

8. Щеголев С. Ю. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН ССР, 1983. 265 с.
9. Flory P. J. Principles of polymer chemistry. Ithaca - N. Y.: Cornell. Univ. Press, 1953.
10. Scott R. L. J. Chem. Phys., 1945, v. 13, № 5, p. 178.
11. Urwin J. R. In: Light scattering from polymer solutions. N. Y. - L.: Acad. Press, 1972, p. 789.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
25.XII.1982

**METHOD OF DETERMINATION OF MOLECULAR MASS DISTRIBUTION
OF POLYMERS ACCORDING THE DATA OF ANALYTIC SUMMARIZING
FRACTIONATION OR TURBIDIMETRIC TITRATION**

Khlebtsov N. G.

Summary

The method of determination of MMD according the data of analytic summarizing fractionation or turbidimetric titration is proposed. It is shown by numerical experiments that the iterational algorithm of the method converges to the exact MMD function, and already the second iteration gives results more exact, than ones of the Reiner's method.

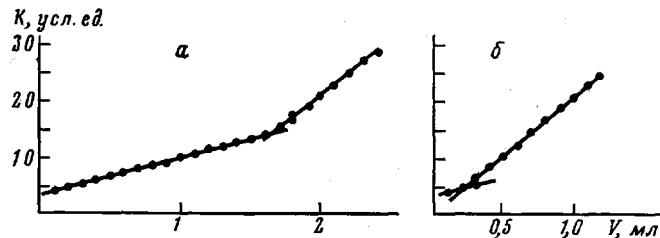
УДК 541.64:543.257.5

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕВЫХ АМИНОГРУПП В ПОЛИИМИДАХ
КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Жубанов Б. А., Бойко Г. И., Неталиева Е. Д.

Разработан метод определения концевых аминогрупп в растворимых полииимидах, полученных на основе диангидридов алициклических тетракарбоновых кислот с диаминами, кондуктометрическим титрованием. Показано, что данный метод может быть использован для кинетических исследований и определения ММ полииимида в интервале 1000—30 000.

Полииимиды, полученные на основе диангидридов алициклических тетракарбоновых кислот с различными диаминами в растворителях фенольного типа одностадийным высокотемпературным способом, хорошо растворимы в амидных и фенольных растворителях [1, 2]. Это дает возможность определения концевых аминогрупп методом кондуктометрического титрования как в высаженных пробах полииимида, так и в пробах, взятых непосредственно из реакционной среды. Этот метод отличается хорошей воспроизводимостью, не дает большой ошибки и легко доступен. Он не предусматривает необходимости предварительного выделения и переосаждения поли-



Кривые кондуктометрического титрования полииимида, полученного из диангидрида трициклодекентетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида: *a* — проба взята из реактора через 1 мин после начала реакции; *b* — проба полимера, высаженного после 4 ч проведения реакции. *K* — деления шкалы

мера, что обычно влечет большие ошибки измерения, дает возможность судить о степени завершенности реакции и ММ полученного полимера на любой стадии процесса, и может быть использован для кинетических исследований полиязилирования.

Ниже приводится методика определения концевых аминогрупп полимера.

**Степень завершенности реакции α и ММ полимида,
определенные кондуктометрическим методом**

T, K	Время, мин	Аминное число	α	M	$[\eta] \cdot 10^4, \text{м}^3/\text{кг}$	M *
393	1	75	0,50	950	—	—
393	3	65	0,57	1 200	—	—
393	6	56	0,64	1 400	—	—
393	240	8	0,98	25 000	0,7	27 000
433	30	25	0,85	3 400	0,15	3 300
433	60	9	0,96	12 500	0,31	12 700

* Расчет из данных по вязкости полимера.

Из реакционной среды берут пробу и переносят в предварительно взвешенную колбу со смесью *m*-крезола с этиловым спиртом в соотношении 70 : 30, повторно взвешивают колбу и по разнице весов определяют вес пробы полимера. В другом варианте 0,015–0,02 г высаженного полимера растворяют в 10 мл *m*-крезола, доводят объем до 40 мл раствором, состоящим из *m*-крезола и этилового спирта. В обоих случаях титруют пробы 0,1 н. HCl на кондуктометре OK-102/1.

По количеству кислоты, израсходованной на титрование, определяют аминное число, которое выражается в мг HCl [3], пошедшем на титрование 0,1 г взятого полимера. Концентрация определяемого вещества в титруемом растворе обычно составляет 1,5–2 г/л, что недостаточно для того, чтобы использовать потенциометрический метод, разработанный ранее применительно к анализу растворимых ароматических полимидов [4].

Этим методом анализировали различные образцы полимида. На рисунке приведены кривые кондуктометрического титрования пробы полимида, полученного на основе диангидрида трициклодецентратракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенил-оксида, отобранный из реакционной среды через 1 мин после начала реакции и на вески данного полимера с M~27 000, высаженного через 240 мин. Кривые характеризуются одним острым изломом в эквивалентной точке. Степень завершенности процесса и рассчитанные по нему значения ММ полимида приведены в таблице. Для сравнения для некоторых образцов приведены ММ полимеров, рассчитанные на основании данных вискозиметрических измерений [1].

Предложенная методика пригодна для определения степени завершенности реакции образования полимида, полученных на основе диангидридов алициклических тетракарбоновых кислот. ММ полимида, рассчитанные на основе аминного числа, можно определить в интервале 1000–30 000.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zubanov B. A., Bojko G. I., Messerle P. E., Solomin V. A., Netalieva K. D., Muchamedova R. F. Faserforsch. und Textiltechn. Z. Polymerforsch., 1978, B. 5, S. 311.
2. Жубанов Б. А., Бойко Г. И., Неталиева К. Д. А. с. 671323 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1981, № 24, с. 349.
3. Лосев И. П., Федотова О. Л. Практикум по химии высокомолекулярных соединений. М.: Госхимиздат, 1959, с. 28.
4. Емелин Е. А., Савинов В. М., Соколов Л. Б. Ж. аналит. химии, 1973, т. 28, № 6, с. 1188.

Институт химических
наук АН КазССР

Поступила в редакцию
31.I.1983

DETERMINATION OF END AMINOGROUPS IN POLYIMIDES BY CONDUCTOMETRIC METHOD

Zhubanov B. A., Botko G. I., Netalieva K. D.

Summary

The method of determination of end aminogroups in soluble polyimides synthesized from dianhydrides of alicyclic tetracarboxylic acids with diamines is proposed using the conductometric titration. This method can be used for kinetic studies and determination of molecular mass of polyimide in the 1000–30 000 range.