвешенный пористый тигель, остаток тщательно промывают дистиллированной водой и затем нейтрализуют 2%-ным раствором бикарбоната натрия, вымачивая остаток в последнем растворе в течение ~5 мин. Снова промывают водой до полного удаления сульфатов из фильтрата, а остаток высушивают до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 105—110° С.

Поправочный коэффициент

Имеющиеся в нашем распоряжении данные свидетельствуют о том, что шелк, ацетат целлюлозы, нейлон, вискозный шелк и хлопок полностью растворяются при обработке, проводимой согласно данному методу; викара растворяется приблизительно на 0,5%, а дайнал, дакрон, орлон и сырая шерсть не растворяются.

При содержании в смеси повторно использованной или обработанной шерсти результаты определения по данному методу могут оказаться на 4% меньше фактического содержания такой шерсти в исследуемом образце. Влияние кислотной обработки, по-видимому, зависит от характера предварительной обработки такой шерсти и слишком неопределенно для введения поправочного коэффициента.

Н. 90%-ный фенол (горячий)

МЕТОД 13

В литературе имеется несколько упоминаний о том, что дакрон и терилен растворимы в ряде фенольных соединений [11, 51, 68]. Это явилось основой метода отделения дакрона, терилена и нейлона от смесей, содержащих хлопок, шерсть, вискозный шелк, орлон и викара. Описанный ниже метод был разработан в лабораториях «Virginia — Carolina Chemical Corporation» [15].

Приборы

Пункты (а), (г), (д), (е), (и), (к) и (л), описанные в разделе VI-4.

Реагент

Фенол, 90%-ный раствор, приготовленный из 90 вес. ч. фенола, ч.д.а. и 10 ч. дистиллированной воды.

Методика определения

Согласно этой методике навеска образца должна быть приблизительно 0,25 г. Предварительно удаляют неволокнистые вещества и готовят исследуемый образец в соответствии с методикой, описанной в разделах IV и VI-3.

Высушенный и взвешенный исследуемый образец погружают в 30 мл 90%-ного фенола в колбе емкостью 125 мл. Встряхивают колбу и нагревают смесь на электроплитке до 80—85° С. Поддерживают эту температуру в течение 20 мин, изредка перемешивая содержимое колбы. Фильтруют через взвешенный и предварительно нагретый пористый тигель и промывают остаток горячим 90%-ным фенолом тремя порциями по 20 мл. Жидкость отсасывают при помощи водоструйного насоса. Промывают горячей дистиллированной водой до полного удаления фенола из остатка. Избыток воды отсасывают и остаток высушивают до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 105—110° С.

О. Надуксусная кислота — едкий натр

МЕТОД 14

Метод определения содержания синтетических белковых волокон, таких, как ардил F или ардил B, фибролан ВХ и викара, в присутствии шерсти предложен Дрюсом [16]. Он указывает, что ардил F в том виде, в каком он

изготавливается, содержит около 4,4% связанной серной кислоты, в то время как ардил В, который при изготовлении подвергается отбеливанию, не содержит серной кислоты. Поскольку щелочные очищающие растворы, обычно применяемые при обработке текстильных волокон, вымывают серную кислоту из ардила F, поправка на связанную кислоту может быть необходима только при анализе смесей, содержащих необработанный или тканый ардил F. Поправка не требуется для необработанного ардила В или любого волокна, если оно было предварительно очищено.

Приборы

Пункты (а), (г), (д), (е), (з), (и), (к) и (л), описанные в разделе VI-4.

Реагенты

Надуксусная кислота, 3%-ный раствор, приготовленный путем разбавления 37,5 мл 40%-ной надуксусной кислоты дистиллированной водой до объема 500 мл.
 Едкий натр, 0,1 н. раствор, ч.д.а. (уд. вес 1,005 при 20/4° С).
 Уксусная кислота, 1%-ный раствор, ч. д. а.

Методика определения

Согласно этой методике навеска образца должна быть приблизительно 0,25 г. Предварительно удаляют неволокнистые вещества и готовят исследуемый образец в соответствии с методикой, описанной в разделах IV и VI-3.

Высушенный и взвешенный исследуемый образец помещают в колбу емкостью 125 мл, приливают 35 мл 3%-ного раствора надуксусной кислоты и закрывают; колбу часто встряхивают в течение 1 час, а затем оставляют при комнатной температуре (15—25° С) на 3 час (или лучше на ночь). Остаток переносят в пористый тигель. Избыток жидкости отсасывают при помощи водоструйного насоса, тщательно промывают горячей дистиллированной водой и снова отсасывают жидкость до полного удаления ее из остатка. Осторожно переносят остаток из тигля в колбу, пользуясь 40 мл 0,1 н. раствора едкого натра. Встряхивая, тщательно перемешивают содержимое колбы и затем погружают ее на 15 мин в кипящую водяную баню. В течение этого периода колбу часто встряхивают, время от времени немного приоткрывая ее. Фильтруют через взвешенный пористый тигель, смывая остаток из колбы в тигель небольшим количеством 0,1 н. раствора едкого натра и затем дают жидкости стечь. Остаток промывают 20 мл горячей дистиллированной воды, затем примерно 20 мл 1%-ной уксусной кислоты

Таблица 7

Растворимости белковых волокон, обработанных согласно методу 14, и соответствующие поправочные коэффициенты

Волокно	Количество растворенного волокна, %	Поправочный коэффициент
Шерсть	99,8	—
Ардил В	5,4	1,06
Ардил F	9,5	1,10
Фибролан ВХ	9,9	1,11
Викара	2,7	1,03
Ардил В (очищенный) . . .	5,0	1,05
Ардил F (очищенный) . . .	4,5	1,05
Фибролан ВХ (очищенный)	8,9	1,10
Викара (очищенная)	1,5	1,02

и, наконец несколькими порциями воды. Жидкость отсасывают и остаток высушивают до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 105—110° С.

Поправочные коэффициенты

Согласно Дрюсу [16], определения, выполненные по данному методу на нескольких различных партиях каждого типа волокна, показали средние растворимости, приведенные в табл. 7. Поэтому для внесения поправок в результаты анализа полученное процентное содержание остатка следует умножить на соответствующий поправочный коэффициент.

П. Диметилформамид

МЕТОД 15

В качестве селективного растворителя для полиакриловых волокон был предложен диметилформамид [18, 59]. Большинство других типов волокон, с которыми часто смешивают полиакрилаты, практически нерастворимы в диметилформамиде, и поэтому растворитель может быть использован как основа для аналитического метода. Описанный здесь метод пригоден для удаления акрилана, орлона типа 42 и креслана (Х-54) из смесей с хлопком, вискозным шелком, дакронем, найлоном, викарой и шерстью.

Приборы

Пункты (а), (в), (г), (д), (е), (з), (к) и (л), описанные в разделе VI-4.

Реагент

Диметилформамид технически чистый.

Методика определения

Согласно этой методике навеска образца должна быть приблизительно 0,25 г. Предварительно удаляют неволокнистые вещества и приготавливают исследуемый образец в соответствии с методикой, описанной в разделах IV и VI-3.

Высушенный и взвешенный исследуемый образец помещают в колбу емкостью 125 мл и приливают 30 мл диметилформамида; колбу встряхивают и смесь нагревают до 90° С в течение 10 мин на водяной бане. Эту операцию следует производить под вытяжным колпаком. При нагревании колбу необходимо энергично встряхивать каждые несколько минут. Полученную смесь фильтруют через взвешенный пористый тигель и промывают остаток диметилформамидом двумя порциями по 15 мл. Жидкость отсасывают при помощи водоструйного насоса. Остаток переносят в химический стакан емкостью 400 мл, приливают 100 мл дистиллированной воды и кипятят в течение 5 мин. Снова фильтруют через пористый тигель и остаток тщательно промывают теплой дистиллированной водой. Избыток воды отсасывают. Остаток высушивают до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 105—110° С.

Поправочные коэффициенты

При обработке диметилформамидом согласно данному методу растворимость (в %) ряда волокон приблизительно следующая:

Хлопок	1,5
Дакрон	0,5
Викара	2
Вискозный шелк	1
Шерсть	1

Р. Бензиловый спирт (горячий)

МЕТОД 16

Данный метод предназначен главным образом для анализа смесей, содержащих диацетат целлюлозы, и может быть использован для разделения диацетатных и триацетатных волокон. Метод был разработан в лабораториях «Celanese Corporation of America» [45], сотрудники которой установили, что диацетат целлюлозы растворяется в горячем бензиловом спирте, а вискозный шелк, хлопок, шерсть, триацетат целлюлозы, нейлон, дакрон, орлон и акрилан практически не растворяются в бензиловом спирте.

Приборы

Пункты (а), (г), (д), (е), (и), (к) и (л), описанные в разделе VI-4.

Реагенты

Бензиловый спирт, не содержащий хлора (т. кип. 203—205° С).
Этиловый эфир, ч. д. а.

Методика определения

Согласно этой методике навеска образца должна быть приблизительно 1 г. Предварительно удаляют неволокнутое вещество и готовят образец в соответствии с методикой, описанной в разделах IV и VI-3.

Высушенный и взвешенный образец погружают в 50 мл бензинового спирта в 125-миллилитровой колбе. Смесь нагревают до 50—60° С на плитке под вытяжным колпаком и поддерживают эту температуру в течение 1 час. В течение этого периода содержимое колбы часто энергично перемешивают. Декантируют всплывающий слой жидкости во взвешенный пористый тигель. К остатку в колбе добавляют 50 мл свежего бензинового спирта и повторяют нагревание при 50—60° С еще в течение 1 час; смесь фильтруют через пористый тигель, промывают 15 мл горячего бензинового спирта и затем этиловым эфиром до полного удаления бензинового спирта из остатка. Следы эфира удаляют отсасыванием при помощи водоструйного насоса. Остаток высушивают до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 105—110° С.

С. Хлористый метилен — этиловый спирт

МЕТОД 17

Как диацетатные, так и триацетатные волокна растворимы в смеси хлористого метилена и этилового спирта. На этом свойстве основан метод, разработанный в лабораториях «Celanese Corporation of America» [45], для отделения этих волокон из смесей с другими волокнами. Акрилан, нейлон, орлон и дакрон фактически нерастворимы в указанном растворителе.

Приборы

Пункты (а), (г), (д), (е), (к) и (л), описанные в разделе VI-4.

Реагенты

Смесь хлористый метилен — этиловый спирт, приготовленная из 90 вес. ч. хлористого метилена, технически чистого, и 10 вес. ч. этилового спирта, х. ч.

Методика определения

Согласно этой методике навеска образца должна быть приблизительно 1 г. Предварительно удаляют неволокнутое вещество и готовят исследуемый образец в соответствии с методикой, описанной в разделах IV и VI-3.

Высушенный и взвешенный исследуемый образец погружают в 50 мл смеси хлористый метилен — этиловый спирт в колбе емкостью 125 мл. Колбу закрывают притертой стеклянной пробкой (или накрывают часовым стеклом) и помешают под вытяжной колпак при комнатной температуре (15—25° С) на 1 час. В течение этого времени периодически энергично встряхивают колбу. Декантируют всплывающий слой жидкости во взвешенный пористый тигель и добавляют 50 мл свежего растворителя хлористый метилен — этиловый спирт. Встряхивают колбу и оставляют на 10 мин.

Затем фильтруют содержимое колбы через пористый тигель, промывают остаток 15 мл растворителя и удаляют растворитель отсасыванием. Остаток высушивают до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 105—110° С.

Т. 10%-ный раствор едкого кали

МЕТОД 18

Анализ смесей, содержащих викару и шерсть, может быть осуществлен при применении 10%-ного раствора едкого кали в качестве растворителя для шерсти. Описанный здесь метод был разработан в лабораториях «Virginia — Carolina Chemical Corporation» [15].

Приборы

Пункты (а), (г), (д), (е), (к) и (л), описанные в разделе VI-4.

Реагенты

Едкое кали, 10%-ный раствор, ч. д. а. (уд. вес 1,092 при 15/4° С).

Уксусная кислота, 5%-ный раствор, ч. д. а. (уд. вес 1,0055 при 20/4° С).

Методика определения

Согласно этой методике навеска образца должна быть приблизительно 1 г. Предварительно удаляют неволокнистые вещества и приготавливают образец в соответствии с методикой, описанной в разделах IV и VI-3.

Высушенный и взвешенный исследуемый образец погружают в 100 мл 10%-ного раствора едкого кали в закрытой колбе емкостью 250 мл, встряхивают и оставляют при комнатной температуре (15—25° С) на 16 час. В течение первого часа изредка встряхивают колбу. Фильтруют через взвешенный пористый тигель и отсасывают жидкость. Остаток промывают 50 мл дистиллированной воды и затем вымачивают его в 50 мл 5%-ной уксусной кислоты в течение ~10 мин. Наконец, тщательно промывают остаток дистиллированной водой и удаляют ее избыток отсасыванием. Остаток высушивают до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 105—110° С.

Поправочный коэффициент

Растворимость викары при обработке согласно данному методу составляет приблизительно 3%.

VII. ТОЧНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Количественный анализ волокон обычно проводится для оценки истинного состава исследуемого вещества. На практике принято анализировать несколько образцов, делая допущение, что средний результат, полученный при анализе нескольких параллельных проб, представляет истинный состав смеси. Имеется ряд факторов, которые могут влиять на достоверность этого среднего состава смеси, и хотя в настоящей статье нет возможности подробно рассмотреть эту проблему, некоторые излагаемые здесь замечания могут оказаться полезными аналитику.

Различия в результатах, полученных при анализе двух параллельных проб исследуемых образцов, могут быть следствием любой или указанных ниже причин: 1) неоднородности смеси, 2) недостатков применяемого аналитического метода, 3) несовершенства технических приемов, которыми пользуется аналитик при выполнении экспериментальной работы. Прежде чем приступить к анализу волокна, полезно уяснить причины изменений и по возможности предпринять меры для их устранения или контроля.

Если смесь совершенно однородна, то изменения результатов анализа, обусловленного первой из указанных причин, не наблюдается. Однако при составлении смесей текстильных волокон этого достичь трудно или даже вообще невозможно. Тогда возникает вопрос, сколько образцов более или менее однородного продукта необходимо подвергнуть анализу и каким образом следует производить их отбор. Число образцов, безусловно, зависит от степени однородности самого вещества и от требуемой степени точности анализа. Очевидно, что чем меньше однородность смеси, тем больше образцов потребуется для анализа. Если состав должен быть охарактеризован просто по среднему результату, понадобится меньше образцов, чем в том случае, если представляет интерес мера неоднородности смеси. С методиками, позволяющими определить количество образцов, необходимое для обеспечения требуемой точности результатов анализа, можно ознакомиться, пользуясь учебником по статистике [9]. Достаточно отметить, что при выборе образцов из ровницы, пряжи или куска ткани надо стараться выбирать образцы наугад. В этой связи полезно ознакомиться с таблицами случайных чисел [20, 87].

Если расхождение между полученным и истинным составом обусловлено самим аналитическим методом, то отклонение часто называют ошибкой опыта. Если имеется достаточно данных, указывающих на природу отклонения, то можно ввести поправочный коэффициент. Такие сведения были получены лишь для некоторых методов, описанных в настоящей статье, и в этих случаях поправочные коэффициенты приведены. Статистические соображения, касающиеся планирования анализов для определения влияния погрешностей, рассмотрены в книгах по технике обработки экспериментальных данных [9, 13, 97].

Применяя технические приемы, необходимые в данном методе, аналитик может внести ошибку, искажающую результаты анализа. Например, отклонения могут быть обусловлены применением реагентов неправильной концентрации. Если при проведении всех повторных анализов пользуются той же партией реагентов, совпадение результатов для различных исследуемых образцов само по себе не гарантирует от отклонения. Методика, часто используемая при оценке достоверности метода, состоит в анализе стандартной или специально приготовленной смеси волокон известного состава параллельно с анализом неизвестной смеси. Это позволяет обнаружить и измерить степень отклонения и, таким образом, определить точность метода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Abbott N. J., Goodings A. C., J. Textile Inst., 40, T232 (1949).
2. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards on Textile Materials (With Related Information), D 276-49, Philadelphia, 1955.
3. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards on Textile Materials (With Related Information), Tentative Revision of D 462-53, Philadelphia, 1955.
4. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards on Textile Materials (With Related Information), Tentative Revision of D 629-55T, Philadelphia, 1955.

