

**В. А. Полуэктова, В. Д. Мухачева**

# **Технический анализ полимеров**

**Практикум**



**Белгород  
2016**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Белгородский государственный технологический университет  
им. В. Г. Шухова

В. А. Полуэктова, В. Д. Мухачева

# **Технический анализ полимеров**

## **Практикум**

*Утверждено ученым советом университета в качестве учебного  
пособия для студентов очной формы обучения направления  
18.03.01 – Химическая технология  
профиля «Технология и переработка полимеров»*

Белгород  
2016

УДК 658.562

ББК 30.6

П53

**Р е ц е н з е н т ы:**

Кандидат биологических наук, доцент Белгородского государственного национального исследовательского университета (НИУ «БелГУ») *Н.Г. Габруж*

Доктор технических наук, профессор Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова *Г.И. Тарасова*

**Полуэктова, В. А.**

П53 Технический анализ полимеров: практикум : учебное пособие / В. А. Полуэктова, В. Д. Мухачева. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2016. – 108 с.

В данном издании рассмотрены методики выполнения лабораторных работ по курсу «Технический анализ полимеров». Практикум включает описание методов анализа сырья и материалов, используемых в производстве полимерной продукции, исследование химического состава и структуры полимеров, определение молекулярной массы и т.п.

Пособие предназначено для студентов очной формы обучения направления 18.03.01 – Химическая технология.

Данное издание публикуется в авторской редакции.

**УДК 658.562**

**ББК 30.6**

© Белгородский государственный  
технологический университет  
(БГТУ) им. В.Г. Шухова, 2016

## **ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТЫ И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ЛАБОРАТОРИИ ТЕХНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

При работе в лаборатории технического анализа необходимо помнить, что неосторожность и невнимательность могут испортить работу, длivшуюся многие часы. К выполнению анализа приступают только после внимательного изучения сущности методики, это способствует лучшей организации труда, сокращает время исполнения работы. На рабочем столе должны находиться лабораторный журнал (тетрадь) и только необходимые для данного анализа приборы и реактивы. Следует бережно относиться к приборам, экономно расходовать реактивы, воду, электроэнергию, строго соблюдать правила техники безопасности. Неизрасходованные реактивы нельзя возвращать в те сосуды, откуда они были взяты. Поэтому работу надо выполнять так, чтобы неиспользованных реактивов оставалось как можно меньше. Во всех работах для разбавления и растворения применяют только дистиллированную воду (в описании методик это требование часто опускают).

Все опыты и наблюдения записывают в лабораторный журнал; при этом нельзя пользоваться какими-либо черновиками. Запись должна содержать: 1) дату выполнения работы и ее название, 2) сущность метода и уравнения химических реакций, 3) ход анализа и наблюдения, 4) все расчеты, проводимые во время анализа, и результаты вычислений (при необходимости цифры не исправляют, а зачеркивают одной чертой, чтобы можно было прочитать все данные, даже если они неправильные).

Работа в лаборатории технического анализа и контроля производства пластмасс и изделий из них сопряжена с применением огне-, взрывоопасных и ядовитых веществ, стеклянной посуды, электрических приборов и оборудования. Этим объясняется необходимость исключительного внимания к технике безопасности. Несоблюдение техники безопасности опасно для жизни и здоровья самого исполнителя и окружающих, а также может стать причиной порчи ценных приборов, пожара или взрыва. Выполнение необходимых мер предосторожности может полностью исключить такую опасность. Поэтому учащиеся должны твердо усвоить общие правила техники безопасности в химической лаборатории. Преподаватель перед началом работы в лаборатории проводит инструктаж по технике безопасности, затем проверяет усвоение необходимых правил при личном собеседовании с каждым учащимся и делает отметку в специальном журнале. Кроме того, преподаватель может проводить инструктаж о мерах предосторожности перед каждой работой.

## **Общие правила безопасной работы в лаборатории технического анализа**

1. В лаборатории все работают в специальных халатах.
2. Учащиеся обязаны содержать свое рабочее место в порядке и не держать на столе предметов, не используемых в опыте.
3. Учащиеся должны уметь пользоваться средствами тушения пожара. Приступая к работе в лаборатории, необходимо ознакомиться с их местонахождением.
4. Собранный прибор следует показать преподавателю и лишь после получения от него разрешения приступить к выполнению работы.
5. При отклонении хода анализа от описанного в методике немедленно обращаться к преподавателю.
6. Нельзя оставлять работающий прибор или установку без надзора.
7. По окончании работы нужно выключить на своем рабочем месте электроприборы, закрыть газ, водопроводные краны и навести порядок. Употреблявшуюся при работе посуду нужно чисто вымыть и убрать в лабораторный стол или сдать лаборанту.
8. В лаборатории категорически запрещается принимать пищу и пить воду из лабораторной посуды.
9. Нельзя выливать в раковины остатки кислот, щелочей и органических жидкостей.

**Меры предосторожности при работе с едкими и ядовитыми веществами.** В лаборатории технического анализа постоянно находятся едкие (кислоты, щелочи) и токсичные (фенол, бром, ртуть, метиловый спирт, дихлорэтан, бензол и др.) вещества. При работе с этими веществами нужно стараться их не просыпать и не проливать. Для защиты глаз и рук необходимо пользоваться предохранительными очками и резиновыми перчатками. Сосуд, в который наливают раствор, не следует держать в руках; его надо поставить на стол или предварительно укрепить в штативе. Отбор точно измеренных объемов едких веществ производят пипетками с грушей, но не ртом.

*Кислоты.* Из кислот наиболее опасна азотная. При попадании на одежду она ее разрушает, вызывает долго не заживающие ожоги на коже. Серная кислота менее опасна. Если она попадает на кожу, ее нужно быстро промыть большим количеством воды, затем пораженное место обработать раствором соды. Соляная кислота не поражает кожу, но опасна для глаз и слизистых оболочек. Уксусная (ледяная и 80%-ная) кислота вызывает раздражение дыхательных путей, слизистых

оболочек. Все работы с концентрированными кислотами следует проводить только в вытяжном шкафу при хорошей тяге. Растворение концентрированных кислот протекает с большим тепловым эффектом. Поэтому при разбавлении **кислоту приливают к воде** или к более разбавленным растворам небольшими порциями, постоянно помешивая.

*Щелочи.* Концентрированные растворы щелочей и твердые щелочи вызывают сильные ожоги. При работе даже со слабыми растворами щелочей необходимо тщательно оберегать глаза, так как попавшая в глаза щелочь может вызвать частичную или полную потерю зрения. Растворение твердых щелочей в воде приводит к сильному разогреванию или даже вскипанию жидкости. Поэтому растворение их лучше осуществлять в широких фарфоровых стаканах, постоянно перемешивая раствор стеклянной палочкой. Разбавлять концентрированные растворы щелочей следует прибавлением их к менее слабым или воде.

*Фенол.* Ядовит. Кристаллический фенол и его растворы, проникая даже через одежду, вызывают болезненные и трудно заживающие ожоги. Работать с фенолом необходимо под тягой, в очках и резиновых перчатках. При попадании на кожу необходимо немедленно промыть пораженный участок спиртом и смазать мазью от ожогов.

*Стирол.* Горючее легковоспламеняющееся вещество. При работе со стиролом следует избегать открытого огня. Пары стирола умеренно токсичны при вдыхании, действуют раздражающе на слизистые оболочки глаз и носа. Если стирол случайно попал в рот, следует принять рвотное и обратиться к врачу.

*Метилметакрилат.* Горючее легковоспламеняющееся вещество с очень низкой температурой вспышки (10°C). При работе с ним следует избегать открытого огня и искр. Пары метилметакрилата токсичны. Первый признак острого отравления – угнетенное состояние. Метилметакрилат вызывает сильное раздражение слизистой оболочки глаз. Меры предосторожности при работе с другими акрилатами аналогичны описанным для метилметакрилата.

*Формальдегид.* Раздражающе действует на слизистые оболочки. Вдыхание больших количеств формальдегида опасно для жизни. При попадании формалина (водный раствор) на кожу омертвляется верхний кожный покров.

*Бром.* Пары брома даже в небольших концентрациях вызывают поражение дыхательных путей, отек легких, поражение глаз и слизистых оболочек.

*Ртуть.* Особую осторожность следует соблюдать при работе с ртутными термометрами. Пары ртути являются сильнодействующим

ядом. Они обладают способностью быстро распространяться в воздухе, адсорбироваться тканями, штукатуркой, деревом, заражая все помещение. Поэтому пролитую ртуть необходимо сразу собрать, поместить в толстостенную склянку с хорошо притертой пробкой и хранить под слоем воды.

**Пожароопасность при работе в лаборатории.** Причиной пожара в лаборатории могут быть только несоблюдение правил пожарной безопасности, невнимательность и небрежность. Пожар может возникнуть при нарушении правил пользования бытовым газом. Категорически запрещается оставлять зажженные горелки без присмотра. Все работы с огнеопасными веществами следует проводить вдали от горящих газовых горелок и других источников воспламенения. Не допускается нагревание огнеопасных жидкостей пламенем газовой горелки или электронагревательными приборами с открытым обогревом.

Пожарную опасность может создать электрический ток (искрение, перегрев, плохое присоединение проводов, короткое замыкание). Неосторожное обращение с электрическим током представляет также большую опасность для здоровья и жизни человека. Все работы, связанные с применением электрического тока, требуют особого внимания и осторожности. Учащимся запрещается самостоятельно переключать провода в собранной электрической схеме. Включать в электросеть собранную установку можно только после осмотра ее преподавателем и получения от него разрешения. Следует избегать прикосновения к проводникам, находящимся под напряжением. Особую осторожность необходимо соблюдать при пользовании реостатом.

Причиной вспышек и пожаров может служить неправильная сборка приборов и установок. Стеклоянные детали прибора следует закреплять в лапках штатива достаточно надежно, но не слишком сильно, чтобы их не раздавить. Металлические лапки штатива применяют только с эластичными прокладками; сами штативы должны быть устойчивыми.

При тушении вспышек в зависимости от характера загоревшихся веществ применяют шерстяные одеяла, песок, огнетушители и др.

Нельзя тушить водой несмешивающиеся с ней органические жидкости. В этих случаях следует пользоваться шерстяным одеялом или огнетушителем. При тушении электропроводов, находящихся под напряжением, нельзя применять ионные огнетушители, так как струя пены является хорошим проводником и возможно поражение электрическим током. Применение огнетушителей недопустимо при тушении загоревшейся одежды.

**Оказание первой помощи.** Каждый учащийся обязан знать меры

оказания первой помощи:

1. При ожогах кислотами необходимо быстро промыть обожженное место большим количеством воды из-под крана, а затем нейтрализовать разбавленным раствором соды. При ожогах щелочами после обильного промывания водой производят нейтрализацию 1%-ными растворами уксусной или борной кислоты.

2. При попадании кислоты или щелочи в глаза нужно немедленно промыть их водой из-под крана. Никаких нейтрализующих средств применять не следует, во всех случаях после оказания первой помощи пострадавшего необходимо направить к врачу.

