

**И. И. Осовская**

**Т. Ю. Кирилэ**

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ  
СИНТЕТИЧЕСКИХ И РАСТИТЕЛЬНЫХ  
ПОЛИМЕРОВ**

**Учебное пособие**

**Санкт-Петербург  
2022**

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации**  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
**«Санкт-Петербургский государственный университет  
промышленных технологий и дизайна»**  
**Высшая школа технологии и энергетики**

**И. И. Осовская**

**Т. Ю. Кирилэ**

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ**  
**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ**  
**СИНТЕТИЧЕСКИХ И РАСТИТЕЛЬНЫХ**  
**ПОЛИМЕРОВ**

**Учебное пособие**

Утверждено Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД

Санкт-Петербург  
2022

**УДК 541.64**  
**ББК 35.71я 7**  
**О 352**

*Рецензенты:*

доктор химических наук, главный научный сотрудник Института высокомолекулярных соединений Российской академии наук

*А. В. Теньковцев;*

кандидат химических наук, доцент, зав. кафедрой материаловедения  
Высшей школы технологии и энергетики  
Санкт-Петербургского государственного университета промышленных  
технологий и дизайна

*А. Н. Евдокимов*

**Осовская, И. И.**

**О 352** Технология полимеров. Функциональные группы синтетических и растительных полимеров: учебное пособие / И. И. Осовская, Т. Ю. Кирилэ. — СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2022. — 52 с.

ISBN 978-5-91646-317-0

Учебное пособие соответствует программам и учебным планам дисциплины «Технология полимеров» для студентов, обучающихся по направлению подготовки: 18.03.01 «Химическая технология». Учебное пособие содержит сведения о функциональных группах синтетических и природных полимеров, показано влияние функциональных групп на свойства, на механическую прочность пластмасс и химическую стойкость по отношению к тем средам, с которыми изделия контактируют в процессе эксплуатации: мыльно-содовым растворам, растворителям, растворам кислот, пищевым средам. Знание химической стойкости пластических масс является обязательным для специалиста. Функциональные группы позволяют установить правильность выбора пластмасс для изготовления тех или иных изделий.

Учебное пособие предназначено для подготовки бакалавров очной и заочной формы обучения.

УДК 541.64  
ББК 35.71я 7

ISBN 978-5-91646-317-0

© ВШТЭ СПбГУПТД, 2022  
© Осовская И. И., Кирилэ Т. Ю., 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
1. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ В СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ .....	6
1.1 Карбоксильные группы в поликислотах и полиамидах .....	15
1.2 Определение аминогрупп в составе полимеров .....	21
1.3 Эпоксидные группы и их свойства .....	26
1.4 Нитрильные группы (цианогруппы) и их свойства .....	30
2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРАХ, НА ПРИМЕРЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ .....	33
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	45
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	45
ПРИЛОЖЕНИЯ .....	46
Приложение 1. Физические свойства спиртов .....	46
Приложение 2. Важнейшие аминокислоты .....	47
Приложение 3. Некоторые свойства эпоксидных смол на основе дифенилолпропана .....	50
Приложение 4. Состав и характеристика диановых эпоксидных смол .....	51
Приложение 5. Физические свойства некоторых нитрилов .....	52

## ВВЕДЕНИЕ

Полимеры – высокомолекулярные соединения (ВМС), с молекулярной массой от нескольких тысяч до многих миллионов. Молекулы полимеров состоят из большого числа повторяющихся звеньев. Олигомеры занимают промежуточное положение между низкомолекулярными соединениями и ВМС, молекулы их содержат два или несколько структурных звеньев.

Полимеры получают реакциями полимеризации и поликонденсации.

Химическая стойкость является одной из важных характеристик полимеров, поскольку от нее во многом зависит выбор основных областей применения. Большинство пластмасс отличаются высокой химической стойкостью и превосходят в этом отношении традиционные природные материалы: металлы, дерево и другие. Химическая стойкость обусловлена особенностями строения полимеров, наличием или отсутствием функциональных групп, способных претерпевать превращения в среде различных реагентов, наличием и частотой поперечных сшивок. Наибольшей химической стойкостью по отношению к действию кислот и щелочей отличаются полимеризационные карбоцепные полимеры, не имеющие активных функциональных групп: полиолефины, полистирол, поливинилхлорид, перхлорвинил, фторопласты. Последние по своей химической стойкости превосходят наиболее стойкий к агрессивным средам металл – золото, которое растворяется в «царской водке» (смеси азотной и соляной кислот), в то время как фторопласты выдерживают без заметных изменений 24-часовое кипячение в этом реагенте.

Поликонденсационные полимеры обычно имеют в основной цепи гетероатомы и обладают более низкой стойкостью в химических средах, что обусловлено взаимодействием полимера с реагентами, сопровождающимся разрушением цепи. Так, в полиамидах в кислой среде происходит гидролиз амидной группы в сильных кислотах и щелочах.

Химическая стойкость карбоцепных полимеров с функциональными группами зависит от химической активности последних. В таких полимерах под действием химических агентов происходит взаимодействие функциональных групп при сохранении основной цепи. Так, полиакрилонитрил неустойчив в концентрированных кислотах и щелочах из-за омыления нитрильной группы и образования полиакриловой кислоты. То же происходит с полиметилметакрилатом, который вследствие гидролиза сложных групп превращается в полиметакриловую кислоту; поливинилацетат в аналогичных условиях переходит в поливиниловый спирт.

Растворимость полимеров, как и химическая стойкость, зависит от особенностей строения, наличия разветвлений, поперечных сшивок, присутствия полярных групп, длины макромолекулы и других фактов.

Чем меньше разветвлений в макромолекуле, больше ее длина и больше полярных групп, тем выше степень межмолекулярного взаимодействия и ниже растворимость полимеров. Растворимость уменьшается при увеличении упорядоченности макромолекул и повышении частоты поперечных сшивок. Кристаллические полимеры, как правило, обладают меньшей растворимостью, чем аморфные того же химического строения. Отвержденные термореактивные смолы обычно не растворяются и даже не набухают в растворителях.

Пластические массы, используемые как конструкционные материалы, должны обладать высокой химической стойкостью по отношению к тем средам, с которыми изделия контактируют в процессе эксплуатации: мыльно-содовым растворам, растворителям, растворам кислот, пищевым средам. Поэтому знание химической стойкости пластических масс является обязательным для специалиста. Оно позволяет установить правильность выбора пластмасс для изготовления тех или иных изделий.

# 1. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ В СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

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

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

## *Определение гидроксильных групп*

В полимерах гидроксильные группы могут быть спиртовыми или фенольными. Спиртовые гидроксильные группы содержатся в насыщенных и ненасыщенных полиэфирах. Фенольные гидроксильные группы содержатся в фенопластах, поликарбонатах, полисульфонах и других. Ряд полимеров содержит в своих молекулах одновременно как спиртовые, так и фенольные гидроксильные группы. К ним относятся фенолоформальдегидные смолы, некоторые карборансодержащие полимеры и эпоксидные смолы.

Для количественного определения гидроксильных групп применяют различные методы. Классическим методом определения гидроксильных групп является метод Чугаева и Церевитинова, основанный на реакциях магнийорганическими соединениями. Этот метод применяется главным образом для анализа сравнительно низкомолекулярных полимеров.

Для количественного определения гидроксильных групп в высокомолекулярных полимерах используется способность оксисоединений взаимодействовать с ангидридами и галоидангидридами органических кислот с образованием эфиров. Для определения гидроксильных групп в полимерах чаще всего применяются уксусный и фталевый ангидриды. Существует несколько методов определения гидроксильных групп в полимерах путем этерификации указанными соединениями. Наибольшее применение имеют методы ацетилирования и фталирования в растворе пиридина. Этими методами производится количественное определение гидроксильных групп в поливинилово-м спирте, неполных поливинилацетатах, неполных эфирах целлюлозы и в других гидроксилсодержащих полимерах при условии их растворимости в

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

### ***Физические и химические свойства спиртов. Определение гидроксильных групп в их составе***

Спиртами называются органические вещества, молекулы которых содержат одну или несколько функциональных гидроксильных групп, соединенных с углеводородным радикалом. Они могут рассматриваться поэтому, как производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода заменены на гидроксильные группы.

В зависимости от числа гидроксильных групп спирты подразделяются на одно-, двух-, трехатомные и т. д. Двухатомные спирты часто называют гликолями по названию простейшего представителя этой группы – этиленгликоля (или просто гликоля). Спирты, содержащие большее количество гидроксильных групп, обычно объединяют общим названием многоатомные спирты.

По положению гидроксильной группы спирты делятся: на первичные – с гидроксильной группой у конечного звена цепи углеродных атомов, у которого, кроме того, имеются два водородных атома ( $R-CH_2-OH$ ); вторичные, в которых гидроксил присоединен к углеродному атому, соединенному, кроме  $OH$ -группы, с одним водородным атомом [ $R-CH(OH)-R_1$ ]; и третичные, у которых гидроксил соединен с углеродом, не содержащим водородных атомов [ $(R)C-OH$ ] ( $R$ -радикал:  $CH_3$ ,  $C_2H_5$  и т. д.). В зависимости от характера углеводородного радикала спирты делятся на алифатические, алициклические и ароматические. В отличие от галогенпроизводных, у ароматических спиртов гидроксильная группа не связана непосредственно с атомом углерода ароматического кольца.

### ***Физические свойства***

Физические свойства спиртов существенно зависят от строения углеводородного радикала и положения гидроксильной группы. Первые представители гомологического ряда спиртов – жидкости, высшие спирты – твердые вещества. Метанол, этанол и пропанол смешиваются с водой во всех соотношениях. С ростом молекулярной массы растворимость спиртов в воде резко падает, так, начиная с гексилового, одноатомные спирты практически нерастворимы. Высшие спирты не растворимы в воде. Растворимость спиртов с разветвленной структурой выше, чем у спиртов, имеющих неразветвленное, нормальное строение. Низшие спирты обладают



характерным алкогольным запахом, запах средних гомологов сильный и часто неприятный. Высшие спирты практически не имеют запаха. Третичные спирты обладают особым характерным запахом плесени.

Низшие гликоли – вязкие бесцветные жидкости, не имеющие запаха; хорошо растворимы в воде и этаноле, обладают сладким вкусом.

С введением в молекулу второй гидроксильной группы происходит повышение относительной плотности и температуры кипения спиртов. Например, плотность этиленгликоля при 0 °С – 1,13, а этилового спирта – 0,81. Спирты обладают аномально высокими температурами кипения по сравнению со многими классами органических соединений, что можно ожидать на основании их молекулярных весов (см. приложение 1).

Это объясняется особенностями строения спиртов – с образованием межмолекулярных водородных связей по схеме: спирты разветвленной структуры кипят ниже, чем нормальные спирты того же молекулярного веса; первичные спирты кипят выше вторичных и третичных их изомеров.

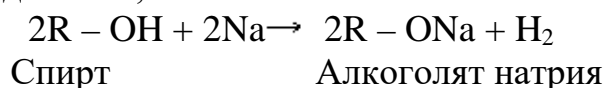
### *Химические свойства*

Как у всех кислородосодержащих соединений, химические свойства спиртов определяются, в первую очередь, функциональными группами и, в известной степени, строением радикала. Характерной особенностью гидроксильной группы спиртов является подвижность атома водорода, что объясняется электронным строением гидроксильной группы. Отсюда способность спиртов к некоторым реакциям замещения, например, щелочными металлами. С другой стороны, имеет значение и характер связи углерода с кислородом. Вследствие большой электроотрицательности кислорода по сравнению с углеродом, связь углерод–кислород также в некоторой степени поляризована с частичным положительным зарядом у атома углерода и отрицательным – у кислорода. Однако эта поляризация не приводит к диссоциации на ионы, спирты не являются электролитами, а представляют собой нейтральные соединения, не изменяющие окраску индикаторов, но они имеют определенный электрический момент диполя.

Спирты являются амфотерными соединениями, то есть могут проявлять как свойства кислот, так и свойства оснований.

#### *Взаимодействие спиртов с щелочными металлами*

Спирты как кислоты взаимодействуют с активными металлами (K, Na, Ca). При замещении атома водорода гидроксильной группы металлом образуются соединения, называемые алкоголятами (от названия спиртов – алкоголи):

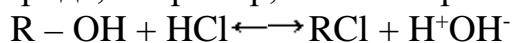


Названия алкоголятов производят от названий соответствующих спиртов, например:  $2C_2H_5OH + 2Na \rightarrow 2C_2H_5 - ONa + H_2$



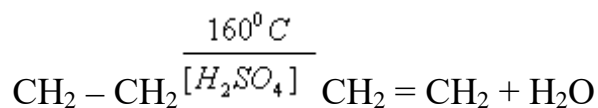
### *Замещение гидроксильной группы спирта галогеном*

Гидроксильная группа спиртов может быть замещена на галоген действием на них галогенводородных кислот, галогенных соединений фосфора или тионилхлорида, например, галоген-производное

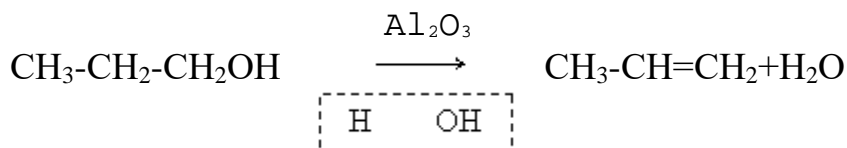


### *Дегидратация спиртов (отщепление воды)*

В зависимости от условий дегидратации образуются олефины или простые эфиры. Олефины (этиленовые углеводороды) образуются при нагревании спирта (кроме метилового) с избытком концентрированной серной кислоты, а также при пропускании паров спирта над окисью алюминия при 350–450 °С. При этом происходит внутримолекулярное отщепление воды, то есть  $H^+$  и  $OH^-$  отнимаются от одной и той же молекулы спирта, например: Этилен



или



Простые эфиры образуются при осторожном нагревании избытка спирта сконцентрированной серной кислотой. В этом случае происходит межмолекулярное отщепление воды, то есть  $H^+$  и  $OH^-$  отнимаются от гидроксильных групп разных молекул спирта.