5. Banks J. N., Bembrick P. S., *Textile J. Australia*, 28, 1522 (1954).
6. Bennett C. A., Franklin N. L., *Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry*, Wiley, New York, 1954, p. 514 et seq.
7. Bennett R. D., *Can. Textile J.*, 66, 59 (May 27, 1949).
8. Calco Identification Stain 2, Calco Chemical Division, American Cyanamid Co., Bound Brook, N. J.
9. Cochran W. G., Cox G. M., *Experimental Designs*, Wiley, New York, 1950, Ch. 2.
10. Cuvelier G., Caille A., Aubry M., *Bull. inst. textile France*, 45, 65 (1954).
11. *Dacron Technical Manual*, E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., 1952.
12. Davidson G. F., *Shirley Inst. Mem.*, 15, 45 (1936); *J. Textile Inst.*, 28, T27 (1937).
13. Davies O. W., ed., *The Design and Analysis of Industrial Experiments*, Oliver & Boyd, Edinburgh, 1954.
14. Davis H. L., Rynkiewicz H. J., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 14, 472 (1942).
15. Demicco M. J., Virginia-Carolina Chemical Corp., частное сообщение.
16. Druce E., *J. Textile Inst.*, 46, T512 (1955).
17. Du Pont Identification Stain 4, E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc. Wilmington, Del.
18. Felgendreger A. F., Continental Mills, частное сообщение.
19. Fisher D. C., Roberts E. D., *Textile Res. J.*, 22, 509 (1952); *Tech. Bull. (Du Pont)*, 8, 152 (1952).
20. Fisher R. A., Yates F., *Statistical Tables for Biological, Agricultural and Medical Research*, 3rd ed., Oliver & Boyd, Edinburgh, 1948.
21. Ford J. E., Roff W. J., *J. Textile Inst.*, 45, T580 (1954).
22. Fortess F., *Am. Dyestuff Repr.*, 44, 524 (1955).
23. Fox K. R., Finch R. B., *Textile Res. J.*, 11, 62 (1940).
24. Freedman E., Nechamkin H., *Am. Dyestuff Repr.*, 29, 540 (1940).
25. Gansmüller G., *Kleppzig's Textil-Z.*, 44, 662 (1941); *Chem. Abstr.*, 36, 5354 (1942).
26. Gerber R., Lathrop K., *Am. Dyestuff Repr.*, 29, 437 (1940).
27. Giles C. H., Waters E., *J. Textile Inst.*, 42, P909 (1951).
28. Goodings A. C., Turl L. H., *J. Textile Inst.*, 31, T69 (1940).
29. Harris M., ed., *Handbook of Textile Fibers*, Harris Research Laboratories, Washington, D. C., 1954, Ch. 4.
30. Hartshorne W. D., *Bull. Nat. Assoc. Wood Mfrs.*, 66, 332 (1936).
31. Hermans P. H., *Physics and Chemistry of Cellulose Fibers*, Elsevier, New York, 1949, p. 204.
32. Heyn A. N. J., *Textile Res. J.*, 22, 513 (1952).
33. Heyn A. N. J., *Textile Res. J.*, 23, 246 (1953); см. также Heyn A. N. J., *Fiber Microscopy*, Interscience, New York — London, 1954, Ch. 20.
34. Heyn A. N. J., *Fiber Microscopy*, Interscience, New York — London, 1954, p. 243.
35. Horowitz E., Mandel J., *Am. Dyestuff Repr.*, 43, 613 (1954).
36. «How to Strip Hydrophobic Fibers», *Textile World*, 102, 139 (Dec. 1952).
37. Howlett F., Morley M. J., Urquhart A. R., *J. Textile Inst.*, 33, T75 (1942).
38. Howlett F., Urquhart A. R., *Shirley Inst. Mem.*, 16, 17 (1937); *J. Textile Inst.*, 29, T43 (1938).
39. «Identification of Textile Materials», *J. Textile Inst.*, 42, S25 (1951).
40. Identification Stain GDC (for identifying older fibers) and Identification Stain ODDA

- (for identifying newer synthetic fibers), General Dyestuff Corp., New York, 14, N. Y.
41. Illingworth J. W., *Textile Recorder*, **62**, 57 (Sept. 1944).
 42. Karrh J. H., *Rayon and Synthetic Textile*, **31**, 65 (Feb. 1950).
 43. Kaswell E. R., *Textile Fibers, Yarns and Fabrics*, Reinhold, New York, 1953, p. 11.
 44. King A. T., *J. Textile Inst.*, **17**, T61 (1926).
 45. Kolb C. L., Celanese Corp. of America, частное сообщение.
 46. Kraiss P., Markert H., *J. Textile Inst.*, **23**, P213 (1932).
 47. Krammes R., Maresch C., *Am. Dyestuff Repr.*, **42**, 317 (1953).
 48. Krauss W., *Rayon Textile Monthly*, **23**, 653 (1942).
 49. Larose P., *Can. J. Res.*, **16B**, 61 (1938).
 50. Lloyd L. L., Priestley E., *J. Soc. Dyers Colourists*, **45**, 201 (1929).
 51. London M., *Synthetic Fiber Table*, *Textile World*, **105**, 83 (1955).
 52. Lundegard M., Roseberry E. D., *Am. Dyestuff. Repr.*, **43**, 93 (1954).
 53. Luniak B., *The Identification of Textile Fibres*, Pitman, London, 1953, Pt. III.
 54. Luniak B., *The Identification of Textile Fibres*, Pitman, London, 1953, Pts. II and IV.
 55. Luniak B., *The Identification of Textile Fibres*, Pitman, London, 1953, Ch. 2.
 56. Luniak B., *The Identification of Textile Fibres*, Pitman, London, 1953, p. 149.
 57. Luniak B., *The Identification of Textile Fibres*, Pitman, London, 1953, Appendix to Pt. III.
 58. Luniak B., *The Identification of Textile Fibres*, Pitman, London, 1953, p. 26.
 59. Lutz F. B., The Chemstrand Corp., частное сообщение.
 60. McGregor P., Fryd C. F. M., *J. Textile Inst.*, **24**, T103 (1933).
 61. Mease R. T., Jessup D. A., *J. Res. Natl. Bur. Standards*, **12**, 75 (1934).
 62. Mease R. T., Jessup D. A., *J. Res. Natl. Bur. Standards*, **15**, 189 (1935).
 63. Moore W. R., *Textile Rec.*, **72**, 81 (May 1954).
 64. Preston J. M., *J. Textile Inst.*, **38**, T78 (1947).
 65. Preston J. M., *J. Textile Inst.*, **40**, T767 (1949).
 66. Preston J. M., *J. Textile Inst.*, **41**, P679 (1950).
 67. Preston J. M., Nimkar M. V., *J. Textile Inst.*, **41**, T446 (1950).
 68. Ridge B. P., *J. Textile Inst.*, **44**, P48 (1953).
 69. Sassi D., *Am. Dyestuff Repr.*, **42**, 263 (1953).
 70. Schedule of Methods of Testing Textiles, 4-GP-2, Canadian Government Specifications Board, National Research Council, Ottawa, Canada, 1952, Method 14.
 71. Sherman J. V., Sherman S. L., *The New Fibers*, Van Nostrand, New York, 1946, p. 143.
 72. Shillabers Certified Index of Refraction Liquids, available from Ward's Natural Science Establishment Inc., P. O. Box 24, Beechwood Station, Rochester 9, N. Y.
 73. Shirilastain A., supplied by Imperial Chemical Industries, Ltd., London, S. W. 1, England.
 74. Sieminski M. A., *Rayon Textile Monthly*, **24**, 585 (1943).
 75. Skinkle J. H., *Am. Dyestuff Repr.*, **26**, 119 (1937).
 76. Skinkle J. H., *Am. Dyestuff Repr.*, **35**, 449 (1946).
 77. Speakman J. B., Cooper C. A., *J. Textile Inst.*, **27**, T191 (1936).
 78. Specification CDA/(DID)/TEXT-4-3-2, Department of National Defence, Ottawa, Canada, June 18, 1951.
 79. «Standard Methods for the Removal of Added Matter from Textiles», *J. Textile Inst.*, **45**, S37 (1954).
 80. «Stripping Color from Dyed Hydrophobic Fibers», *Am. Dyestuff Repr.*, **42**, 190 (1953).

81. Technical Manual and Year Book of the American Association of Textile Chemists and Colorists, Howes, New York, 1954. Tentative Test Method 20-53.
82. Technical Manual and Year Book of the American Association of Textile Chemists and Colorists, Howes, New York, 1954, p. 277.
83. Tentative Textile Standard № 4, J. Textile Inst., 33, S5 (1942).
84. Texchrome, supplied by Fischer Scientific Co., New York, 14, N. Y.
85. Textile Test Methods, Federal Specifications CCC-T-191b, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1951, Methods 2100—2530.
86. The British Rayon and Synthetic Fibres Manual, 2nd ed., Harlequin Press, London, 1954, Ch. 2.
87. Tippett L. H. C., Random Sampling Numbers, Vol XV of Tracts for Computers, Cambridge Univ. Press, Cambridge, England, 1927.
88. Tomonari T., Textile World, 101, 123 (Apr. 1951).
89. Urquhart A. R., Eckersall N., J. Textile Inst., 23, T163 (1932).
90. Villavecchia V., Cappelli A., J. Soc. Dyers Colourists, 29, 175 (1913).
91. Von Bergen W., Krauss W., Textile Fiber Atlas, Textile Book Publ., New York, 1948.
92. Webster A., Textile Mfr., 79, 258 (1953).
93. Whittaker C. M., ed., Fibro Manual, Sylvan Press, London, 1949, p. 237.
94. Wildman A. B., The Microscopy of Animal Textile Fibres, Wool Industries Research Association, Leeds, England, 1954.
95. Wilson W. R., Papers of the Am. Assoc. Textile Technologists, 8, 29 (Dec. 1952).
96. Wool Products Labeling Act of 1939, 76th Congress of the United States, 3rd Session, approved Oct. 14, 1939.
97. Youden W. J., Statistical Methods for Chemists, Wiley, New York, 1951.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Литвин О. Б., Ацетилцеллюлоза и ацетатный шелк, М., ОНТИ, 1937.
2. Пакшвер А. Б., Технология медноаммиачного волокна, М.—Л., Гизлегпром, 1947.
3. Пакшвер А. Б., Геллер Б. Э., Химия и технология производства волокна нитрон, М., Госхимиздат, 1960.
4. Петухов Б. В., Полиэфирное волокно, М., Госхимиздат, 1960.
5. Роговин З. А., Химия и технология производства вискозного волокна, Госхимиздат, 1940.
6. Роговин З. А., Основы химии и технологии производства химических волокон, М., Гизлегпром, 1957.
7. Роговин З. А., Шорыгина Н. Н., Химия целлюлозы и ее спутников, М.—Л., Госхимиздат, 1953.
8. Стрелихеев А. А., Синтетические волокна и их получение, М., ВНИТО текст. пром. 1941.
9. Фишман К. Е., Хрузин Н. А., Производство капронового шелка, Госхимиздат, 1961.
10. Флойд Д. Е., Полиамиды, Госхимиздат, 1960.
11. Шифрина В. С., Самосатский Н. Н., Полиэтилен. Переработка и применение, Госхимиздат, 1961.

XX. ВЫСЫХАЮЩИЕ МАСЛА

В. Линк

W.E. Link (Archer-Daniels-Midland Co.)

I. ВВЕДЕНИЕ

Высыхающие масла могут быть определены как органические продукты, которые абсорбируют кислород из воздуха и, будучи нанесенными тонким слоем, превращаются в твердые, эластичные вещества. Это определение включает как модифицированные и переработанные масла, так и масла, встречающиеся в природе. Полувысыхающие масла по своему характеру аналогичны высыхающим, отличаясь от них лишь степенью высыхания. Примерную классификацию масел можно провести по иодному числу, которое для высыхающих масел равно 160 и выше, для полувысыхающих составляет 120—160, а для невысыхающих — 120 и ниже [119]. Одно лишь иодное число не дает возможности строго подразделить масла на высыхающие, невысыхающие или полувысыхающие, но в совокупности с другими характеристиками оно может служить отличным классификационным показателем. Константы ряда натуральных высыхающих масел приведены в табл. 1.

При анализе высыхающего масла стало привычным определять так называемые «аналитические константы» вместо определения его составных частей. Изменение аналитических констант указывает на изменение чистоты масла. Однако для получения требуемых сведений приходится определять большое число различных констант.

К сожалению, для определения констант используется слишком много методов.

Подбор и разработка методов является задачей соответствующих организаций, которые должны санкционировать лишь те из них, которые выдержали совместную проверку в ряде лабораторий. Таким путем устанавливаются стандартные методы, которые в случае необходимости могут быть дополнены другими специальными видами испытаний.

В Соединенных Штатах при выборе методов анализа масел пользуются главным образом следующими материалами: официальными и экспериментальными методами Американского общества нефтехимиков [9], Ассоциации агрохимиков [22] и Американского общества испытания материалов [12]. В Великобритании официальные методы публикуются Британским институтом стандартов [36] и включают методы Международной комиссии по жирам и маслам. В Германии они публикуются Обществом по исследованию жиров [49]. Методы анализа высыхающих масел, красок и лаков описаны Гарднером [71], а также Бредли и Крепа [34]*.

Настоящая статья не преследует цель рекомендовать конкретные методы, ее задача скорее состоит в том, чтобы указать на недостатки и пределы

* В СССР методы анализа высыхающих масел публикуются в ГОСТах, журнале «Лакокрасочные материалы и их применение», а также в ряде других источников [2—4, 8] (см. дополнительную литературу). — *Прим. ред.*

Таблица 1

Аналитические константы натуральных высушающих масел

Масло	Кислозное число	Число омыления	Иодное число	Гидроксильное число	Содержание неомыляемых веществ, %	n_D^{25}	Удельный вес при 25° С	Литературные ссылки
Касторовое		176—187	81—91	161—169	1,0 макс.	1,473—1,477	0,745—0,965	АОНХ, 169
Виноградное	0,05—6,0	178—196	124—143	2—40	0,3—1,6	1,471—1,476	0,917—0,923	74
Конопляное		190—193	149—167		1,0	1,470—1,473 а	0,923—0,925	74
Льняное (сырое)	4,0 макс.	189—195	177 миним.		1,50		0,931—0,936 б	15
Ойгиковое	8,0 макс.		135 миним.			1,5100 миним.	0,978 миним. б	16
Перилловое	5,0 макс.	190 миним.	196 миним.				0,932 миним. б	14
Маковое		189—196	130—140		1,5 макс.	1,473—1,476	0,924—0,927 б	АОНХ
Рапсовое		170—180	97—108		1,0 макс.	1,470—1,474	0,906—0,910	АОНХ, 123
Сафлоровое	1,0—9,6	190—192	144—150	3—6	0,5—1,0	1,469—1,4692	0,920—0,921	185
Соевое (сырое)	0,3—3,0	189—195	127—138	4—8	0,5—1,5	1,471—1,475	0,916—0,922	128а
Подсолнечное	0,68—1,9		122,4—136,6		0,7—0,8	1,472—1,474		144
Табачное	0,3—4,0	58,79	139—146			1,4120—1,4882	0,833—0,931	172
Тунговое	8,0 макс.	189—195	163 миним.		0,75 макс.	1,516—1,520	0,940—0,943	13
Жир сельди		179—194	124—128		2—3	1,470—1,476	0,920—0,936 б	АОНХ
Жир из американской сельди		189—193	146—160		0,6—1,6	1,470—1,478	0,925—0,936 б	АОНХ
Жир сардин	0,2—26,0	188—199	170—188		0,1—1,25	1,4875—1,480	0,921—0,937 б	42
Талловое (рафинированное)	153—160	160—165	148—155		7—8		0,99	197

а n_D^{20} : б 15,5/15,5° С.

применения существующих методик, а также на необходимость дальнейшего исследования ряда вопросов, связанных с анализом масел. Из сказанного ниже станет очевидным, что некоторые из старых классических методов уже утратили свое значение в результате разработки более точных и удобных методов, позволяющих быстрее осуществлять соответствующие определения.

II. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

1. ИЗМЕРЕНИЕ УДЕЛЬНОГО ВЕСА

Соотношение между удельным весом и плотностью точно установлено [28]. Очевидно, что плотность масла удобно определять и выражать в виде удельного веса по отношению к весу равного объема воды при температуре выше 4° С. В Европе обычно используют удельные веса d_{15}^{15} и $d_{15,5}^1$, а в Соединенных Штатах — d_{25}^{25} . Для перевода удельного веса при одной температуре в удельный вес при другой температуре может быть применена следующая формула [53]:

$$d_{t_2}^{t_1} = [d_{t_1}^{t_1} - 0,00065 (t_1 - t_2)] \frac{d_{t_1}^t (\text{H}_2\text{O})}{d_{t_2}^t (\text{H}_2\text{O})}$$

в которой коэффициент 0,00065 является средним коэффициентом расширения для жиров и масел. Если известен коэффициент расширения масла, то для перевода значений d_t^t при одной температуре в значения для d_t^t при любой другой температуре между 0° и 40° С можно пользоваться таблицами, составленными Дрейзбахом [52].

Удельный вес масла обычно определяют посредством пикнометра [12]. Из имеющихся приборов [28] пикнометр Лича рекомендуется [12] для масел с вязкостями до 500 *стокс*, а специальные склянки с широким горлышком — для определения удельного веса масел с вязкостями выше 500 *стокс*.

Необходимо удалять пузырьки воздуха из масел, отличающихся высокой вязкостью, и следить за тем, чтобы не происходило потерь масла вследствие изменений температуры.

Удельный вес высыхающих масел изменяется от 0,90 до 0,99. Эта величина не имеет существенного значения для целей идентификации, но знание ее требуется при выборе конструкции оборудования, используемого для хранения и технологической обработки. Данными об удельном весе важно располагать при торговых операциях, поскольку перевод объема в вес производится на основании удельного веса, а при больших объемах незначительная разница в удельном весе приводит к большому изменению денежных затрат.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Значения показателя преломления могут быть использованы для получения сведений о чистоте и для целей классификации масла, хотя на них нельзя полностью основываться при испытаниях, проводимых для обнаружения фальсификации масла (введение заменителей). Достоинства этого метода состоят в легкости определений и в необходимости лишь небольшого образца для исследования. Показатели преломления высыхающих масел изменяются в интервале от 1,47 до 1,52. Более высокие значения имеют тунговые масла и масла с сопряженными двойными связями, такие, как ойтиковое, и в меньшей мере обезвоженное касторовое.

Показатель преломления определяется как отношение скорости света в вакууме к скорости света в измеряемой среде, но на практике показатели преломления в основном измеряются на воздухе, а не в условиях вакуума. Обычно применяется рефрактометр Аббе. При помощи этого прибора можно непосредственно получить показания при различных температурах, но, как правило, измерения проводятся при 25 или 40° С. Если длина волны света не указана, то считают, что она соответствует D линии натрия.

Показатель преломления натуральных масел изменяется так же, как удельный вес, увеличиваясь с повышением количества ненасыщенных связей. При отсутствии свободных жирных кислот, гидроксилсодержащих соединений и продуктов окисления можно довольно точно установить связь между степенью сопряжения и показателем преломления. В ряде работ исследовалось соотношение между показателем преломления и иодным числом [95, 126, 211] льняного масла. Метод измерения показателя преломления применяется для проверки качества масла соевых бобов [133] нового урожая. Зеленый и Нейштадт [212] изучали соотношение между показателем преломления и иодным числом свежеприготовленных масел льняного семени и соевых бобов. С целью определения приблизительных значений иодного числа льняного и соевого масел предложен недорогой и сравнительно простой рефрактометр [97].

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦВЕТА

Американским обществом нефтехимиков приняты три метода определения цвета: способ с применением цветowych стандартов Комитета по анализу жиров (КАЖ), способ с применением стекол Ловибонда и фотометрический метод. Метод КАЖ [10, 140] используется главным образом для определения цвета темных жиров и масел путем сравнения их с определенными цветовыми стандартами. В методе Вессона цвет масел определяют путем исследований с применением стекол Ловибонда, имеющими известные цветовые характеристики (официальный метод Сс с 13b-45 АОНХ). Фотометрический метод (экспериментальный метод Са 13с-50 АОНХ) был принят в результате многочисленных исследований [4—6, 188, 194, 196, 204] и после того, как было показано, что спектры поглощения стекол Ловибонда не соответствуют спектрам поглощения всех масел [136, 137]. Он еще находится в стадии изучения [142а, 189] и до принятия в качестве универсального метода, несомненно, подвергнется ряду изменений.

Несмотря на то, что некоторые авторы склонны считать метод Ловибонда устаревшим [4], в 1949 г. был предложен вариант этого метода [40].

Была сделана попытка охарактеризовать цвет соевого масла посредством цветового числа, выражаемого числом миллиграммов иода, содержащихся в 100 мл раствора иод — иодид калия, окраска которого соответствует окраске масла, измеренной при толщине слоя 10 мл [76, 162]. Этот метод не нашел широкого применения.

Томсон [195] предложил систему для описания трех особенностей цвета: прозрачности, оттенка и чистоты.

В производстве высыхающих масел пользуются цветовыми стандартами Гарднера [69]. Цвет определяют путем сравнения с 18 стандартными жидкостями, имеющими определенный цвет. Используются и другие подобные системы [69]. Связь между различными методами сравнения цветов была наглядно показана графически [21, 80].

4. ИЗМЕРЕНИЕ ВЯЗКОСТИ

Подобно измерениям удельного веса измерения вязкости масла вряд ли могут быть полезны при определении сорта и для классификации, поскольку численные значения вязкости большинства масел весьма мало варьируют. Однако эта величина представляет важность при оценке продуктов, производимых из масел. Вязкость является основным контролирующим показателем при изготовлении лаков, продуктов* и полимеризованных масел, а также модифицированных высыхающих масел. Вязкость связующего в свою очередь значительно влияет на краску, эмаль, типографскую краску или лак, в состав которых входит данное связующее. Изменения вязкости также должны приниматься в расчет при конструировании оборудования, используемого для технологической обработки масла.

Вязкость связана с сопротивлением, которое один слой жидкости оказывает движению смежного слоя [47]. В системе CGS абсолютной единицей вязкости является пуаз, который выражается как *дина·сек/см²*. Кинематическая вязкость имеет дополнительное измерение, так как она определяется в приборах, в которых жидкость течет под влиянием собственного веса. Таким образом, кинематическая вязкость в стоксах равна числу пуазов, разделенных на плотность в *г/см³*.

Для измерения вязкости используются в основном четыре типа вискозиметров: с поднимающимся пузырьком воздуха, с падающим телом, торсионный и вискозиметр для определения вязкости по истечению [70].

Среди приборов, имеющих распространение в промышленности высыхающих масел, можно отметить чашку Форда, чашку АОИМ, вискозиметр Оствальда, приборы для измерения скручивающего усилия, такие, как вискозиметр Мак-Микела и Брукфилда, и различные вискозиметры с подъемом пузырьков [70].

В тех случаях, когда не требуется высокая точность, могут быть использованы трубки Гарднера—Холдта (подъем пузырьков) [9, 12, 70]. По этому методу вязкость исследуемого образца определяют путем сравнения со стандартными жидкостями известной вязкости. Может измеряться также продолжительность прохождения пузырька. Преимущества данных методов состоят в простоте и быстроте определения.

Потребность в удобном методе для определения вязкости обусловила разработку ряда измерительных приборов. Например, был сконструирован микровискозиметр с применением шарика и чашки [72]. Однако он оказался не вполне удачным.

III. СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ВЫСЫХАЮЩИХ МАСЕЛ

1. АЦЕТОНОВОЕ ЧИСЛО

Ацетоновым числом называют число граммов ацетона, вызывающих помутнение 100 г масла при температуре 25° С [9, 12, 57, 68, 74]. Ацетон легко растворяется в неполимеризованном масле, но становится менее растворимым в полимеризованных маслах с повышенной вязкостью. Для определения ацетонового числа производят титрование масла безводным ацетоном до точки помутнения.

* Понятие «продукты» относится к маслам, через которые при нагревании продувают воздух с целью получения более высокого качества олифы. При продувании происходит окисление и обезвоживание масла, а также разложение примесей.—
Прим. ред.

Согласно Груммиту и другим [74], ацетоновое число зависит от типа масла, его вязкости, количества кислот, образующихся в процессе полимеризации, а также от наличия модифицирующих агентов, например малеинового ангидрида. Несопряженные масла при равных вязкостях имеют меньшие ацетоновые числа, чем сопряженные; ацетоновое число несопряженных масел, типа льняного, изменяется обратно пропорционально вязкости при значениях вплоть до 150 *стокс*.

Для получения воспроизводимых результатов следует поддерживать постоянную температуру во время титрования и следить за тем, чтобы не изменялось содержание воды в ацетоне. Повышение температуры способствует увеличению растворимости ацетона в масле, в то время как увеличение концентрации воды приводит к уменьшению его растворимости, и ацетоновое число становится меньше. Конечная точка титрования может быть обнаружена фотометрическим путем [74, 150], но повышенная чувствительность при определении конечной точки не приводит к получению более точных результатов при плохом контроле температуры. Тем не менее считается, что возможна воспроизводимость порядка $\pm 0,16$ при ацетоновом числе, равном 94.

Данные об ацетоновом числе используются при определении распределения полимера в полимеризованных маслах и при контроле вязкости смесей; они позволяют также различить масла, полимеризованные при высокой и низкой температурах.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОПУСТИМОГО КОЛИЧЕСТВА СПИРТА ИЛИ УАЙТ-СПИРИТА, НЕ ВЫЗЫВАЮЩЕГО ПОМУТНЕНИЯ МАСЛА

Данные испытания [20], сходные с определением ацетонового числа, проводятся для полимеризованных или продухих масел. В качестве растворителя обычно берут такой растворитель, который используют как один из компонентов конечного пленкообразующего. Камера Серенсена [20] для определения растворимости позволяет получить резкую конечную точку титрования.

Как описано в работе Гарднера [68], исследуемый образец масла освещают 15-ваттной лампой, перед которой помещают голубое стекло. Растворитель уайт-спирит добавляют из бюретки при перемешивании до помутнения, которое обнаруживают, рассматривая жидкость сверху. С этого момента наблюдения производятся через окуляр и растворитель добавляют медленнее при непрерывном перемешивании. Светлое поле становится красноватым и, наконец, исчезает полностью или же в конечной точке становится едва различимым. Чтобы найти допустимое количество растворителя, вес добавленного растворителя делят на вес масла.

Как и во всех испытаниях этого типа, обязательным условием является поддержание постоянной температуры (25° С). Анилиновое число уайт-спирита должно составлять 54,0—54,5. Если в качестве растворителя применяется спирт, то его следует обезвоживать, так как установлено, что повышение количества воды приводит к меньшим значениям допустимой величины.

3. ИСПЫТАНИЕ НА ОБЕСЦВЕЧИВАЕМОСТЬ

Данный метод, применимый к очищенному соевому маслу, позволяет определить окраску масла после соответствующей обработки отбеливающей землей. Он принят Американским обществом нефтехимиков, а также Национальной ассоциацией предприятий по обработке соевых бобов (НАСБ) [210]. О важности испытания на обесцвечиваемость можно судить по таб-

лице скидок на цены для масел, не отвечающих техническим требованиям в отношении обесцвечивания, установленным правилом 102 НАСБ.

Испытание состоит в следующем: к профильтрованному образцу исследуемого масла добавляют отбеливающую землю, нагревают смесь при перемешивании в течение установленного времени при 120° С, фильтруют масло и определяют окраску в соответствии с официальным методом Сс 13b-45 АОНХ или экспериментальным методом Сс 13c-50 [10].

4. ИСПЫТАНИЕ НА РАССЛОЕНИЕ ЭМУЛЬСИИ

Испытание на тепловое расслоение эмульсии по Гарднеру часто дает возможность судить о качестве масла, используемого в производстве покрытий. Расслоение эмульсии в высыхающих маслах является мерой количества вещества, не растворимого в растворителе в условиях испытания. Отрицательное значение расслоения заключается в том, что оно приводит к потерям при очистке, оказывает неблагоприятное влияние на цвет и прозрачность масел, нагретых или продутых, и заметно увеличивает продолжительность высыхания масел, используемых при составлении красок. Микроорганизмы, пигменты и фосфолипиды, способствующие расслоению, в значительной степени удаляются во время очистки.

Согласно видоизмененному методу расслоения Гарднера [10] добавляют 3 капли хлористоводородной кислоты (уд. вес 1,19) к 25 г исследуемого образца, нагревают до 289° С и разбавляют охлажденный образец четыреххлористым углеродом. Осажденное вещество фильтруют через фарфоровый тигель, снабженный асбестовой прокладкой, тщательно промывают четыреххлористым углеродом и высушивают до постоянного веса при 105° С. Результаты выражают в процентах.

Метод АОИМ [12] аналогичен описанному выше методу, за исключением того, что к разбавленному исследуемому образцу для облегчения фильтрации добавляют диатомовую двуокись кремния. Утверждают, что точность последнего метода достигает приблизительно 0,02%, считая на исходный образец.

5. ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ ВЫСЫХАНИЯ

Несмотря на то что продолжительность высыхания является наиболее важным фактором при оценке применимости масла для покрытия, соответствующие измерения не проводят должным образом. Результаты испытаний на высыхание, проводимых различными исследователями на одном и том же материале в идентичных условиях, согласуются в редких случаях. Помимо этого еще не разработан прибор, который позволил бы измерять продолжительность высыхания в любых условиях и для всех пленкообразующих.

Подобно известному опыту по определению продолжительности схватывания [12] наносят масляную пленку толщиной 0,04 мм с помощью тонкого лезвия на матовую стеклянную пластину. Исследуемому образцу дают сохнуть в горизонтальном положении при постоянной температуре и состояние пленки изредка определяют, дотрагиваясь до нее пальцем на участке, отстоящем от края пленки не менее чем на 2,5 см. Точка схватывания соответствует такому состоянию, при котором пальцем уже нельзя перенести масло на чистое стекло. Продолжительность высыхания [12] определяется временем, по истечении которого пленка не пристает к пальцу и не размазывается при легком проведении пальцем по ее поверхности. Продолжительность схватывания и высыхания выражают в часах.

На время высыхания масляной пленки влияют: температура, влажность, свет, движение воздуха над поверхностью пленки, сиккативы, а также продолжительность контакта между сиккативом и маслом [119].

Для определения времени высыхания масел было сконструировано много приборов [71]. Среди них можно отметить измерители Гарднера и Сендерсона, прибор для испытания поверхности на твердость, основанный на применении катящегося шарика, гарднеровский магнитный измеритель прилипания и другие измерители. Эти приборы удобны в обращении, дают возможность быстро провести измерения и получить воспроизводимые данные, однако последние являются лишь относительными.

6. ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ ЖЕЛАТИНИЗАЦИИ

Желатинизация сопряженных масел, таких, как тунговое, ойтиковое и некоторых других, является результатом реакций полимеризации. Важно, чтобы составитель пленкообразующего знал, насколько быстро желатинизируется масло, поскольку часто полимеризации дают длиться до точки начальной желатинизации.

Для определения продолжительности желатинизации [12] натуральных сопряженных масел помещают пробирку с 5 мл масла, снабженную палочкой для перемешивания, в баню при температуре 282° С и регистрируют время, требуемое для прочного схватывания масла. Конечной точкой считают тот момент, когда пробирку можно поднять за палочку для перемешивания. Поскольку процесс желатинизации происходит в течение нескольких секунд, конечная точка обычно хорошо различается. В случае обезвоженного касторового, модифицированного льняного и других масел, желатинизирующихся медленнее, чем тунговое или ойтиковое, бывает целесообразным поднять температуру выше 282° С.

Испытание на желатинизацию стали проводить также для обнаружения добавок в тунговом масле. В методе АОИМ исходят из того факта, что натуральное тунговое масло дает сухой гель, не прилипающий к шпателью при надрезании, в то время как разбавленное тунговое масло образует мягкую, клейкую массу, которая не крошится.

7. СКОРОСТЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Данное испытание проводится в сочетании с определением времени желатинизации масла. Согласно определению АОИМ [12] скорость полимеризации высыхающего масла при нагревании соответствует увеличению степени вязкости при точно установленной повышенной температуре.

Нагревают 700 г исследуемого образца масла в изолированном металлическом химическом стакане до 307° С в течение 1 час и выдерживают при этой температуре в течение 8 час или до тех пор, пока не произойдет желатинизация. С интервалами в 0,5 час проводят измерения вязкости и окраски масла. Кривую зависимости вязкости (в стоксах) от времени строят в полулогарифмических координатах, причем величины вязкости наносят на логарифмическую ось. Нулевой точкой считают тот момент, в который температура масла достигает заданного значения. Скорость полимеризации выражают как среднее время, необходимое для того, чтобы вязкость масла удвоилась. Если кривая состоит не из одной, а из двух прямых линий, вязкость и время, при которых происходит внезапное изменение вязкости, отмечают наряду с временем, необходимым для удвоения вязкости масла как до, так и после изменения скорости.