3. При ожогах фенолом пораженное место немедленно обрабатывают этиловым спиртом, а затем теплой водой с мылом. После этого накладывают повязку, с борным вазелином.

4. При ожогах бромом пораженное место быстро промывают водой или спиртом, затем накладывают компресс из 5%-ного раствора тиосульфата натрия.

5. При термических ожогах на обожженное место делают примочку раствором перманганата калия или этилового спирта, затем наносят мазь от ожогов.

Для оказания помощи при несчастных случаях в лаборатории имеется аптечка с перевязочными средствами и необходимыми медикаментами. В серьезных случаях после оказания первой помощи пострадавшего нужно направить к врачу.

## **I. ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ**

Физические свойства полимеров и их внешний вид во многом определяются структурой макромолекулярных цепей, которые могут быть гибкими или жесткими с линейной или разветвленной структурой. По физическому состоянию образца, его внешнему виду (твёрдый, полужесткий, эластичный, воскообразный, дисперсный, прозрачный, мутный, непрозрачный и т.д.) можно сделать некоторые предположения о природе полимерной основы.

Для эластичных образцов, как правило, полимерной основой являются эластомеры. Наиболее типичные представители эластомеров – полибутадиеновые, полиизопреновые, полисилоксановые, полиуретановые каучуки и резины на их основе.

Из термопластов наиболее распространенными (крупнотонажными) являются полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), полистирол (ПС), полиамиды (ПА), поливинилхлорид (ПВХ), полиметилметакрилат (ПММА).



Характерные свойства термореактопластов – высокая твердость, жесткость, хрупкость, неплавкость, незначительная растворимость в органических растворителях. Их излом имеет характерную зернистую структуру. Изделия из реактопластов при нагревании практически не изменяют агрегатного состояния. Типичные реактопласты – фенопласты, эпоксидные смолы, аминопласты.

Цвет образца не является достоверной характеристикой принадлежности его к тому или иному классу полимеров, поскольку красители и пигменты, добавки могут изменить природную окраску полимера. Однако для фенопластов коричневый цвет является естественным, что отличает их от других полимерных композиций с красителями, техническим углеродом.

Образцы термопластов, в отличие от реактопластов, можно прогнуть насквозь нагретой металлической спицей.

Образцы, отнесенные к термопластам можно подвергнуть испытанию на изгиб, характер которого свойственен определенным видам полимеров. Образцы из ПЭ, АБС-пластика (акрилонитрилбутадиенстирольного пластика) изгибаются и сохраняют изгиб; образцы из ПС изгибаются с растрескиванием в месте изгиба и сохраняют изгиб; образцы из ПММА и сополимера стирола с метилметакрилатом растрескиваются при изгибе; образцы из жесткого ПВХ, сополимеров этилена с пропиленом, композиции из смеси АБС-пластика и ПВХ легко изгибаются и выпрямляются; образцы из политетрафторэтилена и ПА изгибаются и пружинят при сгибании; образцы из ПП, пентапласта практически не изгибаются.

Прозрачные пленки, и твердые, полужесткие образцы, как правило, изготавливаются на основе термопластов.

Для пленочных материалов проводится проба на разрыв. Легко и прямо разрываются пленки, полученные из целлюлозы. Также без особых усилий рвутся пленки из полистирола с образованием неровных краев. Пленки из ПЭ и ПП при разрыве становятся вязкими, растягиваются перед разрывом (сильнее – полипропиленовые пленки), образуют при разрыве волокнистые края; пленки из ПВХ растягиваются и разрываются с образованием рваных краев; пленки из поливинилового спирта растягиваются, затем под влиянием усилия разрыв сдвигается в сторону; пленки из фторопласта-4 и других фторированных полимеров разрываются с треском.

Процедуру предварительной идентификации полимера проводят в следующем порядке:

1. Наблюдают поведение в пламени, которое оценивается по таблицам, описывающим характер поведения полимеров в пламени по

изменению цвета пламени, характеру плавления, выделяющимся запахам.

2. Определяют внешние физические характеристики – плотность (например, по данным флотации или седиментации), точку или интервал плавления. В отличие от традиционных аналитических методов, эти методы не требуют сложной и дорогостоящей аппаратуры, время измерения гораздо меньше, а результаты весьма достоверны.

3. Определяют растворимость полимеров с целью их идентификации и отделения от сопутствующих материалов (усилители, наполнители, пигменты, стабилизаторы и т.д.). Проверка на растворимость является наиболее простым способом идентификации. Для этого примерно 10 мг пробы смешивают с 1 мл растворителя и ступенчато нагревают при перемешивании. Поведение полимера в растворителе дает предварительные указания на его химическую структуру; однако подобное тестирование для идентификации полимеров ненадежно.

4. Определяют массовые доли элементов (углерод, водород, азот, галогены, фосфор, кремний, сера и др.).

5. Определяют содержание серы в золе и наличие или отсутствие неорганических добавок в полимере.

6. Определяют функциональные группы химическими или физико-химическими методами.

## Работа 1. Идентификация полимерных пленок

**Цель работы:** научиться определять вид полимерных пленок органолептическими методами и по их физическим свойствам, а также по отношению к нагреванию, характеру горения и химическим реакциям.

**Приборы, реактивы, и материалы:** уксусный ангидрид 2-5 капель; концентрированная серная кислота плотностью  $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$  1-2 капли; вода дистиллированная 200-250  $\text{см}^3$ ; термометр ртутный с пределом измерений от 0 до 300°C; песчаная баня в комплекте с контактным термометром (от 0 до 300°C) и термореле; электроплитка; капилляры стеклянные; фарфоровая чашка или пластинка; стакан вместимостью  $\sim 200 \text{ см}^3$ ; палочки стеклянные; ножницы; спиртовка; термостойкий шпатель или лопаточка; образцы полимерных пленок.

**Основные понятия.** Производители упаковочных материалов периодически сталкиваются с необходимостью распознавания природы полимерных пленок.

Хорошо известно, что основные свойства полимеров определяют молекулярной структурой, поэтому для прогнозирования свойств

полимерной структуры и ее идентификации достаточно знать, какие функциональные группы входят в состав макромолекул.

Функциональные группы можно определить с помощью инструментальных методов исследования (ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния и др.). Но эти методы требуют наличия оборудования и квалифицированного обслуживания.

Простые и быстрые способы распознавания основаны на том, что полимерные пленки существенно отличаются по органолептическим и физическим свойствам, а также по отношению к нагреванию, характеру горения и химическим реакциям. Это существенно облегчает необходимую идентификацию. В табл. 1-3 приведены основные показатели физических свойств и отличительные признаки полимерных пленок, наиболее часто используемых в качестве упаковки.

Таблица 1

### Органолептические свойства полимерных пленок

Показатель	Тип полимерной пленки				
	полиэтиленовая (ПЭ)	полипропиленовая (ПП)	поливинилхлоридная (ПВХ)	полиамидная или лавсановая (ПА или ПЭТФ)	целлофановая или ацетатная (АЦ)
1	2	3	4	5	6
Цвет, блеск, характер поверхности	Бесцветная, блестящая в тонком слое, гладкая	Бесцветная, блестящая, гладкая	Бесцветная, желтоватая в толстом слое, блестящая в тонком слое, гладкая	Бесцветная, блестящая в тонком слое, гладкая	Бесцветная, блестящая, гладкая
Прозрачность	Прозрачная в тонком слое, матовая в толстом	Прозрачная	Прозрачная в тонком слое	Прозрачная	Прозрачная
Жесткость или эластичность	Эластичная, легко растягивается в руках	Эластичная, легко растягивается в руках	Эластичная, легко растягивается в руках	Жесткие, в руках не растягиваются	Жесткие, в руках не растягиваются
Наличие шума при сминании	Не шумят при сминании	Слегка шумят при сминании	Не шумят при сминании	Шумят при сминании	Шумят при сминании

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6
Стойкость к раздиру	Стойкие к раздиру	Стойкие к раздиру	Стойкие к раздиру	Трудно, но расщепляются в направлении, перпендикулярном ориентации	легко расщепляются в направлении, перпендикулярном ориентации

Органолептическими методами отличить некоторые виды пленок достаточно сложно, поэтому для идентификации можно использовать физико-механические свойства пленок. Например, ПЭ и ПП можно отделить от остальных видов по показателю плотности (табл. 2).

Таблица 2

**Физико-механические свойства полимерных пленок  
(при толщине 25 мкм)**

Наименование полимеров	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Температура плавления, °С
Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП)	0,91-0,93	9-17	500	103-110
Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП)	0,92-0,97	17-35	300	125-137
Полипропилен (ПП)	0,90-0,93	41	300	160-176
Поливинилхлорид (ПВХ), непластифицированный	1,35-1,43	45-55	120	150-220 (T <sub>г</sub> )
Полиамид (ПА)	1,10-1,14	70-90	250-400	180-255
Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) (лавсан)	1,33-1,40	150-180	70-110	250-260
Ацетаты целлюлозы (АЦ)	1,29-1,33	49-83	15-45	Разрушаются
Гидрат целлюлоза		48-110	15-25	То же

Для разделения пленок из ПЭ и ПП и далее полиэтилена низкой плотности ПЭНП от полиэтилена высокой плотности ПЭВП необходимы дополнительные исследования. ПЭНП имеет молекулярные цепи более разветвленные, чем ПЭВП. По этой причине ПЭВП более кристаллический и обладает более высокой плотностью. ПЭНП по прочности на разрыв несколько уступает ПЭВП, а по стойкости к изгибу значительно превосходит ПЭВП, у которого более высокая жесткость и менее эластичные пленки. В то же время проницаемость ПЭВП, примерно, в 5-6 раз ниже, чем у ПЭНП. В связи с этим при необходимости для распознавания вида полиэтилена (ПЭНП или ПЭВП) нужно определять указанные показатели.

Все материалы полимерных пленок существенно различаются по температуре плавления (табл. 2). Следовательно, отличить пленки друг от друга можно также определив их температуру плавления.

Температурой плавления называют температуру, при которой вещество из твердого агрегатного состояния переходит в жидкое. Чистое вещество имеет строго определенную температуру плавления. Поэтому температура плавления характеризует степень чистоты продукта. На практике определяют температурный интервал плавления, т.е. интервал между началом плавления – появлением первой капли жидкости и концом плавления, когда все вещество превращается в жидкое состояние. Для чистого продукта температурный интервал составляет 1-3°С.

При затруднении в определении наименования полимера по органолептическим признакам и физическим свойствам выполняют дополнительные исследования пленок химическими методами. Как правило, к таким методам прибегают при арбитражных спорах, когда природу пленок невозможно установить иным путем. Для этого полимер можно подвергнуть реакции Либермана-Шторха-Моравского и по окраске идентифицировать полимер (табл. 3).

