

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. А. М. ГОРЬКОГО

АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ

Эластомеры

Методические указания для студентов
4 курса химического факультета

Направление 510500 «Химия»,
специализация 011030 «Химия окружающей
среды и химическая экспертиза»



Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2004

Составитель Е. В. Русинова
Под редакцией С. А. Вшивкова

*Издание осуществлено при поддержке Американского фонда
гражданских исследований и развития (CRDF)*

Введение

Резина является многокомпонентной системой, состоящей из каучука, природных и синтетических смол, антиоксидантов, ускорителей, серы, сажи, минеральных наполнителей, спецдобавок (например, антипиренов). Резиновые изделия, эксплуатирующиеся в определенных условиях, должны обладать комплексом специфических физико-химических и механических характеристик. Это достигается подбором соответствующей рецептуры и условий технологического процесса (подготовительного, вулканизации и т. п.). Основу резины, определяющую ее свойства, составляет каучук (эластомер). Например, для изготовления изделий с высокой эластичностью, работающих при низких и обычной температуре, применяют полиизопреновый каучук. Для изготовления изделий, работающих при повышенной температуре в агрессивных средах, применяют резины на основе фторкаучуков.

В данной работе рассмотрены методы анализа следующих групп каучуков:

- 1) каучуки карбоцепного (углеводородного) строения,
- 2) силоксановые каучуки,
- 3) фторкаучуки.

В резиновой промышленности применяют все типы каучуков с разным объемом потребления, причем если в производстве резиновых технических изделий применяют около 20 типов, то в производстве шин, резиновой обуви и латексов 5–8 типов (табл. 1 на с. 10).

Анализ резин на основе каучуков карбоцепного строения

Для создания рассматриваемых здесь резин используют в основном изопреновый, бутадиеновый, бутадиенстирольный, бутадиеннитрильный, этиленпропиленовый, полиизобутиленовый, уретановый и хлоропреновый каучуки. Анализ таких сложных систем трудоемок и требует применения различных методов.

Существенную помощь аналитику оказывает информация о происхождении образца (наименование, назначение изделия и условия его эксплуатации). Внешний осмотр, применение простейших органолептических методов, отношение к горению (включая пробу Бельштейна) дают возможность ориентировочно распознать полимер, определить наличие или отсутствие в нем характерных ингредиентов. Например, если резина белая, то в ней могут присутствовать белая сажа, двуокись титана и отсутствовать такие вещества, как окислительно-восстановительные системы и сурьма. Если резина окрашена в красный цвет, то возможно присутствие окислительно-восстановительных систем, сульфидов сурьмы или органических пигментов; синий, фиолетовый, зеленый цвета придают ультрамарин, кобальтовые, никелевые, хромовые пигменты. Наполнение резин асбестом также может создавать окрашивание от зеленовато-желтого до белого. Анализ таких резин предшествует проведение качественных реакций.

При анализе резинометаллических изделий резину необходимо отделить от металла. Резинотканевые материалы или образцы с текстильной основой для отделения резинового слоя чаще всего препарируют, помещая образец в пары органических растворителей, для чего используют эксикатор. В некоторых случаях отделение проводят механическим путем.

Для проведения анализа резины в первую очередь необходимо выделить содержащиеся в ней органические вещества экстракцией растворителями. В резине, свободной от органических соединений, определяют тип, количество полимера и углеродистой сажи. Качественный и количественный анализ минерального наполнения проводят после озоления навески резины (рис. 1).

