

Научная статья
УДК 543.24
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.018

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОЦИОНАТОВ В ПОЛИУРЕТАНОВЫХ СИСТЕМАХ

Алина Александровна Гриднева¹, Елена Владимировна Мелихова²

^{1,2}*Липецкий государственный технический университет, Липецк, Россия*

¹*alina48450@gmail.com*

²*mev80@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6256-2848>*

Аннотация

Для контроля содержания изоцианатов в предполимере на основе метилендифенилдиизоцианата (Wannate 6901, Китай) сравнивали метрологические характеристики двух методов: титриметрического — на основе реакции взаимодействия изоцианатной группы с диэтиламином, с последующим титрованием избытка последнего соляной кислотой в присутствии бромфенолового синего; спектрофотометрического — на основе реакции аналита в диметилформамиде с аммиачным раствором нитрита натрия ($\lambda = 440$ нм). Спектрофотометрический анализ в линейном диапазоне 6–12 мг/мл показал хорошую воспроизводимость ($s_r = 0,002$).

Ключевые слова:

изотиоцианаты, титриметрия, спектрофотометрия

Для цитирования:

Гриднева А. А., Мелихова Е. В. Оптимизация условий титриметрического определения изоцианатов в полиуретановых системах // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 119–123. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.018.

Original article

OPTIMIZATION OF CONDITIONS FOR TITRIMETRIC DETERMINATION OF ISOCYANATES IN POLYURETHANE SYSTEMS

Alina A. Gridneva¹, Elena V. Melikhova²

^{1,2}*Lipetsk State Technical University, Lipetsk, Russia*

¹*alina48450@gmail.com*

²*mev80@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6256-2848>*

Abstract

Metrological characteristics of two methods were compared to control the content of isocyanates in the pre-polymer based on methylene diphenyl diisocyanate (Wannate 6901, China): titrimetric — based on the reaction of interaction of isocyanate group with diethylamine, followed by titration of excess of the latter with hydrochloric acid in the presence of bromphenol blue and spectrophotometric — based on the reaction of the analyte in dimethylformamide with ammonia solution of sodium nitrite ($\lambda = 440$ nm). Spectrophotometric analysis in the linear range of 6–12 mg/mL showed good reproducibility ($s_r = 0.002$).

Keywords:

isothiocyanates, titrimetry, spectrophotometry

For citation:

Gridneva A. A., Melikhova E. V. Optimization of conditions for titrimetric determination of isocyanates in polyurethane systems // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 119–123. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.018.

Введение

В настоящее время в условиях импортозамещения и дефицита расходных материалов на современное оборудование лаборатории многих лакокрасочных предприятий задействуют проверенные методики классических методов анализа. Данная работа выполнена по необходимости её внедрения в реестр методик лакокрасочного предприятия на территории Липецкой области. Следует отметить, что для определения изоцианатов существует множество современных методов анализа — флуориметрия [1], хроматография [2] с применением современных способов пробоподготовки образцов различного состава [3, 4], однако не всем лабораториям это доступно.

Лидирующее место в строительной сфере в качестве склеивающих, гидроизоляционных, антикоррозионных материалов по праву занимают полиуретаны [5–8]. Известно, что на их эксплуатационные характеристики существенное влияние оказывает содержание мономерных изоцианатов в предполимерах. В полиуретановых системах изоцианаты действуют как растворители или разбавители, поэтому, контролируя их содержание, можно варьировать время жизни, а также вязкость и твёрдость стройматериалов в зависимости от нужд потребителя.

Цель данной работы — изучить различные условия определения изоцианатов в полиуретановых системах спектрофотометрическим и титриметрическим методами анализа.

Результаты исследований

В качестве стандарта применяли ароматический полиизоцианат на основе метилendifенилдиизоцианата (МДИ) — Wannate 6901 (Китай) с массовой долей изоцианата 31,6 %.

Проведено обратное титрование 0,1 н. раствором соляной кислоты избыточного содержания аминогрупп после реакции изоцианатов с такими реагентами, как ди-, триэтиламин и аммиак в различных растворителях и присутствии следующих индикаторов: бромфеноловый синий, метиловый оранжевый, метиловый красный, α -динитрофенол. В качестве стабилизаторов и растворителей изучили применение соединений, приведённых в таблице.

Таблица 1

Титриметрическое определение изоцианатов в стандартном образце предполимера

Растворитель	Стабилизатор	W, %	s_r
Диметилформамид	Изопропиловый спирт	31,63±0,15	0,005
	Диоксан	31,69±0,36	0,010
	Ацетон	31,57±0,27	0,009
Диоксан	Изопропиловый спирт	30,45±0,15	0,005
	Ацетон	30,38±0,24	0,003
Ацетон	Изопропиловый спирт	30,93±0,43	0,006
	Диоксан	31,02±0,28	0,004