Таблица 3

### Окраска полимеров по реакции Либермана-Шторха-Моравского

Окраска	Полимеры
Медленно синее (фиолетовый оттенок), затем зеленеет	Поливинилхлорид
Отсутствует, иногда коричневая	Полиэтилен, полипропилен, полиамиды, полиэтилентерефталат, политетрафторэтилен, ацетилцеллюлоза.

Изучение поведения полимеров в пламени горелки – один из информативных приемов предварительной идентификации. Характерные особенности горения различных полимеров приведены в табл. 4.

Таблица 4

### Поведение полимеров в пламени горелки

Полимеры	Поведение материала в пламени горелки	Характер пламени	Запах
1	2	3	4
Полиэтилен	Плавится, горит хорошо, продолжает гореть при удалении из пламени.	Светящееся, внутри окрашено в синий цвет.	Горящего парафина

Продолжение табл. 4

1	2	3	4
Полипропилен	То же	То же	То же
Поликарбонаты	>>	Коптящее	***
Полиамиды	>>	Синеватое снизу, с желтыми краями	Жженого рога или горелых растений
Полиуретаны	>>	Желтое, синеватое снизу, серый дым	Резкий
Полистирол	Горит, продолжает гореть при удалении из пламени	Ярко-желтое, коптящее	Сладковатый цветочный запах стирола
Поливинилацетат	То же	Светящееся, окружено пурпурной каймой, искры	Уксусной кислоты
Полиакрилаты	>>	Синеватое, с небольшой белой верхушкой	Острый
Полиметакрилаты	Плавится, горит хорошо, продолжает гореть при удалении из пламени.	Светящееся, голубое снизу, слегка коптит.	Сладкий, цветочно-плодовый
Полиэтилентерефталат	То же	Желто-оранжевое, коптящее	Сладкий, ароматный
Поливиниловый спирт	Разбухает, размягчается, горит хорошо.	Светящееся, синеватое	Специфический, жира и рыбы
Эпоксидные смолы	Горит хорошо, продолжает гореть при удалении из пламени.	Желтое, коптящее	Специфический, свежий(в самом начале горения)
Целлюлоза	То же	Яркое, желто-белое	Жженой бумаги
Нитрат целлюлозы	Мгновенно воспламеняется и сгорает.	Яркое, белое	Оксидов азота
Этилцеллюлоза	Плавится, обугливается, горит хорошо.	Окружено желто-зеленой каймой	Сладковатый, жженой бумаги
Кремнийорганические соединения	Горит неровно, гаснет, образуется белая зола.	Желтое, белый дым	Формальдегида
Поливинилхлорид	Горит, при удалении из пламени, гаснет, размягчается.	Ярко-зеленое	Резкий, хлористого водорода
Поливинилхлорид	То же и много черной золы	То же	Сладковатый, затем резкий, хлористого водорода

Окончание табл. 4

1	2	3	4
Феноло-формальдегидные смолы	Загорается с трудом, горит плохо, сохраняет форму	Желтое	Фенола, формальдегида
Меламино-формальдегидные смолы	То же	Белое	Резкий, рыбь и формальдегида
Мочевино-формальдегидные смолы	Горит плохо, сильно обугливается, по краям белый налет	Желтое	Аммиака, формальдегида
Полиэтилен	Не плавится, не горит, разлагается	***	Резкий

### Методика выполнения работы.

1. Распознавание вида пленок органолептическими методами и по их физическим свойствам.

Полученную полимерную пленку внимательно рассмотрите, отметьте её внешние особенности. При этом учитывайте следующие факторы:

- цвет и блеск (наименование тона и оттенка, матовый или блестящий образец), и характер поверхности (маслянистая, гладкая, шероховатая);
- прозрачность (прозрачная, полупрозрачная, непрозрачная);
- твердость, жесткость или эластичность, гибкость;
- характер шума при сминании пленки и ее стойкость к раздиру.

Результаты полученных исследований сопоставите с данными табл. 1.

2. Распознавание вида пленок по их физическим свойствам.

Для испытаний нарежьте ровные полоски полимерных пленок шириной ~ 1 см и длиной ~ 3 см и с помощью стеклянных палочек погружите на дно широкого стакана или ванночки с водой, избегая появления пузырьков воздуха, искажающих опыт.

Как видно из табл. 2, плотность ПЭ и ПП меньше единицы. Пленки на их основе будут всплывать со дна стакана с водой. Плотность других полимеров больше единицы, поэтому пленки других полимеров будут опускаться на дно при погружении в воду.

По результатам испытаний определите тип пленки: на основе ПЭ и ПП или пленка на основе ПВХ, ПА, целлюлозы и др.

3. Идентификация полимерных пленок по химическим свойствам.

Для проведения реакции Либермана-Шторха-Моравского на фар-

форовую пластинку поместите кусочек исследуемой пленки. Нанесите на него несколько капель уксусного ангидрида и каплю концентрированной серной кислоты плотностью  $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ . В течение 30 мин наблюдайте за окраской жидкости и поверхности пленок, отмечая при этом цвета и последовательность их изменения. Сравните наблюдения с данными табл. 3.

По результатам данных испытаний можно определить пленку на основе ПВХ.

#### 4. Определение природы пленок по температуре плавления.

Примеси влаги и посторонних веществ изменяют температуру плавления, расширяют температурный интервал, поэтому перед определением температуры плавления пленку предварительно высушите, затем нарежьте на мельчайшие кусочки, так как мелкие частицы плавятся быстрее.

Далее в сухую капиллярную трубочку 4 (рис. 1) длиной 40-60 мм и внутренним диаметром примерно 1 мм, запаянную с одного конца, поместите кусочки нарезанной пленки, для этого можно использовать тонкую проволоку или спицу. Уплотнение повторяют до получения слоя вещества высотой 2-3 мм.

Капилляр 4 с веществом прикрепите резиновым колечком на кончике лабораторного термометра 2 таким образом, чтобы находящееся в капилляре вещество было расположено на уровне середины шарика ртути термометра. Термометр 2 с капилляром поместите в песчаную баню 1 так, чтобы ртутный шарик термометра и нижний кончик капилляра были заглублены в песок. Включите электроплитку 6 и отрегулируйте нагрев таким образом, чтобы температура поднималась на 1-2°C в минуту. За 5-10°C до ожидаемого нижнего интервала плавления нагревание несколько ослабьте и в это время внимательно наблюдайте за состоянием вещества.

Появление первой капли жидкости в капилляре и образование мениска считайте началом плавления. Конец плавления отметьте, когда исчезнут последние крупинки твердого вещества. Полученную температуру плавления сравните с данными, приведенными в табл. 2, и сделайте вывод о природе исследуемой полимерной пленки.

5. Распознавание полимерных пленок по поведению в пламени горелки.

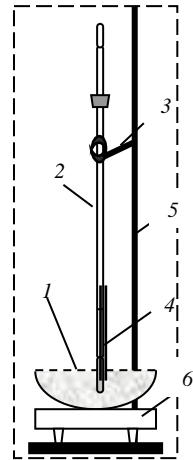


Рис. 1. Прибор для определения температуры плавления веществ



Для выполнения анализа на кончик шпателя или термостойкой лопаточки поместите небольшое количество вещества и внесите в синий конус пламени газовой горелки или спиртовки. Внимательно следите за процессом и отмечайте характерные особенности горения: воспламеняемость, обугливание, плавление, запах, цвет пламени, наличие копоти, дыма, самогашение, наличие золы, окраска золы и др.

Полученные результаты наблюдений за горением сопоставьте с характеристиками горения известных полимеров и олигомеров, приведенными в табл. 4. Из табл. видно, что желтым, сильно коптящим пламенем горят ароматические полимеры и олигомеры: полистирол ПС, полиэтилентерефталат ПЭТФ, эпоксидные смолы ЭС и др. Голубое пламя характерно для кислородсодержащих полимеров и олигомеров: поливинилового спирта ПВС, полиамидов, полиакрилатов, например полиметилметакрилата ПММА и др. Зеленое пламя наблюдается при горении хлорсодержащих полимеров, таких как поливинилхлорид ПВХ, поливинилиденхлорид и др.

Окончательное решение о том, из какого материала изготовлена полимерная пленка, принимается по результатам комплексной оценки по органолептическим свойствам, по плотности, по химическим реакциям, по признакам горения и по температуре плавления.

### **Контрольные вопросы**

1. Что относится к физическим показателям полимерного материала?
2. Охарактеризуйте распознавание вида пленок органолептическими методами.
3. Дайте определение понятиям абсолютной и относительной плотности.
4. Перечислите методы определения плотности жидкостей и твердых веществ. Дайте краткую характеристику перечисленным методам.
5. Опишите особенности реакции Либермана-Шторха-Моравского.
6. Что такое влажность полимерного материала, в каких единицах она измеряется?
7. Как влияет на полимерный материал наличие влаги и примесей?
8. Какие методы определения влаги в материалах существуют? Кратко их охарактеризуйте.
9. Охарактеризуйте влияние состава полимерной пленки и строения полимера на ее плотность.
10. Дайте определение понятиям температура плавления, температура кристаллизации?
11. Как определяют природу пленок по температуре плавления?

12. Характерные особенности горения для распознавания полимерных пленок.
13. Температура размягчения смол. Какой прибор используют для ее определения? Опишите принцип его работы.
14. Как определяют температуру кипения?
15. Что представляют собой маркировочные и арбитражные методы анализа?

## Работа 2. Идентификация органических стекол

**Цель работы:** научиться определять вид полимерного материала (полиметилметакрилат или полистирол) органических стекол.

**Приборы, реактивы и материалы:** растворители (ацетон, этилацетат, уксусная кислота) 30 см<sup>3</sup>. Установка для перегонки органических веществ под атмосферным давлением, включающая колбу Вюрца с термометром (от 0 до 350°C), прямой холодильник, алонж и приемную колбу; электроплитка, воздушная баня; стеклянные пробирки вместимостью 20-25 см<sup>3</sup> (2 шт); ступка фарфоровая или агатовая с пестиком; баня водяная; рефрактометр лабораторный; бумажка индикаторная универсальная; палочки стеклянные; ножницы; спиртовка; термостойкий шпатель или лопаточка; образцы полимерных стекол.

**Основные понятия.** *Органическими стеклами* в технике называют прозрачные твердые материалы на основе органических полимеров, таких как полиметилметакрилат ПММА, полистирол ПС, поликарбонаты ПК, эфиры целлюлозы (этролы) и др. Но чаще всего под *органическим стеклом* в промышленности подразумевают прозрачный листовый материал из ПММА.

Органические стекла обладают светопрозрачностью. т.е. способны пропускать от 75 до 92% падающего излучения с длиной волны ~600 нм (так называемого видимого света).

Распознавание органических стекол основано:

- на различной растворимости полимерных стекол (полиметилметакрилата и полистирола) в органических растворителях;
- на различиях в характере горения;
- на термическом разложении двух полимеров до мономеров с последующим анализом свойств полученных мономеров.

При идентификации по растворимости наблюдают процессы растворения или набухания.

*Набухание* – это явление увеличения объема и массы полимера при контакте с растворителем с сохранением границы между полимером и растворителем.