Первичные спирты дегидратируются труднее вторичных, легче отнимается молекула воды от третичных спиртов.

### ***Метод Чугаева и Церевитинова***

Метод основан на взаимодействии магнийиодметила с гидроксилсодержащими соединениями.

Образующийся метан собирают и точно измеряют его количество. Молярное количество метана эквивалентно числу гидроксильных групп в полимере.

Все реактивы, применяемые для проведения анализа, должны быть тщательно обезвожены, так как магнийиодметил разлагается в присутствии влаги.

*Выполнение анализа.* Навеску полимера (0,02–0,03 г) вводят в реакционный сосуд, растворяют при встряхивании в 15 мл пиридина,

высушенного над окисью бария и перегнанного. В стеклянный шарик через изогнутую воронку вливают около 5 мл магнийиодметила и сосуд помещают в стакан так, чтобы растворы не смешивались друг с другом. После этого реакционный сосуд плотно закрывают пробкой, соединенной резиновой трубкой с бюреткой. Когда температура воды в стакане и в муфте, в которую помещена бюретка, уравнивается (то есть приблизительно через 10 мин), на один момент вынимают двухходовой кран и тотчас же вставляют его обратно. Это необходимо для того, чтобы перед определением уравнивать давление, так как магнийиодметил поглощает углекислоту. Затем через кран из бюретки вытесняют весь воздух до отверстия крана и, установив ртуть в бюретке и в стеклянном сосуде на одном уровне, отмечают уровень ртути в бюретке. После этого соединяют с помощью крана реакционный сосуд с бюреткой, смешивают магнийиодметил с испытуемым веществом, удаляют стакан и энергично начинают встряхивать сосуд. Встряхивание производят до тех пор, пока падение уровня ртути в бюретке не начнет замедляться. Тогда реакционный сосуд охлаждают, погружая его в воду. При охлаждении вначале происходит уменьшение объема газа, а затем объем медленно увеличивается. Второй отсчет уровня ртути производят при минимальном объеме газа.

При вычислениях объем газа приводят к нормальным условиям, причем из барометрического давления в миллиметрах ртутного столба вычитают 16 мм (давление паров пиридина при 18 °С).

Процентное содержание гидроксильных групп рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{0,000719 \cdot V \cdot 17}{16 \cdot g} \cdot 100,$$

где 0,000719 – вес 1 мл метана при 0°С и 760 мм рт. ст.;

V – объем метана, приведенный к 0 °С и 760 мм рт. ст. (за вычетом 16 мм, соответствующих давлению паров пиридина при 18°), мл;

17 – молекулярный вес гидроксильной группы;

16 – молекулярный вес метана;

g – навеска испытуемого вещества, г.

Этим методом нельзя пользоваться, если в молекуле испытуемого вещества есть сульфгидрильные или аминогруппы.

### ***Ацетилирование***

Метод ацетилирования основан на взаимодействии гидроксильных групп полимера с уксусным ангидридом в присутствии пиридина.

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

*Выполнение анализа.* Ацетилирующая смесь: в колбе вместимостью 50 –100 мл смешивают 33 мл и 4,5 мл уксусного ангидрида, гидроксид калия (0,5 н. раствор), фенолфталеин (1 %-ный спиртовой раствор).

Образец 0,1–0,2 г, взвешенный с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в круглодонную колбу вместимостью 250 мл и приливают пипеткой 5 мл ацетилирующей смеси. Присоединяют к колбе обратный холодильник и нагревают на песчаной бане 3 ч при слабом кипении. Затем прекращают нагревание и, дав колбе охладиться, добавляют через холодильник цилиндром 50 мл дистиллированной воды. Через 40–60 мин титруют содержимое колбы 0,5 н. водным раствором КОН до розовой окраски по фенолфталеину. Параллельно в тех же условиях выполняют контрольный опыт.

Содержание гидроксильных групп (%) вычисляют по формуле:

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

где  $V_1$  и  $V_2$  – объем 0,5 н. раствора гидроксида калия, пошедшего на титрование контрольного и рабочего раствора соответственно, мл;  $m$  – навеска образца, г; 0,0085 – количество гидроксильных групп, соответствующее 1 мл точно 0,5н раствора гидроксида калия, г.

Для темноокрашенных растворов применяют потенциметрическое титрование.

### ***Метод газовой хроматографии***

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

В хроматографической колонке длиной 1 м с внутренним диаметром 6 мм, заполненной молекулярными ситами типа 5А с размером зерен 0,25–0,5 мм, происходит отделение метана от следов азота при 50 °С. Форколонка представляет собой U-обратную стеклянную трубку длиной 50 см с внутренним диаметром 4 мм, заполненную высушенным при 350 °С гранулированным (0,25–0,5 мм) активным оксидом алюминия с добавкой 10 % N-метилпирролидона. Удельные объемы удерживания диэтилового эфира и бензола на этом сорбенте при 20 °С составляют 37 см<sup>3</sup>/г и 345 см<sup>3</sup>/г соответственно, метан в колонке практически не сорбируется. Форколонка служит для отделения метана, образовавшегося в результате реакции гидроксилсодержащего полимера с метилмагниййодидом, от паров растворителей – бензола и диэтилового эфира. Время удерживания диэтилового эфира в форколонке при комнатной температуре и скорости газа-носителя, равной 50 см<sup>2</sup>/мин, составляет 4 мин, поэтому продолжительность продувки реактора и форколонки по схеме с прямой продувкой не должна превышать 3,5 мин. Продолжительность продувки реактора и форколонки определяется удельным объемом удерживания диэтилового эфира на оксиде алюминия, модифицированном метилпирролидоном, а также шириной хроматографической полосы метана.

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

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

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

$$[OH^-] = \frac{(S_{CH_4} - S'_{CH_4}) \cdot V_1 \cdot 100}{cKV},$$

где  $S_{CH_4}$  – площадь пика метана в рабочем опыте, см<sup>2</sup>;  $S'_{CH_4}$  – площадь пика метана в контрольном опыте, см<sup>2</sup>;  $V_1$  – объем пробы раствора стандартного вещества при градуировке, мл;  $c$  – концентрация полимера в растворе, % (масс.);  $K$  – градуировочный фактор, численно равный тангенсу угла наклона градуировочной прямой;  $V$  – объем пробы раствора полимера в рабочем опыте, мл.

### ***Метод Фишера***

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

Приготовление ацелирующей смеси. В круглодонную колбу вместимостью 1000 мл со шлифом помещают 600 мл ледяной уксусной

кислоты, 100 мл бензола и 5 мл концентрированной серной кислоты. Колбу соединяют с фракционной колонкой, ловушкой для воды и обратным холодильником. Содержимое колбы кипятят 3–4 ч на песчаной бане, затем избыток бензола отгоняют до 115 °С. В колбе остается ацетилирующая смесь, содержащая около 1 % серной кислоты и 0,02 % воды в ледяной уксусной кислоте. Реактив хранят в плотно закрытой склянке.

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

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

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

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

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

### ***Определение концевых гидроксильных групп***

Концевые группы определяют в конденсационных полимерах главным образом для расчета молекулярных масс полимеров. Гидроксильные группы обычно определяются косвенными методами, чаще всего с использованием реакции ацетилирования хлористым ацетилем или уксусным ангидридом. Ацетильное производное выделяют в чистом виде и определяют число омыления или количество ацетильных групп, эквивалентное количеству имевшихся в соединении гидроксильных групп. Число миллиграммов едкого калия, необходимое для нейтрализации уксусной кислоты, образующейся при омылении 1 г ацетилированного полимера, называется ацетильным числом.

В колбу емкостью 100 мл помещают навеску (2–3 г) полимера, приливают 15 г уксусного ангидрида и, соединив колбу с обратным холодильником, нагревают на асбестовой сетке в течение 3–5 час. до кипения. Содержимое колбы выливают в стакан емкостью 1 л, прибавляют 500–600 мл горячей воды и нагревают в течение 0,5 часа. После отстаивания водный слой сифонируют возможно полнее, прибавляют вторую порцию горячей воды и обрабатывают ацетилированный продукт так же, как и в

первый раз. Эту операцию повторяют до тех пор, пока вода не будет нейтральной по лакмусу или метиловому оранжевому. Полученный продукт высушивают в эксикаторе до постоянного веса.

В некоторых случаях, когда полностью не удается отмыть продукт реакции от уксусной кислоты, определяют кислотное и ацетильное число.

По ацетильному числу можно рассчитать содержание гидроксильных групп. Если в полимере содержатся наряду с гидроксильными эфирные группы, нужно определить предварительно эфирное число и вычесть его из ацетильного.

Метод косвенного определения гидроксильных групп следует применять для анализа воскообразных или полужидких полимеров.

### ***Метод Верлея***

Этим методом чаще всего определяется содержание гидроксильных групп в поливинилово-спирте.

*Выполнение анализа.* Две навески полимера (0,1–0,2 г) помещают в конические колбы с притертыми пробками и приливают в каждую по 10–15 мл (в зависимости от предполагаемого содержания гидроксильных групп) смеси, состоящей из 12 вес. ч. уксусного ангидрида и 88 вес. ч. тщательно обезвоженного и перегнанного пиридина. Параллельно ставят контрольный опыт без навески. Притертые пробки закрепляют и колбы нагревают на водяной бане при 60 °С в течение 0,5–2 час. (в зависимости от растворимости полимера). После охлаждения во все три колбы добавляют равные объемы дистиллированной воды и титруют образовавшуюся уксусную кислоту 0,5 н раствором NaOH в присутствии фенолфталеина.

Выделившаяся уксусная кислота образует с пиридином соль, устойчивую в безводной среде и быстро разлагающуюся при добавлении воды. Путем связывания кислоты пиридином устраняется возможность гидролиза образовавшегося эфира.

Процентное содержание гидроксильных групп вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(a - b)0,0085}{g} \cdot 100,$$

где *a* – количество 0,5 н. раствора NaOH, израсходованное в контрольном опыте, мл;

*b* – количество 0,5 н. раствора NaOH, израсходованное на титрование пробы с навеской, мл;

0,0085 – коэффициент, выражающий весовое количество гидроксильных групп (в г), соответствующее 1 мл 0,5 н. раствора NaOH;

*g* – навеска полимера.

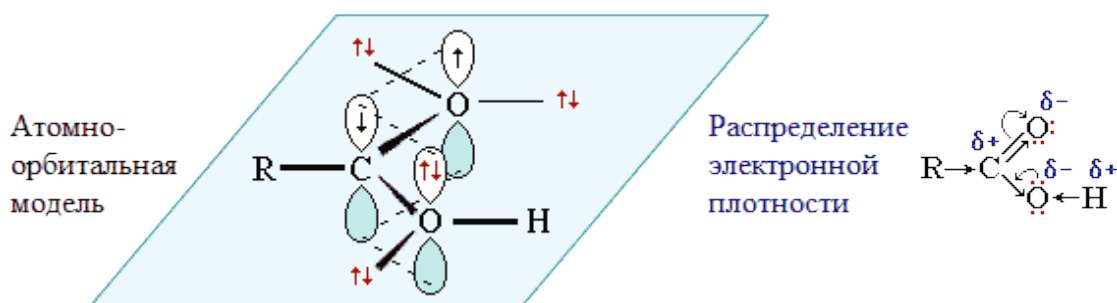
Проводят опыт дважды и после двух определений вычисляют среднее содержание гидроксильных групп.

## 1.1. Карбоксильные группы в поликислотах и полиамидах

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

### Строение карбоксильной группы

Карбоксильная группа сочетает в себе две функциональные группы – карбонил и гидроксил, взаимно влияющие друг на друга. Это влияние передается по системе сопряжения  $sp^2$ -атомов O–C–O.



Электронное строение группы -COOH придает карбоновым кислотам характерные химические и физические свойства.

1. Смещение электронной плотности к карбонильному атому кислорода вызывает дополнительную (по сравнению со спиртами и фенолами) поляризацию связи O–H, что определяет подвижность водородного атома (*кислотные свойства*).

В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют на ионы:



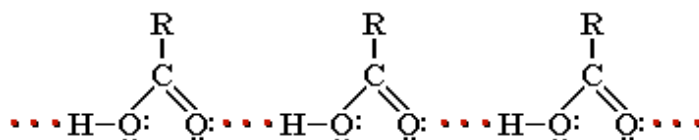
Однако карбоновые кислоты в целом – слабые кислоты: в водных растворах их соли сильно гидролизуются.

2. Пониженная электронная плотность ( $\delta^+$ ) на атоме углерода в карбоксильной группе обуславливает возможность реакций *нуклеофильного замещения* группы -OH.
3. Группа -COOH за счет положительного заряда на атоме углерода снижает электронную плотность на связанном с ней углеводородном радикале, т. е. является по отношению к нему *электроноакцепторным* заместителем. В случае предельных кислот карбоксильная группа проявляет *-I-эффект*, а в непредельных (например,  $CH_2=CH-COOH$ ) и ароматических ( $C_6H_5-COOH$ ) – *-I* и *-M-эффекты*.