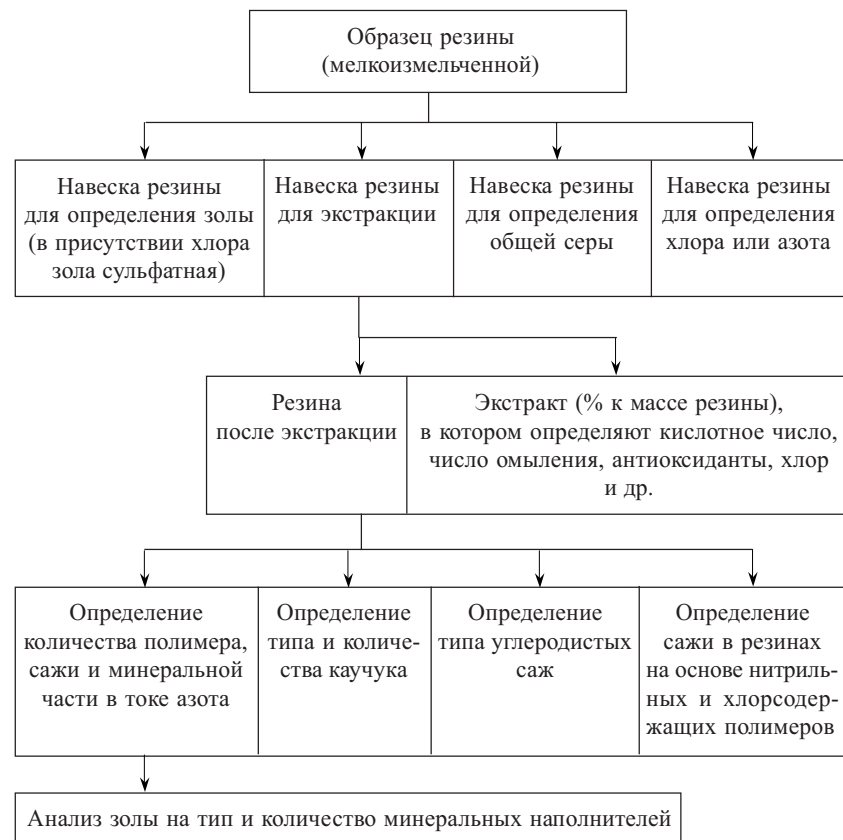


Рис 1. Анализ резин на основе каучуков карбоцепного строения

Анализ силоксановых резин

Силоксановые резины относятся к группе резин специального назначения, основой которых является кремнийорганический полимер. Отличаются силоксановые полимеры от углеводородных характером основной цепи, состоящей из чередующихся атомов кремния и кислорода. Силоксановые цепи характеризуются высокой прочностью связей —Si—O— и —Si—C— и малыми силами межмолекулярного взаимодействия, что обуславливает сохранение эластичности при высоких и низких температурах. Силоксановые резины работоспособны в области температур от -50 до $+200$ °С.

В качестве вулканизирующих агентов силоксановых каучуков используют перекись бензоила, дикумила, дихлорбензоила и др. В качестве стабилизаторов в силоксановые смеси вводят кремнийорганические соединения – силандиолы, метоксисиланы и металлокремнийорганические соединения, включающие такие металлы, как олово, никель, германий, цирконий и др. Для повышения теплостойкости вулканизаторов используют специальные добавки – оксиды железа, титана, хрома, соединения церия, силикаты тяжелых металлов, углеродистую сажу.

Анализ силоксановых резин можно разделить на три основных этапа: экстракция и анализ экстракта, анализ полимерной части и анализ минеральной части резины (рис. 2). Предварительно проводят качественные реакции и определяют тип полимера и наполнителей.

Количественное определение полимера осуществляют двумя методами. Первый метод – сжигание резины в токе кислорода и вычисление содержания полимера по элементному составу. Второй метод – пиролиз резины при высокой температуре и большой скорости азота и гравиметрическое определение полимера и общего содержания минеральных наполнителей. Этот метод точней и экспрессней, им исследуют резины СКТ, СКТВ, СКТФВ, СКТЭ и др., не содержащие летучих соединений [3].

С целью идентификации и количественного определения минеральных наполнителей резину подвергают жидкостной минерализации в концентрированной серной кислоте с добавкой перекиси водорода в качестве окислителя. Выделившийся при этом SiO_2 от-



Рис 2. Анализ силоксановых резин

деляют фильтрованием и общее содержание его определяют гравиметрическим методом. В сернокислом фильтрате определяют ионы металлов.

Анализ резин на основе фтор- и фторсилоксановых каучуков

Анализ резин начинается с внешнего осмотра, затем резину мелко измельчают, проводят экстракцию ацетоном, высушивают и определяют тип полимера и наполнителей. В отличие от резиновых смесей на основе каучуков общего назначения, содержащих много различных ингредиентов, смеси на основе фторкаучуков содержат обычно три типа ингредиентов.

1. Наполнители – белая сажа, оксид титана (II), мел осажденный, углеродистая сажа, фторид и силикат кальция, фторопласт и др.

2. Акцепторы галогеноводородов – оксиды магния, цинка, кальция, свинца и др.

3. Вулканизирующие агенты – полиамины и их различные производные, дитиолы, органические перекиси, соли органических и фторорганических кислот.

При изготовлении смесей из фторкаучуков пластификаторы применяют редко, так как они ухудшают теплостойкость и химическую стойкость резин. Фторсодержащие резины нельзя озолать, так как при этом образуются легколетучие соединения некоторых металлов и оксиды кремния с фтором. Для определения минеральной части навеску резины сплавляют с содой, плав выщелачивают водой и отделяют (фильтрацией) нерастворимый в воде осадок. Осадок на фильтре растворяют в соляной кислоте и определяют металлы комплексонометрическим методом. Поскольку ЭДТА титруются многие металлы, необходимо предварительно провести их разделение. В аликвотной части фильтрата (после отделения металлов) определяют кремневую кислоту объемным или гравиметрическим методом, предварительно выделив ее в виде силиката цинка. В другой аликвотной части определяют хлор и фтор, входящие как в состав полимера, так и в неорганическую часть (наполнители) резины (рис. 3).

Содержание каучука в резине определяют после экстракции ацетоном по сумме найденных микроэлементным анализом углерода, водорода, фтора (хлора).