Если масло желатинизируется в пределах $2\frac{1}{2}$ час, проводится новый опыт при 293° С. Если и в этих условиях желатинизация происходит за указанный срок, проводят третий опыт при 274° С. Повышением температуры увеличение вязкости происходит с большой скоростью: при каждом повышении на 12—14° С скорость полимеризации удваивается [143].

8. ПОТЕРИ ПРИ ОЧИСТКЕ

Не существует единого лабораторного метода, при помощи которого можно было бы быстро производить измерения и получать воспроизводимые

и надежные данные о содержании нейтрального масла или веществ, удаляющихся при очистке. Для определения потерь при очистке масла применяют метод Вессона [100, 101], по которому жирные кислоты и другие примеси удаляют путем экстракции щелочью из раствора масла в углеводородном растворителе.

До разработки Клейтоном операции очистки, в которой омыление сводится к минимуму за счет использования карбоната натрия, метод определения потерь по Вессону представлял в основном теоретический интерес, поскольку не удавалось достичь такого низкого уровня потерь, как по способу очистки Клейтона. Как утверждает Маттиков [134], способом Вессона можно количественно определить смолы, содержащиеся в сыром масле, и оценить эффективность процесса Клейтона.

Кинг и Уертон [114] сопоставили данные о потерях по Вессону с данными, получаемыми по официальному чашечному методу АОНХ [10]. Они указывают, что метод Вессона позволяет получить результаты, точность которых в смысле разброса данных в 4 раза превышает точность чашечного метода. Однако потери по чашечному методу, включающему удаление жирных кислот и примесей плюс нейтральное масло при обработке щелочью в установленных условиях, в 2 раза больше и, таким образом, точность метода Вессона снижается в 2 раза. Метод Вессона дает более воспроизводимые результаты, но действительного соотношения между указанными методами не было найдено.

Когда широкое промышленное применение получила очистка центрифугированием, были введены и исследованы соответствующие лабораторные методы. Эти лабораторные методы, однако, уступают ряду других усовершенствованных способов очистки. Бейли и др. дали обзор развития чашечного метода с указанием на встречавшиеся трудности [26]. Многочисленные методики очистки, в том числе и очистки центрифугированием, представлены на рассмотрение Комитета по вопросам очистки Американского общества нефтехимиков [11].

Модифицированные лабораторные способы центрифугирования для определения потерь при очистке соевого [65, 66, 103] и льняного масел [63, 64] вызвали большой интерес, но они не нашли повсеместного применения; по утверждению Фрейера и Шелбуерна эти методы полезны при испытании парафинистых масел [65, 66], так как позволяют оценить качество очистки этих масел и определить содержание в них смол.

Хроматографический метод определения нейтрального масла был опубликован Международной комиссией по жирам и маслам [93]. Линтерис и Хендшумаер [129] указывают, что, поскольку хроматографический метод является вполне точным, не требует сложного оборудования и позволяет быстро производить определения, он весьма пригоден для оценки эффективности заводской очистки масел. Однако они отмечают необходимость при этом дополнительного определения цвета и испытания на обесцвечивание масла; для указанной цели, возможно, окажется полезным спектрофотометрический метод.

Сравнивая хроматографический метод с методом Вессона, Хартман и Уайт [82] пришли к следующим выводам: а) последний метод требует меньшей затраты времени, чем отдельные определения свободных кислот, золы, фосфора и т. д.; б) он позволяет лучше определить предел содержания примесей, при котором дальнейшая очистка становится бесполезной; в) он может дать дополнительные указания к данным, получаемым чашечным методом АОНХ.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А. Поглощение галогенов

Не существует единого метода для быстрых определений ненасыщенных веществ во всех типах масел. Эти определения можно осуществить путем добавления избытка галогена, монохлорида иода и т. п. и определения количества галогена, присоединенного по месту двойной связи. Реакция должна быть количественной и присоединение галогена должно протекать исключительно по месту двойной связи. Иодное число, выражающее степень ненасыщенности, определяется как количество граммов иода, присоединенного к 100 г образца масла, независимо от того, действительно ли используется при этом иод.

Началом развития методов определения иодного числа послужили работы Гюбля [96], который в 1884 г. предложил применять в качестве галогенирующего реагента раствор иода и хлорида ртути в этаноле. Вслед за этим были проведены исследования Вийса [205] и Хануса [79], которые применяют соответственно монохлорид иода и монобромид иода в среде уксусной кислоты. Метод Вийса используется и по сей день, оставаясь весьма популярным среди работников производства высыхающих и пищевых масел. Реагент Вийса считают более устойчивым, чем реагент Гюбля, однако он чувствителен к изменениям условий (освещение и температура). Хотя считается, что этот реагент можно хранить не более 30 дней, некоторые исследователи сообщают, что при избытке в 1,5% эквивалентов иода по сравнению с хлором раствор Вийса можно хранить свыше года [155].

Кауфман [105] предложил в качестве реагента раствор брома в метаноле, насыщенном бромидом натрия. Считают, что на результаты определения иодного числа при помощи этого реагента меньше влияют изменения интенсивности света и температуры. Преимущество метода Розенмунда — Кюнхена [174] в его первоначальном виде заключается в небольшой продолжительности реакции, но ни этот метод, ни метод Кауфмана не нашли широкого применения.

Многие исследователи, чтобы ускорить определение иодных чисел, предлагают методы Вийса, Хануса или Розенмунда — Кюнхена сочетать с добавлением катализатора, обычно ацетата ртути. Добавление 250 мг катализатора при использовании метода Вийса, приводит к сокращению продолжительности поглощения до 3 мин [92]; при этом результаты опытов сравнимы с получаемыми стандартным методом Вийса. Подобным же образом добавление 250 мг ацетата ртути и 25 мл реагента Хануса приводит к сокращению продолжительности поглощения до 3—5 мин [154]. При добавлении ацетата ртути к реагенту Розенмунда — Кюнхена, а именно к дибромидпиридинсульфату продолжительность реакции была сокращена и были получены воспроизводимые результаты для такого сопряженного масла, как тунговое [30, 115]. Метод Вийса [92] весьма полезен, когда можно изучить процесс по изменению содержания ненасыщенных соединений.

Содержание сопряженных ненасыщенных соединений в высыхающих маслах нелегко установить при помощи стандартных способов определения иодного числа. Считают, что официальные методы Ка 9-51 АОНХ [9] и АОИМ [12], которые по существу представляют собой метод Вийса, применимы ко всем натуральным и синтетическим маслам. Ассоциация агрохимиков приняла в качестве стандартных методы как Хануса, так и Вийса. К сожалению, эти методы дают заниженные значения при анализе сопряженных

масел. Ввиду этого в технических инструкциях для ряда высыхающих масел произвольно установлены более низкие значения иодного числа по сравнению с теоретически рассчитанными на основе процесса гидрогенизации.

На это неудовлетворительное положение указал Болли [33] при рассмотрении современных исследований по сопряженным маслам. Несколько методов дали приемлемые результаты для ряда масел и по крайней мере один из них, по-видимому, найдет широкое применение.

Методом Вийса были определены иодные числа для тунгового и обезвоженного касторового масел [62, 91]. К этим маслам был применен также метод Хануса [143в] и было показано, что для получения значений, близких к теоретическим, требуется большой избыток реагента. Видоизмененный метод Розенмунда—Кюнхена имеет преимущества по сравнению с другими методами определения сопряженных ненасыщенных соединений. Он позволяет избежать вредного влияния света [165]. Липс [130] применил видоизмененный метод Бенхема и Кли [30, 115] к полимеризованному льняному маслу и отметил, что имеются некоторые указания на замещение галогенами. Оказалось, что иодное число для льняного масла повышается с увеличением продолжительности реакции, а также с увеличением избытка реагента.

В табл. 2 перечислен ряд методов определения иодных чисел высыхающих масел.

Таблица 2

Методы определения иодного числа для высыхающих масел

Метод	Катализатор	Продолжительность реакции, мин	Применимость	Литературная ссылка
Метод Вийса (JCI в среде уксусной кислоты)	Нет	60	Натуральные и синтетические масла	9, 12, 23, 205
Модифицированный метод Вийса (JCI в среде уксусной кислоты)	Ацетат ртути	3—5	Несопряженные масла	92
Метод Воберна (JBг в среде уксусной кислоты, 400% избытка реагента)	Нет	60	Сопряженные масла в ойтиковом, тунговом и обезвоженном касторовом маслах	143в
Модифицированный метод Хануса (JBг в среде уксусной кислоты)	Ацетат ртути	3—5	Несопряженные масла	54
Метод Розенмунда—Кюнхена (дибромидпиридинсульфат в среде уксусной кислоты)	Нет	5	Несопряженные масла	174
Модифицированный метод Розенмунда—Кюнхена (дибромидпиридинсульфат в среде уксусной кислоты)	Ацетат ртути	1 30—120	Несопряженные масла Сопряженные масла и их жирные кислоты	30 115

Б. Поглощение гипогалогенидов

Образование хлоргидрина при добавлении хлорноватистой кислоты к соединениям, характеризующимся наличием этиленовой связи, было отмечено еще в 1900 г. [8, 153] при изучении реакции, протекающей между

хлорноватистой кислотой, взятой в избытке, и β -метилизобутиленом. Блумфилд и Фармер [32] сообщили о почти количественном выходе при обработке Δ^2 -гексиновой кислоты в этиловом эфире водным раствором хлорноватистой кислоты, а также рассмотрели процесс присоединения этого реагента к Δ^3 - и Δ^4 -гексиновым кислотам. Число хлорноватистой кислоты установлено Госвами и Басу [73]. Содержание ненасыщенных соединений в натриевых солях ненасыщенных кислот было определено путем обработки хлорноватистой кислотой. Позднее Басу [27] и Мукерджи [148] применили указанный метод для определения ненасыщенных соединений в водных растворах натриевых солей жирных кислот. Они отмечают, что поглощение гипохалогенита полностью завершается в течение 15 мин и при этом не происходят реакции замещения.

Метод был видоизменен Чоудхари и Мукерджи [43, 149], что позволило определять содержание ненасыщенных соединений в маслах; согласно этому методу добавляют водный 0,1 н. раствор хлорноватистой кислоты к уксуснокислomu раствору масла и дают реакции продолжаться 4—5 мин. Избыток хлорноватистой кислоты титруют тиосульфатом и иодное число подсчитывают обычным путем. При помощи указанного реагента можно анализировать как высыхающие, так и невысыхающие масла. Для таких сопряженных масел, как обезвоженное касторовое и тунговое, рекомендуется применять в качестве катализатора ацетат ртути и реакцию проводить в присутствии 300—400% избытка реагента в течение 1 час. Сообщают, что данная методика также пригодна для обнаружения добавок в технических образцах тунгового масла; это не удается сделать путем обычного определения иодного числа.

В. Присоединение малеинового ангидрида

Диеновое число или число малеинового ангидрида определяется как количество малеинового ангидрида, выраженное в граммах иода, поглощенного 100 г анализируемого вещества. Реакция, описанная Дилсом и Алдером в 1928 г. [50], особенно удобна для анализа ряда высыхающих масел. Тунговое масло, например, содержит глицерид элеостеариновой кислоты; для ойтикового масла характерно высокое содержание глицерида ликановой кислоты. Обе эти сопряженные кислоты взаимодействуют с соединениями, имеющими ненасыщенную связь, конъюгированную с карбонильной группой, типа группы малеинового ангидрида.

Согласно методике Кауфмана [106, 107, 109] реакцию с малеиновым ангидридом проводят в запаянной трубке; по методике Эллиса и Джонса [55] реакцию проводят в течение 3 час при температуре дефлегмации толуола, применяемого в качестве растворителя. Количество непрореагировавшего малеинового ангидрида определяют путем титрования щелочью после извлечения эфиром нерастворимого в воде продукта реакции. Метод Эллиса и Джонса принят АОИМ [12].

Реакция, лежащая в основе определения содержания диена, подвержена влиянию *цис*- и *транс*-изомеров. Фон Микуш [143а] пришел к заключению, что *транс-транс*-сопряженная двойная связь обуславливает более легкое присоединение малеинового ангидрида, чем *цис-транс*-связь. Основываясь на этом, он предложил применять незначительные количества иода для катализа изомеризации до более активной *транс-транс*-конфигурации и назвать полученную таким путем величину пандиеновым числом [143б]. Ранее Эллис и Джонс [55] установили, что продолжительность реакции может быть сокращена до 1 час при добавлении к реакционной смеси 20 мэкв иода.

Определения диенового числа носят эмпирический характер и для получения более точных величин следует применять спектральные методы анализа. Спектрофотометрический метод позволяет легко отличить диеновые сопряженные связи от триеновых, а также сопряженные двойные связи от несопряженных.

Г. Гидрогенизация

Метод каталитической гидрогенизации применяется чаще, чем галогенирование, для определения содержания ненасыщенных соединений в маслах. В этом случае нет опасности замещения и не обнаруживается никаких помех, даже в случае наличия соединений с двойными связями, соседними с карбонильными группами или другими сопряженными системами.

Гидрогенизацию, однако, проводить труднее, она требует больше времени, соблюдения ряда предосторожностей, а также более сложного оборудования. Было рекомендовано несколько методов гидрогенизации масел [108, 138, 158]. Пек и другие [161] дали описание методики определения ненасыщенных соединений в тунговом масле и предложили выражать степень поглощения водорода через иодное число. Пек и Пленк [160] пользовались *n*-алкильными эфирами в качестве растворителей для высыхающих масел и применяли палладий, адсорбированный на угле, в качестве катализатора при изучении количественного метода гидрогенизации.

Трудности, возникающие при проведении процесса гидрогенизации, по-видимому, способствуют ограничению применения этого метода в исследовательской работе. Изучение его с целью использования в серийных исследованиях проводится в настоящее время в лабораториях АОНХ.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОКСИЛЬНОГО И АЦЕТИЛЬНОГО ЧИСЕЛ

Согласно определению АОНХ [10] гидроксильное число равно числу миллиграммов гидроокиси калия, эквивалентной содержанию гидроксила в 1 г образца неацетилизованного жира. Принято выражать результаты через данную константу, а не через ацетильное число, относящееся к ацетилизованному образцу.

В методах Американского общества нефтехимиков [10] и Американской ассоциации агрохимиков [25], а также в одном из методов Британских стандартов [38] используется процесс, предложенный Куком [44], который состоит в непосредственном ацетилировании уксусным ангидридом и последующей регенерации ацетилизованного образца. На основании числа омыления ацетилованных и неацетилованных масел подсчитывают гидроксильные или ацетильные числа. Эти методы применимы к обычным высыхающим маслам, имеющим, за исключением касторового масла, небольшие гидроксильные числа.

Метод Робертса и Шутте [173], по которому ацетилирование проводится в запаянной трубке, обладает значительными преимуществами по сравнению с другими методами, однако он пока не привлек большого внимания. Этот метод подвергался изучению и был несколько упрощен [86].

Мейер [142] описал методику, слегка отличающуюся от методик, принятых официальными организациями, но в основе своей более простую.

АОИМ [12] определяет гидроксильное число высыхающего масла как «число миллиграммов гидроокиси калия, эквивалентной содержанию гидроксила в 1,0 г масла». Методика, согласно которой в качестве ацетилирующего реагента используется уксусный ангидрид в пиридине, не предусмат-

ривает отделения ацетилюрованного жира. Избыток реагента, оставшийся после ацетилюрования, подвергается гидролитическому расщеплению с образованием уксусной кислоты, которую титруют стандартным раствором щелочи. Принимая во внимание легкость и быстроту определений, кажется странным, что этот метод, первоначально продолженный Верли и Белсингом [198] в 1901 г. и принятый Международной комиссией [39] и Обществом британских стандартов [37], не получил широкого распространения. Вест и его сотрудники внесли изменение, состоящее в добавлении бутилового спирта перед титрованием для образования гомогенного раствора [201].

Содержание воды в реагенте уксусный ангидрид — пиридин имеет существенное значение [207]. Полагают, что для сведения к минимуму конденсации между двумя компонентами во время продолжительного нагревания необходимо 0,3—0,5% воды. Если ацетилюрование проводится при температуре 25° С в течение 17—19 час [12] или же при 100° С в течение 45 мин [128а, 207], то процесс конденсации можно не принимать во внимание.