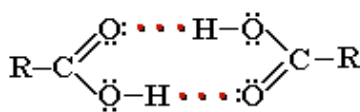


4. Карбоксильная группа, являясь электроноакцептором, вызывает дополнительную поляризацию связи С–Н в соседнем ( $\alpha$ -) положении и увеличивает подвижность  $\alpha$ -водородного атома в реакциях замещения.

Атомы водорода и кислорода в карбоксильной группе -COOH способны к образованию межмолекулярных водородных связей, что во многом определяет физические свойства карбоновых кислот по углеводородному радикалу.



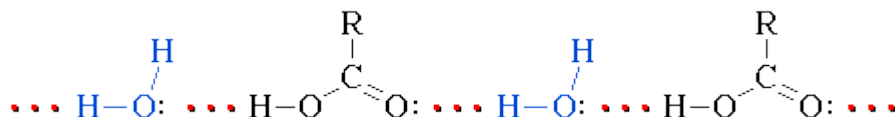
Ассоциация молекул  
карбоновых кислот



Образование димеров  
карбоновых кислот

Вследствие ассоциации молекул карбоновые кислоты имеют высокие температуры кипения и плавления. При нормальных условиях они существуют в жидком или твёрдом состоянии. Например, простейший представитель – муравьиная кислота HCOOH – бесцветная жидкость ст. кип. 101 °С, а чистая безводная уксусная кислота CH<sub>3</sub>COOH при охлаждении до 16,8 °С превращается в прозрачные кристаллы, напоминающие лед (отсюда ее название *ледяная кислота*). Простейшая ароматическая кислота – бензойная C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH (т. пл. 122,4°С) – легко возгоняется, то есть переходит в газообразное состояние, минуя жидкое. При охлаждении её пары сублимируются в кристаллы. Это свойство используется для очистки вещества от примесей.

Растворимость карбоновых кислот в воде обусловлена образованием межмолекулярных водородных связей с растворителем:



Низшие гомологи C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> смешиваются с водой в любых соотношениях. С увеличением углеводородного радикала растворимость кислот в воде уменьшается. Высшие кислоты, например, пальмитиновая C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>COOH и стеариновая C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COOH – бесцветные твердые вещества, не растворимые в воде.

## *Химические свойства*

### *Диссоциация кислот*

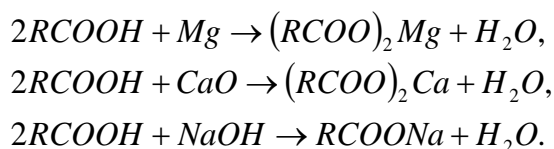
В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют:



Однако это равновесие диссоциации сильно сдвинуто влево, поэтому карбоновые кислоты, как правило, слабые кислоты. Вследствие взаимного влияния атомов в молекулах дикарбоновых кислот они являются более сильными, чем одноосновные.

### *Образование солей*

Карбоновые кислоты обладают всеми свойствами обычных кислот: реагируют с активными металлами, основными оксидами, основаниями:

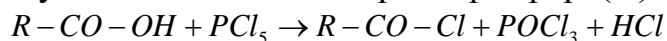


Карбоновые кислоты – слабые, поэтому сильные минеральные кислоты вытесняют их из соответствующих солей.

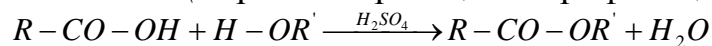
### *Образование функциональных производных*

При замещении группы OH в карбоновых кислотах различными группами (X) образуются функциональные производные кислот, имеющие общую формулу R-CO-X; здесь R означает алкильную либо арильную группу.

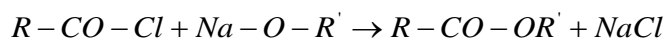
**Хлорангидриды** получают действием хлорида фосфора(V) на кислоты:



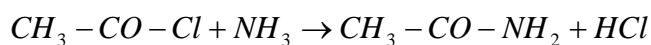
**Сложные эфиры** образуются при нагревании кислоты со спиртом в присутствии серной кислоты (обратимая реакция этерификации):



Сложные эфиры можно также получить при взаимодействии хлорангидридов кислот и алкоголятов щелочных металлов:



Реакции хлорангидридов карбоновых кислот с аммиаком приводят к образованию **амидов**:



## Определение карбоксильных групп

### Определение кислотного числа в полимере

Для полимеров, содержащих карбоксильные группы –COOH, обычно определяют кислотное число, то есть число миллиграммов KOH (в мг), требуемое на титрование свободных карбоксильных групп в 1 г полимера. Кислотные числа используют для определения массы по концевым кислотным группам.

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

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

Кислотное число  $x$  (в мг KOH/г) вычисляют по формуле:

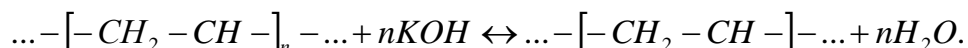
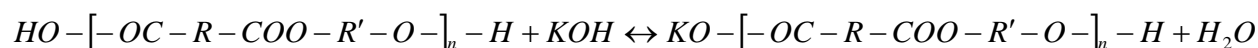
$$x = \frac{(V_1 - V_2)0,00561 \cdot 1000}{m} = 5,61 \frac{V_1 - V_2}{m},$$

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

### Определение свободных карбоксильных групп

Карбоксильные группы в молекуле полимера могут быть концевыми (в полиэфирах, полиамидах) или боковыми ответвлениями цепи (в полиакриловой, полиметиловой кислотах). Они взаимодействуют со щелочью по следующим реакциям:

Определение кислотного числа основано на прямом титровании свободных карбоксильных групп полимера стандартным раствором щелочи.



*Выполнение анализа.* Навеску  $m$  полимера приблизительно 0,5–1,0 г растворяют в подходящем предварительно нейтрализованном растворителе в

конической колбе вместимостью 250 мл, добавляют 5–7 капель фенолфталеина и титруют стандартным 0,5 М спиртовым раствором КОН до появления устойчивой розовой окраски. Проводят 5–7 титрований и находят средний расход титранта  $V_{\text{КОН}}$ . Кислотное число ( $KЧ$ ) рассчитывают по формуле:

$$KЧ = T_{\text{КОН}} V_{\text{КОН}} \cdot \frac{1000}{m}$$

#### *Спектрофотометрическое определение карбоксильных групп*

Определение карбоксильных групп основано на их титровании спиртовым раствором гидроксида калия на спектрофотометре при длине волны 602 нм.

*Выполнение анализа.* Взвешивают около 0,25 г образца, высушенного в вакуум-эксикаторе над  $P_2O_5$  с погрешностью не более 0,0002 г в конической колбе с притертой пробкой и добавляют 25 мл смеси растворителей, подключают мешалку, соединяют с обратным холодильником, пропускают чистый азот и помещают в перемешиваемую масляную баню при 115 °С. Образец растворяют в течение 15 мин. После извлечения из бани колбу сразу же закрывают, удаляют прилипшее масло и охлаждают проточной водой до комнатной температуры. Затем из колбы берут 20 мл раствора и вместе с маленькой анкерной мешалкой помещают в кювету спектрофотометра с толщиной слоя 30 мм. Добавляют 0,4 мл раствора индикатора и кювету помещают в титрующее устройство спектрофотометра.

Титруют при длине волны 602 нм. Для титрования заполняют бюретку раствором гидроксида калия, ленту самописца вставляют с таким расчетом, чтобы перо самописца находилось перед нулевой линией миллиметровой бумаги. После переключения крана на бюретке от сборника на титрующую насадку самописец включают, при достижении нулевой линии вновь отключают и капли, образующиеся на конце шланга титрующей насадки, удаляют. Следует выбирать небольшую скорость записи. Затем конец насадки вставляют в титрующее устройство «Spesol» так, чтобы трубка была погружена непосредственно в титруемый раствор. Начинают титрование и щелочь добавляют до изменения оптической плотности.

Расчет. Расход щелочи  $V$  (в мл) находят по кривой титрования. Для этого проводят прямую через возрастающую часть кривой и через конечную величину. Точка пересечения будет соответствовать точке эквивалентности. Содержание карбоксильных групп (в %) вычисляют по формуле:

$$[COOH] = \frac{(V_1 - V_2)20 \cdot 100}{m} = 2000 \frac{V_1 - V_2}{m},$$

где  $V_1$  и  $V_2$  – объемы точно 0,02 н. раствора КОН, пошедшего на титрование рабочего и контрольного растворов соответственно, мл;  $m$  – навеска образца, содержащаяся в 20 мл раствора, г.

## ***Определение карбоксильных групп полиамида***

Полиамиды – класс термостойких полимеров, ароматическая природа молекул которых определяет их высокую прочность вплоть до температуры разложения, химическую стойкость, тугоплавкость. К полиамамидам относятся как синтетические, так и природные полимеры, содержащие амидную группу  $-\text{CONH}_2$  или  $-\text{CO-NH}-$ . Из синтетических полиамидов практическое значение имеют алифатические и ароматические полиамиды. Алифатические полиамиды являются гибкоцепными кристаллизующимися ( $S_{\text{кр}}=40-70\%$ ) термопластами.

Растворяется в сильнополярных растворителях (концентрированных  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCOOH}$ , крезолах), диметилацетамиде. Большинство ароматических полиамидов растворяется в ограниченном числе растворителей, что заметно сужает области их применения и усложняет технологию переработки.

Метод определения карбоксильных групп основан на потенциометрическом титровании полиамида неводным раствором щелочи в среде диметилформаида с использованием пары платиноокисного и каломельного электродов при постоянной скорости подачи титранта в анализируемый раствор и автоматической записи кривых титрования.

В связи с непрерывной подачей рабочего раствора и одновременным непрерывным движением ленты самописца потенциометрические кривые зависимости потенциала от количества прибавленного реагента заменяются кривыми зависимости потенциала от длины бумажной ленты самописца.

В методе применяется сравнение со стандартом. Предварительно титруют стандартный раствор, определяя, какому количеству стандартного раствора соответствует 1 мм бумажной ленты самописца. Эту величину используют при расчете концентрации исследуемого раствора.

Сравнение со стандартом исключает необходимость строгого подбора электродных пар, растворителей, титрантов, обеспечивающих эквивалентное взаимодействие реагента с определяемым веществом. Это особенно важно при работе с неводными растворами.

*Выполнение анализа.* Берут две навески полиамида: 0,5–1,0 г и 2–4 г соответственно, взвешенных с погрешностью не более 0,0002 г. Навески растворяют в 50 мл диметилформаида, добавляя полиамид небольшими порциями при непрерывном сильном перемешивании раствора.

После растворения навесок проводят автоматическое потенциометрическое титрование 0,1 н. раствором  $\text{KOH}$  в смеси изопропиловый спирт – этиленгликоль (19:1). Включают ход бумажной ленты самописца. С падением в раствор первой капли титранта отмечают начало записи, которую прекращают при получении полной кривой титрования. Измеряют длину бумажной ленты самописца от момента начала подачи титранта до точки конца титрования, определяемой графически по кривой титрования.

Расчет. Содержание концевых карбоксильных групп [COOH] (в моль/г) рассчитывают по формуле:

$$[\text{COOH}] = \frac{\Delta l T}{\Delta m},$$

где  $\Delta l$  - разность длин бумажной ленты самописца при титровании двух навесок полиамида, мм;  $T$  – титр бумажной ленты самописца, моль COOH/мм;  $\Delta m$  - разность двух навесок полиамида, г.

Перед каждым титрованием платиновый электрод прокаливают в пламени спиртовой горелки.

## 1.2. Определение аминогрупп в составе полимеров

Концевые аминогруппы содержат белки и синтетические полимеры: полипептиды, полиамиды, полигидразиды, полиуретаны, полимочевины, политриазолы. Аминогруппы в этих полимерах можно определять титрованием кислотами или ацетилизацией. Метод титрования получил более широкое распространение, так как не все высокомолекулярные соединения, содержащие аминогруппы на концах цепи, могут быть ацетилированы из-за их плохой растворимости в пиридине или других применяемых для этой цели растворителях. С другой стороны, определению аминогруппы методом ацетилирования мешает наличие гидроксильных групп в полимерах. Для такого широкого круга полимеров с концевыми аминогруппами, естественно, трудно подобрать универсальную методику количественного анализа.

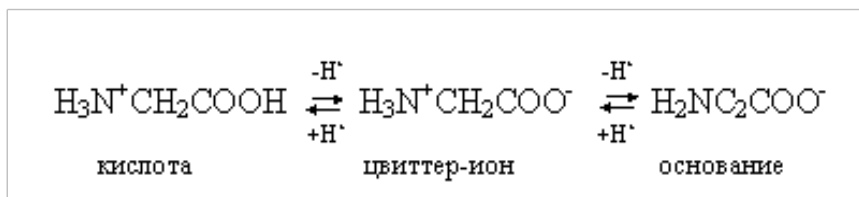
### *Аминогруппы в аминокислотах и их свойства*

Аминокислоты представляют собой бесцветные кристаллические вещества, плавящиеся с разложением при высоких и довольно мало различающихся температурах. Поэтому температура плавления не может служить характерной константой для отдельных аминокислот. Большинство аминокислот легко растворимы в воде; в спиртах они, как правило, растворяются плохо.

Аминокислотами называются органические кислоты, содержащие одну или несколько аминогрупп. В зависимости от природы кислотной функции аминокислоты подразделяют на аминокарбоновые, например:  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ , аminosульфоновые, например  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$ , аминофосфоновые, например:  $\text{H}_2\text{NCH}[\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]_2$ , аминоарсиновые, например:  $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{H}_2$ .