*Растворение* – это явление взаимного диспергирования (переме-

шивания) молекул полимера и молекул растворителя с образованием гомогенной однофазной системы. При растворении постепенно исчезает граница и различия внешнего вида между полимером и растворителем.

### **Методика выполнения работы.**

1. *Изучение растворимости органических стекол.* Полученный образец органического стекла в количестве ~ 0,5 г измельчите в фарфоровой или агатовой ступке и поместите в 3 пробирки. Работу проводите в вытяжном шкафу. В каждую пробирку добавьте по 5-10 см<sup>3</sup> одного из трех растворителей (ацетон, этилацетат, уксусная кислота). Встряхните пробирки и оставьте стоять на 1,0-1,5 ч. После этого отметьте характер набухания и растворения.

Если растворение не наблюдается ни в одной из пробирок или растворение является частичным, то пробирки осторожно нагрейте на горячей водяной бане и зафиксируйте происходящие изменения. Результаты наблюдений сравните с данными о растворимости полимеров, приведенными в табл. 5.

По результатам растворимости сделайте предварительные выводы о природе исследуемого полимерного стекла.

Таблица 5

### **Растворимость синтетических смол**

Смолы	Растворители		
	этилацетат	ацетон	уксусная кислота
Полиметилметакрилат	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>
Полиметакрилаты	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>Hр</i>
Полистирол	<i>Hб</i>	<i>Hб</i>	<i>Hр</i>

*P* – растворим, *Hр* – нерастворим, *Hб* – набухает.

2. *Распознавание органических стекол по поведению в пламени горелки.* На кончик шпателя или термостойкой лопаточки поместите небольшое количество вещества и внесите в синий конус пламени газовой горелки или спиртовки. Внимательно следите за процессом и отмечайте характерные особенности горения: воспламеняемость, обугливание, плавление, запах, цвет пламени, наличие копоти, дыма, самогашение, наличие золы, окраска золы и др.

Органическое стекло из полистирола горит ярким желтым и сильно коптящим пламенем, а органическое стекло из полиметилметакрилата – голубоватым пламенем с выделением сладковатого запаха.

Результаты наблюдений за горением исследуемого образца сопо-

ставьте с известными характеристиками горения полимеров, приведенными в табл. 4, и сделайте вывод о природе органического стекла.

3. *Термическое разложение (деполимеризация) органических стекол и анализ продуктов разложения.*

В колбу Вюрца с отводной трубкой поместите ~ 20-30 г крошки анализируемого полимера. Соедините колбу с прямым холодильником, алонжем и приемной колбой. В горлышко колбы Вюрца вставьте насадку или пробку с термометром. В прямой холодильник пустите воду для охлаждения. Включите электроплитку и постепенно нагревайте колбу Вюрца на воздушной бане.

При температуре ~ 160-200 °С начинается разложение (деполимеризация) полимера и отгоняется жидкий мономер, который конденсируется на стенках холодильника и стекает в приемную колбу. Мономер, как правило, имеет желтоватую окраску, которую придают ему побочные продукты разложения.

В приемной колбе соберите ~ 5-10 см<sup>3</sup> мономера-сырца. У мономера-сырца определите следующие показатели:

1) кислотность среды (рН мономера-сырца) с помощью универсальной индикаторной бумажки;

2) коэффициент рефракции (показатель преломления) определите по методике, подробно изложенной в этапе 2 работы 3.

Найденные значения рН и показателей преломления дистиллята (мономера) сравните с табличными для чистых мономеров стирола и метилметакрилата (табл. 6).

*Таблица 6*

### **Характеристика продуктов разложения органических стекол**

Полимеры	Мономер	Коэффициент преломления чистого мономера, Кр	Реакция продуктов пиролиза
Полистирол	Стирол	1,5470	Нейтральная
Полиметилметакрилат	Метилметакрилат	1,4130	Кислая

По результатам растворимости, признакам горения полимеров и характеристикам продуктов разложения сделайте окончательные выводы о природе того и другого исследованного органического стекла.

### **Контрольные вопросы**

1. Что представляет собой органическое стекло? На чем основано распознавание природы органических стекол?

2. Охарактеризуйте процессы растворение и набухание полимеров.
3. Что такое показатель преломления? От каких факторов он зависит?
4. Расскажите принцип работы рефрактометра.
5. Как проводят термическое разложение (деполимеризация) органических стекол и анализ продуктов разложения?
6. Дайте определение понятиям абсолютной и относительной плотности.
7. Дайте краткую характеристику методам определения плотности твердых веществ.
8. Что такое влажность полимерного материала, в каких единицах она измеряется?
9. Какие методы определения влаги в материалах существуют? Кратко их охарактеризуйте.
10. Охарактеризуйте методы и приборы для определения вязкости полимеров.
11. Объясните понятия динамическая вязкость, кинематическая вязкость, относительная вязкость. В каких единицах измерения они выражаются?
12. Температура вспышки и воспламенения полимерных материалов. Охарактеризуйте методы определения этих характеристик.
13. Как определяют температуру плавления и температуру кристаллизации?
14. Какой показатель определяют с помощью прибора Уббеллоде? Расскажите принцип работы этого прибора.
15. Температура размягчения смол. Какой прибор используют для ее определения? Опишите принцип его работы.

### **Работа 3. Идентификация карбаминоформальдегидных смол**

**Цель работы:** научиться определять комплекс физико-химических свойств (внешний вид, плотность, смешиваемость с водой, время желатинизации, кислотность, коэффициент рефракции, массовая доля сухого остатка и др.)

**Приборы, реактивы и материалы:** стаканы стеклянные вместимостью 50, 250 и 500 см<sup>3</sup>; пипетка объемом 1 см<sup>3</sup>; пробирки стеклянные вместимостью 20-25 см<sup>3</sup> (2 шт.); секундомер; термометр ртутный (от 0 до 150°C), палочки стеклянные (2 шт.); весы лабораторные; рефрактометр лабораторный; вискозиметр ВПЖ-4 (100 см<sup>3</sup> и диаметр сопла 4 мм); электроплитка; бумага индикаторная универсальная; денсиметр (ареометр) для измерения плотности в пределах 1,24-1,28 г/см<sup>3</sup>; цилиндр объемом 250 см<sup>3</sup>; образцы карбаминоформальдегидных смол

(КФ-МТ-15, ПКП-52, КФ-Ж), аммоний хлористый 20%-й раствор 10-20 см<sup>3</sup>.

**Основные понятия.** Метод основан на определении комплекса физико-химических свойств образца карбамидоформальдегидной смолы (КФС) не установленного типа и сопоставлении полученных результатов с нормативными показателями для известных марок карбамидоформальдегидных смол (табл. 7).

Таблица 7

**Свойства карбамидоформальдегидных смол  
промышленных марок**

Наименование показателей	Норма для марки смолы		
	КФ-МТ-15	ПКП-52	КФ-Ж
Внешний вид	Однородная суспензия от белого до светло-кремового или серого цвета без посторонних включений		
Коэффициент рефракции	1,462-1,468	1,471- 1,486	1,464- 1,472
Вязкость условная по ВЗ-4, с	30-70	40-90	30-80
Концентрация водородных ионов, рН	7,0-8,5	7,5-9,0	7,0-8,5
Время желатинизации при 100°С, с	40-80	55-90	45-70
Смешиваемость смолы с водой по объему	1 : 2	1 : 7 ÷ 1 : 10	1 : 2 ÷ 1 : 4
Плотность олигомера, г/см <sup>3</sup>	1,25-1,26	1,26-1,28	1,25-1,27

Коэффициент рефракции или показатель преломления  $n$  – важная физико-химическая константа, которая зависит от химической природы, структуры и концентрации вещества.

Измерение коэффициента рефракции основано на явлении преломления луча монохроматического света при прохождении его через слой исследуемого вещества и дальнейшего полного внутреннего отражения от поверхности призмы. Области преломления и полного внутреннего отражения света наблюдаются как области тени и света с четкой границей раздела между ними.

При изготовлении и применении карбамидоформальдегидных (карбамидных), фенолоформальдегидных (фенольных) смол, лакокрас-

сочных материалов, клеев и др. жидкостей обычно пользуются показателем условной вязкости. *Условной вязкостью* называют время истечения в секундах определенного объема жидкости через калиброванное сопло вискозиметра при температуре 20°C.

Желатинизация – это процесс превращения жидких смол (олигомеров) сначала в студнеобразное, а затем в твердое, неплавкое и нерастворимое вещество. Время желатинизации зависит от химической природы и структуры смол, поэтому отличается для различных марок смол.

Смешиваемость смол с водой также зависит от их химической природы и структуры, поэтому отличается для различных марок смол.

Плотность характеризует идентичность, чистоту и концентрацию вещества. Плотность олигомера определяют денсиметром (ареометром). Сущность метода основана на законе Архимеда.

#### **Методика выполнения работы.**

1. *Определение внешнего вида олигомеров.* Определите внешний вид карбаминоформальдегидных олигомеров (КФО) при 20°C визуальным просмотром исследуемой пробы в проходящем свете в пробирке. В ходе наблюдений оцените: однородность жидкости, вязкость жидкости, наличие или отсутствие механических включений или сгустков, цвет олигомера.

Результаты наблюдений внесите в таблицу и сравните с характеристиками, присущими известным маркам КФО.

#### 2. *Определение показателя преломления.*

Показатель преломления  $n$  определите с помощью лабораторного рефрактометра с пределами измерений  $n$  от 1,300 до 1,700 в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

Рефрактометр состоит из двух призм (призменный блок), окуляра и рукоятки. Между двумя призмами равномерно нанесите слой исследуемой жидкости, и сомкните призменный блок. В окно верхней (или нижней) части блока направляется пучок монохроматического излучения от лампы. Пучок света преломляется в слое жидкости и полностью отражается от поверхности второй призмы; граница света и тени (полного внутреннего отражения) видна в окуляре рефрактометра. В окуляре рефрактометра видны также пунктирная визирная линия (*в центре*) и отградуированная шкала показателей преломления (*слева*). Передвигая рукоятку окуляра совместите визирную линию с границей света и тени (с линией раздела). По положению линии раздела на шкале слева определите значение коэффициента рефракции.

По окончании измерения удалите жидкость с призм рефрактометра, очистите призмы ватой, смоченной в растворителе, и затем протри-

те их досуха.

*До начала измерения показателя преломления исследуемой жидкости проверьте правильность показаний рефрактометра по дистиллированной воде и определите знак и величину систематической ошибки, которую учтите при записи реальных значений показателей преломления. (При правильной установке прибора показатель преломления дистиллированной воды при 20°C должен равняться 1,333).*

Значения показателей преломления исследуемой смолы запишите в таблицу и сопоставьте с коэффициентами рефракции известных марок КФС.

### *3. Определение вязкости смолы.*

Условную вязкость смол определите с помощью вискозиметра ВПЖ-4, имеющего объем резервуара 100 см<sup>3</sup> и диаметр сопла 4 мм. Перед определением резервуар вискозиметра промойте растворителем и высушите. Сопло вискозиметра должно быть тщательно очищено от остатков ранее исследуемых жидкостей.

