

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-11-26-28

УДК (UDC) 243.257

## ЭКСПРЕССНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭПОКСИДНОЙ ГРУППЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ И ЭПОКСИДНЫХ СМОЛАХ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

© И. В. Каранди, А. Г. Буяновская, Л. Н. Булатникова

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия; e-mail: margaret@ineos.ac.ru

*Статья поступила 23 декабря 2016 г.*

Исследована возможность использования некоторых солей галогенводородных кислот в качестве источника галогенводорода в безводной среде для определения эпоксидных групп. Предложены реагенты на основе NaBr, LiI, KI, KCl в присутствии хлорной кислоты в уксуснокислом растворе для потенциометрического определения эпоксидных групп в органических соединениях и эпоксидных смолах.

**Ключевые слова:** эпоксидные смолы; соли галогенводородных кислот; аргентометрическое титрование; потенциометрия.

## EXPRESS DETERMINATION OF EPOXY GROUP IN ORGANIC COMPOUNDS AND EPOXIDE RESINS USING POTENTIOMETRIC ARGENTOMETRIC TITRATION

© I. V. Karandi, A. G. Buyanovskaya, and L. N. Bulatnikova

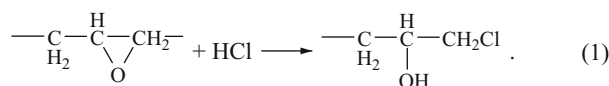
*Submitted December 23, 2016.*

A possibility of using certain salts of hydrohalic acids as a source of hydrogen halide in an anhydrous medium for determination of epoxide groups is studied. The reagents based on NaBr, LiI, KJ, KCl in acetate solution of perchloric acid are proposed for potentiometric determination of epoxy groups in organic compounds and epoxy resins.

**Keywords:** epoxy resins; salts of hydrohalic acids; argentometric titration; potentiometry.

Эпоксидные смолы представляют собой олигомеры, содержащие эпоксидные группы и способные под действием отвердителей образовывать шитые полимеры (рисунок). Они находят применение в производстве клеев, пластмасс, электроизоляционных лаков и др. Массовая доля эпоксидных групп является основным показателем в технических характеристиках эпоксидных смол и составляет 5 – 25 %.

Большинство методов определения эпоксидных групп в органических соединениях основано на способности оксиранового кольца присоединять галогенводород с образованием соответствующего галогенгидрина:



Существующий ГОСТ на определение эпоксидных групп в пластмассах предполагает применение как прямого, так и обратного титрования [1]. При обратном титровании разница между количествами добавленной и непрореагировавшей кислоты является мерой содержания эпоксидных групп.

В первом случае в качестве реагента используют бромоводородную кислоту в ледяной уксусной кислоте или бромид тетраэтиламмония в присутствии хлорной кислоты. Конечную точку титрования (к.т.т.) определяют визуально с помощью индикатора кристаллического фиолетового или же потенциометрически. При обратном титровании образец нагревают с ацетонным раствором соляной кислоты, избыток которой после реакции с эпоксидной группой оттитровывают раствором щелочи или нитрата серебра. Конечную точку при кислотно-основном титровании щелочью определяют визуально по изменению окраски индикатора метилового красного. При потенциометрическом титровании раствором щелочи или нитрата серебра к.т.т. определяют потенциометрически по соответствующему скачку потенциала.

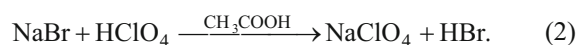
В литературе описаны также варианты методик определения эпоксидных групп в присутствии карбоновых кислот ароматического ряда и ароматических аминов [2, 3]. Предложен метод определения эпоксидных и гидроксильных групп в эпоксидных смолах с помощью ИК-спектроскопии [4]. Описано определе-

ние массовой доли эпоксидных групп в эпоксидных смолах марок ЭД-20 и ЭД-16 методом ИК-спектроскопии в ближнем ИК-диапазоне [5].

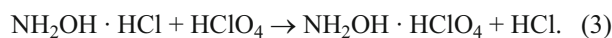
Нами впервые исследована возможность использования некоторых солей галогенводородных кислот в качестве источника галогенводорода в безводной среде для определения эпоксидных групп в органических соединениях и полимерах.

Показано, что реагенты на основе некоторых неорганических солей (галогенидов щелочных металлов) — NaBr, LiI, KI, KCl и хлорной кислоты в уксуснокислой среде также могут быть использованы для определения эпоксидной группы.