Другими факторами являются концентрация уксусного ангидрида в пиридине и гидролиз избытка уксусного ангидрида [159]. Обычно требуется от 15% [12] до 25% [159] по объему уксусного ангидрида в пиридине, но и при 10% можно получить приемлемые результаты [128а]. Для осуществления полного гидролиза непрореагировавшего уксусного ангидрида прибавляют горячую воду или реакционную смесь слегка подогревают после добавления воды.

Было предложено много других методов определения гидроксильных чисел. В качестве ацетилюющего реагента может быть использован ацетилхлорид [102, 110]; фталевый ангидрид не нашел столь широкого применения, как уксусный ангидрид [181].

Алерс и Мак-Таггарт [7] разработали метод с применением инфракрасной спектроскопии для определения гидроксильных групп в самоокисленных или сополимеризованных сложных эфирах жирной кислоты. Спиртовые гидроксильные группы вызывают полосу поглощения в инфракрасной области 2,75—3,00 μ , обусловленную валентными колебаниями ОН. Было показано, что путем измерения интенсивности полосы поглощения неассоциированного гидроксила в сильно разбавленных растворах при использовании контрольного соединения с известным содержанием гидроксильных групп можно определить содержание групп ОН в исследуемом образце. Этот метод применим для различных веществ и дает такие же точные результаты, как химические методы.

Иногда гидроксильное число определяют при изучении алкоголиза в процессах модифицирования масла, поскольку оно позволяет получить данные о содержании оксикислот наряду с моно- и диглицеридами. Для спиртов, содержащих смежные гидроксильные группы, имеется специальный метод. Окисление иодной кислотой в применении к смесям моно-, ди- и триглицеридов было предметом ряда исследований [59, 60, 141, 167]. Описание методов, основанных на использовании иодной кислоты, дано также в работах [78, 121, 168].

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОКСИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

А. Число омыления

Американское общество нефтехимиков [9] определяет число омыления как число миллиграммов гидроокиси калия, необходимой для взаимодействия с 1 г исследуемого образца. Поэтому оно служит мерой содержания

в жирах и маслах групп, способных реагировать под действием щелочи, и может использоваться для определения количества и типа глицеридов и кислот в образце. Число омыления изменяется обратно пропорционально среднему молекулярному весу кислот и, таким образом, является мерой длины цепи. При постоянной вязкости число омыления протутого масла выше, чем число омыления масла, полимеризованного при нагревании. Для кислот высыхающих масел характерны более низкие числа омыления, чем для смоляных кислот. Основываясь на этих соотношениях, можно осуществить контроль процесса и провести требуемый анализ.

Эквивалентом омыления называется число граммов вещества, взаимодействующего с 1000 мл 1 н. раствора щелочи. Он может быть рассчитан из числа омыления:

$$\text{Эквивалент омыления} = \frac{56108}{\text{Число омыления}}$$

Эфирное число масла получают путем вычитания количества щелочи, использованной для нейтрализации свободных кислот, из количества щелочи, необходимой для омыления.

Экспериментальный метод Ка 8-48 АОНХ [9, 56], метод АОИМ [12] и метод ААХ (Ассоциация агрохимиков) [24] являются аналогичными. Они представляют собой по существу метод Кетсторфера, предложенный в 1879 г. [117] с очень небольшими изменениями. Глицериды, содержащиеся в масле, омыляют спиртовым раствором щелочи, избыток которой титруют стандартным раствором кислоты. В тех случаях, когда растворы, подлежащие титрованию, окрашены в темный цвет, стали пользоваться «маскированным» индикатором, состоящим из метиленового голубого и фенолфталеина. Для определения концентрации спиртового раствора гидроокиси калия должно проводиться холостое определение.

Остроумный метод с использованием двойного индикатора, разработанный Риманом [171], исключает необходимость проведения холостого опыта, поскольку не требуется знать ни концентрации, ни количества омыляющего реагента. После омыления 5 г исследуемого образца смесь титруют по фенолфталеину. Затем, добавив бромфеноловый голубой и 10 мл бензола, продолжают титрование до появления зеленой окраски. Бензол растворяет жирную кислоту, и водный раствор мыла может быть оттитрован кислотой:



Количество кислоты, добавленное между двумя конечными точками титрования, эквивалентно количеству мыла, а также гидроокиси калия, прореагировавшей с образцом.

В большинстве методов определения числа омыления в качестве растворителя используется 95% -ный этиловый спирт, хотя иногда при анализе высыхающих масел применяются и другие спирты, например метанол [19], пропанол-1 [208], пропанол-2 [176], бутанол-1 [163] и амиловый спирт [19]. Обзор исследований различных растворителей, помимо этанола, проведенных до 1937 г., сделан Смитом [183]. Холл и Шефер [75] подробно рассмотрели методы омыления сложных эфиров.

Метод АОИМ для таллового масла [17] предусматривает потенциометрическое титрование омыленной смеси с применением системы из стеклянного и каломелевого электродов. Титрование продолжают до появления на кривой титрования точки перегиба. Этот метод очень сходен с методом Снелла [184].

Обычно высыхающие масла являются легко омыляемыми сложными эфирами, содержащими незначительное количество посторонних веществ,

мешающих определениям. Однако изредка встречаются модифицированные высыхающие масла, которые нельзя омылить в течение 1 час 0,5 н. раствором гидроокиси калия в этаноле. В этом случае применяют другие омыляющие смеси, например натрий в среде *трет*-бутилового спирта [178], 0,8 н. раствор гидроокиси калия в смеси из 92% диэтиленгликоля и 8% фенола [177], а также гидроокись калия в *n*-бутиловом спирте [179] или целлозольве [187]. Шоу и Формо [179] обнаружили, что добавление раствора гидроокиси калия в *n*-бутиловом спирте, содержащем 5% воды, к омыляющей смеси позволяет получить вполне приемлемые результаты. Этанол оказался непригодным в качестве среды при омылении некоторых типов масел, модифицированных малеиновым ангидридом. Не считая этого случая, применение в качестве растворителя смеси этанол — пиридин дает возможность получать числа омыления, очень близкие к теоретическим значениям для большинства высыхающих масел. К этим маслам относятся рыбы жиры, обработанные стиролом, соевое масло, модифицированное циклопентадиеном, и алкидная смола с добавкой соевого масла, сополимеризованная с циклопентадиеном.

Из сказанного видно, что для полного омыления натуральных и синтетических высыхающих масел, также, как и для всех сложных эфиров, требуются высокая температура, высокая концентрация ионов гидроксидов и однофазовая омыляющая смесь.

Б. Кислотное число

В производстве высыхающих масел принято выражать содержание кислоты в масле кислотным числом. Кислотное число равно числу миллиграммов гидроокиси калия, необходимой для нейтрализации свободных жирных кислот в 1 г исследуемого масла. Для его определения растворяют масло в нейтральном растворителе и титруют полученный раствор стандартной щелочью по фенолфталеину. В методах АОНХ [9] и АОИМ [12] в качестве растворителя используется смесь, состоящая из равных объемов бензола и 95%-ного этанола. Перед употреблением указанная смесь нейтрализуется 0,1 н. раствором гидроокиси калия или гидроокиси натрия. В случае веществ с темной окраской, так же как и при определении числа омыления, может быть использован «маскированный» индикатор на основе фенолфталеина.

Ликкен и другие [132], а позднее Эймс и Ликата [18] применяли для титрования спиртовой раствор гидроокиси калия и в качестве растворителя пользовались смесью, состоящей из 49,5% безводного пропанола-2, 50% бензола и 0,5% воды. Эти авторы утверждают, что в данных условиях трудности, возникающие при осуществлении процесса растворения, сводятся к минимуму. Для определения кислотного числа масел, имеющих темную окраску [132], особенно рекомендуется метод потенциометрического титрования с системой из стеклянного и каломельного электродов, применяемый для нефтепродуктов. Аналогичный метод используется для талловых масел с темной окраской [17, 184]. Индикатор *этил-бис*-(2,4-динитрофенил)ацетат позволяет получить точные результаты при титровании растворов, окрашенных в желтый цвет, в которых конечная точка титрования по фенолфталеину неразличима [58].

На основании кислотного числа можно определять качество полимеризованных, продутых и модифицированных масел в процессе их производства. Потребитель также интересуется этой величиной, так как она влияет на свойства масляной краски [119]. Кислотность оказывает явное влияние на смачивающие свойства пигментов и даже на их реакционную способность.

Содержание свободной жирной кислоты в масле влияет на вязкость и определяет в известной степени возможность применения красок.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНИЛЬНОГО ЧИСЛА

Карбонильное число может использоваться в качестве меры содержания продуктов окисления высыхающего масла. К числу окисленных продуктов масла относятся альдегиды, кетоны, кетокислоты, оксикетокислоты и эфиры этих кислот. Это определение также важно для характеристики ликановой кислоты — кетокислоты, находящейся в натуральном ойтиковом масле. Кауфман предложил определять карбонильное число как число миллиграммов карбонила в 1 г жира [105], но обычно его выражают в процентах карбонильной группы [128а].

Недавно был опубликован отличный обзор, в котором приведены значения карбонильных чисел различных веществ [145].

Котрелл [45] рекомендует определять карбонильные группы в высыхающих маслах по способу Лейте [127]. Согласно этому способу, в качестве реагента применяется приблизительно 0,4 н. раствор солянокислого гидроксил-амина, наполовину нейтрализованный 0,5 н. раствором гидроксида калия. После кипячения исследуемого образца с реагентом в течение нескольких минут раствор охлаждают и оттитровывают хлористоводородной кислотой в присутствии индикатора метилового оранжевого. Видоизмененный метод включает потенциметрическое титрование [116]. Содержание перекисей, мешающих определению, уменьшают путем предварительной обработки водным раствором сульфита натрия.

Финдли и Браун [61] описывают метод определения карбонильного числа восков, который может быть применим к маслам, мало растворяющимся в спирте. Для растворения образца используется толуол, а кислоту, освобождающуюся из солянокислого гидроксил-амина по мере его взаимодействия с карбонильной группой, титруют спиртовым раствором гидроксида калия. В промежутках между титрованиями смесь нагревают.

Для прямого определения содержания карбонильных соединений все большее распространение получают физико-химические методы анализа. При изучении самоокисленных сложных эфиров жирных кислот и родственных соединений особенно пригоден метод инфракрасной спектроскопии [7].

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРЕКИСНОГО ЧИСЛА

Перекисное число определяют как число миллиэквивалентов перекиси, содержащейся в 1000 г масла, и оно является мерой содержания активного кислорода в окисленном жире. Метод Уиллера [139, 202] с небольшими изменениями наиболее широко применяется в Соединенных Штатах для определения содержания перекиси в маслах, несмотря на многочисленные попытки его видоизменить или заменить другим способом. В Великобритании большое распространение получил метод испытания, предложенный Леа [48, 124, 125].

С целью улучшения методики иодометрического определения перекисей и получения более точных результатов было предложено применять иные растворители [81, 118, 200] и минеральные кислоты [186], проводить реакцию в инертной атмосфере [124, 191] в течение более продолжительного времени [124, 164], а также брать для исследования небольшие навески образцов [48, 122, 199].

Содержание перекисей в маслах устанавливают также колориметрическим методом [83, 90, 131, 190]. Посредством химического и полярографического методов исследуются разные типы перекисных соединений [128]. Полярографический метод обычно применяется для определения гидроперекисей [175, 206], а иодометрический метод — для гидроперекисей и других типов перекисей, за исключением диалкилперекисей, которые редко встречаются в окисленных маслах.

Очевидно, что при любом методе, используемом для определения перекисных чисел, строгий контроль условий опыта, пожалуй, является более важным, чем фактические детали метода.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВТОРОСТЕПЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ

А. Определение влаги и летучих веществ

Определение содержания влаги и летучих веществ связано с некоторыми трудностями. В лабораториях АОНХ предпочитают пользоваться вакуумным сушильным шкафом, либо для более быстрых определений — электроплиткой [10]. Метод состоит в нагревании взвешенного образца в строго определенных условиях и повторном взвешивании. Принимается, что потеря веса происходит за счет удаления влаги и летучих веществ. Эти методы являются эмпирическими. В производстве высушающих масел допускаются отклонения результатов не выше $\pm 1\%$ [119].

Изучая существующие методы определения содержания влаги и летучих веществ, Джойнер и Рини [104] пришли к выводу, что вакуумный метод дает более точные результаты, а применение электроплитки при определении влаги методом АОНХ приводит к завышенным результатам. Эти авторы описали также метод, согласно которому влага и летучие вещества могут быть определены в отдельности. Прямые измерения содержания влаги и летучих веществ были проведены при помощи поглотительной трубки, содержащей хлорид кальция и активированный древесный уголь.

Один из вариантов метода с применением электроплитки [198] предусматривает использование алюминиевых чашек диаметром 6 см и 1 г навески исследуемого вещества. После добавления примерно 1 мл толуола образец нагревают на плитке в течение 15 мин при 150° С. Данный метод применим к высушающим маслам и к пленкообразующим, к которым примешан летучий растворитель, за исключением высокополимеризованных или продутых масел.

В методе АОНХ [10] влагу в маслах, не содержащих растворяющихся в воде летучих веществ, определяют путем дистилляции в присутствии несмешивающегося растворителя.

Метод с применением реагента Фишера для определения содержания влаги в маслах, был описан Рихтером [171]. Кауфман и Функе [111, 112] отметили применимость данного метода к ряду масел, включая высушающие масла. Эти исследователи также продемонстрировали пригодность метода Смита — Брианта, основанного на использовании реагента ацетилхлорид—пиридин [182]. При этом в качестве контрольного испытания применяется методика Фишера, преимущество которой состоит в том, что она позволяет получить абсолютные данные о содержании воды [2, 192].

Имеются сообщения о других методах определения воды в маслах; описан, например, способ с применением карбида кальция [46], однако в технологии высушающих масел эти методы имеют сравнительно небольшое значение.

Б. Определение содержания золы

Метод определения содержания золы во всех натуральных и синтетических высыхающих маслах, за исключением вареного масла (олифы), описан в инструкциях АОНХ [9] и АОИМ [12]. Согласно этому методу масла сжигают в кварцевом тигле, а остаток прокаливают в течение 1 час при 550—650° С.

Воспроизводимые результаты в случае анализа олифы не могут быть получены вследствие частичного восстановления свинцовых сиккативов до металлического свинца и различных окисей свинца. При температуре, создаваемой в муфельной печи, окись в значительной степени летуча.

В. Определение содержания неомыляемых веществ

К числу неомыляемых веществ относятся вещества, содержащиеся в натуральных и синтетических высыхающих маслах, которые не омыляются гидроокисью калия, но растворяются в диэтиловом эфире или петролейном эфире. Они включают стерин, углеводороды, высшие спирты и ряд пигментов.

Обычно высыхающие масла полностью омыляются в течение 1 час, но некоторые синтетические масла требуют дополнительного нагревания. Для установления требующихся условий два образца обрабатывают при нагревании в течение соответственно 1 и 2 час. Если более продолжительное нагревание приводит к более низким результатам, для установления оптимальной продолжительности омыления необходимо произвести дополнительные определения, увеличив срок нагревания.

В методе АОИМ для определения содержания неомыляемых веществ [12] производится экстрагирование петролейным эфиром в экстракционных цилиндрах или в делительной воронке. Некоторые исследователи сделали попытку отказаться от громоздких цилиндров и воронок, предложив применять жидкостно-жидкостные экстракторы [41, 113, 209]. Как сообщают Буерки и Холт [41], их жидкостно-жидкостный экстрактор непрерывного действия обладает рядом достоинств, включая простоту конструкции, автоматическое действие, быстрое экстрагирование, отсутствие эмульсии и большую точность определений. Данный метод будет, несомненно, в дальнейшем модифицироваться и совершенствоваться.

V. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

1. МЕТОД ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Применение методов инфракрасной спектроскопии для идентификации натуральных высыхающих масел практически неприемлемо вследствие сходства их спектров. Льняное масло нельзя отличить этим способом от соевого масла; спектры тунгового, ойтикового и обезвоженного касторового масел незначительно отличаются от спектров упомянутых масел в области около 10 μ [31, 180]. На этих незначительных изменениях, вызванных наличием сопряженных ненасыщенных связей, нельзя основываться при идентификации, так как подобные связи могут возникнуть в результате предшествующей обработки. Для касторового масла характерна сильная полоса поглощения при $\sim 3 \mu$, обусловленная гидроксильными группами; однако такие группы могут образоваться и в других маслах вследствие окисления при продувании воздухом или полимеризации [180].