По физическим и ряду химических свойств аминокислоты резко отличаются от соответствующих кислот и оснований. Они лучше растворяются в воде, чем в органических растворителях, хорошо кристаллизуются, имеют высокую плотность, исключительно высокие температуры плавления. Эти свойства указывают на взаимодействие аминных и кислотных групп, вследствие чего аминокислоты в твёрдом состоянии и в растворе (в широком интервале pH) находятся в цвиттер-

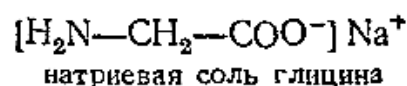
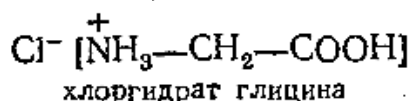
ионной форме (т.е. как внутренние соли). Взаимное влияние групп особенно ярко проявляется у  $\alpha$ -аминокислот, где обе группы находятся в непосредственной близости.



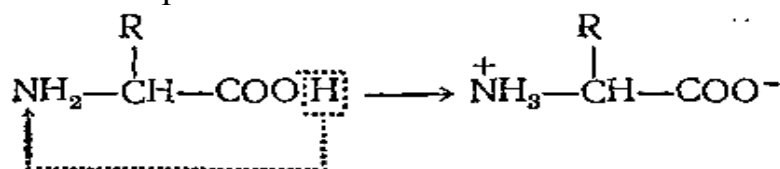
Цвиттер-ионная структура аминокислот подтверждается их большим дипольным моментом (не менее  $50 \times 10^{-30}$  Кл  $\times$  м), а также полосой поглощения в ИК-спектре твердой аминокислоты или её раствора (важнейшие аминокислоты, см. приложение 2).

### Кислотно-основные свойства

Аминокислоты содержат одновременно основную (аминную) и кислотную (карбоксильную) группы. Для карбоксильной группы характерна способность отщеплять протон (диссоциация), в то время как аминная группа, напротив, склонна к присоединению протона. Поэтому аминокислоты являются амфотерными соединениями, способными давать соли как с основаниями, так и с кислотами.



А также могут существовать в виде внутренних солей, которые можно рассматривать как биполярные ионы:

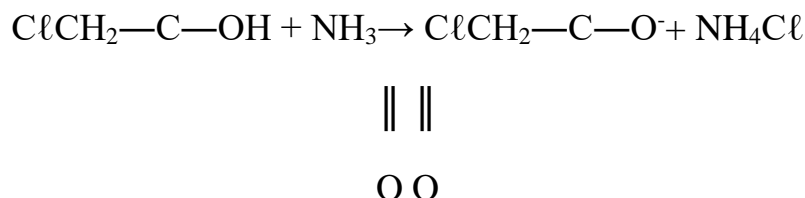


В пользу такого строения аминокислот свидетельствует ряд экспериментальных данных. Известно, что слабо диссоциированные алифатические кислоты в водных растворах обнаруживают в спектре комбинационного рассеяния характерную для карбоксильной группы линию (частота  $\sim 1650 \text{ см}^{-1}$ ), которая при добавлении сильной щелочи исчезает, так как образующаяся соль почти полностью диссоциирована. Первичные амины в свою очередь обнаруживают в спектре комбинационного рассеяния интенсивные линии с частотой  $3320\text{--}3380 \text{ см}^{-1}$ . В спектрах комбинационного рассеяния растворов аминокислот и те, и другие линии отсутствуют. Однако при подкислении раствора аминокислоты появляется линия, отвечающая карбоксильной группе (превращение  $\text{COO}^- \rightarrow \text{COOH}$ ), а при подщелачивании - линия, характерная для аминной группы (превращение  $\text{NH}_3^+ \rightarrow \text{NH}_2$ ).

## Синтезы $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -аминокислот

### $\alpha$ -аминокислоты

получают галогенированием карбоновых кислот или эфиров в  $\alpha$ -положение с последующей заменой галогена на аминогруппу при обработке амином, аммиаком или фталимидом калия (по Габриэлю).



### $\alpha$ -аминоуксусная кислота

По Штрекеру–Зелинскому – аминокислоты получают из альдегидов:



Этот метод позволяет также получать нитрилы и амиды соответствующих  $\alpha$ -аминокислот.

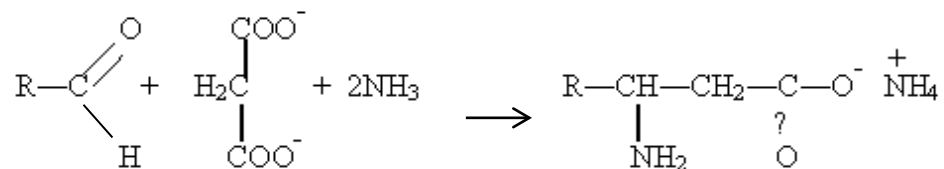
По сходному механизму протекает образование  $\alpha$ -аминофосфоновых кислот по реакции Кабачника–Филдса, например:



В этой реакции вместо альдегидов могут быть использованы кетоны, а вместо диалкилфосфитов – диалкилтиофосфиты, кислые эфиры алкилфосфонистых кислот  $\text{RP(OH)OR}$  и диарилфосфиноксиды  $\text{Ar}_2\text{HPO}$ .

### $\beta$ -аминокислоты

синтезируют присоединением  $\text{NH}_3$  или аминов к  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенным кислотам: В. М. Родионов предложил метод, в котором совмещаются в одной операции получение  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенной кислоты конденсацией альдегида с малоновой кислотой и присоединение аммиака:



### Свойства аминокислот:

- амфотерность;
- реакция по аминогруппе;
- реакция по карбоксилу.

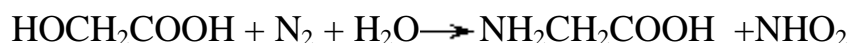
1. Большинство аминокислот – бесцветные кристаллические вещества, обычно хорошо растворимы в воде, часто сладковаты на вкус.



2. В молекулах аминокислот содержатся две группы с прямо противоположными свойствами: карбоксильная группа – кислотная, и аминогруппа с основными свойствами. Поэтому они обладают одновременно и кислотными, и основными свойствами. Как кислоты, аминокислоты образуют со спиртами сложные эфиры, а с металлами и основаниями – соли.
3. Кислотные свойства в моноаминокислотах выражены весьма слабо – аминокислоты почти не изменяют окраски лакмуса. Таким образом, кислотные свойства карбоксила в них значительно ослаблены.
4. Как амины, аминокислоты образуют соли с кислотами, например:  $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ .

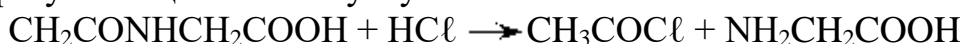
Но эти соли весьма непрочны и легко разлагаются. Таким образом, основные свойства аминогруппы в аминокислотах также значительно ослаблены.

5. При действии азотистой кислоты на аминокислоты образуются оксикислоты:



Эта реакция совершенно аналогична реакции образования спиртов при действии азотистой кислоты на первичные амины.

6. С галоидангидридами кислот аминокислоты образуют вещества, которые одновременно являются и аминокислотами, и амидами кислот. Так, при действии хлористого ацетила на аминокислотную кислоту образуется ацетиламиноуксусная кислота:



Ацетиламиноуксусную кислоту можно рассматривать и как производное аминокислотной кислоты, в молекуле которой атом водорода аминогруппы замещен ацетилем  $\text{CH}_3\text{CO}-$ , и как ацетамид, в молекуле которого атом водорода аминогруппы замещен остатком уксусной кислоты  $-\text{CH}_2\text{COOH}$ .

7.  $\alpha$ -Аминокислоты при нагревании легко отщепляют воду, причем из двух молекул аминокислоты выделяются две молекулы воды и образуются дикетопиперазины. Дикетопиперазины – циклические соединения, кольцо которых образовано четырьмя атомами углерода и двумя атомами азота. Дикетопиперазины – твердые, хорошо кристаллизующиеся вещества.
8. Аминокислоты образуют сложные эфиры при действии хлористого водорода на их спиртовые растворы. При этом, разумеется, образуются солянокислые соли эфиров, из которых свободные эфиры можно получить, удаляя хлористый водород окисью серебра, окисью свинца или триэтиламиноком.

Эфиры обычных аминокислот – жидкости, перегоняющиеся в вакууме. Именно этерификацией суммы аминокислот, получающихся в результате гидролиза белка, разгонкой в вакууме и последующим гидролизом Э. Фишер выделил индивидуальные аминокислоты и дал способ установления аминокислотного состава белков.

9. При действии пятихлористого фосфора на аминокислоты образуются солянокислые соли хлорангидридов аминокислот, довольно неустойчивые соединения, при отщеплении HCl образующие совсем неустойчивые свободные хлорангидриды.

10. Аминокислоты можно алкилировать по аминогруппе. Алкилированием глицина получается метиламиноуксусная кислота – саркозин, которая в связанном виде содержится в некоторых белках.

При избытке иодистого метила образуется замещенная на четвертичноаммониевую группировку уксусная кислота, от которой можно отщепить HI и получить бетаин, лучше синтезируемый из триметиламина и хлоруксусной кислоты.

### ***Потенциометрия***

Один из способов нахождения молекулярной массы полимеров основан на количественном определении концевых функциональных групп. В полимерах такого типа, как полиуретан и ароматические полиамиды, наибольшую трудность представляет определение концевых аминогрупп, обладающих слабыми основными свойствами. Прямое титрование этих групп значительно осложняется в разбавленных растворах.

При титровании слабых оснований в водной среде изменение потенциала в точке эквивалентности становится более значительным в присутствии таких нейтральных солей, как LiCl, CaCl<sub>2</sub> и других. Эффект этот объясняется увеличением активности ионов водорода вследствие уменьшения их гидратации. Применение кислых растворителей (CH<sub>3</sub>COOH) позволяет проводить прямое кислотно-основное титрование очень слабых оснований. Добавление CH<sub>3</sub>COOH к диметилформамиду в присутствии LiCl увеличивает четкость точки эквивалентности, хотя сила титруемого основания уменьшается (потенциал полунейтрализации сдвигается в более положительную область). Диметилформамид, содержащий 4–8 % (по объему) CH<sub>3</sub>COOH и 2–5% LiCl, можно считать наиболее подходящей средой для титриметрического определения концевых слабых аминогрупп. К тому же LiCl повышает растворимость полимеров в диметилформамиде.

*Выполнение анализа.* Навеску полимера (0,5–5 г в зависимости от содержания аминогрупп) растворяют в стакане вместимостью 150 мл в 25–50 мл смеси ДМФ и LiCl. К раствору приливают 1–2 мл CH<sub>3</sub>COOH, не содержащей ангидрида. Титруют 0,1 н. раствором хлорной кислоты на потенциометре типа ЛПМ-60М при перемешивании на магнитной мешалке. Титруют до «скачка потенциала». Параллельно проводят контрольный опыт.

### ***Спектрофотометрия***

Определение аминогрупп основано на их реакции с N, N'-диметиламино – n-бензальдегидом в диметилформамиде в кислой среде с последующим измерением интенсивности поглощения при 440 нм.

Взвешивают 0,1–0,2 полимера, содержащего 0,01–0,1 мг NH<sub>2</sub>-групп, с погрешностью не более 0,0002 г и растворяют в 50 мл диметилформамида в мерной колбе. Отбирают 1–10 мл полученного раствора в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляют до 10 мл демитилформамида, 2 мл раствора реагента и доводят до метки диметилфомамидом. После перемешивания измеряют интенсивность поглощения полученного окрашенного соединения при 440 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм относительно контрольного раствора. По оптической плотности испытуемого раствора находят содержание аминогрупп по градуировочному графику, построенному по 4,4'-диаминодифеноловому эфиру в интервале 0,001–0,01 мг аминогрупп.

### 1.3. Эпоксидные группы и их свойства

Эпоксидные смолы (олигомеры) – это простые эфиры, имеющие боковые гидроксильные группы и две концевые эпоксидные группы. Число ОН-групп в молекуле олигомера соответствует коэффициенту "n".

В зависимости от значения "n" меняется молекулярная масса и свойства смолы (см. приложение 3).

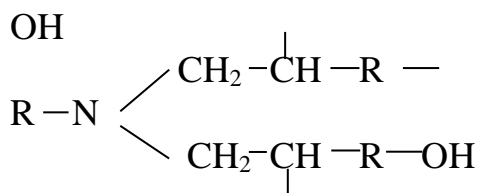
Реакция получения эпоксидных полимеров протекает в две стадии: вначале образуются олигомеры – низкомолекулярные линейные термопластичные продукты, которые называются эпоксидными смолами и характеризуются плотностью 1150–1210 кг/м<sup>3</sup>. Эпоксидные смолы хорошо растворяются в таких органических растворителях, как ацетон, бензол, толуол, этилацетат, диоксан и др. На второй стадии в процессе отверждения эпоксидные смолы переходят в неплавкое и нерастворимое состояние, т.е. в твердый продукт за счет создания в них пространственной структуры. В отвержденном состоянии эпоксидным полимерам присущ комплекс ценных технических свойств: когезионная и адгезионная прочность, химическая устойчивость и диэлектрические показатели. Вторая стадия может быть проведена в диапазоне температур -20–200°С.

Отверждение эпоксидных смол может происходить в результате поликонденсации с полифункциональными соединениями – отвердителями или в процессе ионной полимеризации по эпоксидным группам. В качестве отвердителей используются амины (алифатические и ароматические), дикарбоновые кислоты и их ангидриды, кислоты Льюиса, третичные амины, комплексы трифторйода бора и др.