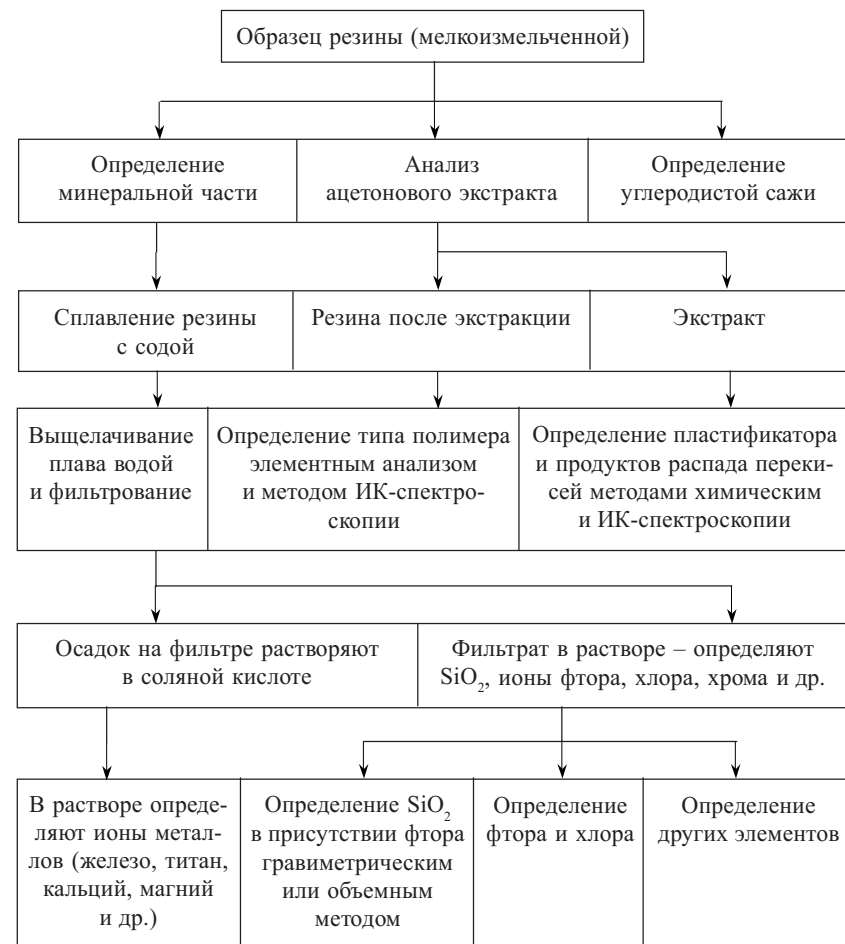


Рис. 3. Анализ резин на основе фтор- и фторсилоксанового каучука

Таблица 1

Характеристики каучуков

Основная структурная группа	Название, торговая марка (страна)	Плотность, г/см ³	Растворитель
<p><i>Изопреновые</i></p> $\text{—}[\text{—CH}_2\text{—C}=\text{CH—CH}_2\text{—}]_n\text{—}$ $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Натуральный</p> <p>Синтетический</p>	<p>Смокед-шит</p> <p>Светлый креп СКИ-3</p> <p>Натсин 2200 (США)</p> <p>Карифлекс (США)</p>	<p>0,91–0,92</p> <p>0,91–0,92</p>	<p>Хлороформ, четыреххлористый углерод, бензол</p>
<p>Гуттаперча</p>	<p>Натуральная синтетическая</p>	<p>0,94–0,95</p>	
<p><i>Бутадиеновые стереорегулярные</i></p> $\text{—}[\text{—CH}_2\text{—CH}=\text{CH—CH}_2\text{—}]_n\text{—}$	<p>СКД (Россия)</p> <p>Европрен (Италия)</p> <p>СКД-Л (Россия)</p> <p>Асаден (Япония)</p> <p>Солпрен (США)</p>	<p>0,90–0,93</p>	<p>Четыреххлористый углерод, бензол</p>
<p><i>Бутадиеновые нестереорегулярные</i></p> $\text{—}[\text{—CH—CH}_2\text{—}]_m\text{—}$ $\begin{array}{c} \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$ $\text{—}[\text{CH}_2\text{—CH}=\text{N—CH}_2\text{—}]_n\text{—}$	<p>СКБ-30 (Россия)</p> <p>СКБ-55 (Россия)</p> <p>СКБМ-40 (Россия)</p>		
<p><i>Бутадиенстирольные</i></p> $\text{—}[\text{—CH}_2\text{—CH—}]_m\text{—}$ $\begin{array}{c} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ $\text{—}[\text{CH}_2\text{—CH}=\text{CH—CH}_2\text{—}]_n\text{—}$	<p>СКС-30 (Россия)</p> <p>Дуранит 30В (Германия)</p>	<p>0,93</p>	<p>Четыреххлористый углерод</p>