Метод инфракрасной спектроскопии имеет большее значение для идентификации модифицированных масел, содержащих фенольные смолы, циклопентадиен, стирол и другие вещества, которые могут быть сополимеризованы или смешаны с высыхающими маслами. Получаемые в этих случаях сведения могут указать на необходимость операций разделения или химического анализа. Часто неизвестное масло идентифицируют путем сравнения его инфракрасного спектра со спектрами полимеров известного химического состава. Эта методика хотя и не дает возможности определить действительный состав масла, но позволяет получить ряд сведений об отдельных компонентах. Количество контрольных спектров, опубликованных в литературе, пока довольно ограничено [84, 180], но есть основания полагать, что в будущем оно будет значительно увеличено.

Методы инфракрасной спектроскопии явились весьма полезными при определении *транс*-компонентов в присутствии *цис*-изомеров и насыщенных веществ. Для этой цели Сверн и др. [193] разработали метод, основанный на том наблюдении [135], что изолированным (несопряженным) *транс*-двойным связям отвечает резкая полоса поглощения при $\sim 10,3 \mu$, в то время как *цис*-двойные связи не обнаруживают этой полосы. Как было подтверждено рядом других исследователей, данный метод имеет большую точность и позволяет быстрее проводить определения *транс*-компонентов в смесях по сравнению с методом, основанным на применении спиртовых растворов свинцовых солей [98].

Методы инфракрасной спектроскопии явились ценным аналитическим средством для исследователей, занимающихся изучением процесса самоокисления высыхающих масел. В качестве примера окислительных процессов, изученных по изменениям инфракрасных спектров, можно указать на высыхание пленок под действием ультрафиолетового света [67], сушку синтетических высыхающих масел на воздухе [3], высыхание пленок в темноте [151], а также самоокисление льняного масла. Обзор применения инфракрасной спектроскопии для изучения самоокисления ненасыщенных масел и определения сопряженных *цис-транс*-изомеров дан в работе [203]. Исследования этим методом изменений, происходящих при полимеризации и сушке высыхающих масел, описаны в работах [67, 85, 120].

2. МЕТОД УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Значение способа определения диенового числа для установления содержания сопряженных компонентов в масле снизилось в связи с применением для этой цели метода ультрафиолетовой спектрофотометрии.

Разработка используемых в настоящее время аналитических методов обычно приписывается Митчеллу и другим [29, 146]. В основу этих методов положен тот факт (обнаруженный Муром), что омыление ненасыщенных жиров щелочью приводит к усилению поглощения ультрафиолетового света соответствующими кислотами [54, 147]. Жирные кислоты с сопряженными ненасыщенными связями отличаются интенсивным поглощением в области 230—375 $m\mu$, причем ненасыщенным связям диенов и триенов отвечают соответственно полосы при 234 и 268 $m\mu$. Эти кислоты содержатся в ряде высыхающих масел. Несопряженные полиненасыщенные кислоты могут быть изомеризованы до соответствующих сопряженных кислот путем обработки щелочью. Разработан метод, по которому масло омыляется при точно определенных условиях, а поглощение изомеризованного образца, растворенного в спирте, измеряется [10, 145] при соответствующих длинах волн.

Первоначальный метод определения смесей α - и β -элеостеариновых кислот [51] был изменен с тем, чтобы можно было производить определение α - и β -изомеров [156], а также линолевой и диеновых сопряженных кислот в присутствии триеновых сопряженных кислот [157]. Этим модифицированным методом [157] определен состав жирных кислот в тунговых маслах, подвергаемых последовательным операциям гидрирования [166].

Хеммонд и Ландберг [77] описали спектральные свойства сопряженных жирных кислот, включая гексаеновую кислоту (методы анализа этих соединений описаны в работах [35, 88, 89]). Другими исследователями была изучена изомеризация пентаеновой кислоты [1].

Спектрофотометрический способ определения диенов в обезвоженном касторовом масле нельзя считать полностью удовлетворительным из-за недостатка сведений о *цис-транс*- и *цис-цис*-изомерии. Исследования показали, что обезвоживание касторового масла может привести к образованию *цис-цис*-, *цис-транс*- и, возможно, *транс-транс*-сопряженных диенов [99, 152] и что поглощающие способности этих изомеров не одинаковы. Попытка вычислить количество сопряженных связей в смеси трех изомеров на основании одной лишь поглощающей способности должна привести, по всей вероятности, к ошибочным результатам. Для получения надежных данных требуется располагать достаточными сведениями об изомерах и их способности к поглощению.

Экспериментальный метод Cd 7-48 АОНХ в измененном виде [10] применим к определению содержания полиненасыщенных кислот от диеновых до пентаеновых в маслах, содержащих лишь *цис*-изомеры этих кислот. Он непригоден для модифицированных высыхающих масел, рыбьего жира, содержащего кислоты, более ненасыщенные, чем пентаеновые, для масел, в состав которых входят *транс*-изомеры ненасыщенных жирных кислот или пигменты, поскольку обработка щелочью привела бы к изменению их состава.

Обзор методов ультрафиолетовой спектроскопии применительно к анализу жиров и их производных [87] сделан Хербом. Указанный обзор включает описание существующих методов анализа и источников ошибок, а также опубликованные данные по анализу ряда полиненасыщенных кислот из тяжелого керосина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абунаср А. М., Холман Р. Т., J. Am. Oil Chemists' Soc., 31, 41—45 (1954).
2. Аскер М. М., Фредiani Н. А., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 793—794 (1945).
3. Adams K., Auxier R. W., Wilson C. E., Offic. Dig. Feder. Paint and Varnish Prod. Clubs, № 322, 669—681 (1951).
4. Agee G. W., J. Am. Oil Chemists' Soc., 25, 271—276 (1948).
5. Agee G. W., J. Am. Oil Chemists' Soc., 26, 312—316 (1949).
6. Agee G. W., J. Am. Oil Chemists' Soc., 27, 233—234 (1950).
7. Ahlers N. H. E., McTaggart N. G., Analyst, 79, 70—76 (1954).
8. Albitzky A., J. prakt. Chem., 61, 65—94 (1900).
9. Am. Oil Chemists' Soc., Official and Tentative Methods, 2nd ed., «Drying Oils». Chicago, 1945—1950, additions and revisions through 1954.
10. Am. Oil Chemists' Soc., Official and Tentative Methods, 2nd ed., «Fats and Oils», Chicago, 1945—1950, additions and revisions through 1954.

11. Am. Oil Chemists' Soc., «Report of the Refining Committee», *Oil and Soap*, **18**, 208—214 (1941); **19**, 160—163 (1942); **20**, 179—183; 183—189 (1943); **21**, 123—126 (1944); **22**, 156—159 (1945); **23**, 252—254 (1946); *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **26**, 277—278 (1949); **27**, 236 (1950); **28**, 353 (1951).
12. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 4, «Drying Oils», D 555—51T, Philadelphia, 1952, pp. 228—250.
13. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 4, «Drying Oils» D 12—48, Philadelphia, 1952, p. 211.
14. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 4, «Drying Oils», D 125—48, Philadelphia, 1952, p. 215.
15. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 4, «Drying Oils», D 234—48, Philadelphia, 1952, p. 216.
16. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 4, «Drying Oils», D 601—46, Philadelphia, 1952, p. 213.
17. Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards, Pt. 4, «Tall Oil», D 803—51, Philadelphia, 1952, pp. 661—673.
18. Ames S. R., Licata S. B., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **25**, 203—206 (1948).
19. Anderson E., Brown H. L., *J. Phys. Chem.*, **20**, 195—213 (1916).
20. Archer — Daniels — Midland Co., частное сообщение.
21. Armour & Co., «Color Conversion Chart». Chemical Division, Chicago, Illinois.
22. Assoc. Offic. Agr. Chemists, Official and Tentative Methods of Analysis, 8th ed., Washington, 1955.
23. Assoc. Offic. Agr. Chemists, Official and Tentative Methods of Analysis, 8th ed., Washington, 1955, p. 464.
24. Assoc. Offic. Agr. Chemists, Official and Tentative Methods of Analysis, 8th ed., Washington, 1955, pp. 466—467.
25. Assoc. Offic. Agr. Chemists, Official and Tentative Methods of Analysis, 8th ed., Washington, 1955, p. 471.
26. Bailey A. E., Feuge R. O., Bickford W. G., *Oil and Soap*, **19**, 97—102 (1942).
27. Basu S. K., *Indian Soap J.*, **17**, 216—218 (1952).
28. Bauer N., in A. Weissberger, ed., *Physical Methods of Organic Chemistry (Technique of Organic Chemistry, Vol. I)*, 2nd ed., Interscience, New York—London, 1949, Ch. 6.
29. Beadle B. W., *Oil and Soap* **23**, 140—145 (1946).
30. Benham G. H., Klee L., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **27**, 127—129 (1950).
31. Bickford W. G., Dupre E. F., Mack C. H., O'Connor R. T., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 376—381 (1953).
32. Bloomfield G. F., Farmer E. H., *J. Chem. Soc.*, **1932**, 2062—2071.
33. Bolley D. S., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **32**, 235—240 (1955).
34. Bradley T. F., Kropa E. L., in J. J. Mattiello, ed., *Protective and Decorative Coatings, Vol. V*, Wiley, New York, 1946, Ch. 6.
35. Brice B. A., Swain M. L., Herb S. F., Nichols P. L., Riemschneider R. W., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **29**, 279—287 (1952).
36. British Standards Institution, *Methods of Analysis of Oils and Fats*, B. S. 684, London, 1950. (Available in U. S. A. through American Standards Association).
37. British Standards Institution, *Methods of Analysis of Oils and Fats*, B. S. 684, London, 1950, pp. 42—44. (Available in U. S. A. through American Standards Association).
38. British Standards Institution, *Methods of Analysis of Oils and Fats*, London, 1950, pp. 44—45. (Available in U. S. A. through American Standards Association).

39. British Standards Institution, *Methods of Analysis of Oils and Fats*, London, 1950, pp. 85—86. (Available in U. S. A., through American Standards Association).
40. Bronnell G., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **26**, 427—430 (1949).
41. Buerki C. R., Holt K. E., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **31**, 335—338 (1954).
42. Bulletin № 89, *Marine Oils*, Fisheries Research Board of Canada, Ottawa, 1952, p. 318.
43. Chowdhury R. B., Mukherjee S., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **32**, 484—487 (1955).
44. Cook L. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 392—394 (1922).
45. Cottrell J. A., *Paint Technol.*, **9**, № 100, 73—76, 91 (1944).
46. Danguon A., Laville A., Debruyne H., *Oléagineux*, **8**, 211—216 (1953).
47. Daniels F., *Outlines of Physical Chemistry*, Wiley, New York, 1948, p. 186.
48. Dastnur N. N., Lea C. H., *Analyst*, **66**, 90—98 (1944).
49. Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft, e. V., Münster/Westf., *Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten und verwandten Stoffen*, Stuttgart, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H., 1950.
50. Diels O., Alder K., *Ann.*, **460**, 98—122 (1928).
51. Dingwall A., Thompson J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 899—901 (1934).
52. Dreisbach R. R., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **12**, 160—161 (1940).
53. Eckey E. W., *Vegetable Fats and Oils*, Reinhold, New York, 1954, p. 632.
54. Edisbury J. R., Morton R. A., Lovern J. A., *Biochem. J.*, **29**, 899—908 (1935).
55. Ellis B. A., Jones R. A., *Analyst*, **61**, 812—816 (1936).
56. Englis D. T., Reinschreiber J. E., *Anal. Chem.*, **21**, 602—605 (1949).
57. Federal Specification TT-O-367, Superintendent of Documents, Washington 25, D. C. (1948).
58. Fehnel E. A., Amstutz E. D., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **16**, 53—55 (1944).
59. Feuge R. O., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **24**, 49—52 (1947).
60. Feuge R. O., Bailey A. E., *Oil and Soap*, **23**, 259—264 (1946).
61. Findley T. W., Brown J. B., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 291—298 (1953).
62. Forbes W. C., Neville H. A., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **12**, 72—74 (1940).
63. Freyer E., Shelburne V., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **27**, 545—550 (1950).
64. Freyer E., Shelburne V., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **27**, 551 (1950).
65. Freyer E., Shelburne V., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **28**, 393—395 (1951).
66. Freyer E., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **29**, 403—408 (1952).
67. Gamble D. L., Barnett C. E., *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 375—378 (1940).
68. Gardner H. A., *Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Lacquers and Colors*, 10th ed., H. A. Gardner Laboratory, Inc., Bethesda, Md., 1946, p. 433.
69. Gardner H. A., *Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Lacquers and Colors*, 10th ed., H. A. Gardner Laboratory, Inc., Bethesda, Md., 1946, pp. 94—102.
70. Gardner H. A., *Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Lacquers and Colors*, 10th ed., H. A. Gardner Laboratory, Inc., Bethesda, Md., 1946, pp. 299—313.
71. Gardner H. A., *Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Lacquers and Colors*, 11th ed., H. A. Gardner Laboratory, Inc., Bethesda, Md., 1950.
72. Garn P. D., Campbell W. E., *Anal. Chem.*, **26**, 1609—1613 (1954).

73. Goswami M., Basu K. L., *Analyst*, **59**, 533—534 (1934).
74. Grummitt O., Arters A., Stearns J., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **28**, 141—145 (1951).
75. Hall R. T., Shaefer W. E., «Determination of Esters», in *Organic Analysis*, Vol. II, Interscience, New York — London, 1954.
76. Halliday G. E., Kraybill H. R., *Oil and Soap*, **12**, 22—24 (1935).
77. Hammond E. G., Lundberg W. O., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 433—438 (1953).
78. Handschumaker E., Linteris L., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **24**, 143—145 (1947).
79. Hanus J., *Z. Untersuch. Nahr. u. Genussm.*, **4**, 913—920 (1901).
80. Hardesty W. C., Co., Inc. «Color Standards Comparator», Dover, Ohio.
81. Hartman L., White M. D. L., *Anal. Chem.*, **24**, 527—529 (1952).
82. Hartman L., White M. D. L., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **29**, 177—180 (1952).
83. Hartman S., Glavind J., *Acta Chem. Scand.*, **3**, 954—958 (1948).
84. Hausdorff H., *Analysis of Polymers by Infrared Spectroscopy*, Perkin — Elmer Corp., Norwalk, Conn., 1951.
85. Hauser E. A., Kolb F. J., Jr., *Offic. Dig. Feder. Paint and Varnish Prod. Clubs*, **276**, 84—95 (1948).
86. Helrich K., Riemann W., III, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **19**, 691 (1947).
87. Herb S. F., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **32**, 153—158 (1955).
88. Herb S. F., Riemenschneider R. W., *Anal. Chem.*, **25**, 953—955 (1953).
89. Herb S. F., Riemenschneider R. W., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **29**, 456—461 (1952).
90. Hills G. L., Thiel C. C., *J. Dairy Res.*, **14**, 340—353 (1946).
91. Ho K., Wan C. S., Wen S. H., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **7**, 96—101 (1935).
92. Hoffman H. D., Green C. E., *Oil and Soap*, **16**, 236—238 (1939).
93. Hoffpauir C. L., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **26**, 151—153 (1949).
94. Honn F. J., Bezman I. I., Daufert B. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 812—816 (1949).
95. Hopper T. H., Nesbitt L. L., *Oil and Soap*, **14**, 34—36 (1937).
96. Hübl B., *Dinglers Polytech. J.*, **253**, 281—295 (1884).
97. Hunt W. H., Neustadt M. H., Shurkus A. A., Zeleny L., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **28**, 5—8 (1951).
98. Jackson F. L., Callen J. E., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **28**, 61—65 (1951).
99. Jackson J. W., Paschke R. F., Tolberg W., Boyd H. M., Wheeler D. M., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **29**, 229—230 (1952).
100. Jamieson G. S., *Vegetable Fats and Oils*, 2nd ed., Reinhold, New York 1943, pp. 454—456.
101. Jamieson G. S., Baughman W. F., *Cotton Oil Press*, **6**, № 4, 33—35 (1922).
102. Johnson B. L., *Anal. Chem.*, **20**, 777—778 (1948).
103. Johnson J. F., Bauer S. T., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **26**, 435—438 (1949).
104. Joyner N. T., Rini S. J., *Oil and Soap*, **16**, 233—236 (1939).
105. Kaufmann H. P., *Studien auf dem Fettegebiet*, Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin, 1935, S. 23.
106. Kaufmann H. P., Baltes J., *Ber.*, **69B**, 2676—2679 (1936).
107. Kaufmann H. P., Baltes J., *Ber.*, **69B**, 2679—2683 (1936).
108. Kaufmann H. P., Baltes J., *Ber.*, **70B**, 2537—2544 (1937).
109. Kaufmann H. P., Baltes J., *Fette u. Seifen*, **43**, 93—97 (1936).
110. Kaufmann H. P., Funke S., *Ber.*, **70B**, 2549—2554 (1937).