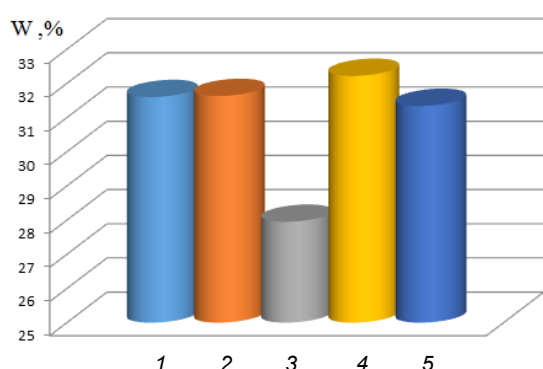


Рис. 1. Титриметрическое определение содержания изоцианатов относительно стандартного раствора (1, $W(\text{NCO}) = 31,6\%$) с применением индикатора: 2 — бромфеноловый синий; 3 — метиловый оранжевый; 4 — метиловый красный; 5 — α -динитрофенол

Серия экспериментов показала, что применение диэтиламина в качестве реагента и индикатора бромфенолового синего и системы диметилформамид — изопропиловый спирт даёт минимальное расхождение рассчитанного значения со стандартным содержанием изоцианатов. Схожие результаты даёт система диметилформамид — диоксан и диметилформамид — ацетон.

Применение в качестве реагента аммиака показало незначительное занижение значений содержания изоцианатов относительно стандарта, в случае триэтиламина наблюдалась полимеризация. Как показал сравнительный анализ применения различных индикаторов (рис. 1), визуальное фиксирование конечной точки титрования осложнено в случае метилового оранжевого, в случае метилового

красного наблюдается небольшое завышение значений, а бромфеноловый синий и α -динитрофенол показали сходимые положительные результаты и могут равноценно применяться в выбранной методике.

Варьируя объёмы растворителя (рис. 2а) и реагента (рис. 2б), установили, что максимально близкие значения к стандарту получены при использовании 35–60 мл изопропилового спирта, с учётом экономичности выбран объём 35 мл. В случае выбранного реагента — 0,2 н. раствора диэтиламина в диметилформамиде лучшие результаты зафиксированы при объёме — 20 мл.

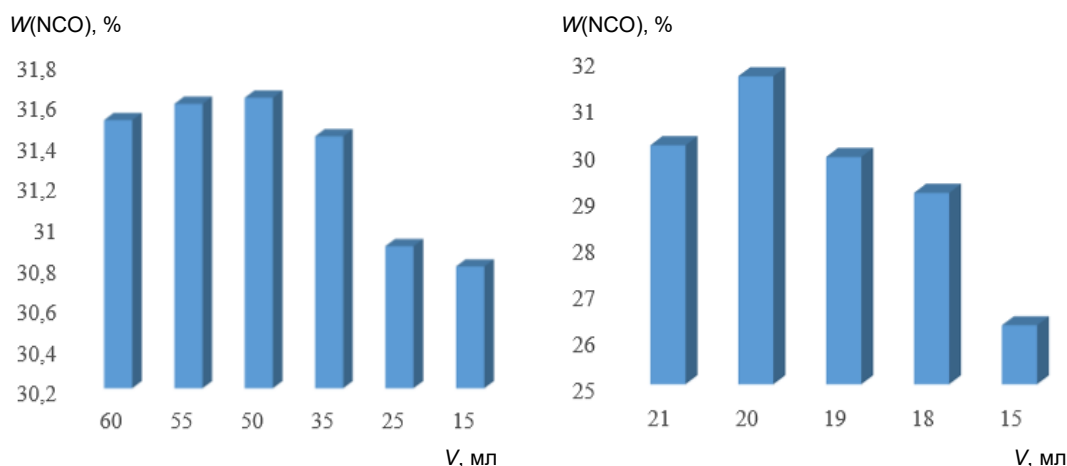


Рис. 2. Влияние объёма изопропилового спирта (а) и 0,2 н. раствора диэтиламина в диметилформамиде (б) на результаты титриметрического определения содержания изоцианатных групп

В основе спектрофотометрического определения аналита лежит реакция взаимодействия изоцианатных групп с 0,4 М раствором нитрита натрия в диметилформамиде. Экспериментально установлено, что присутствие воды провоцирует полимеризационные процессы с большой скоростью. Замена диметилформамида на ацетон или диоксан также вызывает полимеризацию, хотя и гораздо более медленную. Выбор рабочей длины волны показал максимум аналитического сигнала при 440 нм (рис. 3).