Продолжение табл. 1

Основная структурная группа	Название, торговая марка (страна)	Плотность, г/см ³	Растворитель
<p><i>Бутадиенметилстирольные</i></p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—}[\text{—C—CH}_2\text{—}]_m\text{—} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ $\text{—}[\text{—CH}_2\text{—CH}=\text{CH—CH}_2\text{—}]_n\text{—}$	<p>СКМС-30</p> <p>СКМС-30</p> <p>АРКМ-15</p> <p>СКМС-50 (Россия)</p>		<p>Четыреххлористый углерод</p>
<p><i>Бутадиеннитрильные</i></p> $\text{—}[\text{—CH—CH}_2\text{—}]_m\text{—}$ $\begin{array}{c} \\ \text{CN} \end{array}$ $\text{—}[\text{CH}_2\text{—CH}=\text{CH—CH}_2\text{—}]_n\text{—}$	<p>СКН-18</p> <p>СКН-26</p> <p>СКН-40</p> <p>СКН-50 (Россия)</p>	<p>0,94</p> <p>0,96</p> <p>0,98</p>	<p>Бензол</p> <p>Ацетон</p>
<p><i>Этиленпропиленовые двойные</i></p> $\text{—}[\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—}]_m\text{—}$ $\text{—}[\text{—CH—CH}_2\text{—}]_n\text{—}$ $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<p>СКЭП (Россия)</p>	<p>0,85–0,87</p>	<p>Четыреххлористый углерод, бензол</p>
<p><i>Этиленпропиленовые тройные</i></p> <p><i>Изобутиленизопреновые (бутилкаучуки)</i></p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—}[\text{—C—CH}_2\text{—}]_m\text{—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\text{—}[\text{—CH}_2\text{—C}=\text{CH—CH}_2\text{—}]_n\text{—}$ $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<p>СКЭПТ (Россия)</p> <p>Келтан (Голландия)</p> <p>Дутрал 4070 (Италия)</p> <p>БК 2045 (Россия)</p> <p>Полисарбутил 400 (Канада)</p>	<p>0,91</p>	<p>Четыреххлористый углерод, бензол</p>
<p><i>Полиизобутилен</i></p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—}[\text{—C—CH}_2\text{—}]_n\text{—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<p>Полиизобутилен (Россия)</p>	<p>0,92–0,93</p>	<p>Петролейный эфир, бензол, четыреххлористый углерод</p>

Окончание табл. 1

Основная структурная группа	Название, торговая марка (страна)	Плотность, г/см ³	Растворитель
<p style="text-align: center;"><i>Уретановые</i></p> $\left[\begin{array}{c} \text{—C—NH—R'—NH—C—OR—O—} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \end{array} \right]_n$ <p>где R – остаток гликоля; R' – остаток диизоцианата</p>	СКУПФ (Россия) Адипрен С (США) СКУ-8ПГ СКУ-6 СКУ-7 СКУ-8 СКУ-50 (Россия) Гуран (Франция) Урепан (Германия)	1,15–1,18	Четыреххлористый углерод, тетрагидрофуран, этилацетат
<p style="text-align: center;"><i>Хлоропреновые</i></p> $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{—CH}_2\text{—C=CH—CH}_2\text{—} \end{array} \left[\right]_n$	Наирит СР-50 Наирит Кр-50 Наирит П Наирит ПНК	1,20–1,24	Амилацетат, бензол
<p style="text-align: center;"><i>Силоксановые</i></p> $\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{R}_2 \end{array} \left[\right]_n$	СКТ СКТВ (Россия)	0,98	Бензол, четыреххлористый углерод
<p style="text-align: center;"><i>Фторкаучуки</i></p> $\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ \text{—CF}_2\text{—CF—} \end{array} \left[\right]_m \text{—} \left[\text{—CH}_2\text{—CF}_2\text{—} \right]_n$	СКФ-26 (Россия) Вайтон В (США)	1,85	Сложные эфиры и кетоны (ацетон), четыреххлористый углерод

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

АНАЛИЗ РЕЗИН

Лабораторная работа 1

Определение органических веществ, входящих в состав резины

Органические добавки (ускорители, антиоксиданты, вулканизирующие вещества, пластификаторы, мягчители и др.) анализируют после экстрагирования их органическими растворителями. При этом широко варьируются растворители и условия экстрагирования. Упрощенный экстрактор для выделения из резины органических веществ состоит из конической колбы с обратным холодильником. В качестве растворителя используют смесь метилэтилкетона и денатурированного этанола (75 : 25 по объему). Для экстракции требуется 30 мин при энергичном кипячении. Для дифференцированного анализа целесообразно проводить экстрагирование растворителями разных классов – спиртом, ацетоном, хлороформом.

При определении типа полимера достаточно обработать резину смесью ацетона с хлороформом или метилэтилкетона со спиртом.

Анализ спиртового экстракта. В спиртовой экстракт переходят антиоксиданты, ускорители, продукты их распада, органические кислоты (стеариновая кислота, канифоль), сложные эфиры (дибутилфталат, дибутилсебагинат), некоторые масла и растворимые в спирте смолы.

Тонкоизмельченную резину кипятят со спиртом и сливают во взвешенную колбу, из которой отгоняют спирт, а остаток высушивают, по разности масс вычисляют содержание выделившихся веществ.

Реактивы: этанол, ацетон или метилэтилкетон, хлороформ.

Ход определения. Навеску резины 2–3 г помещают в коническую колбу и добавляют столько спирта, чтобы вся навеска была покрыта растворителем. Затем колбу присоединяют к холодильнику и кипятят на водяной бане в течение часа. Спирт сливают

декантацией во вторую взвешенную колбу, а навеску резины вновь заливают спиртом и кипятят 30 мин. Эту операцию повторяют 3–4 раза. Для проверки полноты экстракции на часовое стекло наносят 2–3 капли раствора: после испарения спирта не должно оставаться пятен.