Известно, что уксусная кислота широко используется в качестве растворителя в органическом анализе при титровании слабых оснований [6]. Поскольку соли многих неорганических кислот, такие как хлориды, бромиды, йодиды, нитраты, сульфаты и др., в среде безводной уксусной кислоты проявляют основные свойства, возможно их определение титрованием уксуснокислым раствором хлорной кислоты [7]. При этом происходит выделение свободной галогенводородной кислоты, которая далее может количественно реагировать с эпоксидной группой:

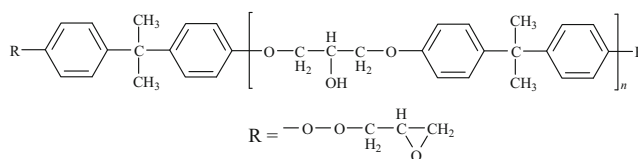


Аналогичный эффект дает применение в качестве реагента смеси хлорной кислоты с хлоридом гидроксилламония. При обработке эпоксисоединений гидроксидом гидроксилламина в присутствии хлорной кислоты образуется свободный хлороводород, взаимодействующий далее с эпоксидной группой по уравнению (1):



Мы впервые использовали предложенные реагенты для анализа эпоксидных смол. Целесообразнее применять обратное титрование с прибавлением известного количества реагента и потенциометрическим титрованием его избытка раствором нитрата серебра.

Следует отметить, что при титровании 0,06 М растворов различных реагентов 0,01 М раствором AgNO<sub>3</sub> максимальный скачок потенциала (~400 мВ) наблюдается в случае использования LiI и KI.



Строение эпоксидно-диановой смолы ЭД-20

На примере эпоксидной смолы № 128 показана идентичность результатов, полученных при использовании реагентов на основе различных неорганических солей (NaBr, LiI, KI, KCl и др.) методом обратного титрования избытка реагента раствором нитрата серебра. Содержание эпоксидной группы по ГОСТ в смоле № 128 составляет 22,6 – 23,4 % (табл. 1).

Проанализировали также несколько образцов эпоксидных смол на основе диглицидилового эфира, дифенилолпропана и эпихлоргидрина с содержанием эпоксидных групп от 7 до 23 %. Правильность результатов подтверждали сравнением с результатами, полученными стандартным методом по ГОСТ [1] с использованием в качестве реагента раствора бромоводородной кислоты в уксусной кислоте с последующим потенциометрическим титрованием избытка реагента раствором нитрата серебра (табл. 2), а также с результатами визуального титрования с индикатором кристаллическим фиолетовым. Время определения эпоксидной группы в эпоксидных смолах по ГОСТ [1] составляет 30 – 40 мин, в то время как по предлагаемой методике не превышает 10 – 15 мин.

Применение неорганических солей в качестве реагентов существенно расширяет возможности анализа эпоксидных соединений. К преимуществам новых методик следует отнести доступность неорганических солей по сравнению с раствором бромово-

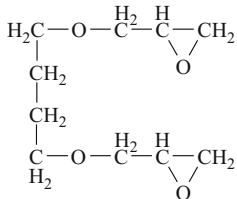
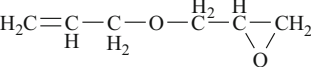
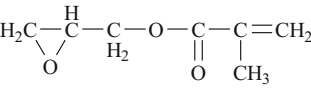
**Таблица 1.** Результаты определения эпоксидной группы в смоле № 128 с реагентами на основе различных галогенидов ( $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )

Номер образца	Реагент	Найдено эпоксигрупп, %
1	LiI	23,20 ± 0,28
2	KI	23,40 ± 0,15
3	NH <sub>2</sub> OH · HCl	23,32 ± 0,40
4	KCl	22,48 ± 0,21
5	NaBr	23,39 ± 0,36
6	HBr	23,37 ± 0,34

**Таблица 2.** Результаты анализа эпоксидных смол с использованием в качестве реагентов растворов NaBr и HBr в CH<sub>3</sub>COOH в присутствии HClO<sub>4</sub> ( $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )

Эпоксидная смола	Найдено эпоксигрупп, %		Содержание эпоксигрупп (по ГОСТ или ТУ), %
	NaBr	HBr	
128	22,48 ± 0,21	22,30 ± 0,19	22,6 – 23,4 (ГОСТ 10587–84)
011	7,76 ± 0,30	7,40 ± 0,24	6,8 – 8,3 (ТУ 2225-154-05011907–97)
136	14,29 ± 0,25	14,02 ± 0,26	13,0 – 14,3 (ТУ 2225-154-05011907–97)
Э-40	13,93 ± 0,34	13,90 ± 0,41	13,0 – 15,0 (ТУ 2225-154-05011907–97)

**Таблица 3.** Результаты определения эпоксидной группы в глицидиловых эфирах ( $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )

Образец	Содержание эпокси группы, %	
	Вычислено	Найдено
 бутандиолдиглицидиловый эфир	42,57	42,59 ± 0,36
 аллилдиглицидиловый эфир	37,72	37,64 ± 0,24
 глицидилметакрилат	30,28	30,50 ± 0,29

дородной кислоты, а также удобство и безопасность работы с ними. Предложенные методики менее трудоемки и позволяют анализировать микроколичества образца (10 – 15 мг) при условии однородности пробы в максимально короткий срок.