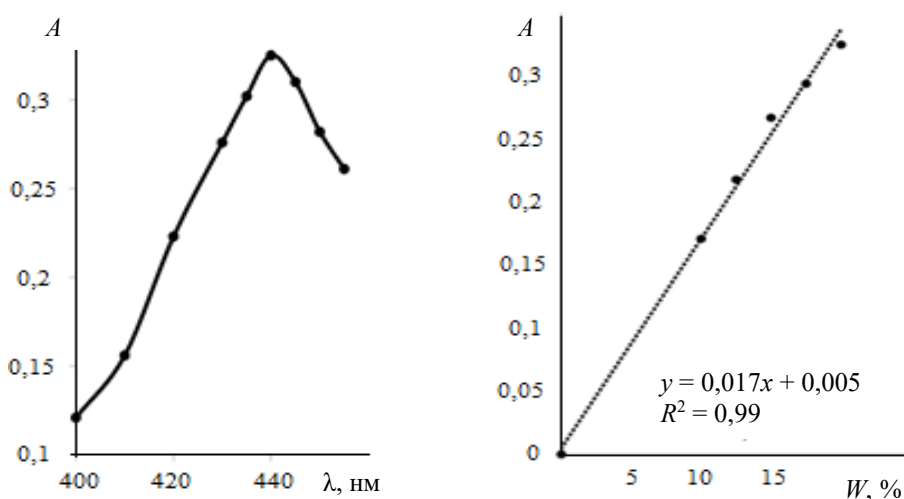


Рис. 3. Влияние объёма 0,2 н. раствора диэтиламина в диметилформамиде на результаты титриметрического определения содержания изоцианатных групп

Для получения градуировочной функции (рис. 3) серию стандартных растворов фотометрировали в кюветах толщиной 1 см относительно раствора сравнения, содержащего все компоненты пробы, кроме аналита. Предел обнаружения при этом составил 0,2 %, а s_r — 0,001.

Выводы

На основании проведённых исследований для титриметрического определения изоцианатов выбраны следующие условия: титрование 0,1 н. раствором соляной кислоты аликвоты стандартного раствора с добавлением 20 мл 0,2 н раствора диэтиламина в диметилформамиде и 50 мл изопропилового спирта в присутствии бромфенолового синего или α -динитрофенола. Методика характеризуется хорошей воспроизводимостью.

Установлено, что сопоставимую точность даёт спектрофотометрическое определение изоцианатов при растворении пробы в диметилформамиде с добавлением 0,4 М раствора нитрита натрия.

Список источников

1. Wang H. Y, Liu L. D., Ren J. C. Determination of methyl isocyanate in air by fluorimetry // *Analyst*. 1999. Vol. 124, No. 9. P. 1327–1330.
2. Xie W. Q. Determination of isocyanate groups in the organic intermediates by reaction-based headspace gas chromatography // *J. Chromatography A*. 2016. Vol. 1468. P. 241–244.
3. Evtushenko Y. M., Zaitsev B. E., Ivanov V. M. Determination of epoxy and isocyanate groups in the presence of each other // *J. Analytical Chemistry*. 2002. Vol. 57. P. 439–442.
4. Zhao C. Functionalized carbon nanotubes containing isocyanate groups // *J. Solid State Chemistry*. 2004. Vol. 177, No. 12. P. 4394–4398.
5. Sang S. Application of blocked isocyanate in preparation of polyurethane (urea) elastomers // *J. Applied Polymer Sci*. 2021. Vol. 138, No. 24. P. 1–12.
6. Флегонтов П. А., Дашкин Р. Р. Разработка аналитической методики определения МДИ // *Химическая промышленность сегодня*. 2020. № 4. С. 80–81.
7. Skarping G. Inhalation exposure to isocyanates of car body repair shop workers and industrial spray painters // *Annals of Occupational Hygiene*. 2006. Vol. 50. No. 1. P. 1–14.
8. Adetunji C. O., Olaniyan O. T., Anani O. A. Environmental Impact of Polyurethane Chemistry // *ACS Symposium Series*. 2021. Vol. 1380. P. 393–411.

References

1. Wang H. Y, Liu L. D., Ren J. C. Determination of methyl isocyanate in air by fluorimetry. *Analyst*, 1999, Vol. 124, No. 9, pp. 1327–1330.
2. Xie W. Q. Determination of isocyanate groups in the organic intermediates by reaction-based headspace gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 2016, Vol. 1468, pp. 241–244.
3. Evtushenko Y. M., Zaitsev B. E., Ivanov V. M. Determination of epoxy and isocyanate groups in the presence of each other. *Journal of Analytical Chemistry*, 2002, Vol. 57, pp. 439–442.
4. Zhao C. Functionalized carbon nanotubes containing isocyanate groups. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, Vol. 177, No. 12, pp. 4394–4398.
5. Sang S. Application of blocked isocyanate in preparation of polyurethane (urea) elastomers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, Vol. 138, No. 24, pp. 1–12.
6. Flegontov P. A., Dashkin R. R. Development of an analytical procedure for determining MDI. *Journal of Chemical industry developments*, 2020, Vol. 4, pp. 80–81.
7. Skarping G. Inhalation exposure to isocyanates of car body repair shop workers and industrial spray painters. *Annals of Occupational Hygiene*, 2006, Vol. 50, No. 1, pp. 1–14.
8. Adetunji C. O., Olaniyan O. T., Anani O. A. Environmental Impact of Polyurethane Chemistry. *ACS Symposium Series*, 2021, Vol. 1380, pp. 393–411.

Информация об авторах

А. А. Гриднева — магистрант, 2-й год обучения;

Е. В. Мелихова — кандидат химических наук, доцент.

Information about the authors

A. A. Gridneva — second-year Master's Degree Student;

E. V. Melikhova — PhD (Chemistry), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 30.03.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.

The article was submitted 30.03.2024; approved after reviewing 10.04.2022; accepted for publication 12.04.2024.