Колбу с экстрактом ставят на водяную баню, отгоняют растворитель, затем сушат в сушильном шкафу при 70 °С, охлаждают и взвешивают.

Содержание органических веществ x (в %), экстрагируемых спиртом, вычисляют по формуле

$$x = (m - m_0) 100/g,$$

где m и m_0 – масса колбы с экстрактом и без экстракта, г; g – масса навески резины, г.

Анализ ацетонового или метилэтилкетонowego экстракта. В экстракт переходят смолы, растворимые в ацетоне (например, анилиноформальдегидная) и некоторые мягчители.

Ход определения. После экстракции спиртом в коническую колбу с навеской резины вливают ацетон и продолжают кипятить. Если после двух – трех смен ацетон оставляет пятна на стекле, то его следует заменить метилэтилкетонem или хлороформом. Пятно может образовываться за счет плохо растворимых смол в ацетоне или битумов. Если экстрагирование закончено, проводят определение ингредиентов резины в ацетоновом или метилэтилкетонem экстракте.

Анализ хлороформного экстракта. Определение проводят, как описано выше, со сменой хлороформа через 30 мин. В хлороформный экстракт переходят смолы (поливинилхлорид, полистирол, недовулканизованный каучук и др.). Поливинилхлорид и полистирол определяют методом ИКС (см.: Анализ полимеров. Анализ пластмасс: Метод. указ. Екатеринбург: Изд-во УрГУ, 2001).

Анализ суммарного (общего) экстракта. Навеску резины заливают смесью ацетона и хлороформа (1/2 по объему) или смесью метилэтилкетона и спирта (75/25 по объему) и кипятят 2–3 раза по 30 мин, каждый раз меняя растворитель. Резину сушат при 70 °С и проводят анализ с целью определения типа полимера и содержания органических веществ.

Лабораторная работа 2

Качественное определение типа каучука

Проба Бейльштейна. Латунную или медную сетку в форме лопаточки сначала прокаливают в пламени горелки до обесцвечивания пламени. На охлажденную сетку помещают немного тонко нарезанной резины после экстракции и прокаливают. Окрашивание пламени в зеленый цвет указывает на присутствие хлорсодержащих полимеров. При отсутствии окраски пламени наблюдают за горением, запахом выделяющихся газообразных продуктов, характером обугливания и сравнивают с данными табл. 2.

Проба на хлоропреновый каучук, поливинилхлорид, хлорсульфированный полиэтилен. Для установления природы полимера около 0,3–0,4 г мелкоизмельченной пробы (после экстракции) помещают в пробирку с 5 мл азотной кислоты плотностью 1,40 г/см³ и нагревают до кипения в пламени газовой горелки. В присутствии хлоропрена наблюдается разрушение кусочков резины и продукты разложения однородно распределяются в растворе. В присутствии хлорсульфированного полиэтилена или поливинилхлорида кусочки пробы остаются даже после кипячения.

Проба на полисульфидную резину (тиоколы). Тонко нарезанные кусочки резины помещают в стакан емкостью 100 мл, в который добавляют 15–20 мл азотной кислоты плотностью 1,40 г/см³ и дают постоять при комнатной температуре. Через 5–10 мин образец начинает разлагаться. Если кислоту с резиной немного подогреть, то разложение резины происходит мгновенно.

Лабораторная работа 3

Качественное определение типа каучука в резине с помощью индикаторного раствора

Резина после экстракции подвергается пиролизу. Продукты пиролиза пропускают через индикаторный раствор и наблюдают изменение его окраски, положение капли пиролизата, если она имеется, и сравнивают с данными табл. 2.

Таблица 2

Идентификация каучуков и резин по продуктам их пиролиза
с помощью индикаторного раствора

Наименование каучука	Отношение к горению	Окраска индикаторного раствора пиролизатом и поведение капли	Свойства погона пиролизата и окраска
Натуральный каучук (НК)	Плавится, горит коптящим пламенем с характерным запахом	Фиолетово-сиреневая, может быть с красноватым оттенком, капля внизу светло-желтая	Жидкий, коричневый с характерным запахом
Полиизопрен (СКИ)	Горит коптящим пламенем	Зеленая, капля внизу желтая	Жидкий, светло-желтый
Бутадиеновый, стереорегулярный (СКД)	То же	То же	
Бутадиеновый, нерегулярный (СКБ)	То же	Зеленовато-голубая	
Бутадиенстирольный	Горит коптящим пламенем со стирольным запахом	Салатная, капля внизу	Жидкий, темно-коричневый
Бутадиеннитрильный	Горит с выделением дыма с тошнотворным запахом	Темно-вишневая, капли нет	Жидкий, темный
Этиленпропиленовый (СКЭП)	Плавится, горит коптящим пламенем	Не окрашивает, капля наверху	Жидкий, светлый
Этиленпропиленовый тройной (СКЭПТ)	То же	Сине-зеленая или голубовато-серая, капля наверху	Жидкий, светлый
Бутилкаучук	Горит светлым пламенем; наполненный сажей, горит дымящим пламенем	Слабая фиолетово-сиреневая, капля наверху светлая	То же
Бромбутилкаучук	Горит светлым пламенем	Ярко-желтая, капля наверху светлая	Жидкий, светлый, кислая реакция

