

KINETICS OF SWELLING AND VOLUME CONTRACTION OF A POLYMER

Chalykh A. Ye., Shreder V. L., Krivoshei V. N.

Summary

The technique of the continuous measuring of the volume of a polymer solution in the course of its formation is proposed. The anomalous change of the volume and density of a solution on various stages of crystalline polymers swelling in organic solvents is observed. The anomalies are assumed to be related with mechanical stresses in the unswollen central regions, stabilizing action of the crystallites network and additional crystallization initiated with solvents.

УДК 541.64:543.253

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ И ЦИНКА В ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Свириденко В. Г., Елисеева И. М., Лин Д. Г.

Исследуется возможность определения меди и цинка экстракционно-полярографическим методом без разрушения образца путем озонения. Установлено, что экстракция купфером (фенилнитрозогидроксиламин) в различных органических растворителях дает наиболее удовлетворительные результаты определения металлов в высокомолекулярных соединениях. Определена оптимальная концентрация комплексообразующего реагента, при которой медь и цинк полностью экстрагируются из образца.

Количественное определение меди и цинка в полимерных материалах дает информацию о механизме реакций, происходящих при их термоокислении на подложках, сопровождающимся растворением и переносом металла-подложки в объеме полимера [1, 2]. Важным при анализе является прямое определение металлов без разрушения образца материала [3]. В настоящей работе исследуется возможность определения меди и цинка экстракционно-полярографическим методом без разрушения образца путем озонения.

В качестве образцов использовали пленки полиэтилена (ГОСТ 16338-70) и каучуков: бутадиен-нитрильный СКН-40 (ГОСТ 7738-79), бутадиеновый СКД (ГОСТ 14934-75) и бутадиен-стирольный (ГОСТ 15627-79), отделенные от металлической подложки после контактного окисления при повышенных температурах. Исследования проводили на полярографе ПУ-1 с ртутным капельным электродом. Потенциалы на полярограммах измеряли относительно донной ртути. Стандартные растворы готовили из сульфатов меди и цинка по методике [4]. С целью извлечения меди и цинка применяли экстракцию купфером (фенилнитрозогидроксиламин) в различных органических растворителях [5]. Водные растворы купферона готовили из предварительно очищенного перекристаллизованного купферона. Растворы кислот готовили из фиксаналов. При работе применяли бидистиллят. Концентрацию солей контролировали титриметрически.

Предварительно для изучения устойчивости купферона были проведены исследования по его полярографическому поведению на 1 м. и 0,1 м. хлоридно-аммиачном фоне [6]. Анализ электродного процесса восстановления купферона на хлоридно-аммиачном фоне показал, что электродный процесс его восстановления на ртутном капельном электроде необратим. Это необходимо было учитывать при разработке методики количественного определения меди и цинка в образцах.

Водный раствор купферона неустойчив, разлагается под действием кислот, что затрудняет использование его в роли экстракционного реагента. Для решения вопроса о применении купферона в качестве экстракционного реагента была изучена экстракция купферона различными органическими растворителями из хлоридно-аммиачного раствора, определены константы распределения его между органической и водной фазами, константа диссоциации и константа экстракции купферона. Установлено, что экстракция купферона зависит от pH раствора, природы органического растворителя. Купферон экстрагирует полностью при pH 4,0 хлороформом, четыреххлористым углеродом, диэтиловым эфиром (рис. 1).

Затем были исследованы условия экстракции купферонатов меди и цинка. Испытания показали, что экстракцию исследуемых купферонатов необходимо проводить хлороформом в течение 5 мин из раствора при pH 8. Экстракция при выбранных условиях достигала 100% (рис. 2). Купферонаты меди и цинка, экстрагируемые хлороформом, в хлоридно-аммиачных растворах восстанавливались при pH 3 с по-

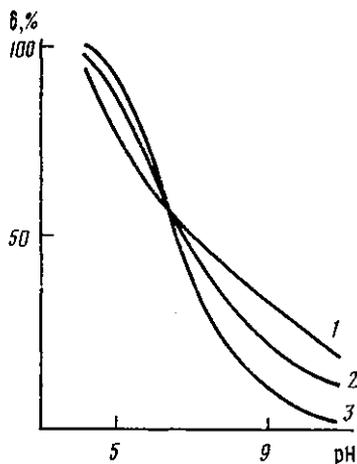


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость степени экстракции купферона диэтиловым эфиром (1), четыреххлористым углеродом (2) и хлороформом (3) от рН раствора

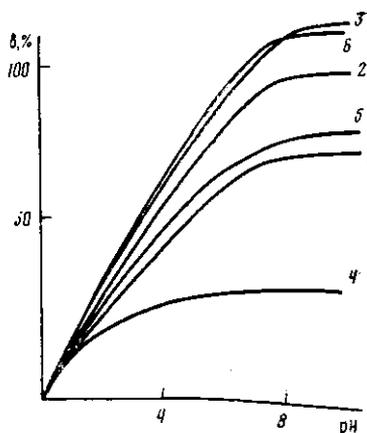


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость степени экстракции купфероната меди (1-3) и цинка (4-6) диэтиловым эфиром (1, 4), четыреххлористым углеродом (2, 5) и хлороформом (3, 6) от рН раствора