Нами предложен также альтернативный вариант argentометрического микроопределения эпоксидных групп с уксуснокислым раствором бромоводородной кислоты в качестве реагента из навесок 10 – 15 мг. На примере глицидиловых эфиров показана возможность микроопределения эпоксидных групп в индивидуальных органических соединениях по данной методике. Избыток реагента титровали потенциметрически раствором нитрата серебра (табл. 3). Методика менее трудоемка и занимает меньше времени, чем рекомендованная по ГОСТ.

*Ход анализа.* В бюкс с крышкой емкостью 50 мл помещают навеску (10 – 15 мг) анализируемого образца и 3 – 5 мл 0,06 М раствора реагента. После растворения пробы добавляют ~10 – 15 мл ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и избыток реагента титруют потенциметрически 0,01 М раствором  $\text{AgNO}_3$  с использованием рН-метра с редоксометрическим индикаторным и каломельным электродом сравнения. Параллельно проводят «холостой» опыт с исходным количеством реагента. В качестве реагента используют 0,06 М раствор  $\text{KI}$  ( $\text{LiI}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ) в 0,06 М  $\text{HClO}_4$  в ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Титрование проводят с использованием рН-метра CG-805 (SCHOTT GERATE).

Массовую долю эпоксидных групп ( $X$ ) в процентах вычисляют по формуле:

$$X = (V - V_0) \cdot 43 \cdot 100/m,$$

где  $V_0$ ,  $V$  — объем 0,01 М раствора  $\text{AgNO}_3$ , израсходованного на титрование анализируемой пробы и в контрольном опыте соответственно (мл);  $m$  — масса анализируемой пробы (мг); 43 —  $M_r$  эпоксидной группы.

Таким образом, предложены реагенты для определения эпоксидной группы в эпоксидных смолах методом обратного титрования с использованием в качестве источника галогенводорода, необходимого для раскрытия эпоксидного кольца, солей хлороводородной, бромоводородной и йодоводородной кислот в уксуснокислой среде в присутствии хлорной кислоты. Избыток реагента титруют потенциметрически раствором нитрата серебра.

## ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 12497–78. Пластмассы. Методы определения эпоксидных групп. — М.: Изд-во стандартов, 1978.
- Евтушенко Ю. М., Иванов В. М., Зайцев Б. Е. Определение эпоксидных групп в присутствии карбоновых кислот акрилового ряда и ароматических аминов / Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 7. С. 745 – 749.
- Евтушенко Ю. М., Иванов В. М., Зайцев Б. Е. Определение эпоксидных и гидроксильных групп в эпоксидных смолах методом ИК-спектроскопии / Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 4. С. 392 – 396.
- Дубинис Н. К., Колодзейкис В. С., Жемайтис А. Н. и др. / Argentометрический метод анализа эпоксидных соединений в присутствии органических оснований / Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. № 5. С. 1026 – 1027.
- Вострокнутова Е. В., Голик В. М., Сапрыгин А. В., Ябуров М. А. Определение массовой доли эпоксидных групп в эпоксидных смолах марок ЭД-20 и ЭД-16 методом спектроскопии в ближнем ИК-диапазоне / Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 4. С. 462 – 469.
- Крешков А. П. Аналитическая химия неводных растворов. — М.: Химия, 1982. — 256 с.
- Крешков А. П., Быкова Л. Н., Казарян Н. А. Кислотно-основное титрование в неводных средах. — М.: Химия, 1967. — 192 с.

## REFERENCES

- State Standard GOST 12497–78. Plastics. The method of epoxy groups content determination. — Moscow: Izd. standartov, 1978 [in Russian].
- Evtuschenko Yu. M., Ivanov V. M., Zaitsev B. E. Determination of epoxy groups in the presence of carboxylic acids of the acril series and aromatic amines / J. Anal. Chem. 2002. Vol. 57. N 7. P. 624 – 628.
- Evtuschenko Yu. M., Ivanov V. M., Zaitsev B. E. Determination of epoxide and hydroxyl groups in epoxide resins by IR-spectrometry / J. Anal. Chem. 2003. Vol. 58. N 4. P. 347 – 350.
- Dubinins N. K., Kolodzeikis V. S., Zhemaitaitis A. N., et al. / Argentometric method for epoxy groups content determination in the presence of organic bases / Zh. Analit. Khimii. 1976. Vol. 31. N 5. P. 1026 – 1027 [in Russian].
- Vostroknutova E. V., Golik V. M., Saprygin A. V., Yaburov M. A. Epoxy groups mass-fraction determination in epoxy resins ED-16 and ED-20 by near infrared spectroscopy / Analit. Kontrol'. 2011. Vol. 15. N 4. P. 462 – 469 [in Russian].
- Kreshkov A. P. Analytical chemistry of nonaqueous solutions. — Moscow: Khimiya, 1982. — 256 p. [in Russian].
- Kreshkov A. P., Bykova L. N., Kazaryan N. A. Acid-base titration in nonaqueous media. — Moscow: Khimiya, 1967. — 192 p. [in Russian].