Продолжение табл. 2

Наименование каучука	Отношение к горению	Окраска индикаторного раствора пиролизатом и поведение капли	Свойства погона пиролизата и окраска
Хлорбутилкаучук	Горит коптящим пламенем. На медной сетке пламя окрашивается в зеленый свет	Голубовато-зеленая, капля наверху светлая	Светлый, кислая реакция
Полиизобутилен	Горит светлым пламенем без сажи	Не окрашивает, капля наверху	Жидкий, светлый, нейтральная реакция
Акрилатный без НАК	Горит с выделением дыма со сладковатым запахом эфира	Пиролизат растворяется, не образуя капли	
Акрилатный с НАК	Горит с выделением дыма с тошнотворным запахом	Пиролизат растворяется, не образуя капли, цвет крепкого чая	
Уретановый	Горит коптящим пламенем	Пиролизат растворяется, не образуя капли, при смешении с раствором окрашивается в красно-коричневый цвет	Светло-желтый
Пропиленоксидный	Горит желтым пламенем	Пиролизат смешивается с раствором, при стоянии окрашивается в розовый цвет	Желтый
Эпихлоргидриновый (Гидрин-100), (Гидрин-200)	Горит вне пламени При горении плавится Горит желтым коптящим пламенем с голубовато-зелеными вспышками. На медной сетке окрашивает пламя в зеленый свет	Продукты пиролиза растворяются, окрашивая раствор в темно-коричневый цвет, капли нет	Жидкий, темный

Окончание табл. 2

Наименование каучука	Отношение к горению	Окраска индикаторного раствора пиролизатом и поведение капли	Свойства погона пиролизата и окраска
Хлоропреновый	Затухает при удалении пламени. На медной сетке пламя окрашено в зеленый цвет	Светло-зеленая, капли нет	Жидкий, темный, кислая реакция
Хлорсульфированный полиэтилен	Слабо горит, дымится, на медной сетке пламя окрашено в зеленый цвет	Светло-зеленая, капля слегка тонет	Темный, кислая реакция
Полисульфидный (тиоколы)	Горит с голубоватым оттенком, с сернистым запахом	Желтая или темно-коричневая, капля желтая или красная, тонет	Погон темный, кислая реакция
Силоксановый	Горит слабым пламенем с выделением белого дыма, оседающего на сетке в виде белого налета. При горении вспучивается		
Фторсилоксановый	То же		
Фторкаучук (СКФ-32)	На медной сетке пламя окрашивается в зеленый цвет	Окрашивает раствор в розовый цвет, капля внизу	

Аппаратура, реактивы. Спиртовка или газовая горелка, гидрохинон, *n*-диметиламинобензальдегид, соляная кислота плотностью 1,19 г/см³, этиленгликоль, этиловый спирт.

Приготовление раствора. Растворяют 1 г *n*-диметиламинобензальдегида и 0,01 г гидрохинона в 100 мл этанола, добавляют 5 мл соляной кислоты и 10 мл этиленгликоля. Плотность раствора должна быть 0,851 г/см³. При отклонении добавляют этанол или эти-

ленгликоль до установления нужной плотности. Раствор хранить в темной склянке.

Ход определения. В пробирку с отводом помещают 0,1–0,2 г мелко нарезанной резины и закрывают пробкой. Пробирку-приемник заполняют на 2/3 объема раствором. Пробирку с пробкой нагревают на пламени горелки. Сейчас же начинают выделяться газообразные продукты. Отводную трубку пробирки погружают в раствор приемника и продолжают нагревание пробы. При этом окраска раствора может измениться. Меняют приемник на другой, с таким же количеством раствора, продолжают пропускать пиролизат, а затем и второй приемник отсоединяют от пробирки с отводом.

Пробиркам с раствором дают постоять несколько минут, подогревают 1 мин на водяной бане, нагревают до 40–50 °С и сравнивают развивающуюся окраску с данными табл. 2.

При наличии двух или более каучуков в резине наблюдается смешение (наложение) цветов. Например, 85 частей НК и 15 частей СКМС дают буро-коричневую окраску.

Лабораторная работа 4

Определение бутадиеннитрильных каучуков

Вариант 1

Содержание нитрила акриловой кислоты в каучуке рассчитывают по количеству азота, определенного методом Кьельдаля. Образец резины сжигают в серной кислоте в колбе Кьельдаля в присутствии катализатора. При этом азот связывается в сульфат аммония. После подщелачивания раствора отгоняют аммиак водяным паром и поглощают известным количеством соляной кислоты. Избыток кислоты титруют щелочью.