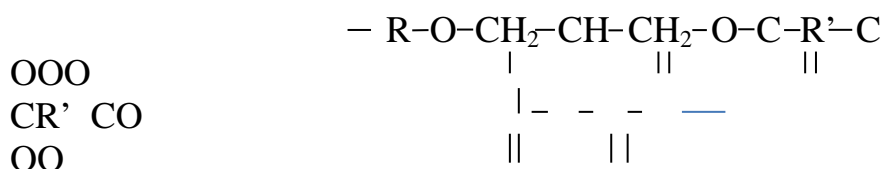
Механизм реакции взаимодействия эпоксидных смол с аминами детально изучен. Установлено, что для раскрытия эпоксидного кольца под действием нуклеофильных реагентов необходимо электрофильное содействие, то есть предварительная активация эпоксида. Исходя из этих представлений, одна молекула амина выступает как нуклеофильный реагент, а вторая – протонодонор.

Эпоксидные полимеры, получаемые с помощью аминного и ангидридного отверждения и ионной полимеризации, имеют различное химическое строение отдельных фрагментов пространственной сетки.

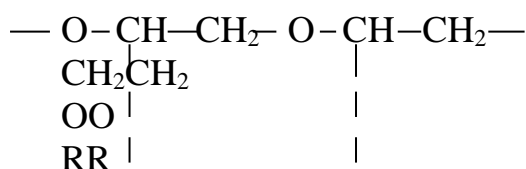
Структура полимера при аминном отверждении эпоксидных смол:



Структура полимера при ангидридном отверждении эпоксидных смол:



Структура полимера при ионной полимеризации эпоксидной смолы:



Таким образом, при отверждении эпоксидной смолы первичные фрагменты пространственной сетки содержат атом азота и гидроксильные группы, ангидридами – сложные, а третичными аминами – простые эфирные связи.

### ***Количественное определение эпоксидных групп***

Эпоксидные соединения, как мономерные, так и полимерные, давно привлекли внимание химиков-исследователей и химиков-технологов в силу высокой реакционной способности, открывающей широкие возможности использования этих соединений.

Своей реакционной способности эпоксидные соединения обязаны наличию в их структуре эпоксидных групп. Содержание эпоксидных групп в эпоксидных соединениях является важной их характеристикой, особенно важно это для эпоксидных смол.

Эпоксидные смолы – олигомеры, содержащие эпоксидные или глицидиловые группы и способные превращаться в полимеры пространственного (сетчатого) строения. Эпоксидные группы могут находиться в алифатических циклах, или цепях, глицидиловые группы – чаще всего на концах цепей.

Эпоксидные смолы синтезируют из эпихлоргидрина и соединений, содержащих активный атом водорода (например, фенолов, спиртов, кислот, аминов, амидов).

Благодаря высокой реакционной способности эпоксидных и гидроксильных групп эпоксидные смолы легко отверждаются. В качестве отвердителей используют мономерные, олигомерные и полимерные соединения различных классов.

Содержание эпоксидных групп в смоле косвенно характеризует ее молекулярную массу, а так как диановые эпоксидные смолы имеют линейное строение олигомерной цепи и эпоксидные группы содержатся только на ее концах, то по содержанию последних можно количественно рассчитать молекулярную массу смолы. Отсюда понятна необходимость количественной оценки эпоксидного числа при работе с эпоксидными смолами и эпоксидными соединениями.

### ***Методы определения эпоксидных групп***

Универсального метода для количественной оценки содержания эпоксидных групп в соединениях не существует. Это объясняется сильным влиянием строения эпоксидного соединения как на скорость, так и на направление реакций, протекающих при аналитических процедурах.

Все существующие методы количественного определения эпоксидных групп можно разделить на физико-химические и химические.

*К физико-химическим относятся:*

- спектрофотометрический;
- хроматографический;
- полярографический;
- масс-спектрометрический.

Эти методы характеризуются высокой точностью по сравнению с химическими, что особенно важно при определении следовых концентраций эпоксидных групп.

Количественное определение концевых эпоксидных групп спектрофотометрическим методом проводят по интенсивности поглощения при длинах волн 165 и 220 нм для УФ-спектроскопии и при длине волны 912 см<sup>-1</sup> для ИК-спектроскопии.

Хроматографический метод применяется для анализа газовых смесей.

Полярографический метод в основном используется для анализа смесей, содержащих два эпоксисоединения, которые переводят в полярографически активные, восстанавливающиеся на ртутном электроде при различных потенциалах.

Масс-спектрометрический метод анализа отличается быстротой и точностью и позволяет осуществлять непрерывный и автоматический контроль, а также обходиться малым количеством анализируемых веществ. Однако применение этого метода ограничено из-за больших затрат на дорогостоящее оборудование, требования высокой квалификации исполнителей.

#### *Химические методы определения эпоксидных групп.*

Наиболее просты и удобны для количественного определения химические методы, среди которых основную группу составляют методы, основанные на раскрытии эпоксидного цикла различными химическими реагентами. Наиболее часто для этой цели применяются:

- тиосульфат натрия;
- сульфит натрия;
- вторичные амины;
- минеральные кислоты.

Количественное раскрытие эпоксидного цикла происходит при действии на исследуемое соединение HCl или HBr в ледяной уксусной кислоте (метод Дурбетаки), диоксане, пиридине или другом органическом растворителе. Растворитель выбирается в зависимости от склонности анализируемого вещества к протеканию побочных реакций. Вода неблагоприятно влияет на результаты анализа, так как в кислой среде возможна гидратация эпоксидного соединения, протекающая при участии эпоксидных групп и воды.

#### ***Определение эпокси групп в эпихлоргидрине и эпоксидных смолах***

В конические колбы емкостью 250 мл с притертыми пробками берут точные навески смолы по 0,2 г и растворяют каждую навеску в 75 мл ацетона. К растворам приливают точно по 20 мл 0,1 н. водного раствора HCl и кипятят с обратными холодильниками на водяной бане в течение часа. Одновременно ставят контрольный опыт без навески смолы. Спустя час титруют все пробы 0,1 н. спиртовым раствором KOH в присутствии фенолфталеина. Содержание эпоксидных групп (x, %) определяют по формуле:

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

где  $V_1$  – 0,1 н. раствора KOH, израсходованного на титрование HCl в контрольной пробе, мл;  $V_2$  – объем 0,1 н. раствора KOH, израсходованного на титрование несвязанной HCl в исследуемом образце, мл; F – поправочный коэффициент по титру 0,1 н. спиртового KOH; 0,0043 – количество эпоксидных групп, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора KOH, г; g – навеска смолы, г.

### **Определение эпоксидных групп методом турбидиметрического титрования**

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

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

*Выполнение анализа.* Навеску, содержащую примерно 0,043 г эпоксида, растворяют в 5 мл 0,2 н. раствора HCl в диметилформамиде. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 15 мин. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки 60 %-ным водным раствором диметилформамида. В стаканчик отбирают 5 мл и титруют 0,005 н. раствором AgNO<sub>3</sub> при непрерывном перемешивании. Параллельно проводят контрольный опыт. Если в анализируемом продукте содержатся ионы хлора, его определяют таким же образом, не вводя хлористоводородную кислоту в диметилформамиде.

Содержание эпоксигрупп рассчитывается:

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

где V<sub>1</sub> и V<sub>2</sub> – объемы точно 0,005 н. раствора нитрата серебра, пошедшего на титрование контрольного и рабочего раствора соответственно, мл; 100 – объем мерной колбы (разбавление), мл; 5 – объем раствора, взятый для титрования, мл; m – навеска образца, г; A – содержание иона хлора в образце, %.

### **1.4. Нитрильные группы (цианогруппы) и их свойства**

Нитрилы, органические соединения, содержащие одну или несколько цианогрупп – C≡N, связанных с органическим радикалом.

Атомы С и N в цианогруппе имеют *sp*-гибридизацию; длины связей, например, для CH<sub>3</sub>CN, 0,1468 нм (C–C) и 0,116 нм (C≡N); средняя энергия связи C≡N 672 кДж/моль. Обладает отрицательным индукционным и мезомерным эффектами (индукционная константа Тафта s\*3,6; константы Гаммета s<sub>m</sub>0,56; s<sub>n</sub>0,66; s<sub>n</sub><sup>-</sup>1,00; s<sup>+</sup>0,659).

Часто нитрилы рассматривают как производные синильной кислоты – цианиды (например, CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>CM-аллилцианид) или цианозамещенные углеводороды (например, HC(CN)<sub>3</sub>-трицианометан).

#### **Физические свойства**

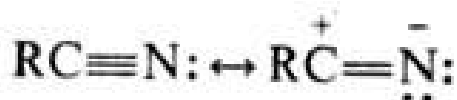
Нитрилы – бесцветные жидкости или твердые вещества. Физические свойства некоторых важнейших нитрилов приведены в приложении 5.

Нитрилы плохо растворяются в воде (за исключением низших алифатических нитрилов), хорошо растворяются во многих органических растворителях.

В ИК-спектрах нитрилов и спектрах комбинационного рассеяния присутствует характеристическая полоса при 2220-2270 см<sup>-1</sup>.

### *Химические свойства*

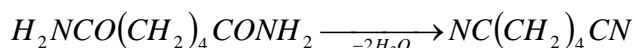
Электронное строение нитрилов может быть представлено с помощью резонансных структур:



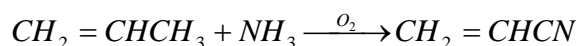
В соответствии с этим нитрилы вступают в реакции с электрофилами (по атому N) и нуклеофилами (по атому C). Они также образуют комплексы с солями металлов (например, CuCl, NiCl<sub>2</sub>, SbCl<sub>5</sub> и др.) с участием неподеленной пары электронов атома N. Благодаря ненасыщенности и легкой поляризуемости, цианогруппа активирует связанный с ней органический радикал, например, облегчает диссоциацию связи C–H у α-углеродного атома, а благодаря незначительному стерическому эффекту обеспечивает легкость реакций присоединения по связи C≡N.

### *Основные методы получения нитрилов*

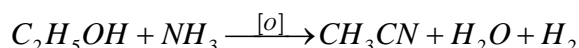
- Дегидратация амидов RCONH<sub>2</sub>, аммониевых солей карбоновых кислот RCOONH<sub>4</sub> или альдоксимов RCH=NOH при нагревании с P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PCl<sub>5</sub>, POCl<sub>3</sub> или SOCl<sub>2</sub>. В промышленности реакцию обычно проводят в присутствии катализаторов дегидратации (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и ее соли) в атмосфере NH<sub>3</sub>, например:



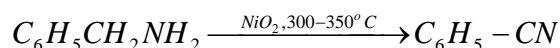
- Совместно с окислением углеводородов и NH<sub>3</sub> кислородом воздуха при 400–500 °C в присутствии молибдатов и фосфомолибдатов Вi, молибдатов и вольфраматов Те и Се и других катализаторов:



Для окисления могут быть использованы спирты и альдегиды, например:



Нитрилы образуются также при действии окислителей на амины:





### **Определение нитрильных групп (цианогрупп)**

Определение нитрильных групп в полимере (например, в полиакрилонитриле) основано на омылении их водным раствором щелочи. Полимер, имеющий в своем составе нитрильную группу, тщательно измельчают и берут две точные навески порядка 1–2 г в круглодонные колбы емкостью 250 мл. Каждая колба снабжена присоединяющейся на шлифе насадкой Кьельдаля, соединенной с верхним концом вертикально установленного холодильника. Нижний конец холодильника погружен в коническую колбу емкостью 250 мл, в которую налито 50 мл 0,5 н. титрованного раствора кислоты. В колбу с навеской наливают 100 мл 10 %-ного водного раствора едкого натра и кипятят в течение 2 час. Выделяющийся аммиак поглощается находящимся в конической колбе раствором кислоты, титр которой вновь определяется по окончании реакции.

Содержание цианогрупп (в %) рассчитывается следующим образом:

$$X = \frac{(T_0 - T_1) \cdot 50 \cdot 0,0715}{g} \cdot 100,$$

где  $T_0$  – начальный титр раствора HCl;

$T_1$  – конечный титр раствора HCl;

0,0715 – коэффициент пересчета на цианогруппу;

$g$  – навеска вещества, г.

Этот способ недостаточно надежен, но прост в проведении, поэтому при помощи него можно предположить результат.

## **2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРАХ НА ПРИМЕРЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

При гидролитическом расщеплении целлюлозы в месте разрыва гликозидной связи у С, глюкопиранозного звена макромолекулы возникает восстанавливающая альдегидная группа. При окислении спиртовых групп в разных позициях ангидроглюкозного звена могут возникать самые разнообразные группы: карбонильные, карбоксильные и в том числе diketонные, диальдегидные и дикарбоксильные группировки. Возможны различные комбинации образующихся карбонильных и карбоксильных групп. Увеличение в макромолекуле числа карбонильных и карбоксильных групп приводит к изменению химических и физико-химических свойств технических целлюлоз, что в значительной степени определяет ее дальнейшее поведение в процессах переработки в эфиры целлюлозы и бумагу.

Карбонильные группы, образующиеся у С<sub>2</sub>, С<sub>3</sub> или у С<sub>6</sub> глюкопиранозного звена макромолекулы, вызывают понижение устойчивости целлюлозы к действию раствора щелочи при мерсеризации и повышение скорости окислительной деструкции щелочной целлюлозы при созревании в производстве вискозных волокон и пленок. Способность беленых целлюлоз к пожелтению в значительной мере зависит от числа карбонильных групп, главным образом, неконцевых альдегидных, присутствующих в целлюлозе. Наличие в целлюлозе диальдегидной группировки или карбоксильной группы у С<sub>6</sub> резко ухудшает растворимость ацетатов и нитратов целлюлозы в органических растворителях. Это, очевидно, обусловлено образованием поперечных связей между макромолекулами эфиров целлюлозы. Повышенное содержание карбоксильных групп в целлюлозе способствует увеличению в ней массовой доли золы и зольных элементов, отрицательное влияние которых в производстве бумаги и искусственных волокон и пленок было рассмотрено выше. Карбоксильные группы также заметно снижают термостойкость и светостойкость целлюлозы и получаемых из нее волокон.