тенциалом пика на полярограмме для купфероната меди $-0,35$ В, для купфероната цинка $-1,25$ В. Однако с увеличением рН раствора потенциалы полуволн, определяемых комплексных соединений, сдвигаются в отрицательную область, нарушается линейная зависимость между высотой пиков на полярограммах и концентрацией купферонатов меди и цинка. При рН 7 исследуемые купферонаты вообще не восстанавливаются. Полученные результаты указали на необходимость проведения реэкстракции комплексов и последующее полярографическое определение меди и цинка. Для этого использовали хлороводородную кислоту и полярографирование осуществляли на хлоридно-аммиачном фоне [7].

Было установлено, что для экстракционно-полярографического определения меди и цинка необходимо провести следующие операции: анализируемые металлы,

Таблица 1

Определение микроколичеств меди и цинка при помощи купферона

Микроколичество металла, $\delta \cdot 10^3$, моли			
введено		найдено	
медь	цинк	медь	цинк
3,39	2,72	$3,33 \pm 0,06$	$2,72 \pm 0,05$
7,78	5,46	$7,65 \pm 0,11$	$5,40 \pm 0,10$
8,91	6,37	$8,62 \pm 0,15$	$6,29 \pm 0,11$

Таблица 2

Экстракционно-полярографическое определение меди и цинка в полимерных материалах

Образец	Микроколичество металла, %			
	медь	цинк	медь *	цинк *
Полиэтилен	$0,019 \pm 0,001$	$0,007 \pm 0,0009$	$0,018 \pm 0,001$	$0,0069 \pm 0,0009$
СКН-40	$0,022 \pm 0,002$	$0,018 \pm 0,0006$	$0,022 \pm 0,002$	$0,017 \pm 0,0004$
СКД	$0,02 \pm 0,001$	$0,011 \pm 0,0003$	$0,021 \pm 0,002$	$0,010 \pm 0,0003$
СКС-30-АРКПН	$0,0018 \pm 0,0006$	$0,0009 \pm 0,00009$	$0,0017 \pm 0,0004$	$0,001 \pm 0,00008$

* Атомно-абсорбционный метод.

содержащиеся в водном растворе, в течение 5 мин экстрагируют купфером в хлороформенный слой (предварительно в исследуемый раствор вводят аммиак для создания pH 8); отделяют органический слой, содержащий купферонаты меди и цинка, и реэкстрагируют 0,1 м. хлороводородной кислотой; полученный раствор полярографируют при выбранных условиях. Экстракционно-полярографическое определение микроколичеств меди и цинка дает удовлетворительные результаты (табл. 1).

Для нахождения оптимальных условий количественного определения меди и цинка в полимерных материалах необходимо было изучить зависимость экстракции исследуемых металлов от концентрации купферона и от продолжительности экстракции. Исследования показали, что чем меньше концентрация купферона, тем длительнее протекает экстракция и процент перехода металла в комплекс не превышает 90%. Оптимальная концентрация купферона $6,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. При такой концентрации комплексообразующего реагента медь и цинк полностью экстрагируют в хлороформенный слой. В табл. 2 приведены данные экстракционно-полярографического определения меди и цинка в различных полимерных материалах.

Разработанная методика селективна и исключает предварительное разрушение образца. Она может быть рекомендована для количественных определений меди и цинка при изучении закономерностей окисления высокомолекулярных соединений на металлах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белый В. А., Егоренков Н. И., Лин Д. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 10. С. 787.
2. Лин Д. Г., Елисеева И. М., Егоренков Н. И. // Каучук и резина. 1986. № 1. С. 13.
3. Зологов Ю. А. Очерки аналитической химии. М., 1977. 240 с.
4. Лапицкая С. К., Свириденко В. Г. // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37. № 1. С. 2007.
5. Алесковский В. Б., Лапицкая С. К., Свириденко В. Г. // Журн. аналит. химии. 1972. Т. 27. № 3. С. 602.
6. Алесковский В. Б., Лапицкая С. К., Свириденко В. Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1971. Т. 14. № 6. С. 847.
7. Свириденко В. Г., Лин Д. Г., Лапицкая С. К. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. № 10. С. 1178.

Гомельский государственный
университет

Поступила в редакцию
21.IX.1988

POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF COPPER AND ZINC IN HIGH-MOLECULAR COMPOUNDS

Sviridenko V. G., Yeliseeva I. M., Lin D. G.

Summary

The possibility of determination of copper and zinc by the extraction-polarographic method without the sample fracture by means of ashing is studied. Extraction with phenylnitrosohydroxylamine in various organic solvents is the most effective for this purpose. The optimal concentration of the complex forming reactant providing the complete extraction of copper and zinc from a sample has been found.