Реактивы, аппаратура. Сульфат меди, ч. д. а, сульфат калия, ч. д. а, серная кислота, плотностью 1,84 г/см³, соляная кислота, 0,1 н раствор, едкий натр, 0,1 н и 40 % растворы, метиловый красный, 0,1 % спиртовый раствор.

Колба Кьельдаля емкостью 250–750 мл, бюретки.

Ход определения. Резину (после экстракции, тонко нарезанную) около 0,3–0,5 г помещают в колбу Кьельдаля, добавляют 0,2 г сульфата меди и 5 г сульфата калия и вливают 10 мл серной кислоты. В горлышко колбы вставляют грушевидный стеклянный вкладыш или воронку, ставят колбу в наклонное положение и нагревают до тех пор, пока содержимое колбы не станет прозрачным. После охлаждения смывают сернокислый раствор водой в колбу прибора для отгонки аммиака. Колбу закрывают насадкой, воронкой и соединяют с холодильником. Холодильник соединяют со стеклянной трубкой, которую опускают почти до дна конической колбы, служащей приемником. В приемник наливают 30 мл 0,1 н раствора соляной кислоты и несколько капель раствора метилового красного. Колбу устанавливают с небольшим наклоном так, чтобы конец стеклянной трубки, присоединенной к холодильнику, погрузился в раствор соляной кислоты.

Через воронку в колбу с перенесенной пробой вливают небольшими порциями 50 мл 40 % раствора едкого натра, перемешивая каждый раз содержимое колбы круговыми поворотами. Затем отгоняют аммиак. По окончании отгонки приемник опускают, прибор разъединяют, холодильник и трубку промывают водой, собирая промывные воды в приемник, избыток HCl титруют 0,1 н раствором едкого натра. Параллельно проводят холостой опыт.

Содержание нитрила акриловой кислоты x (%) вычисляют по формуле

$$x = (V - V_1) \cdot 0,005306 \cdot (100 - A)/g,$$

где V , V_1 – объемы 0,1 н раствора едкого натра, израсходованного на титрование холостой и анализируемой проб, мл; 0,005306 – масса нитрила акриловой кислоты, соответствующая 1 мл точно 0,1 н раствора едкого натра, г; A – количество экстрактов, %; g – масса навески резины, г.

Вариант 2

В колбу Кьельдаля вносят 0,2–0,3 г каучука, добавляют 7 г K_2SO_4 , 0,7 г сульфата меди и приливают 13 мл концентрированной серной кислоты. Колбу закрывают полым шариком или воронкой

и нагревают, сначала высоко (на 6–8 см) подняв ее над источником нагрева (из-за возможного сильного вспенивания). Затем, постепенно опуская, греют колбу в течение 30 мин, еще 15 мин до обесцвечивания жидкости, после чего кипятят 5 мин. После охлаждения содержимое колбы осторожно разбавляют дистиллированной водой, количественно переносят в мерную колбу на 250 мл и доводят водой до метки. При взаимодействии с серной кислотой нитрильные группы превращаются в карбоксильные и выделяется аммиак, который находится в растворе в форме сульфата.

25 мл раствора из мерной колбы переносят в коническую колбу на 250 мл, вносят в нее кусочек полоски универсальной индикаторной бумаги и нейтрализуют серную кислоту раствором КОН до pH ~ 5 (изменение цвета бумаги до желтоватого). Потом добавляют 3–4 капли фенолфталеина и продолжают нейтрализовать 1 н раствором щелочи до появления голубоватой окраски раствора. Голубое окрашивание появляется вследствие образования гидроксида меди, входящей в состав катализатора проведенных реакций.

Окончательно нейтрализуют пробу 0,1 н раствором щелочи до первого появления розового окрашивания.

Далее к пробе добавляют 10 мл формалина, нейтрализованного по фенолфталеину. Розовое окрашивание при этом исчезает. Аммиак, находящийся в растворе в форме сульфата, связывается формалином с выделением кислоты, которую оттитровывают 0,1 н раствором щелочи до появления розового окрашивания по фенолфталеину.

Расчет содержания нитрила акриловой кислоты x (%) проводят по формуле

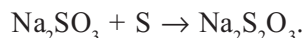
$$x = V \cdot 10 \cdot 100 \cdot 0,0014 \cdot 3,79 \cdot 1,2/g,$$

где V – объем 0,1 н раствора щелочи, пошедшего на титрование, мл; 10 – аликвотная часть (из 250 мл взято 25); 0,0014 – количество азота, эквивалентное 1 мл 0,1 н раствора щелочи, г; 3,79 – фактор пересчета на нитрил акриловой кислоты; 1,2 – поправочный коэффициент, найденный экспериментально при сопоставлении результатов, полученных данным методом и по ГОСТ 7738-65; g – масса навески каучука, г.

Лабораторная работа 5 Определение серы в каучуке

Для определения свободной серы в каучуках и резинах наиболее распространен сульфитный метод, основанный на обработке измельченного образца раствором сульфита натрия.

После связывания избытка сульфита натрия формальдегидом образующийся тиосульфат натрия определяют иодометрически. Мешающее влияние ускорителей устраняется адсорбцией их на активном угле.