Таким образом, определение функциональных групп имеет важное значение для характеристики степени деструкции и химических изменений технической целлюлозы.

### *Методы определения функциональных групп в целлюлозе*

#### ***Определение карбоксильных и карбонильных групп***

Природная целлюлоза характеризуется незначительным содержанием карбонильных (концевых альдегидных) групп. Кетонные и карбоксильные группы в ней практически отсутствуют. При получении технической

целлюлозы из растительного сырья в процессах варки и отбелки увеличивается число концевых альдегидных групп и появляются неконцевые альдегидные, а также кетонные и карбоксильные группы. Это обусловлено гидролитической и окислительной деструкцией макромолекул целлюлозы и окислением спиртовых групп.

Кетонные группы труднее окисляются и благодаря этому становится возможным дифференцировать оба типа карбонильных групп. Наиболее часто для определения альдегидных групп в целлюлозе используют их восстанавливающую способность, применяя окислительные методы, например, реакции восстановления реактива Фелинга, аммиачного раствора оксида серебра, щелочного раствора йода, а также окисление хлористой кислотой. Содержание альдегидных групп при этом определяют либо по расходу окислителя, либо по количеству образовавшегося продукта его восстановления, либо по увеличению количества в окисленной целлюлозе карбоксильных групп.

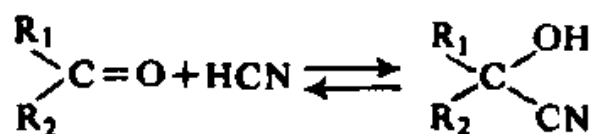
Для определения в целлюлозе альдегидных групп, особенно небольших количеств, часто применяют простой и быстрый метод, основанный на реакции восстановления хлорида 2, 3, 5-трифенилтетразолия в щелочной среде с образованием красного красителя формазана. Количество красителя определяют фотокolorиметрически.

К недостаткам окислительных методов определения альдегидных групп в целлюлозе можно отнести возможность окисления кетонных групп, а также образование новых восстанавливающих групп в результате окисления целлюлозы кислородом воздуха при проведении анализа в щелочной среде. Кроме того, альдегидные группы могут находиться не только в свободном, но и в связанном виде, что затрудняет их определение. Поэтому, чтобы получить более точные сведения о содержании альдегидных групп в препаратах целлюлозы, рекомендуется применять два и более метода.

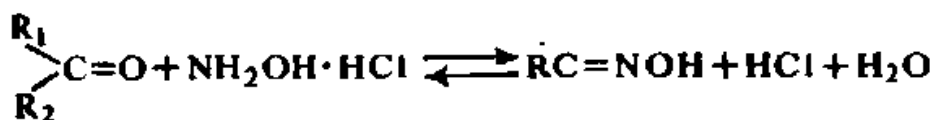
Общее содержание карбонильных групп в целлюлозе позволяют установить методы, основанные на реакциях восстановления, присоединения и конденсации. Кетонные группы можно определить по разности данных, полученных при определении суммы карбонильных групп и только альдегидных групп.

Восстановление карбонильных групп обычно осуществляют с помощью борогидрида натрия. Расход восстановителя является мерой содержания карбонильных групп.

При определении суммарного содержания карбонильных групп с помощью реакции присоединения чаще всего используют цианид водорода:



а с помощью реакции конденсации – хлорид гидросиламина:



Эти реакции являются обратимыми, и полнота протекания процессов присоединения или конденсации зависит от правильно выбранного значения рН. Следует отметить, что оба метода главным образом используются для образцов оксицеллюлозы с высоким содержанием карбонильных групп.

В технических целлюлозах и в ее производных могут быть два вида карбоксильных групп: группы типа уроновых кислот, расположенные у С<sub>6</sub>, и карбоксильные группы, находящиеся у С<sub>2</sub> и С<sub>3</sub> мономерного звена макромолекулы целлюлозы.

Метод определения карбоксильных групп типа уроновых кислот основан на декарбоксилировании при кипячении с 12 %-ной НСl. Выделившийся диоксид углерода улавливают щелочами. Этот метод позволяет определить с достаточно большой точностью даже небольшие количества диоксида углерода. К недостаткам метода можно отнести неполную его специфичность, так как определяется диоксид углерода, выделяемый при нагревании с 12 %-ной НСl не только уроновыми кислотами, но и группировками кето- и гидроксикислот.

Суммарное содержание карбоксильных групп в целлюлозах можно определять различными методами, основанными на реакции катионного обмена. К ним относятся: алкалиметрические методы, основанные на прямом или обратном титровании кислотных групп щелочами в присутствии солей сильных кислот, например, метод с гидрокарбонатом натрия – хлоридом натрия; методы, основанные на обменной реакции карбоксильных групп с солями слабых кислот; методы, основанные на сорбции целлюлозой основных красителей.

Каждый из указанных ионообменных методов имеет свои преимущества и недостатки. Алкалиметрические методы являются наиболее простыми в работе, но дают несколько завышенные результаты вследствие возможного окисления присутствующих в целлюлозе карбонильных групп. Этот недостаток отсутствует в методах, основанных на обменной реакции с солями слабых кислот, однако в условиях этого анализа не определяются карбоксильные группы, связанные в результате их взаимодействия с гидроксильными группами в виде лактонов. Данный метод дает хорошие результаты при содержании карбоксильных групп более 0,25 %.

В технических и окисленных целлюлозах карбоксильные группы, вследствие их высокой катионообменной способности, находятся, как правило, в виде солей. Поэтому необходимым условием для проведения реакций катионного обмена является перевод их в свободную кислотную группу так называемым обеззоливанием – обработкой целлюлозы разбавленной минеральной кислотой. Массовая доля золы в препаратах после обеззоливания должна быть менее 1 %.

Определение карбоксильных групп по поглощению метиленового голубого фотоколориметрическим методом по сравнению с титриметрическими методами имеет два преимущества. Во-первых, фотоколориметрическое определение понижения концентрации красителя в растворе позволяет находить в целлюлозе с достаточно высокой точностью даже очень малое содержание карбоксильных групп. Во-вторых, высокое относительное «сродство» катионов метиленового голубого к карбоксильным группам намного превышает сродство прочих катионов, что обеспечивает практически полную нейтрализацию этих групп метиленовым голубым, вследствие чего отпадает необходимость предварительного обеззоливания.

Относительную оценку содержания карбонильных и карбоксильных групп в целлюлозах можно получить с помощью УФ- и ИК-спектроскопии, а также метода ионообменной хроматографии. Эти методы позволяют проводить анализ без химического воздействия на целлюлозу и являются перспективными.

### ***Определение медного числа***

Определение редуцирующей способности по медному числу. Для определения восстанавливающих альдегидных групп в целлюлозе сравнительно широкое применение получил метод определения медного числа. Медное число – это масса меди в граммах, восстанавливаемая из двухвалентного состояния в одновалентное 100 г абсолютно сухой технической целлюлозы в определенных стандартных условиях. Этот метод используют не только для определения числа альдегидных групп, но и для качественной характеристики длины цепей и ее изменения в результате окислительной и гидролитической деструкции. Очищенная хлопковая целлюлоза имеет медное число не более 0,17, а древесные беленые целлюлозы – 2,0–3,0, а иногда и выше. Метод определения медного числа целлюлозы впервые был введен в 1907 г. Швальбе. Для восстановления меди применялся медно-щелочной раствор, получаемый смешиванием растворов сульфата меди и щелочного раствора сегнетовой соли.

В дальнейшем метод Швальбе неоднократно модифицировали. При модификациях метода вносили изменения в его три стадии: изменяли состав медно-щелочного раствора; использовали разные окислители для окисления  $\text{Cu}^+$  в  $\text{Cu}^{2+}$ ; изменяли метод определения массы  $\text{Cu}^{2+}$ .

Для уменьшения возможности окисления целлюлозы Хегглунд предложил применять раствор Бертрана с последующим титриметрическим определением восстановленной меди. Этот метод лежит в основе определения медного числа по ГОСТ 9418–75 и определения РВ в гидролизатах по методу Бертрана.

В методе Швальбе–Брэди реактив Фелинга заменили раствором сульфата меди со смесью карбоната и гидрокарбоната натрия. Этот метод положен в основу стандарта ТАРРІТ–215m, в котором для окисления  $\text{Cu}^+$  в  $\text{Cu}^{2+}$  применяют раствор молибдено-фосфорной кислоты.

Наиболее существенные изменения в определении медного числа внесены в методе Энка. В этом методе в составе медно-щелочного реактива неустойчивая к окислению сегнетова соль заменена смесью лимонной кислоты и гидроксида натрия. Для окисления  $\text{Cu}^+$  в  $\text{Cu}^{2+}$  используется азотная кислота.

Образовавшуюся  $\text{Cu}^{2+}$  определяют комплексометрическим титрованием раствором трилона Б (дигидрат динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты).

Следует подчеркнуть, что несмотря на многочисленные усовершенствования методов определения медного числа целлюлозы, до настоящего времени оно остается лишь приблизительной мерой содержания восстанавливающих карбонильных групп в целлюлозе по ряду причин: при определении медного числа в щелочной среде происходят побочные реакции окисления спиртовых групп, что приводит к увеличению восстанавливающей способности целлюлозы; реагенты, применяемые для определения медного числа, например реактив Фелинга, не являются достаточно устойчивыми и в процессе определения медного числа могут выделять некоторое количество  $\text{Cu}_2\text{O}$  в результате реакции самовосстановления; реакция восстановления меди, происходящая во время определения медного числа, не является стехиометрической, так как надмолекулярная структура и физическое состояние целлюлозы влияют на доступ реагентов к макромолекулам; условия проведения анализа медного числа целлюлозы по разным методикам различны и их необходимо строго соблюдать, а приводя значения медного числа всегда указывать метод, по которому оно определялось; определение альдегидных групп по значению медного числа не совпадает с результатами других методов и поэтому нельзя утверждать, что медное число пропорционально содержанию альдегидных групп. Несмотря на все эти недостатки, определение медного числа целлюлозы имеет ценность при серийных анализах, особенно при анализах образцов целлюлозы, подвергнутых сходным обработкам, с целью сравнения степени деструкции, а также для качественной характеристики целлюлозы.

Методика определения медного числа. Готовят два раствора: А – 62,5 г трижды перекристаллизованного  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в 1 дм<sup>3</sup> воды; Б – 346 г сегнетовой соли и 150 г NaOH в 1 дм<sup>3</sup> воды. Для растворения осадка оксида меди готовят раствор В<sub>1</sub> – 50 г  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и 200 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 1 дм<sup>3</sup> воды или раствор В<sub>2</sub> – 100 г  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  и 140 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 1 дм<sup>3</sup> воды.

Навеску массой около 1 г воздушно-сухой целлюлозы помещают в сухую коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, приливают 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и нагревают содержимое колбы до кипения. Одновременно в две сухие конические колбы, вместимостью по 50 см<sup>3</sup> каждая, из бюреток наливают по 20 см<sup>3</sup> соответственно растворов А и Б. Растворы нагревают до кипения и сливают вместе в одну из колб. Образовавшийся раствор темно-синего цвета осторожно вливают в колбу с навеской, закрывают пробкой с воздушным холодильником и ставят колбу на

горячую электроплитку. С момента закипания содержимое колбы кипятят точно 3 мин. Во время кипячения необходимо следить, чтобы не было выбросов из колбы в холодильник. После этого снимают колбу с плитки, быстро обмывают пробку воздушного холодильника 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, сливают эту воду в колбу и охлаждают ее в струе проточной воды. Содержимое колбы после охлаждения фильтруют через стеклянный пористый фильтр под вакуумом. Целлюлозу с осадком Cu<sub>2</sub>O промывают горячей водой до нейтральной реакции по фенолфталеину. При фильтровании и промывке необходимо следить, чтобы целлюлоза с осадком Cu<sub>2</sub>O во избежание окисления последним кислородом воздуха всегда находилась под водой. Затем стеклянный пористый фильтр с промытой целлюлозой и осадком Cu<sub>2</sub>O, покрытыми водой, переносят на другую чистую отсосную колбу. Отсасывают воду, быстро отключают вакуум, приливают 15 см<sup>3</sup> раствора В<sub>1</sub> или В<sub>2</sub> и помешивают стеклянной палочкой. После этого отсасывают жидкость из стеклянного фильтра, отключают вакуум и вторично приливают 15 см<sup>3</sup> раствора В<sub>2</sub>, перемешивают его с осадком и снова отсасывают. Целлюлозу на фильтре промывают в два приема: по 30 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты концентрацией 4 моль/дм<sup>3</sup> и затем примерно 150 см<sup>3</sup> дистиллированной воды до отрицательной реакции на железо.

Фильтрат непосредственно в отсосной колбе титруют раствором перманганата калия, концентрацией 0,04 моль/дм<sup>3</sup> до первой устойчивой розовой окраски раствора.