111. Kaufmann H. P., Funke S., *Fette u. Seifen*, **44**, 345—346 (1937).
112. Kaufmann H. P., Funke S., *Fette u. Seifen*, **44**, 386—390 (1937).
113. Kaye I. A., Burlant W. J., *Chemist Analyst*, **41**, 95—96 (1952).
114. King R. R., Wharton F. W., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **25**, 66—68 (1948).
115. Klee L., Benham G. H., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **27**, 130—133 (1950).
116. Kight H. B., Swern D., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **26**, 366—370 (1949).
117. Koettstorfer J., *Z. anal. Chem.*, **18**, 199, 431 (1879).
118. Kokatnur V. R., Jelling M., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1432—1433 (1941).
119. Konen J. C., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **27**, 505—509 (1950).
120. Kronstein M., *New York Univ. Coll. Eng., Symposium on Varnish and Paint Chemistry*, 1948, 13—40; *Chem. Abstr.*, **44**, 5608 (1950).
121. Kruty M., Segur J. B., Miner C. S., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **31**, 466—469 (1954).
122. Lampitt L. H., Sylvester N. D., *Biochem. J.*, **30**, 2237—2249 (1936).
123. Lauro M. F., *Oil and Soap*, **18**, 194 (1941).
124. Lea C. H., *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, **65**, 286—290 (1946).
125. Lea C. H., *Proc. Roy. Soc.*, **108B**, 175—189 (1931).
126. Lehberg F. H., Geddes W. F., *Can. J. Res.*, **15C**, 349—361 (1937).
127. Leithe W., *Fette u. Seifen*, **45**, 615—616 (1938).
128. Lewis W. R., Quackenbush F. W., DeVries T., *Anal. Chem.*, **21**, 762—765 (1949).
- 128a. Link W. E., неопубликованные данные, полученные в лаборатории автора.
129. Linteris L., Handschumaker E. J., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **27**, 260—264 (1950).
130. Lips H. J., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 399—403 (1953).
131. Lips A., Chapman R. A., McFarlane W. D., *Oil and Soap*, **20**, 240—243 (1943).
132. Lykken L., Porter P., Ruliffson H. D., Tuemmler F. D., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **16**, 219—314 (1944).
133. Majors K. R., Milner R. T., *Oil and Soap*, **16**, 228—231 (1939).
134. Mattikow M., *Oil and Soap*, **19**, 83—87 (1942).
135. McCutcheon J. W., Crawford M. F., Welch H. L., *Oil and Soap*, **18**, 9—11 (1941).
136. McNicholas H. J., *J. Res. Natl. Bur. Standards*, **15**, 99—121 (1935).
137. McNicholas H. J., *Oil and Soap*, **12**, 167—178 (1935).
138. Mead J. F., Howton D. R., *Anal. Chem.*, **22**, 1204—1205 (1950).
139. Mehlenbacher V. C., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **25**, 144—145 (1948).
140. Mehlenbacher V. C., *Oil and Soap*, **20**, 216 (1943).
141. Mehte T. N., Rao C. V. N., Laxmikanthan V., Shah S. N., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **32**, 478—481 (1955).
142. Meier K., *Farbe u. Lack*, **57**, 437—439 (1951); *Chem. Abstr.*, **46**, 1775 (1952).
- 142a. Melvin E. H., Macmillan D., Senti K. R., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 255—259 (1953).
143. Mikusch J. D. v., *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 1061 (1940).
- 143a. Mikusch J. D. v., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **28**, 133 (1951).
- 143b. Mikusch J. D. v., *Z. anal. Chem.*, **130**, 412 (1950).
- 143в. Mikusch J. D. v., Frazier C., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **13**, 782 (1941).
144. Milner R. T., Hubbard J. E., Wiele M. B., *Oil and Soap*, **22**, 304—307 (1945).
145. Mitchell J., «Determination of Carbonyl Compounds», in *Organic Analysis*, Vol. I, Interscience, New York — London, 1953.
146. Mitchell J. H., Kraybill H. R., Zscheile F. P., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 1—3 (1943).

147. Moore T., *Biochem. J.*, **31**, 138—148 (1937).
148. Mukherjee S., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **29**, 97—99 (1952).
149. Mukherjee S., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **32**, 351—353 (1955).
150. Murray C. A., Oberg E. B., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **14**, 786—787 (1942).
151. Nicholls R. V. V., Hoffman W. H., *Offic. Dig. Feder. Paint Varnish Prod. Clubs*, № 327, 245—260 (1952).
152. Nichols P. L., Herb S. F., Riemenschneider R. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 247—252 (1951).
153. Nicolet B. H., Poulter T. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1186—1191 (1930).
154. Norris F. A., Buswell R. J., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 258—259 (1943).
155. Norris F. A., Buswell F. J., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **16**, 417 (1944).
156. O'Connor R. T., Heinzelman D. C., McKinney R. S., Pack F. C., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **24**, 212—216 (1947).
157. O'Connor R. T., Heinzelman D. C., Pack F. C., Planck R. W., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 182—186 (1953).
158. Ogg C. L., Cooper F. J., *Anal. Chem.*, **21**, 1400—1402 (1949).
159. Ogg C. L., Porter W. L., Willits C. O., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 394—397 (1945).
160. Pack F. C., Planck R. W., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 461—463 (1953).
161. Pack F. C., Planck R. W., Doller F. G., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **29**, 227—228 (1952).
162. Pallauf F., *Fette u. Seifen*, **52**, 370—372 (1950).
163. Pardee A. M., Hasche R. L., Reid E. E., *Ind. Eng. Chem.*, **12**, 481—482 (1920).
164. Paschke R. F., Wheeler D. H., *Oil and Soap*, **21**, 52—57 (1944).
165. Planck R. W., Pack F. C., Goldblatt L. A., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 417—419 (1953).
166. Planck R. W., Pack F. C., Heinzelman D. C., Stansbury M. F., O'Connor R. T., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 598—599 (1953).
167. Pohle W. D., Mehlenbacher V. C., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **27**, 54—56 (1950).
168. Pohle W. D., Mehlenbacher V. C., Cook J. H., *Oil and Soap*, **22**, 115—119 (1945).
169. Report of the Oil Characteristic Committee, *Oil and Soap*, **18**, 194 (1941).
170. Richter, *Angew. Chem.*, **48**, 776 (1935).
171. Riemann W., III, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 325—326 (1943).
172. Riemenschneider R. W., Speck R. M., Beinhart E. G., *Oil and Soap*, **22**, 120—122 (1945).
173. Roberts W. L., Schuette H. A., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **4**, 257—259 (1932).
174. Rosenmund K. W., Kuhnhen W., *Z. Untersuch. Nahr. u. Genussm.*, **46**, 154—159 (1923).
175. Saunders D. H., Ricciuti C., Swern D., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **32**, 79—83 (1955).
176. Schuette H. A., Harris L. E., *J. Am. Pharm. Assoc.*, **15**, 166—173 (1926).
177. Shaefer W. E., Balling W. J., *Anal. Chem.*, **23**, 1126—1128, 1452 (1951).
178. Shaefer W. E., Piccard J., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **10**, 515—517 (1938).
179. Shaw J. N., Formo M. W., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **31**, 448—451 (1954).
180. Shreve O. D., *Anal. Chem.*, **24**, 1692—1699 (1952).

181. Siggia S., Quantitative Organic Analysis via Functional Groups, 2nd ed., Wiley, New York, 1954, p. 12.
182. Smith D. M., Bryant W. M. D., J. Am. Chem. Soc., 57, 841—845 (1935).
183. Smith W. C., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 9, 469—471 (1937).
184. Snell C. A., J. Am. Oil Chemists' Soc., 25, 103—104 (1948).
185. Soltoft P., Doller F. G., J. Am. Oil Chemists' Soc., 28, 335—338 (1951).
186. Stansby M. E., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 627—631 (1941).
187. Steef W. R., Analyst, 61, 687 (1936).
188. Stillman R. C., J. Am. Oil Chemists' Soc., 27, 570 (1950).
189. Stillman R. C., J. Am. Oil Chemists' Soc., 30, 159—162 (1953).
190. Strohecker R., Vaubel R., Tenner A., Fette u. Seifen, 44, 246—250 (1937).
191. Stuffs C. B., Weatherhall H., Analyst, 70, 403—409 (1945).
192. Swann M. H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 799—800 (1946).
193. Swern D., Knight H. B., Shreve O. D., Heether M. R., J. Am. Oil Chemists' Soc., 27, 17—21 (1950).
194. Thomson P., J. Am. Oil Chemists' Soc., 24, 387—388 (1947).
195. Thomson P., J. Am. Oil Chemists' Soc., 30, 259—262 (1953).
196. Thomson P., Stillman R. C., J. Am. Oil Chemists' Soc., 26, 45—51 (1949).
197. Union Bag and Paper Corporation, «Facts and Formulas for Coatings», Data Sheet 2.
198. Verley A., Bölsing F., Ber., 34, 3354—3358 (1901).
199. Volz F. E., Gortner W. A., J. Am. Oil Chemists' Soc., 24, 417—420 (1947).
200. Wagner C. D., Smith R. H., Peters E. D., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 19, 976—979 (1947).
201. West E. S., Hoagland C. S., Curtis G. H., J. Biol. Chem., 104, 627—634 (1934).
202. Wheeler D. H., Oil and Soap, 9, 89—97 (1932).
203. Wheeler D. H., «Infrared Absorption Spectroscopy in Fats and Oils», in Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids, Vol. II, Academic Press, New York, 1954, p. 268.
204. Whyte L. K., J. Am. Oil Chemists' Soc., 24, 137—140 (1947).
205. Wijs J. J. A., Ber., 31, 750—752 (1898).
206. Willits C. O., Ricciuti C., Knight H. B., Swern D., Anal. Chem., 24, 785—790 (1952).
207. Wilson H. N., Hughes W. C., J. Soc. Chem. Ind., London, 48, 74—77 (1939).
208. Winkler L. W., Z. angew. Chem., 24, 636—638 (1911).
209. Wood I. H., Roschen H. L., Oil and Soap, 15, 287—291 (1938).
210. Year Book and Trading Rules, National Soybean Processors Association, Chicago, 1953—1954.
211. Zeleny L., Coleman D. A., Oil and Soap, 13, 253—256 (1936).
212. Zeleny L., Neustadt M. H., U. S. Dept. Agr. Tech. Bull., № 748, 22 pp., 1940.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Гарднер Г. А., Физико-химическое исследование лаков и красок, ОГИЗ, Л., 1931.
2. Дринберг А. Я., Технология пленкообразующих веществ, Госхимиздат, 1955.
3. Дринберг А. Я., Варламов В. С., Жиры и масла как пленкообразователи, Пищепромиздат, 1940.
4. Зиновьев А. А., Химия жиров, Пищепромиздат. М., 1952.

5. Киселев В. С., Руководство к практическим занятиям по технологии пленкообразующих веществ, Госхимиздат, 1948.
6. Киселев В. С., Олифа и лаки, Госхимиздат, 1940.
7. Киселев В. С., Абашкина А. Ф., Производство лаков, олиф и красок, Госхимиздат, 1953.
8. Минкевич И. А., Борковский В. Е., Масличные культуры, Сельхозгиз, 1952.
9. Никифорова К. Т., Растительные масла, Снабтехиздат, 1932.
10. Чичибачин А. Е., Основные начала органической химии, т. I и II, Госхимиздат, 1953—1957.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Предисловие к английскому изданию	7
I. Акриловые пластики (Э. Стенли)	9
I. Анализ мономеров	9
1. Количественный анализ	9
2. Определение содержания ингибитора (стабилизатора)	11
3. Обнаружение следов полимера в мономере	18
4. Исследование спектров поглощения мономеров	18
II. Анализ полимеров	19
1. Определение химического состава	19
2. Исследование физико-химических свойств растворов полимеров	23
Л и т е р а т у р а	23
II. Алкидные смолы (Дж. Джонс)	26
I. Введение	26
II. Определение содержания нелетучих веществ	27
1. Чашечный метод	27
2. Фольговый метод	27
III. Определение содержания двухосновных кислот	28
1. Анализ алкидных смол, содержащих фталевую кислоту	28
2. Анализ фталевых алкидных смол, содержащих другие двухосновные кислоты	29
3. Анализ алкидных смол, не содержащих фталевых кислот	33
IV. Определение содержания жирных кислот	33
V. Определение содержания многоатомных спиртов	34
1. Отделение многоатомных спиртов	35
2. Определение содержания глицерина	35
3. Определение общего содержания гликолей	36
4. Определение содержания пропиленгликоля и этиленгликоля	37
5. Определение содержания глицерина и гликоля	38
6. Определение содержания пентаэритрита	39
VI. Анализ модифицированных алкидных смол	40
1. Анализ алкидных смол, модифицированных канифолью	40
2. Анализ фенольных модификаций алкидных смол	41
3. Анализ алкидных смол, модифицированных кремнийорганическими соединениями	41
4. Анализ алкидных смол, модифицированных стиролом	42
VII. Анализ смесей алкидных смол	42
1. Анализ смеси мочевино- и меламино-алкидных смол	43
2. Анализ смесей нитроцеллюлозы и алкидных смол	43
3. Анализ смесей сополимера винилхлорида с винилацетатом и алкидных смол	43
4. Анализ смесей хлорированного каучука и алкидных смол	43

VIII. Отделение растворителей	44
IX. Технические требования и контроль качества	44
1. Исследование алкидных смол	44
2. Требования, предъявляемые к сырьевым материалам	46
Л и т е р а т у р а	52
III. Аминосмолы (П. Аверелл)	58
I. Введение	58
II. Анализ сырьевых материалов	58
1. Анализ мочевины	58
2. Анализ меламина	63
3. Анализ формальдегида	66
III. Технологический контроль	68
IV. Анализ продукта	69
1. Определение содержания свободного формальдегида	69
2. Определение общего содержания формальдегида	74
3. Определение общего содержания азота	78
4. Определение содержания аминов	79
5. Определение общего содержания спирта	83
6. Определение содержания свободного спирта	86
7. Определение содержания твердого вещества	87
8. Определение содержания воды или летучих веществ	90
9. Определение рН и построение буферных кривых	93
10. Определение наибольшего количества растворителя, не вызывающего выпадения смолы из раствора	94
11. Определение содержания золы и ее составных частей	96
12. Определение содержания наполнителя	96
13. Другие определения	97
Л и т е р а т у р а	98
IV. Производные целлюлозы (П. Эриксен, Б. Браун)	101
I. Введение	101
II. Анализ непластифицированных производных целлюлозы	101
1. Анализ растворимого нитрата целлюлозы	102
2. Анализ ацетата целлюлозы	104
3. Анализ ацетат-бутирата целлюлозы	106
4. Анализ метилцеллюлозы	108
5. Анализ этилцеллюлозы	111
6. Анализ натрийкарбоксиметилцеллюлозы	111
III. Анализ пластифицированных производных целлюлозы	116
1. Определение удельного веса	116
2. Определение содержания пластификатора	117
3. Анализ регенерированного производного целлюлозы	122
4. Анализ регенерированного пластификатора	122
Л и т е р а т у р а	123
V. Эпоксидные смолы (Р. Берж, Б. Гейер)	125
I. Введение	125
II. Химические методы анализа эпоксидных смол	126
1. Анализ промежуточных (неотвержденных) смол	126
2. Анализ отвержденных смол	142
III. Качественные методы испытания эпоксидных смол	149
IV. Свойства и методы анализа эпоксидных смол	150
1. Методы, применяемые для определения физических свойств эпоксидных смол	153