Вискозиметр установите в горизонтальном положении. Под вискозиметр поставьте сосуд емкостью не менее 110 см<sup>3</sup>. Отверстие сопла закрывают снизу пальцем, вискозиметр заполняют до краев испытуемой смолой. Дайте смоле перед измерением отстояться в течение 5-10 мин для выхода из неё пузырьков воздуха. Затем откройте отверстие и одновременно с появлением вытекающей из сопла жидкости включают секундомер. В момент прекращения течения жидкости из сопла или в момент появления прерывающейся струи для вязких жидкостей остановите секундомер.

Время, пошедшее на истечение жидкости из вискозиметра, является условной вязкостью этой жидкости. За окончательный результат примите среднее значение двух параллельных определений условной вязкости.

Значения условной вязкости исследуемой смолы занесите в таблицу и сравните с аналогичными показателями известных марок КФС.

### *4. Определение концентрации водородных ионов.*

Концентрацию водородных ионов (величину рН) определите с помощью универсальной индикаторной бумаги. Полученные данные вносите в таблицу свойств анализируемой смолы.

### *6. Определение времени желатинизации смолы.*

В стакане емкостью 50 см<sup>3</sup> при 20°C взвесьте 20 г анализируемой смолы с погрешностью не более  $\pm 0,1$  г, добавьте пипеткой 1 см<sup>3</sup> 20%-го раствора хлорида аммония, тщательно перемешайте стеклянной палочкой в течение 5 мин, в результате получите клеевой раствор. Хлорид аммония играет роль отвердителя в приготовленном клеевом



растворе.

Приготовленный клеевой раствор в количестве около 2 г перенесите в пробирку. Опустите пробирку в кипящую водяную баню так, чтобы уровень раствора в пробирке был на 10-20 мм ниже уровня воды в водяной бане. В момент погружения пробирки в баню включите секундомер. Клеевой раствор в пробирке непрерывно перемешивайте палочкой до начала его желатинизации. Время в секундах с момента погружения пробирки в кипящую воду до момента потери текучести клеевого раствора и есть время желатинизации при 100°C.

Опыт повторите дважды, среднее арифметическое параллельных измерений примите за окончательный результат и запишите в таблицу, сопоставьте с аналогичными показателями известных марок КФС.

*7. Определение предельной смешиваемости с водой.*

В цилиндр емкостью 250 см<sup>3</sup> налейте 10 см<sup>3</sup> смолы и порциями по 10 см<sup>3</sup> добавляйте воду с температурой 20°C. После добавления каждой порции воды содержимое цилиндра встряхивайте и следите: выпадают или нет хлопьевидные частички, происходит или нет коагуляция смолы, а также наблюдается или нет расслоение смолы в течение 5 мин.

Под коагуляцией понимают образование в смеси творожистого осадка, прилипающего к стенкам цилиндра и плохо смывающегося холодной водой.

Отметьте соотношение по объему "смола : вода", при котором начинается коагуляция, хлопьеобразование или расслоение смолы.

Результаты испытаний внесите в таблицу и сравните смешиваемости с водой анализируемой смолы и смешиваемости известных марок КФС.

*8. Определение плотности олигомеров.*

В чистый цилиндр (с внутренним диаметром не менее 5 см) налейте олигомер приблизительно на 1/2 – 2/3 объема цилиндра. Медленно, стараясь не задеть стенки цилиндра, в олигомер опустите сухой и чистый ареометр, придерживая его за верхний конец. Ожидайте 2-3 минуты, чтобы ареометр пришел в равновесие; при этом необходимо, чтобы он не касался дна и стенок цилиндра. По делению шкалы на денсиметре, против которого установился верхний мениск анализируемого олигомера отсчитайте значение плотности олигомера. Если ареометр тонет или всплывает на поверхность испытуемой жидкости, то нужно использовать другие ареометры набора соответственно с большим и меньшим диапазоном плотностей.

За окончательное значение плотности жидкости возьмите среднее арифметическое значение двух параллельных определений. Получен-

ные результаты внесите в таблицу и сопоставьте с плотностью известных промышленных марок КФС.

В заключение работы необходимо сравнить все экспериментальные данные с табличными значениями (см. табл. 7) и установить конкретные марки исследованных карбамидоформальдегидных смол.

### **Контрольные вопросы**

1. Объясните понятия динамическая вязкость, кинематическая вязкость, относительная вязкость.
2. Охарактеризуйте методы и приборы для определения вязкости полимеров.
3. Что такое показатель преломления? От каких факторов он зависит?
4. Расскажите принцип работы рефрактометра.
5. Что относится к физическим показателям полимерного материала? Дайте определения.
6. Дайте определение понятиям время желатинизации и жизнеспособность смолы.
7. Дайте определение понятиям абсолютной и относительной плотности.
8. Перечислите методы определения плотности жидкостей и твердых веществ. Дайте краткую характеристику перечисленным методам.
9. Что такое влажность полимерного материала, в каких единицах она измеряется?
10. Какие методы определения влаги в материалах существуют? Кратко их охарактеризуйте.
11. Температура вспышки и воспламенения полимерных материалов. Охарактеризуйте методы определения этих характеристик.
12. Какой показатель определяют с помощью прибора Уббеллоде? Расскажите принцип работы этого прибора.
13. Как определяют температуру плавления и температуру кристаллизации?
14. Температура размягчения смол. Какой прибор используют для ее определения? Опишите принцип его работы.
15. От чего зависит смешиваемость смол с водой? Как определяют предельную смешиваемость?

### **Работа 4. Определение плотности полимерных образцов**

**Цель работы:** овладеть методами определения плотности полимеров и изделий из них, навыками идентификации полимеров по вели-

чине плотности.

**Приборы, реактивы, и материалы:** гидростатические весы, пикнометр ( $V = 100 \text{ см}^3$ ), пробирка (до  $5 \text{ см}^3$ ); спирт; фильтровальная бумага, образец полимерного изделия (ПЭ, ПВХ), гранулированный полимер (ПЭВД, ПС, ПВХ), сыпучие материалов (пресс-порошок, древесная мука).

**Основные понятия.** Плотность можно рассматривать как наиболее существенную характеристику полимерных материалов. На ее величину оказывают влияние: строение полимера (аморфный, кристаллический), содержание кристаллической фазы; содержание наполнителя, его вид (порошок, волокно, ткань, газ и т.д.).

Для большинства полимеров плотность находится в интервале от  $0,8$  до  $2 \text{ г/см}^3$ .

Наполненные полимеры – пластмассы, имеют более широкий интервал значений плотности: от  $0,02$  для газонаполненных полимеров до  $3 \text{ г/см}^3$  для металлопластов.

Важными объемными характеристиками сыпучих материалов являются удельный объем и насыпная плотность. Величины эти характеристик зависят от их истинной плотности, формы частиц, гранулометрического состава, влажности.

Для переработки более пригодны порошки с меньшим удельным объемом, так как они содержат меньшее количество воздуха, который снижает теплопроводность и ухудшает качество получаемых изделий.

Величина, обратная удельному объему, носит название *насыпной плотности*  $\rho_n$ . Наибольшей насыпной плотностью при прочих равных условиях обладают материалы со сферической формой частиц, так как в этом случае достигается наибольшая плотность упаковки. При переработке материалов с малой насыпной плотностью (большим удельным объемом) и большим коэффициентом уплотнения имеют место низкая производительность, большие удельные энергозатраты.

### **Методика выполнения работы.**

1. *Определение плотности готовых изделий гидростатическим взвешиванием (ГОСТ 15139-69).*

Образец объемом не менее  $1 \text{ см}^3$  подвесьте с помощью нитки к коромыслу гидростатических весов и последовательно взвесьте на воздухе и в дистиллированной воде (если образец тонет в воде) или спирте при температуре  $20 \pm 1,5^\circ\text{C}$  с точностью не ниже  $0,001 \text{ г}$ .

Плотность рассчитайте по отношению массы образца в воздухе ( $m_1$ ) к его объему, численно равному выталкивающей силе воды, то есть разности весов образца в воздухе и в воде ( $m_2$ ), отнесенной к плотности жидкости  $\rho_{\text{ж}}$

$$\rho = \frac{m_1 \rho_{\text{ж}}}{(m_1 - m_2)}, \text{г/см}^3$$

2. *Определение плотности гранулированного полимерного материала пикнометрическим методом (ГОСТ 15139-69).*

Навеску исследуемого полимера 3 г, взвешенную с точностью до 0,001 г, поместите в предварительно взвешенный пикнометр объемом 100 см<sup>3</sup>, заполненный до метки жидкостью, инертной по отношению к материалу, в которой полимер тонет (дистиллированная вода или этиловый спирт). Так как уровень жидкости при этом повышается, избыток ее осторожно удалите фильтровальной бумагой до метки, после чего пикнометр снова взвесьте.

Плотность гранулированного полимера (г/см<sup>3</sup>) рассчитайте по формуле

$$\rho = \frac{m_1 \rho_{\text{ж}}}{m_0 + m_1 - m_2}, \text{г/см}^3$$

где  $m_1$  – масса сухого материала, г;  $m_0$  – масса пикнометра с жидкостью, г;  $m_2$  – масса пикнометра с жидкостью и гранулами после удаления избытка жидкости, г;  $\rho_{\text{ж}}$  – плотность жидкости, г/см<sup>3</sup>.

3. *Определение удельного объема и насыпной плотности сыпучих материалов (ГОСТ 11035-64).*

В предварительно взвешенный (с точностью до 0,1 г) цилиндрический сосуд свободно, без встряхивания и постукиваний насыпьте материал. Избыток материала срежьте ножом. Наполненный сосуд снова взвесьте.

Удельный объем порошков и гранул вычислите по формуле

$$V_{\text{уд}} = \frac{V}{m}, \text{см}^3 / \text{г}$$

где  $V$  – объем сосуда, см<sup>3</sup>;  $m$  – масса порошка в объеме сосуда, г.

Насыпную плотность  $\rho_{\text{н}}$  вычислите по формуле

$$\rho_{\text{н}} = \frac{1}{V_{\text{уд}}}, \text{г/см}^3.$$

Удельный объем и насыпную плотность вычислите как среднее арифметическое по данным трех определений, определите доверительный интервал для полученных значений.

Среднее арифметическое значение плотности, полученное в результате трех измерений, различающихся не более чем на 1 %, принимается за окончательный результат. Полученный результат сравнивают со справочными данными табл. 8.