Медное число, г на 100 г абсолютно сухой целлюлозы рассчитывают по формуле:

$$Cu = \frac{V \cdot 0,00254}{g} \cdot 100,$$

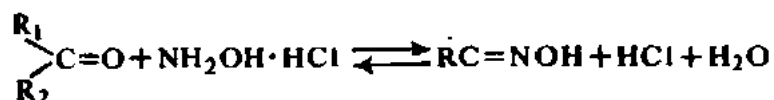
где V – объем раствора перманганата калия концентрацией 0,04 моль/дм<sup>3</sup>, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>; 0,00254 – масса меди, соответствующая 1 см<sup>3</sup> раствора перманганата калия концентрацией 0,04 моль/дм<sup>3</sup>, г; g – масса абсолютно сухой навески целлюлозы, г.

Расхождения между результатами двух параллельных определений не более 0,03 г при уровне показателя медного числа до 1,0 г и 0,2 г – свыше 1,0 г.

### ***Определение содержания карбонильных групп с борогидридом натрия***

Восстановление борогидридом натрия. Щелочной раствор борогидрида натрия или калия при комнатной температуре быстро и селективно восстанавливает альдегидные и кетонные группы до спиртовых групп. В этих условиях он достаточно инертен по отношению к двойным связям, эпоксидным, сложноэфирным и карбоксильным группам. Механизм реакции заключается в присоединении гидрид-иона к карбонильному атому углерода,

а атома бора к кислороду карбонильной группы с последующим гидролизом промежуточного боросодержащего комплекса. В этой реакции используются все четыре атома водорода борогидрида.



При подкислении реакционной смеси в результате разложения избытка борогидрида натрия выделяется водород.

По разности объемов водорода, выделяющегося при подкислении контрольного и исследуемого растворов, можно определить массовую долю карбонильных групп в исследуемой целлюлозе: 1 моль  $H_2$  соответствует 1 молю СО-групп. Для количественного определения карбонильных групп в полисахаридах Линдберг и Теандер разработали газометрический метод.

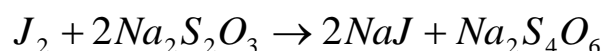
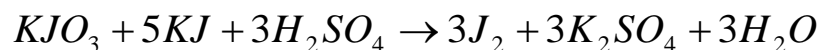
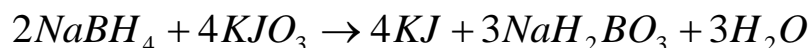
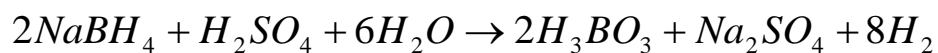
Другими исследователями предложен титриметрический метод, основанный на реакции борогидрида натрия с иодатом калия и последующим иодометрическим определением избытка иодата.

По количеству иодата калия, израсходованного на реакцию, определяют количество борогидрида натрия до и после взаимодействия с целлюлозой и устанавливают в ней содержание карбонильных групп.

Достоинством борогидридного метода является возможность определения в препаратах целлюлозы малых количеств карбонильных групп. Окисленные целлюлозы восстанавливаются быстрее, чем гидролизованные и технические, однако при анализе окисленных целлюлоз этот метод недостаточно точен, так как с борогидридом реагируют не только карбонильные, но и лактонные группировки. Чтобы уменьшить ошибку, рекомендуют перед реакцией восстановления переводить карбоксильные группы в их соли. К завышенным результатам могут также привести и окислительные процессы, протекающие в целлюлозе под воздействием кислорода воздуха в щелочной среде.

Для предотвращения ошибок необходимо проводить все операции анализа при одной и той же температуре и продолжительности; строго соблюдать рН реакции, так как увеличение рН приводит к усилению побочных реакций в растворах борогидрида натрия, а уменьшение рН ускоряет распад борогидрид-иона. Установлено, что содержание карбонильных групп, определенное борогидридным методом, пропорционально медному числу Хегглюнда. Для целлюлоз, окисленных периодатом натрия, борогидридный и гидроксиламиновый методы дают сравнимые результаты.





Методика определения карбонильных групп газометрическим борогидридным методом. Количественное восстановление карбонильных групп в целлюлозе или оксигеллюлозе борогидридом натрия проводят в приборе, состоящем из реакционного трехкамерного сосуда и газовой бюретки. Определение осуществляют при комнатной температуре.

Навеску массой около 0,15 г воздушно-сухой целлюлозы помещают в среднюю часть реакционного сосуда и добавляют 1 см<sup>3</sup> раствора ортоборной кислоты концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, туда же помещают магнитную мешалку в стеклянной оболочке. В боковую камеру А пипеткой отмеряют точно 3 см<sup>3</sup> раствора борогидрида натрия концентрацией в растворе В гидроксида натрия концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, в боковую камеру С заливают 1 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты концентрацией 2 моль/дм<sup>3</sup>. Реакционный сосуд присоединяют к газовой бюретке объемом 50 см<sup>3</sup> с помощью трехходового крана. Кран закрывают и, наклоняя реакционный сосуд, приливают раствор NaBH<sub>4</sub> из боковой камеры А в среднюю часть В.

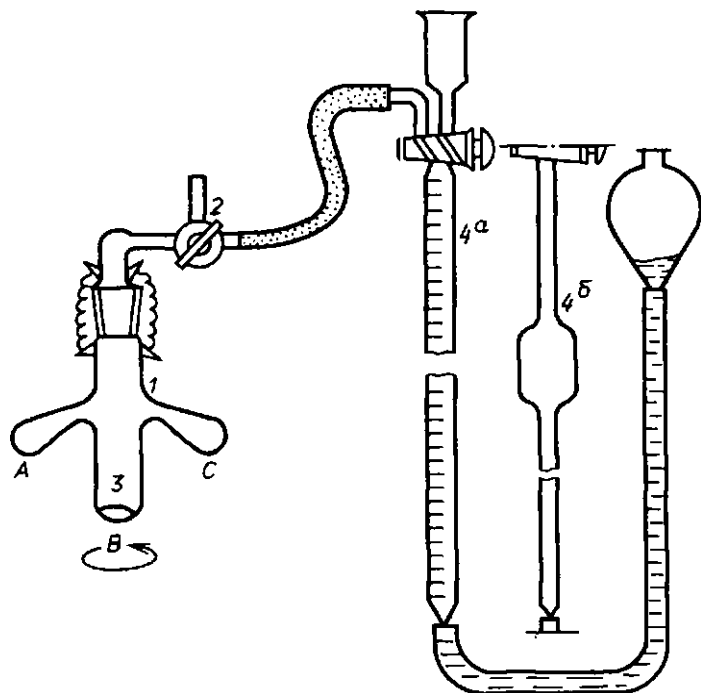


Рисунок 1. Прибор для определения карбонильных групп газометрическим борогидридным методом: 1 – реакционный сосуд; 2 – трехходовой кран; 3 – магнитная мешалка; 4 – газовые бюретки

Реакционную смесь перемешивают магнитной мешалкой в течение 3 ч. После этого избыток борогидрида натрия разлагают, приливая из боковой камеры С разбавленную серную кислоту. Мешалку останавливают и

реакционный сосуд погружают в воду при комнатной температуре на 3 мин, периодически встряхивая. С помощью крана соединяют реакционный сосуд с газовой бюреткой и измеряют объем выделяющегося водорода. Аналогично, только без навески целлюлозы, проводят контрольное определение одновременно на другом идентичном приборе.

В качестве газовой бюретки вместо обычной рекомендуют применять бюретки специальной конструкции. Средняя часть такой бюретки представляет собой баллон, объем которого вместе с верхней ее частью примерно на 5 см<sup>3</sup> меньше ожидаемого объема водорода в рабочем опыте. Нижняя прямая часть бюретки может быть узкой, с ценой деления 0,01–0,02 см<sup>3</sup>, что значительно повышает точность отсчета.

Бюретки заполняют водой или дибутилфталатом. Давление паров дибутилфталата при комнатной температуре ничтожно мало, и объем газа можно не корректировать. В случае же применения воды обязательно вводят поправку, учитывающую упругость водяных паров.

Массовую долю СО-групп, % к абсолютно сухой целлюлозе, рассчитывают по формуле:

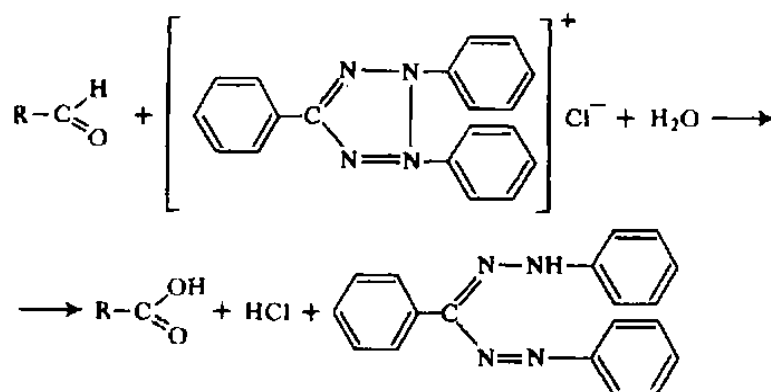
$$CO = \frac{\Delta V_0 \cdot 28,011 \cdot 1000}{g \cdot 22,414} \cdot 100 = \frac{1250 \Delta V_0}{g} \cdot 100,$$

$$\Delta V_0 = \frac{273,2(B - W)}{1013(273,2 + t)} (V_2 - V_1)$$

где  $\Delta V_0$  – приведенный к нормальным условиям объем водорода, израсходованного на восстановление СО-групп, см<sup>3</sup>;  $V_1$  – объем водорода, выделившегося в рабочем опыте, см<sup>3</sup>;  $V_2$  – объем водорода, выделившегося в контрольном опыте, см<sup>3</sup>;  $B$  – барометрическое давление, ГПа;  $W$  – давление паров воды при температуре  $t$ , если газ собирается над водой, ГПа;  $t$  – температура окружающей среды, °С; 28,011 – масса 1 ммоль СО-групп, мг; 22,414 – объем 1 ммоль водорода при нормальных условиях, см<sup>3</sup>;  $g$  – масса абсолютно сухой навески целлюлозы, г.

### ***Определение альдегидных групп фотоколориметрическим методом по Саболксу***

Метод основан на восстановлении альдегидными группами хлорида 2, 3, 5-трифенилтетразолия с образованием красного красителя формазана, который определяют фотоколориметрически.



Этот метод дает достаточно точные и хорошо воспроизводимые результаты и позволяет определять очень малые количества альдегидных групп.

*Методика анализа.* Навеску абсолютно сухой измельченной целлюлозы массой 0,01 г помещают в пробирку и заливают 0,5 см<sup>3</sup> раствора гидроксида калия концентрацией 0,2 моль/дм<sup>3</sup> и 0,5 см<sup>3</sup> 0,2 %-ного водного раствора хлорида 2, 3, 5-трифенилтетразолия. Пробирку опускают на 10 мин в кипящую водяную баню. Затем пробирку с окрашенной целлюлозой быстро охлаждают под струей холодной воды. Массу из пробирки переносят на стеклянный пористый фильтр и отфильтровывают, применяя отсос, в мерную пробирку на 10 см<sup>3</sup>. Массу на стеклянном фильтре промывают без отсоса небольшими порциями этанола до тех пор, пока образовавшийся в ходе реакции краситель не перейдет полностью в раствор и объем жидкости в отсосной пробирке не достигнет 10 см<sup>3</sup>. Для улучшения растворения красителя массу на фильтре перемешивают стеклянной палочкой.

Интенсивность окраски полученного раствора определяют на спектрофотометре при длине волны 546 нм или на фотоэлектрическом колориметре с зеленым светофильтром в кювете толщиной 10 мм. Параллельно проводят контрольное определение без образца целлюлозы. Контрольную пробу, которая должна быть бесцветной, используют в качестве раствора сравнения.

Следует отметить, что образовавшийся краситель формазан нестойк, и поэтому все операции необходимо выполнять быстро.

Содержание альдегидных групп – СНО определяют по градуировочному графику в мг и рассчитывают их массовую долю, % к абсолютно сухой целлюлозе, по формуле:

$$\text{CHO} = \frac{m}{g \cdot 1000} \cdot 100,$$

где m – масса СНО-групп в навеске, определенная по градуировочному графику, мг; g – масса абсолютно сухой навески, г.

Построение градуировочного графика. Готовят точно 0,1 %-ный раствор химически чистой глюкозы. В мерную пробирку вносят микропипеткой 0,05 см<sup>3</sup> этого раствора, добавляют 0,5 см<sup>3</sup> раствора гидроксида калия концентрацией 0,2 моль/дм<sup>3</sup> и 0,5 см<sup>3</sup> 0,2 %-ного раствора ХТТ. Смесь в пробирке нагревают 10 мин на кипящей водяной бане, охлаждают, доливают этанолом до метки, соответствующей 10 см<sup>3</sup>, и фотоколориметрируют. Найденное значение оптической плотности соответствует 0,05 мг глюкозы, или 0,007775 мг СНО-групп. Строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс найденную оптическую плотность 0,1 %-ного раствора глюкозы, а по оси ординат – массу СНО-групп. Полученную точку соединяют с началом системы координат.

### ***Определение карбоксильных групп фотоколориметрическим методом по Веберу***

Метод основан на связывании карбоксильными группами основного красителя – метиленового голубого с последующим вытеснением связанного красителя соляной кислотой и фотоколориметрическим определением его количества.