V. Определение эксплуатационных характеристик эпоксидных смол . . .	156
1. Оценка качества жидкой смолы	157
2. Оценка качества твердой смолы	159
Л и т е р а т у р а	160
VI. Этиленовые и фторэтиленовые полимеры (<i>Р. Вотер</i>)	163
I. Анализ полиэтилена	163
1. Свойства и применение полиэтилена	164
2. Структура полиэтилена	165
3. Качественная идентификация полиэтилена	166
4. Количественные измерения	167
5. Количественные химические определения	171
II. Анализ политетрафторэтилена	173
1. Свойства тетрафторэтиленовых смол и их применение	173
2. Структура политетрафторэтилена	174
3. Качественная идентификация политетрафторэтилена	175
4. Количественные физические измерения	176
5. Количественные химические методы определения	181
III. Анализ полихлортрифторэтилена	182
1. Свойства, применение и структура полихлортрифторэтиленовых смол	183
2. Качественная идентификация полихлортрифторэтиленовых смол	184
3. Количественные физические измерения и методы количественного анализа	185
Л и т е р а т у р а	187
VII. Фурановые смолы (<i>Л. Браун</i>)	191
I. Введение	191
II. Анализ сырьевых материалов	192
1. Методы, применяемые для исследования как фурфуrolа, так и фурилового спирта	193
2. Анализ фурфуrolа	194
3. Анализ фурилового спирта	196
III. Промежуточные смолы	199
1. Исследования смол на основе фурилового спирта и фурфуrol-фенольных смол	199
2. Анализ фурфуrol-фенольных смол	202
3. Анализ смол, получаемых на основе фурилового спирта	204
IV. Испытания эксплуатационных качеств промежуточных смол	205
1. Испытания, проводимые как для фурфуrol-фенольных смол, так и для смол на основе фурилового спирта	205
2. Испытания смол, получаемых на основе фурилового спирта	207
Л и т е р а т у р а	210
VIII. Природные смолы (<i>Ч. Ферри</i>)	212
I. Введение	212
II. Физические методы анализа	213
1. Твердость	213
2. Микроскопические свойства	222
3. Поведение при плавлении	222
4. Удельный вес	222
5. Показатель преломления	223
6. Вращение плоскости поляризации	223
7. Цвет	223
8. Вязкость	223

III. Химические методы анализа	224
1. Определение содержания нерастворимых веществ	224
2. Определение содержания золы	225
3. Определение кислотного числа	225
4. Определение числа омыления	226
5. Определение иодного числа (по Гюблю)	226
6. Растворимость	226
7. Основные составные части	228
IV. Термическая обработка смол	228
Л и т е р а т у р а	228
IX. Фенольные смолы (X. Рилей)	229
I. Введение	229
II. Анализ сырьевых материалов	229
1. Методы испытаний фенолов	231
2. Методы испытаний, применяемые к альдегидам	239
III. Контрольные и приемные испытания	243
1. Определение pH	244
2. Определение состава реакционной смеси	244
3. Определение содержания непрореагировавших исходных мате- риалов	244
4. Определение показателя преломления	245
5. Измерение вязкости	245
6. Определение температуры плавления смол	245
7. Испытание реакционной способности смол	246
8. Измерение удельного веса	247
9. Определение содержания твердых веществ	247
10. Определение цвета фенольных смол	248
11. Определение содержания влаги в смоле	248
12. Определение содержания золы в смоле	249
13. Определение общего содержания азота	249
IV. Определение состава фенольной смолы	249
1. Определение общего содержания гидроксильных групп	250
2. Определение содержания метилольных групп	251
3. Определение содержания диарилметана	252
4. Определение содержания эфирных связей	252
5. Фракционирование фенольных смол	253
6. Определение молекулярного веса	254
7. Другие методы анализа	255
Л и т е р а т у р а	255
X. Полиамиды (X. Фрей, Дж. Нокс)	260
I. Введение	260
II. Методы идентификации полиамидных смол	262
1. Спектроскопические методы	262
2. Испытания в пламени	263
3. Идентификация полиамидных смол на основе их растворимости	264
4. Колориметрические испытания	264
5. Определение плотности	265
6. Хроматографические методы разделения и идентификации	265
III. Количественный и качественный анализ	266
IV. Определение содержания влаги	268
1. Метод определения влаги путем нагревания исследуемого веще- ства в алюминиевом блоке	268

2. Метод определения влаги, основанный на растворении исследуемого продукта	270
V. Определение содержания наполнителей и примесей	270
1. Определение содержания мономера	270
2. Определение содержания газовой сажи	271
3. Определение содержания следов металлов	271
VI. Определение кристалличности	271
1. Метод, основанный на измерении плотности	272
2. Инфракрасная спектроскопия	273
VII. Определение молекулярного веса	274
1. Потенциометрическое титрование концевых групп	274
2. Кондуктометрическое титрование концевых аминогрупп	275
3. Титрование концевых карбоксильных групп в среде бензилового спирта	276
Л и т е р а т у р а	277
XI. Полиэфирные смолы (<i>Э. Паркер</i>)	279
I. Введение	279
II. Анализ полиэфирных смол	280
1. Разделение компонентов полиэфирных смол	280
2. Химические методы идентификации полиэфирных компонентов	280
3. Инструментальные методы анализа	284
III. Производственные контрольные испытания полиэфирных смол	285
1. Устойчивость при хранении	285
2. Время желатинизации	285
3. Определение вязкости	286
4. Определение цвета	286
5. Определение помутнения	287
6. Определение кислотного числа	287
IV. Анализ сырьевых материалов, применяемых для производства полиэфирных смол	287
1. Анализ стирола	287
2. Анализ малеинового ангидрида	288
3. Анализ фталевого ангидрида	288
4. Пропиленгликоль	289
5. Адипиновая кислота	289
6. Диэтиленгликоль	289
Л и т е р а т у р а	289
XII. Белковые пластики (<i>Г. Зальцберг, Д. Фергус</i>)	291
I. Введение	291
II. Природа белковой молекулы	292
III. Качественный анализ белков	292
IV. Разделение белков	294
V. Аминокислотный состав	296
1. Определение содержания оксипролина	296
2. Определение содержания лизина	298
3. Определение содержания триптофана	298
4. Определение содержания фенилаланина	298
5. Определение содержания метионина	299
6. Определение содержания цистина	299
7. Определение содержания глицина	300
8. Определение содержания аланина	300
9. Определение содержания лейцина	301

VI. Физические методы анализа	301
1. Определение молекулярного веса	301
2. Исследование оптических свойств	302
3. Определение цвета	303
4. Испытание на запах	303
5. Определение чистоты	303
6. Определение степени измельчения	304
7. Определение растворимости	304
8. Измерение вязкости	305
VII. Химические методы анализа	305
1. Определение содержания азота	306
2. Определение содержания фосфора в казеине	307
3. Определение содержания серы	308
4. Определение содержания углеводов в казеине	309
5. Определение содержания жира в казеине	310
6. Определение содержания влаги	311
7. Определение содержания золы	313
8. Определение кислотности	313
VIII. Анализ казеинового пластика	314
IX. Анализ животного клея	315
X. Анализ желатины, применяемой в фотографии	317
Л и т е р а т у р а	318
XIII. Каучуки (эластомеры) (<i>В. Тайлер</i>)	322
I. Введение	322
II. Анализ сырого натурального каучука	322
1. Определение содержания углеводов в каучуке	322
2. Определение ненасыщенности *	323
3. Определение содержания влаги	323
4. Определение содержания азота	323
5. Определение следов соединений металлов	324
6. Экстрагирование ацетоном *	326
7. Определение содержания примесей	326
III. Анализ бутадienstириольных сополимеров (БСК)	326
1. Определение содержания связанного стирола	326
2. Определение содержания влаги	326
3. Определение содержания золы	327
4. Определение содержания органических кислот и их солей	327
5. Определение содержания газовой сажи в маточной смеси	327
6. Определение содержания стабилизатора	328
7. Определение содержания масла	328
8. Анализ латексов	328
9. Определение ненасыщенности БСК и родственных им полимеров	329
10. Другие методы химических испытаний БСК	329
11. Определение следов соединений металлов	329
IV. Анализ акрилонитрильных сополимеров (нитрильных каучуков)	329
1. Определение содержания азота	330
2. Определение содержания мыл и органической (жирной) кислоты	330
V. Анализ бутилового каучука	331
1. Определение ненасыщенности	331
2. Определение общего содержания стеариновой кислоты и ее солей	332
VI. Анализ полимеров, содержащих в своем составе хлор	332
1. Определение содержания хлора в эластомерах и производных каучука	332

VII. Анализ полисульфидного каучука	333
1. Определение содержания серы	333
VIII. Анализ вулканизированных эластомеров	334
IX. Абсорбционные спектроскопические методы анализа эластомеров	335
1. Абсорбционный спектральный анализ эластомеров в инфракрасной области спектра	335
2. Определение содержания стабилизаторов и ускорителей в БСК и бутилкаучуке	335
Л и т е р а т у р а	336
XIV. Силиконы (<i>Дж. Мак-Хард</i>)	339
I. Введение	339
1. Типы промышленных силиконов	339
2. Терминология	340
II. Мономеры	342
1. Хлорсиланы	342
2. Алкоксисиланы	349
3. Силанолы	351
4. Силангидриды	351
III. Анализ готовых продуктов	352
1. Предварительные испытания	352
2. Жидкости	353
3. Эмульсии	365
4. Компаунды и смазки	366
5. Смолы	366
IV. Заключение	371
Л и т е р а т у р а	371
XV. Стирольные мономеры и полимеры (<i>Э. Льюс</i>)	376
I. Анализ мономеров	376
1. Отбор образцов	376
2. Анализ стирола	377
3. Анализ α -метилстирола	400
4. Анализ смеси этилвинилбензола и дивинилбензола	402
5. Анализ винилтолуола	407
6. Анализ галогенстиролов	410
7. Анализ акрилонитрила	411
8. Анализ рециркулирующего стирола	415
9. Методы определения разнообразных ненасыщенных соединений	415
10. Парофазная хроматография	415
II. Анализ полимеров и сополимеров	416
1. Определение веществ, растворимых в метаноле	416
2. Определение содержания летучих веществ	417
3. Определение вязкости 10%-ного раствора	418
4. Измерение вязкости растворов высокопрочных полимеров	419
Л и т е р а т у р а	419
XVI. Винильные полимеры и сополимеры (<i>К. Кеннетт</i>)	422
I. Введение	422
II. Анализ мономеров	422
1. Анализ винилацетата	422
2. Анализ винилхлорида	425
3. Анализ винилиденхлорида	430
4. Анализ винилэтилового эфира	432

III. Анализ латексов: поливинилацетата и сополимеров	434
1. Внешний вид	434
2. Определение размера частиц	434
3. Определение общего содержания твердого вещества	435
4. Измерение вязкости	435
5. Определение содержания винилацетата	436
6. Измерение рН	436
7. Фазовое превращение	436
8. Время высыхания	436
9. Устойчивость латекса в состоянии замораживания и оттаивания	436
10. Химическая устойчивость	437
11. Ускоренное определение устойчивости при хранении	437
12. Устойчивость при хранении	437
13. Механическая устойчивость	437
IV. Анализ смол. Общие методы	438
1. Определение размера частиц	438
2. Потери при нагревании	440
3. Определение удельного веса и кажущейся плотности	440
4. Определение цвета	441
5. Измерение вязкости	442
V. Анализ смол; испытания для смол разного типа	443
1. Поливинилацетатные смолы	443
2. Поливинилацетали	445
3. Поливинилхлорид	447
4. Поливинилхлорид-поливинилацетатные смолы	449
5. Полимеры, содержащие, кроме поливинилхлорида и поливинилацетата, еще третий компонент	450
6. Поливиниловый спирт	451
7. Поливинилэтиловый эфир	452
8. Поливинилкарбазол	454
9. Поливинилпирролидон (клинический)	454
Л и т е р а т у р а	456
XVII. Ионообменные смолы (С. Фишер, Р. Кунин)	458
I. Введение	458
II. Отбор образцов	458
1. Предварительная обработка образца	460
III. Исследование физических свойств ионообменных смол	462
1. Ситовой анализ	462
2. Определение содержания целых сферических зерен (шариков)	465
3. Механическая прочность на истирание	467
4. Измерение плотности	469
5. Гидравлические свойства	474
6. Растворимость	477
7. Цвет, запах и вкус	478
IV. Исследование химических свойств ионообменных смол	479
1. Элементарный анализ	480
2. Анализ скелетной структуры	480
3. Определение содержания твердого вещества	480
4. Определение содержания золы	482
5. Характеристика функциональных групп	482
6. Измерение общей обменной емкости	485

V. Эксплуатационные испытания	489
1. Методы исследования с периодическим отбором проб	489
2. Испытание с применением колонки	490
Работы, опубликованные на русском языке	493
XVIII. Пластификаторы (<i>К. Пенци, Р. Кларк</i>)	495
I. Введение	495
II. Физические методы испытаний	496
1. Внешний вид	496
2. Удельный вес	496
3. Перегонка	499
4. Вязкость	501
5. Показатель преломления	502
6. Удельное сопротивление	503
7. Коэффициент мощности	504
8. Растворимость в различных растворителях	504
9. Температура вспышки и температура воспламенения	505
10. Температура замерзания	506
11. Температура застывания	506
12. Цвет	507
13. Запах и вкус	508
III. Химические методы испытаний	508
1. Определение содержания эфиров	508
2. Определение содержания воды	509
3. Определение кислотности	511
4. Определение степени ненасыщенности (иодное число)	511
5. Коррозия (испытания с медной пластинкой)	513
6. Идентификация окисляющихся перманганатом соединений	513
7. Определение свободных фенолов	513
8. Определение содержания гидроксильных групп и гидроксильного числа	514
Л и т е р а т у р а	517
XIX. Синтетические и натуральные волокна (<i>М. Стэплиз</i>)	519
I. Общий обзор	519
II. Качественная идентификация волокон	520
1. Микроскопическое исследование	521
2. Отношение к нагреванию	521
3. Измерение удельного веса	522
4. Определение показателя преломления	522
5. Окрашивание красителями	523
6. Действие селективных растворителей	524
III. Методы выражения состава волокна	525
1. Сухой вес чистого волокна	526
2. Сухой вес чистого волокна плюс допуск на поглощение влаги	526
3. Общий вес сухого волокна	526
IV. Удаление неволоконистых веществ	527
V. Физические методы количественного анализа	528
1. Механическое разделение	528
2. Флотация	529
3. Применение колонки с градиентом плотностей	530
4. Микроскопическо-счетный метод	530

VI. Химические методы количественного анализа	531
1. Общие сведения	531
2. Анализ двойных и тройных смесей волокон	534
3. Подготовка исследуемого образца для анализа	534
4. Необходимые приборы	536
5. Аналитические методы	536
VII. Точность результатов анализа	550
Л и т е р а т у р а	551
XX. Высыхающие масла (В. Линк)	555
I. Введение	555
II. Физические методы испытаний	557
1. Измерение удельного веса	557
2. Определение показателя преломления	557
3. Определение цвета	558
4. Измерение вязкости	559
III. Специальные методы, применяемые при исследовании высыхающих масел	559
1. Ацетоновое число	559
2. Определение допустимого количества спирта или уайт-спирита, не вызывающего помутнения масла	560
3. Испытание на обесцвечиваемость	560
4. Испытание на расслоение эмульсии	561
5. Продолжительность высыхания	561
6. Продолжительность желатинизации	562
7. Скорость полимеризации при нагревании	562
8. Потери при очистке	562
IV. Химические методы анализа	564
1. Определение содержания ненасыщенных соединений	564
2. Определение гидроксильного и ацетильного чисел	567
3. Определение карбоксильных соединений и сложных эфиров	568
4. Определение карбонильного числа	571
5. Определение перекисного числа	571
6. Определение второстепенных компонентов	572
V. Спектрофотометрические методы анализа	573
1. Метод инфракрасной спектроскопии	573
2. Метод ультрафиолетовой спектроскопии	574
Л и т е р а т у р а	575
С о д е р ж а н и е	583

Аналитическая химия полимеров

Технический редактор В. Сизова Редактор Н. А. ОГАНДЖАНОВА Художник А. В. Шинка
 Сдано в производство 14/XII 1962 г. Подписано к печати 10/V 1963 г.
 Бумага 70×108^{1/16}. 18,5 бум. л. 50,7 печ. л. Уч.-изд. л. 49,6. Изд. № 3/0159
 Цена 3 р. 67 к; Зак. 544

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
 Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 5 Мосгорсовнархоза, Москва, Трехпрудный пер., 9