Таблица 8

**Значения истинной и насыпной плотности полимеров,  
наполнителей**

Полимер (пластмасса)	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Полипропилен	0,9–0,91
Полиэтилен низкой плотности	0,913–0,929
Полиэтилен высокой плотности	0,94–0,967
Полистирол, ударопрочный ПС	1,04–1,07
Полиамид	1,12–1,16
Полиметилметакрилат	1,18–1,2
Поливинилхлорид пластифицированный	1,2–1,4
Полиэтилентерефталат	1,37–1,4
Фенопласты	1,3–1,9
Аминопласты	1,3–1,2
Текстолит	1,3–1,9
ФФС	1,25–1,38
Насыпная плотность ФФС	0,60–0,69
Насыпная плотность древесной муки	0,150–0,165
Насыпная плотность пресс-порошков из ФФС	0,614–0,83
Хлопчатобумажная ткань (бельтинг)	0,4–0,45
Хлопчатобумажная ткань, пропитанная смолой	0,8–0,96

**Контрольные вопросы**

1. Что относится к физическим показателям полимерного материала?
2. Объясните понятия абсолютной и относительной плотности.
3. Перечислите методы определения плотности жидкостей и твердых веществ. Дайте краткую характеристику перечисленным методам. Какие методы используются в данной работе?
4. Охарактеризуйте влияние состава пластмассы и строения полимера на ее плотность.
5. Какие показатели характеризуют объемные свойства полимерных материалов?
6. От чего зависят объемные характеристики порошкообразных и

- гранулированных полимерных материалов?
7. Для чего необходимы характеристики объемных свойств порошкообразных и гранулированных материалов?
  8. Дайте определение понятиям удельный объем, насыпная плотность. В каких единицах измерения они выражаются?
  9. Как определяют температуру плавления и температуру кристаллизации?
  10. Дайте определение понятию температуры кипения? Как ее определяют?
  11. Дайте определение температуры каплепадения? Расскажите принцип действия прибора Уббелоде.
  12. Температура размягчения смол. Какой прибор используют для ее определения? Опишите принцип его работы.
  13. Температура вспышки и воспламенения полимерных материалов. Охарактеризуйте методы определения этих характеристик.
  14. Виды вязкости. Методы и приборы для определения вязкости.
  15. Что означает понятие желатинизация смолы? Как определяют время желатинизации смолы?

### **Работа 5. Определение содержания связующего в полимерных композитах с минеральным наполнителем**

**Цель работы:** научиться определять процентное содержания связующего в полимерных композитах и содержание посторонних примесей минерального происхождения в полимерах, сравнить их с нормами.

**Приборы, реактивы и материалы:** муфельная печь, керамические тигли – 3 шт, термощкаф, бюксы – 3 шт., весы аналитические ВЛГ, фильтры беззольные (типа белая лента), щипцы, эксикатор; стекловолокно, наполненные минеральными наполнителями термопласты, пресс-порошки.

**Основные понятия.** Методика определения содержания связующего в полимерных композитах с минеральным наполнителем основана на фиксации потери массы испытуемого материала при прокаливании в муфельных печах, выдерживая его до полного выгорания связующего. Поскольку содержание влаги в веществе является переменной величиной, влияющей на конечный результат анализа, то для получения сравнимых данных следует массу воды во взятой навеске исключить из расчетов. Это можно сделать двумя путями: вещество подвергают анализу и параллельно определяют содержание влаги  $W$  или вещество предварительно высушивают до постоянной массы, а затем берут навеску для анализа.

### Методика выполнения работы.

#### 1. Определение содержания связующего.

Три навески по ~ 3 г материала с точностью  $\pm 0,0001$  г поместите в предварительно прокаленный и взвешенный керамический тигель. Установите его в нагретую муфельную печь при температуре 500-600 °С. После выжигания тигель с навеской охладите на воздухе, а затем в эксикаторе с  $\text{CaCl}_2$ , взвесьте. Прокаливайте, охлаждайте и взвешивайте до получения расхождения между последовательными взвешиваниями не более 0,0005 г.

Содержание полимерного связующего (%) вычислите по формуле

$$\omega = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \cdot (100 - W),$$

где  $m_0$  – масса прокаленного тигля, г;  $m_1$  и  $m_2$  – масса тигля с материалом до и после выжигания соответственно, г;  $W$  – содержание влаги и летучих веществ, % (величина, полученная в п.2).

За конечный результат примите среднее арифметическое из трех определений.

#### 2. Определение содержания влаги и летучих веществ.

В трех чистых предварительно взвешенных с закрытой крышкой бюксах взвесьте ~ 3 г материала с точностью  $\pm 0,0001$  г. Открытый бюкс поместите в термошкаф. Температурно-временной режим сушки определяется типом полимерного материала. В веществах, стойких к повышенной температуре, влагу определяют высушиванием до постоянной массы при температуре на 10-15°С ниже температуры плавления. После сушки бюкс закройте крышкой и перенесите в эксикатор с прокаленным хлоридом кальция для охлаждения материала до комнатной температуры. Затем бюкс повторно взвесьте.

Относительное содержание влаги и летучих веществ  $W$  (%) рассчитайте по формуле

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \cdot 100,$$

где  $m_0$  – масса сухого бюкса, г;  $m_1$  и  $m_2$  – масса бюкса с материалом до и после удаления влаги соответственно, г.

Расхождение между параллельными определениями не должно превышать 0,1%. За конечный результат примите среднее арифметическое из трех определений. Сравните полученный результат с табличным значением по ГОСТ.

### Контрольные вопросы

1. Как определяют содержания связующего в полимерных композициях?
2. Какие компоненты входят в состав полимерных материалов? Какова их роль?
3. Что такое влажность полимерного материала, в каких единицах она измеряется?
4. Объясните понятия кристаллизационной и гигроскопической влажности?
5. Как определяют содержание влаги и летучих веществ в полимерных материалах методом высушивания?
6. Какие методы определения влаги в материалах существуют? Кратко их охарактеризуйте.
7. Как влияет на изделие наличие влаги сверх нормы в сырье?
8. Что такое зольность полимера? Опишите методику определения золы в полимерах?
9. Охарактеризуйте методы определения плотности жидкостей и твердых тел.
10. Температура размягчения смол. Метод Кремера-Сарнова.
11. Желатинизация полимерных смол. Каким показателем характеризуют желатинизацию смол и как его определяют?
12. Дайте определение понятиям температура вспышки и температура воспламенения. Опишите принцип действия прибора Бренкена и аппарата Мартенса-Пенского.
13. Объясните понятия динамическая вязкость, кинематическая вязкость, относительная вязкость. В каких единицах измерения они выражаются? Как определяют вязкость полимеров?
14. Охарактеризуйте методы определения температуры плавления и температуры кристаллизации?
15. Как определяют температуру каплепадения?

### Работа 6. Определение содержания золы

**Цель работы:** найти содержание посторонних примесей минерального происхождения в полимерах и сравнить с нормами.

**Приборы, реактивы и материалы:** муфельная печь, керамические тигли – 5 шт, весы аналитические ВЛТ, фильтры беззольные (типа белая лента), щипцы, эксикатор; эластомер (каучук) или пластик (поливинилхлорид, полиэтилен), стекловолокно.

**Основные понятия.** *Зольность полимера* – показатель, характери-



зующий содержание в полимере минеральных веществ. Зольность определяют по массе остатка от термического разложения полимера на воздухе (после прокаливания остатка в муфельной печи при 800-1000°C). Выражают зольность в виде отношения (в %) массы остатка к массе исходного полимера.

Зольность полимера оказывает существенное влияние на некоторые свойства полимеров, так, например, с уменьшением зольности полимера повышается стойкость полимера к старению.

**Методика выполнения работы.** Возьмите около 10 г пластика (поливинилхлорида или полиэтилена) или 2-5 г каучука, нарежьте на кусочки размером 0,5x0,5x0,5 мм и взвесьте. Затем образцы заверните в беззольный фильтр и поместите в тигель, предварительно прокаленный до постоянной массы при температуре 550-850°C в зависимости от сжигаемого вещества, и взвесьте.

Для сжигания образца тигель с навеской поместите в муфельную печь, нагретую до определенной температуры в зависимости от сжигаемого материала (см. табл. 9.), в менее нагретую ее зону, чтобы избежать быстрого воспламенения и связанных с этим потерь образца. «Коксование» полимера считают законченным после того, как прекратится выделение паров органических веществ.

После обугливания тигель с остатком передвиньте на середину печи и сжигайте пробу при полуоткрытом глазке дверцы. Затем тигель выньте из печи, охладите, к остатку пробы добавьте 6-10 капель дистиллированной воды, и снова поместите тигель в печь и прокаливайте осадок до получения светлой золы. Озоление считают законченным при отсутствии в золе черных включений. Зола должна иметь белый, серый или слегка желтоватый цвет.

Таблица 9

### Режим определения золы в полимерных материалах

Материал	Температура, °C	Продолжительность прокаливания
Бутадиеновый каучук: СКБ СКД	700-750 550-600	До исчезновения в золе черных включений
Бутадиен –стирольный каучук СКС	700	»»
Бутадиен – нитрильный каучук СКН	600-700	»»
Полиэтилен	700-800	»»
Поливинилхлорид	800-850	Первоначально тигель с содержанием нагревают на слабом пламени горелки до полного сгорания продукта горения, затем переносят в муфельную печь

Тигель с золой охладите в эксикаторе, взвесьте и снова поместите в муфельную печь на 20-30 мин. Прокаливайте, охлаждайте и взвешивайте до получения расхождения между последовательными взвешиваниями не более 0,0004 г. Содержание золы  $Z$  вычислите по формуле, %

$$Z = \frac{m_1 - m_0}{a} \cdot 100,$$

где  $a$  – масса навески, г,  $m_0$  – масса пустого тигля, г,  $m_1$  – масса тигля с золой, г

Содержание золы в каждом материале рассчитывается как среднеарифметическое из трех параллельных определений. Расхождение не должно превышать 0,1%.

### Контрольные вопросы

1. Что такое зольность полимера? В каких единицах измерения она выражается?
2. С какой целью проводят озоление? На какие качества полимера влияет зольность?
3. Опишите методику определения золы в полимерах?
4. Что относится к физическим показателям полимерного материала? Дайте определения.
5. Какое свойство жидкости называют вязкостью? Какие виды вязкости существуют? Как определяют вязкость полимеров?
6. Дайте краткую характеристику методам определения плотности жидкостей и твердых тел.
7. Охарактеризуйте метод определения температуры размягчения смол.
8. Опишите принцип действия приборов для определения температуры плавления и температуры кристаллизации.
9. Какой показатель определяют с помощью прибора Уббеллоде? Расскажите принцип работы этого прибора.
10. Опишите процесс желатинизации. Дайте определение понятиям время желатинизации и жизнеспособность смолы.
11. Дайте определение температуры кипения. С помощью какой установки проводят ее определение?
12. Охарактеризуйте методы определения температуры вспышки и воспламенения полимерных материалов.
13. Что такое влажность полимерного материала, в каких единицах она измеряется?

14. Какие методы определения влаги в материалах существуют?  
Кратко их охарактеризуйте.
15. Как влияет на изделие наличие влаги сверх нормы в сырье?

### **Работа 7. Определение водопоглощения и химической стойкости**

**Цель работы:** научиться определять показатель водопоглощения образцов и химическую стойкость во внешних жидких средах.