Навеску воздушно-сухой целлюлозы массой 0,1 – 0,25 г размешивают на мешалке в дистиллированной воде, переносят на стеклянный пористый фильтр с краном и отсасывают воду. Затем закрывают кран на фильтре и обрабатывают волокно 25 см<sup>3</sup> раствора метиленового голубого, при этом массу на фильтре перемешивают маленькой стеклянной палочкой. По истечении 10 мин открывают кран и отсасывают раствор красителя. Обработку повторяют несколько раз до тех пор, пока оптические плотности исходного раствора и фильтрата не сравняются. Для фотоколориметрирования отбирают пипеткой 2 см<sup>3</sup> фильтрата, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> и доводят до метки раствором соляной кислоты концентрацией 0,01 моль/дм<sup>3</sup>. Затем измеряют оптическую плотность полученного раствора на спектрофотометре при длине волны 600 нм или на фотоэлектроколориметре с оранжевым фильтром в кювете толщиной 10 мм. Таким же образом измеряют оптическую плотность исходного раствора. По окончании последней обработки тщательно отсасывают раствор красителя, вынимают окрашенную целлюлозу из фильтра, взвешивают и помещают в чистый стеклянный пористый фильтр с краном. После этого для извлечения МГ окрашенную целлюлозу подвергают следующей обработке:

1. Четырехкратной промывке порциями по 25 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты концентрацией 0,01 моль/дм<sup>3</sup> с перемешиванием по 5 мин при закрытом кране; фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> и доводят его объем раствором соляной кислоты концентрацией 0,01 моль/дм<sup>3</sup> до метки.

2. Четырехкратной промывке порциями по 25 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты концентрацией 0,01 моль/дм<sup>3</sup> с перемешиванием по 10 мин; фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

3. Четырехкратной промывке порциями по 25 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты в этаноле концентрацией 0,2 моль/дм<sup>3</sup> с перемешиванием по 10 мин; фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и объем доводят до метки раствором соляной кислоты в этаноле концентрацией 0,2 моль/дм<sup>3</sup>.

После последней промывки, несмотря на бесцветный фильтрат, волокно может сохранять слабую окраску, обусловленную частично необратимым связыванием МГ. Однако удержанная масса красителя дает ошибку не более 1 % от определяемого значения.

Промытое волокно помещают во взвешенный бюкс и высушивают в сушильном шкафу до постоянной массы. Полученные фильтраты подвергают фотоколориметрированию; при этом фильтрат I разбавляют в 10 раз, а фильтраты II и III исследуют без разбавления. Растворы фотоколориметрируют, как было указано выше, измеряют оптические плотности и по соответствующим градуировочным графикам определяют массу МГ в каждом фильтрате.

Количество карбоксильных групп COOH, ммоль на 10 г абсолютно сухой целлюлозы, рассчитывают по формуле:

$$COOH = \frac{[m_1 - m_0(a - g) + m_2 + m_3]0,14}{45g},$$

где  $m_1$ , - масса МГ в фильтрате I, рассчитанная с учетом разбавления фильтрата, мг;  $m_2$  – масса МГ в фильтрате II, мг;  $m_3$  – масса МГ в фильтрате III, мг;  $m_0$  – концентрация МГ в исходном растворе, мг/см<sup>3</sup>; (a – g) – количество исходного раствора МГ, удержанное волокном, г; 1 мг МГ соответствует 0,14 мг COOH-групп.

Построение градуировочных графиков. Для построения градуированных графиков готовят эталонные растворы МГ в водном и этанольном растворах соляной кислоты. С этой целью 1 см<sup>3</sup> раствора МГ концентрацией примерно 0,0005 моль/дм<sup>3</sup> разбавляют в мерных колбах соответствующими растворами соляной кислоты в 50, 100, 200, 400 и 800 раз. Полученные растворы фотоколориметрируют по вышеуказанной методике. На основании средних данных пяти-шести параллельных определений строят градуировочные графики для растворов МГ в воде и в этаноле.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последние десятилетия полимеры, произведенные из нефтепродуктов, привлекают многих специалистов как в научной, так и в промышленной областях. Композиты, основанные на полимерах, все чаще признаются лучшими материалами благодаря их способности выдерживать механические и химические воздействия окружающей среды. Особое место занимают природные полимеры растительного происхождения с различными функциональными группами, содержание которых определяет их применение, включая современные технологии, основанные на биополимерах. Датчики на основе биополимеров являются менее дорогостоящими, а методы их производства довольно просты благодаря их превосходной биосовместимости, чувствительности и селективности.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров [Текст] : учебник для вузов / В. И. Азаров. – СПб.: СПбЛТА, 2010. – 629 с.
2. Геллер, Б. Э. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров [Текст] / Б. Э. Геллер. – М.: Химия, 1990. – 432 с.
3. Браун, Д. Н. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров [Текст] / Д. Н. Браун. – М.: Химия, 1976. – 257 с.
4. Калинина, Л. С. Анализ конденсационных полимеров [Текст] / Л. С. Калинина. – Москва. : Химия, 1984. – 296 с.
5. Лазарев, С. Я. Лабораторный практикум по синтетическим каучукам [Текст] / С. Я. Лазарев, В. О. Рейхсфельд, Л. Н. Еркова. – М.: Химия, 1986. – 224 с.
6. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы [Текст] / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – СПб.: СПбЛТА, 1991. – 320 с.
7. Николаев, А. Ф. Технология полимерных материалов [Текст] : учебное пособие / А. Ф. Николаев, В. К. Крыжановский. – СПб.: Профессия, 2008. – 544 с.
8. Крыжановский, В. К. Инженерный выбор и интенсификация пластмасс [Текст] / В. К. Крыжановский. – СПб. : Научные основы и технологии, 2009. – 204 с.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### Приложение 1. Физические свойства спиртов

Спирты, название	Структурная формула	Физические свойства	
		Т.пл., °С	Т.кип., °С
Одноатомные			
Метанол (метиловый)	$\text{CH}_3\text{OH}$	-97	64,5
Этанол (этиловый)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-115	78
Пропанол-1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-127	97
Пропанол-2	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	-86	82,5
Бутанол-1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	-80	118
2-метилпропанол-1	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	-108	108
Бутанол-2	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	-114	99,5
Двухатомные			
Этандиол-1,2 (этиленгликоль)	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-17	199
Трехатомные			
Пропантриол-1,2,3 (глицерин)	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	20	290

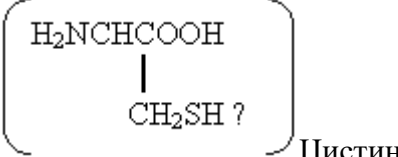
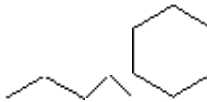



## Приложение 2. Важнейшие аминокислоты

Название	Формула	Температура плавления, °С.	Растворимость в воде при 25°С, г/100г
Моноаминомонокарбоновые кислоты			
Гликокол или глицин	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	262	25
Аланин	$\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	297	16,6
Валин	$\text{H}_2\text{NCHCOOH}$ $\begin{array}{c} \text{ï} \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	315	8,85
Лейцин	$\text{H}_2\text{NCHCOOH}$ $\begin{array}{c} \text{ï} \\ \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	337	2,2
Изолейцин	$\text{H}_2\text{NCHCOOH}$ $\begin{array}{c} \text{ï} \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	284	4,12
Фенилаланин	$\text{H}_2\text{NCHCOOH}$ $\begin{array}{c} \text{ï} \\ \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	283 (разл.)	—
Моноаминодикарбоновые кислоты и их амиды			
Аспарагиновая кислота	$\text{H}_2\text{NCHCOOH}$ $\begin{array}{c} \text{ï} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	270	0,5
Аспарагин	$\text{H}_2\text{NCHCOOH}$ $\begin{array}{c} \text{ï} \\ \text{CH}_2\text{CONH}_2 \end{array}$	236	2,5
Глутаминовая кислота	$\text{H}_2\text{NCHCOOH}$ $\begin{array}{c} \text{ï} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	249	0,84



Продолжение приложения 2

Глутамин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NCHCOOH} \\ \text{ï} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2 \end{array}$	185	4,2
Диаминомонокарбоновые кислоты			
Орнитин(+)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NCHCOOH} \\ \text{ï} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}$	140	—
Лизин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NCHCOOH} \\ \text{ï} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}$	224	Хорошо растворим
Аминокислоты			
Аргинин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NCHCOOH} \\ \text{ï} \\ \text{CH}_2 \\ \text{ï} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH} - \text{C} - \\ \text{NH}_2 \\ \parallel \\ \text{NH} \end{array}$	238	15
Гидроксиаминокислоты			
Серин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NCHCOOH} \\ \text{ï} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	228	5
Треонин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NCHCOOH} \\ \text{ï} \\ \text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_3 \end{array}$	253	20,5
Тирозин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NCHCOOH} \\ \text{ï} \\ \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH-n} \end{array}$	344	—

Тиоаминокислоты			
Метионин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NCHCOOH} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3 \end{array}$	283	3,5
	2	260	0,011
Цистеин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NCHCOOH} \\   \\ \text{CH}_2\text{SH} \end{array}$	178	Хорошо растворим
Гетероциклические аминокислоты			
	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NCHCOOH} \\   \\ \text{H}_2\text{C} \\   \\ \text{NH} \end{array}$	382	1,14
	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C CH}_2 \\   \\ \text{H}_2\text{C CHCOOH} \\   \\ \text{NH} \end{array}$	299	16,2
	$\begin{array}{c} \text{HOHC CH}_2 \\   \\ \text{H}_2\text{C CHCOOH} \\   \\ \text{NH} \end{array}$	270	36,1
	$\begin{array}{c} \text{NH}_2\text{CHCOOH} \\   \\ \text{H}_2\text{C} - \text{C} - \text{CH} \\   \quad   \\ \text{N} \quad \text{NH} \\   \\ \text{CH} \end{array}$	277	4,3

**Приложение 3. Некоторые свойства эпоксидных смол на основе дифенилолпропана**

Молекулярная масса эпоксидной смолы	Содержание эпоксидных групп,% по массе	Содержание гидроксильных групп,% по массе	Температура размягчения эпоксидной смолы, °С	Вязкость эпоксидной смолы, Пас
350-400	24,2-21,5	0,8-0,1	—	0,8-2 при 40°С
400 - 600	21,5-14,5	2,5-0,8	—	20-60 при 40°С
600-800	14,5-10	4,6-2,5	—	2 при 100°С
800-1000	10-8	5,1-4,6	55-50	—
1000-1400	8-6	6-5,1	70-55	—
1400-1800	6-4	6,5-6	85-70	—
1800-3500	4-2	6,8-6,5	100-85	—

#### Приложение 4. Состав и характеристика диановых эпоксидных смол

Молекулярная масса	Содержание эпоксидных групп, %	Содержание гидроксильных групп, %	Содержание в смоле полигомологов различной степени полимеризации				Агрегатное состояние смолы
			n=0	n=1	n=2	n>3	
			n=0	n=1	n=2	n>3	Жидкость (вязкость 800-2000 мн сек/м <sup>2</sup> , или спз при 40°С)
350-400	24,8-21,5	0,1-0,8	92-85	8-15	2-3	0	Вязкая жидкость (вязкость 20000-60000 мн сек/м <sup>2</sup> , или спз при 40°С)
400-600	21,5-14,5	0,8-2,5	85-50	15-20	8-10	5-10	Высоковязкая жидкость (вязкость около 2000 мн сек/м <sup>2</sup> или спз при 100°С)
600-800	14,5-10,0	2,5-4,6	50-20	12-16	8-11	45-50	Твёрдая смола (температура размягчения 50-55°С)
800-1000	10,0-8,0	4,6-5,1	20-13	12-14	9-12	55-60	Твёрдая смола (температура размягчения 55-70°С)
1000-1400	8,0-6,0	5,1-6,0	13-8	7-9	8-10	70-75	Твёрдая смола (температура размягчения 70-85°С)
1400-1800	6,0-4,0	6,0-6,5	6-4	6-8	8-10	80-85	Твёрдая смола (температура размягчения 70-85°С)
1800-3500	4,0-2,0	6,5-6,8	4-2	3-5	5-8	83-90	Твёрдая смола (температура размягчения 85-100°С)

## Приложение 5. Физические свойства некоторых нитрилов

Соединение	T <sub>пл</sub> , С°	T <sub>кип</sub> , С°	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>d</sub> <sup>20</sup>
Ацетонитрил CH <sub>3</sub> CN	-45,72	81,6	0,7857	1,3441
Стеаронитрил C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> CN	40,88	357,4	0,8178*	1,4389**
Акрилонитрил CH <sub>2</sub> =CHCN	-83,55	77,3	0,8064	1,3914
Метакрилонитрил CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CN	-35,8	90,3	0,8001	1,4003
Аллилцианид (3-бутеннитрил) CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> CN	-86,8	118,5	0,8377	1,4059
Тетрацианоэтилен (NC) <sub>2</sub> C=C(CN) <sub>2</sub>	198- 200	223	-	-
Ациподинитрил NC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CN	3,5	295	0,9620	1,4385
Бензонитрил C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN	-12,8	191,1	1,0051	1,5280
Бензилцианд (фенилацетонитрил) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CN	-23,8	107***	1,018	1,5242
* При 41 °С. ** При 45 °С. *** При 12 мм рт.ст.				

Учебное издание

**Осовская Ираида Ивановна  
Кирилэ Татьяна Юрьевна**

**Технология полимеров**  
**Функциональные группы синтетических**  
**и растительных полимеров**

*Учебное пособие*

Редактор и корректор М. Д. Баранова

Техн. редактор Д. А. Романова

Учебное электронное издание сетевого распространения

Системные требования:

электронное устройство с программным обеспечением

Для воспроизведения файлов формата PDF

Режим доступа: [http://publish.sutd.ru/tp\\_get\\_file.php?id=202016](http://publish.sutd.ru/tp_get_file.php?id=202016), по паролю.

-Загл. с экрана.

Дата подписания к использованию 25.10.2022 г. Рег. № 5098/22

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД

198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.