Этот метод прост, доступен и применяется при анализе резин, латексных пленок, саж, синтетических каучуков.

Реактивы. Сульфит натрия, свежеприготовленный 5 % раствор; формальдегид, 40 % раствор; уксусная кислота, водный раствор (1 : 1); йод, 0,1 н раствор; фенолфталеин, 1 % раствор; крахмал, 1 % раствор. Уголь активированный марки КАД (молотый), ОУ (кислый или щелочной), КАД (йодный).

Фильтр бумажный, белая лента.

Ход работы. Навеску в 2 г тонко нарезанного образца взвешивают с точностью до 0,0002 г и помещают в коническую колбу. Затем приливают 100 мл раствора сульфита натрия. Колбу соединяют с воздушным холодильником и кипятят 2 ч. После кипячения холодильник ополаскивают водой, дают раствору остыть, добавляют 3 г активированного угля и оставляют колбу на 30 мин, периодически перемешивая, после чего фильтруют. Колбу и остаток на фильтре промывают 2–3 раза дистиллированной водой по 20–25 мл и собирают фильтрат в колбу емкостью 250 мл. Затем приливают 2–3 капли фенолфталеина, нейтрализуют раствором уксусной кислоты до обесцвечивания, добавляют 2–3 мл кислоты и тотчас титруют раствором йода в присутствии крахмала. Одновременно проводят холостой опыт.

Содержание серы x (%) вычисляют по формуле

$$x = 0,0032 (V - V_0) 100/g,$$

где 0,0032 – масса серы, соответствующая 1 мл точно 0,1 н раствора йода, г; V , V_0 – объемы 0,1 н раствора йода, израсходован-

ного на титрование пробы и в холостом опыте, мл; g – масса навески резины, г.

Лабораторная работа 6 Расчет параметров пространственной сетки резины

Цель работы – определение значения средней молекулярной массы отрезков цепей между соседними узлами пространственной сетки M_c в резине СКБ и расчет степени сшивания резин γ .

Ход работы. Равновесную степень набухания резины определяют весовым методом. Небольшую пластинку резины 0,02 г взвешивают на аналитических весах и помещают в бюкс с толуолом. Параллельно проводят измерения для трех образцов, измеряя количество поглощенного растворителя через каждые 10 мин в течение 3 ч. Объемную долю полимера в равновесно набухшем образце определяют по формуле

$$\phi_2 = (m_0/\rho_2) / (m_0/\rho_2 + V_1),$$

где m_0 – начальная масса резины; ρ_2 – плотность резины; V_1 – объем поглощенного толуола при равновесии, который вычисляют по его массе и плотности (0,87 г/мл). Параметр взаимодействия между толуолом и СКБ χ принимают равным 0,40.

Величину M_c рассчитывают по уравнению

$$M_c = - \frac{\rho_2 V_1 (\phi_2^{1/3} - 2\phi_2 / f)}{\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi \phi_2^2},$$

где V_1 – мольный объем растворителя; f – функциональность сетки: число макромолекул, выходящих из одного узла сшивки. В большинстве случаев $f = 4$.

Зная M_c , рассчитывают среднюю степень сшивания резины γ , т. е. среднее число отрезков между узлами пространственной сетки, приходящейся на одну макромолекулу полимера до сшивания:

$$\gamma = M_0 / M_c,$$

где M_0 принимает значения в диапазоне масс $(0,85-2,0) \cdot 10^5$.

Список литературы

1. Барановский В. М., Задорина Е. Н., Кружилин В. М. Современные методы исследования полимерных материалов. М., 1993.
2. Хаслам Дж., Виллис Г. А. Идентификация и анализ полимеров. М., 1971.
3. Щербачева М. А. Химические методы анализа резины. М., 1957.
4. Исакова Н. А., Фихтенгольц В. С., Красикова В. М. Методы исследования состава эластомеров. Л., 1974.
5. Баландина В. А., Гурвич Д. Б., Клещева М. С. и др. Анализ полимеризационных пластмасс. Л., 1965.
6. Кардашов Д. Д. Синтетические клеи. М., 1968.
7. Темкина Р. З. Технология синтетических смол и клеев. Л., 1965.
8. Лабутин А. Л., Монахова К. С., Федорова Н. С. Антикоррозионные и герметизирующие материалы на основе каучуков. Л., 1966.
9. Калинина Л. С. Качественный анализ полимеров. М., 1975.
10. Аналитическая химия полимеров / Под ред. Г. Клайна. М., 1963.

Учебное издание

АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ Эластомеры

Составитель
Русинова Елена Витальевна

Редактор и корректор Т. А. Федорова
Компьютерная верстка Н. В. Комардина

Лицензия ИД № 05974 от 03.10.2001. Темплан 2004 г., поз. 35.
Подписано в печать 09.07.2004. Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.
Гарнитура Times. Уч.-изд. л. 1,46. Усл. печ. л. 1,39. Тираж 100 экз. Заказ .

Издательство Уральского университета. 620083, Екатеринбург, пр. Ленина, 51.

Отпечатано в ИПЦ «Издательство УрГУ». 620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.