**Приборы, реактивы и материалы:** эксикатор, весы аналитические ВЛТ; образцы полимерных материалов, фильтровальная бумага; дистиллированная вода, химические среды (органические растворители, растворы кислот, щелочей, солей и т.п.).

**Основные понятия.** Содержание влаги в сырье – один из важных показателей качества сырья. Наличие влаги сверх нормы является причиной брака изделий, а также ведет к увеличению времени выдержки при переработке. Существует несколько методов определения влаги в полимерных материалах. Для каждого конкретного случая метод определения влаги указан в стандарте на материал.

*Водопоглощение* – это количество воды, поглощенной образцом в результате пребывания его в воде в течение точно установленного времени при определенной температуре. Водопоглощение выражают в миллиграммах или процентах, оно может быть определено для всех видов пластических масс. Методика основана на определении изменения массы образца в воде (холодной и кипящей) или другой жидкой среде.

Образцы для испытания изготавливают прессованием или литьем под давлением в виде дисков диаметром  $50 \pm 1$  мм и толщиной  $3 \pm 0,2$  мм. Если для испытаний предназначен готовый листовый или слоистый материал, то из него вырезают образцы в виде квадрата со сторонами равными  $50 \pm 1$  мм. Толщина образца в этом случае не регламентируется и остается равной толщине листа испытуемого материала.

Образец должен иметь качественную поверхность без механических повреждений, вздутий, трещин и расслоений.

#### **Методика выполнения работы.**

*1. Определение водопоглощения в холодной воде.* Перед проведением испытания образцы, стойкие к температуре до  $110^\circ\text{C}$ , высушите в термощкафу при  $105 \pm 3^\circ\text{C}$  в течении одного часа. После сушки охладите в эксикаторе. Образцы, подготовленные к испытаниям, взвесьте с точностью до  $\pm 0,001$  г, и поместите в емкость с дистиллированной водой при температуре  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ , так чтобы они были полностью покрыты водой, не соприкасались между собой и со стенками сосуда. После

выдержки в жидкой среде в течение 24 ч извлеките образцы. Фильтровальной бумагой удалите с поверхности избыток влаги и не более чем через 1 мин. повторно взвесьте. Продолжительность взвешивания должна быть не более 3 мин.

За показатель водопоглощения примите массу поглощенной воды в мг (среднее арифметическое трех параллельных испытаний).

$$B = 10^3 (m_1 - m_0),$$

где  $m_0$  и  $m_1$  – масса образца соответственно до и после водопоглощения, г.

Показатель относительного водопоглощения  $B_0$  (%) оцените по формуле

$$B_0 = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100.$$

*2. Определение водопоглощения в кипящей воде.* Образцы высушите в термощкафу, охладите в эксикаторе и взвесьте, как указано выше, затем погрузите образцы в сосуд с кипящей дистиллированной водой и выдерживайте в течение  $30 \pm 1$  мин.

Для охлаждения образцы перенесите в сосуд с дистиллированной при температуре  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ . После охлаждения образцов до данной температуры, достаньте образцы, вытрите фильтровальной бумагой и по истечению не более 1 мин. взвесьте.

Определите водопоглощение  $B$  (мг) и показатель относительного водопоглощения  $B_0$  (%) по приведенным выше формулам.

*3. Определение химической стойкости.* Образцы высушите в термощкафу, охладите в эксикаторе и взвесьте, как указано выше, затем погрузите образцы в сосуд с химическим реактивом. После выдержки в жидкой среде в течение 24 ч извлеките образцы. Фильтровальной бумагой удалите с поверхности избыток влаги и не более чем через 1 мин. повторно взвесьте.

Показатель  $X_0$  (%) химическую стойкость во внешней жидкой среде оцените по формуле

$$X_0 = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100.$$

Если химическая среда является растворителем для полимерной матрицы, то значение  $X_0$  будет отрицательным.

За конечный результат во всех определениях примите среднее арифметическое из трех определений (трех одинаковых образцов) и вычистите его с точность до 1 мг или 1%. Результаты представьте в виде таблицы произвольной формы.

### Контрольные вопросы

1. Что такое водопоглощение? В чем выражают водопоглощение?
2. Какие образцы из полимерного материала используют для определения водопоглощения?
3. Что такое влажность полимерного материала, в каких единицах она измеряется?
4. Как выполнить пересчет навески на абсолютно сухое вещество?
5. Какие методы определения влаги в материалах существуют? Кратко их охарактеризуйте.
6. Как определяют показатель водопоглощения образцов и химическую стойкость во внешних жидких средах?
7. Как определяют содержание влаги и летучих веществ в полимерных материалах?
8. Дайте определение всем видам вязкости. Какие приборы используют для определения вязкости полимерных материалов.
9. Охарактеризуйте методы определения плотности жидкостей и твердых тел.
10. Дайте определение понятию температуры размягчения смол. Метод Кремера-Сарнова.
11. Дайте определение понятиям температура плавления и температура кристаллизации. Как проводят их определение.
12. Дайте определение температуры каплепадения? Расскажите принцип действия прибора Уббелоде.
13. Что означает понятие желатинизация смолы? Как определяют время желатинизации смолы?
14. Дайте определение понятию температуры кипения? Как ее определяют?
15. Дайте определение понятиям температура вспышки и температура воспламенения. Опишите принцип действия прибора Бренкена и аппарата Мартенса-Пенского.

### Работа 8. Определение воды по методу Дина и Старка

**Цель работы:** научиться определять влагу в жидких и низкомолекулярных полимерах, в смолах или пресс-порошках методом, осно-

ваным на азеотропной перегонке пробы с безводными растворителями.

**Приборы, реактивы и материалы:** колбонагреватель или электроплитка, приемник-ловушка, обратный холодильник, колба круглодонная вместимостью 200 см<sup>3</sup>, мерный цилиндр, кипелки, растворитель (толуол или бензол), анализируемый полимер.

**Основные понятия.** Метод Дина и Старка позволяет определять влагу в смолах и пресс-порошках, а также во многих органических соединениях. Он выполняется быстрее, чем метод высушивания. Метод основан на отгонке воды из смеси исследуемого продукта с безводным растворителем.

**Методика выполнения работы.** В чистую и сухую колбу поместите 10 г испытуемого материала, взвешенного с точностью до 0,1 г, и прибавьте 10 см<sup>3</sup> растворителя. Для равномерного кипения в колбу бросьте несколько кипелок.

Колбу при помощи шлифа (рис.2) присоедините к отводной трубке 2 (насадке Дина-Старка), а к верхней части приемника-ловушки на шлифе присоедините холодильник 3. Приемник-ловушку (пробирку) присоедините к отводной трубке 2. Пробирка и холодильник должны быть чистыми и сухими. Во избежание конденсации паров воды из воздуха верхний конец холодильника необходимо закрыть ватой.

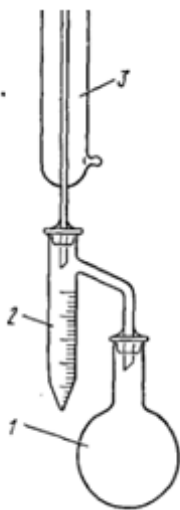


Рис. 2. Прибор Дина и Старка: 1 – круглодонная колба, 2 – насадка Дина-Старка, 3 – холодильник

Содержимое колбы нагревайте с помощью колбонагревателя или на электрической плитке. Перегонку следует вести так, чтобы из трубки холодильника в приемник-ловушку падали 2-4 капли в секунду. Нагрев прекратите после того, как объем воды в приемнике-ловушке перестанет увеличиваться и верхний слой растворителя станет совершенно прозрачным. Продолжительность перегонки должна быть не менее 30 и не более 60 мин. Если на стенках трубки холодильника имеются капельки воды, то их сталкните в приемник-ловушку стеклянной палочкой. После охлаждения испытуемого материала до комнатной температуры разберите прибор. Если количество воды в приемнике-ловушке не более 0,3 см<sup>3</sup> и растворитель мутный, то приемник поместите на 20-30 мин в горячую воду для осветления и снова охладите до комнатной температуры. По-

сле охлаждения определите объем воды в приемнике-ловушке с точностью до одного верхнего деления.

Массовую долю воды  $W$ , %, рассчитайте по формуле

$$W = \frac{V}{a} \cdot 100,$$

где  $V$  – объем воды в ловушке, мл,  $a$  – масса навески

Количество воды в приемнике-ловушке  $0,03 \text{ см}^3$  и меньше считается следами.

### Контрольные вопросы

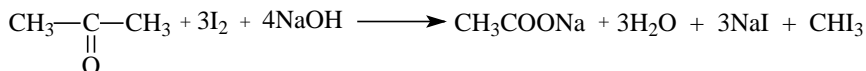
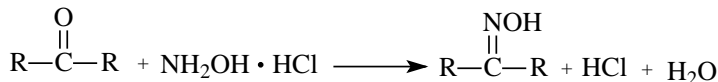
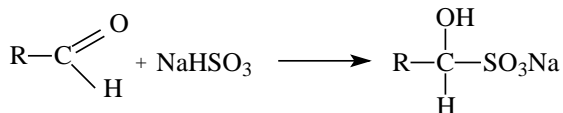
1. Что такое влажность полимерного материала, в каких единицах она измеряется?
2. Объясните понятия кристаллизационной и гигроскопической влажности?
3. Какие методы определения влаги в материалах существуют? Кратко их охарактеризуйте.
4. Как определяют содержание влаги и летучих веществ в полимерных материалах по методу Дина и Старка?
5. Как влияет на изделие наличие влаги сверх нормы в сырье?
6. Методы определения плотности пластмасс. Дайте краткую характеристику перечисленным методам.
7. Что такое зольность полимера? В каких единицах измерения она выражается?
8. Дайте определение понятиям удельный объем, насыпная плотность.
9. Как определяют содержание влаги и летучих веществ в полимерных материалах методом высушивания?
10. Как определяют показатель водопоглощения образцов и химическую стойкость во внешних жидких средах.
11. Как определяют вязкость полимеров? Объясните понятия динамическая вязкость, кинематическая вязкость, относительная вязкость.
12. Как определяют температуру плавления и температуру кристаллизации?
13. Объясните понятия температура каплепадения и температура размягчения смол. Как их определяют?
14. Температура вспышки и воспламенения полимерных материалов. Охарактеризуйте методы определения этих характеристик.
15. Что означает понятие желатинизация смолы? Как определяют время желатинизации смолы?

## II. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ

В связи с бурным развитием промышленности органического синтеза (производство мономеров, полимеров, каучука, моющих средств, лекарственных веществ и т.д.) химический анализ органических веществ приобрел большое практическое значение.

Определение химического состава полимера является первостепенной задачей, поскольку наличие тех или иных функциональных групп в полимере даже в количестве 1% может оказывать решающее воздействие на все его показатели. Известно, что состав сополимера отличается от состава исходной смеси и, если неизвестны константы сополимеризации мономеров, то состав сополимера можно найти только аналитическим путем. Если второй сомономер резко отличается от первого по составу (наличием азота, хлора, серы и др.) или по степени непредельности (например, в случае сополимеров олефинов и диенов), то анализ может быть выполнен химическим путем и без больших затруднений. Однако анализ таких сополимеров, как бутадиен-стирольные, затруднителен, и предпочтительнее пользоваться физическими методами.

Для анализа органических веществ, как правило, не могут быть использованы обычные методы, которые применяют для анализа неорганических веществ. Методы количественного анализа большинства органических веществ основаны на молекулярных реакциях, которые протекают медленнее, чем ионные. Поэтому при анализе органических соединений исходят из характерных свойств функциональных групп исследуемого вещества. Так, например, при анализе соединений, относящихся к классу альдегидов и кетонов, применяют методы, основанные на способности альдегидной или кетонной группы вступать в реакции присоединения, замещения или окисления:





Вследствие большого многообразия органических соединений, сложности строения молекул, наличия нескольких разных функциональных групп не всегда возможно установить общие методы анализа, и часто вещества, содержащие одни и те же функциональные группы, определяют разными методами.

### **Работа 9. Определение карбоксильных групп и кислотного числа методом нейтрализации**

**Цель работы:** научиться определять содержание карбоксильных групп и кислотное число методом нейтрализации.

**Приборы, реактивы и материалы:** мерный цилиндр на 50 см<sup>3</sup>, колбы конические; растворитель (ацетон, спирт, диоксан, хлороформ или др.), раствор КОН или NaOH концентрации 0,1 моль/л, 1% раствор фенолфталеина в этиловом спирте (ректификате); анализируемое вещество (полиакрилат, поликарбоновые кислоты, смолы, поливинилацетат)

**Основные понятия.** Общим методом количественного определения органических кислот является ацидиметрическое титрование. Для некоторых групп кислот, кроме того, существуют специфические методы, позволяющие определить их в смеси с другими кислотами. Для количественной характеристики смеси кислот, незначительно различающихся по физическим и химическим свойствам, применяют условный химический показатель – кислотное число.

*Кислотным числом (КЧ)* называют массу (в мг) гидроксида калия, необходимую для нейтрализации свободных кислот, содержащихся в 1 г анализируемого вещества.

Для полимеров, содержащих карбоксильные группы —COOH (смолы, сложные эфиры), кислотное число обычно определяют для пофазного контроля, оно часто служит характеристикой качества готовой продукции. Кислотные числа также используют для определения молекулярной массы по концевым кислотным группам.

**Методика выполнения работы.** В колбу поместите 1-2 г исследуемого вещества, взвешенного с погрешностью измерения 0,0002 г (масса навески определяется содержанием COOH-групп), добавьте 20-30 см<sup>3</sup> растворителя (табл. 10) и после растворения навески титруют из бюретки раствором щелочи концентрации 0,01 моль/л в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски.

Анализируют две пробы, параллельно проводят контрольный опыт с тем же количеством растворителя. Из полученных результатов находят среднее значение.

**Рекомендуемые растворители**

Полимер	Растворитель
Поливинилацетат	Ацетон, этиловый спирт
Поливиниловый спирт	Вода, формамид
Полиметилметакрилат	Бензол
Полиамиды	Диметилформамид, крезол
Фенол-формальдегидные полимеры	Этанол, ацетон
Мочевино-формальдегидные полимеры	Вода

Содержание карбоксильных групп  $X$ , %, вычисляют по формуле

$$X = (V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,00045 \cdot 100/a,$$

где  $V_1$  и  $V_2$  – объемы раствора щелочи концентрации 0,01 моль/л, израсходованного на титрование рабочей и контрольной проб, мл;  $K$  – поправочный коэффициент раствора щелочи к концентрации 0,01 моль/л; 0,00045 – число COOH-групп, соответствующее 1 см<sup>3</sup> раствора щелочи концентрации 0,01 моль/л, г;  $a$  – навеска вещества, г.

Кислотное число ( $KЧ$ ) рассчитывают по формуле

$$KЧ = (V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,000561 \cdot 100/a,$$

где 0,000561 – титр раствора КОН концентрации 0,01 моль/л.

**Контрольные вопросы**

1. Опишите методику определения карбоксильных групп методом нейтрализации? Что такое кислотное число?
2. Дайте определение понятиям эфирное число и число омыления. Как они связаны с кислотным числом?
3. Что обозначают иодное и бромное числа. Практическое значение перечисленных чисел.
4. Какие методы определения массовой доли многоатомных спиртов используют в техническом анализе?
5. Опишите определение массовой доли этиленгликоля методом окисления.
6. Какие методы в техническом анализе используются для определения альдегидной группы?
7. Какие химические реакции положены в основу сульфитного методов определения альдегидной группы?

8. Приведите химизм гидроксиламинового метода определения альдегидной группы?
9. Расскажите про методы определения производных бензола, используемых в техническом анализе.
10. Что положено в основу метода бромирования? Опишите химизм данного метода.
11. В чем сущность метода диазотирования? Опишите химизм метода.
12. Основные технические требования к качеству стирола по ГОСТу.
13. Как проводят определение массовой доли стирола.
14. Как проводят определение массовой доли ацетатных групп.
15. Какие компоненты входят в состав полимерных материалов? Какова их роль?

### **Работа 10. Определение ацетатных групп в поливиниловом спирте**

**Цель работы:** научиться определять массовую ацетатных групп в поливинилового спирта пересчете на сухое вещество методом нейтрализации.

**Реактивы:** растворы NaOH 0,1 моль/дм<sup>3</sup> и 0,5 моль/дм<sup>3</sup> или растворы KOH 0,1 моль/дм<sup>3</sup> и 0,5 моль/дм<sup>3</sup>, растворы HCl 0,1 моль/дм<sup>3</sup> и 0,5 моль/дм<sup>3</sup>, фенолфталеин, спиртовой раствор с массовой долей основного вещества 1%, спирт этиловый, поливиниловый спирт марки.

**Оборудование:** сушильный шкаф, колба трехгорлая с обратным холодильником, термометр, бюретка, весы аналитические, баня водяная.

**Основные понятия.** Определение массовой доли ацетатных групп в поливинилового спирте является обязательным в техническом анализе на производстве и нормируется ГОСТом 10779-97, в котором изложены все обязательные требования к качеству поливинилового спирта различных марок.

Определение ацетатных групп проводят методом нейтрализации обратным способом титрования.

**Методика выполнения работы.** Взвести около 2,5 г поливинилового спирта (результат взвешивания запишите с точностью до четвертого десятичного знака). Навеску поместите в колбу с обратным холодильником, в которую предварительно налейте 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

Растворение проводите на кипящей водяной или песочной бане при непрерывном перемешивании вручную или механическим способом и температуре не выше 110 °С до полного растворения поливинилового спирта.

Полученный раствор охладите до комнатной температуры и добавьте 1-2 капли фенолфталеина. Если раствор бесцветный, т. е. имеет слабо-кислую реакцию, оттитруйте его раствором гидроокиси натрия концентрации 0,1 моль/дм<sup>3</sup> до первого появления розовой окраски, если же раствор при добавлении фенолфталеина имеет розовую окраску, то его титруют раствором соляной кислоты концентрации 0,1 моль/дм<sup>3</sup> до исчезновения окраски. Затем к раствору поливинилового спирта прилейте 5 см<sup>3</sup> раствора гидроокиси натрия концентрации 0,5 моль/дм<sup>3</sup>.

Содержимое колбы кипятите 30 мин, охладите до комнатной температуры и в присутствии фенолфталеина оттитруйте избыток гидроокиси натрия в растворе поливинилового спирта раствором соляной кислоты концентрации 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

Параллельно в тех же условиях и с теми же количествами реактивов проведите контрольный опыт.

Массовую долю ацетатных групп  $X$ , %, в пересчете на сухой продукт вычислите по формуле

$$X = \frac{(V_2 - V_1) \cdot 0,0059 \cdot 100 \cdot 100}{a \cdot (100 - W)}, \%$$

где  $V_2$  – объем раствора соляной кислоты концентрации точно 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, израсходованный на титрование при контрольном определении, см<sup>3</sup>;  $V_1$  – объем раствора соляной кислоты концентрации точно 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, израсходованный на титрование при основном определении, см<sup>3</sup>; 0,0059 – масса ацетатных групп, соответствующая 1 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты концентрации точно 0,1 моль/дм<sup>3</sup>;  $a$  – масса навески поливинилового спирта, г;  $W$  – массовая доля летучих веществ в испытуемом поливиниловом спирте, определенная по методике описанной ниже.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать 0,05 % при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

Определение массовой доли летучих веществ  $W$  проведите сушкой пробы поливинилового спирта в сушильном шкафу. Навеску поливинилового спирта 0,2 - 2,0 г взвесьте (результат взвешивания запишите с точностью до четвертого десятичного знака) и сушите при температуре  $(105 \pm 2)$  °С в течение 2 ч.

Относительное содержание летучих веществ  $W$  (%) рассчитайте по формуле

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \cdot 100,$$

где  $m_0$  – масса сухого бюкса, г;  $m_1$  и  $m_2$  – масса бюкса с материалом до и после удаления влаги соответственно, г.

За результат испытания примите среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,1 % с последующим округлением результата до целого числа.

### Контрольные вопросы

1. Назовите основные технические требования по ГОСТу 10779-97 к качеству поливинилового спирта.
2. Опишите методику определения ацетатных групп методом нейтрализации?
3. Дайте определение понятию кислотное число. Опишите методику определения кислотного числа?
4. Дайте определение понятиям эфирное и число омыления. Как они связаны с кислотным числом?
5. Какие методы в техническом анализе используются для определения альдегидной группы?
6. Что положено в основу сульфитного метода? Опишите химизм метода.
7. В чем сущность гидроксиламинового метода технического анализа альдегидов?
8. В чем заключается сущность метода окисления?
9. Какие методы для определения производных бензола используются в техническом анализе?
10. Какие химические реакции положены в основу метода бромирования?
11. Опишите химизм метода диазотирования?
12. Какие компоненты входят в состав полимерных материалов? Какова их роль?
13. Какие вещества используют в качестве инициаторов полимеризации? Как проводят определение массовой доли инициатора?
14. Назовите наиболее распространённые пластификаторы полимеров и основные технические требования к их качеству.
15. Какие показатели определяют в полном анализе технической воды на производстве?

## Работа 11. Определение числа омыления и эфирного числа

**Цель работы:** научиться определять число омыления и эфирное число исследуемого полимера.

**Приборы, реактивы и материалы:** колбы круглодонные с пришлифованными холодильниками вместимостью 250 см<sup>3</sup>, трубки с натронной известью, пипетка на 25 см<sup>3</sup>; спиртовой раствор КОН концентрации 0,5 моль/л, раствор HCl концентрации 0,5 моль/л, 1% раствор фенолфталеина в этиловом спирте (ректификате); полиметилметакрилат, полиарилат, полиамид и др.

**Основные понятия.** *Число омыления (ЧО)* характеризуется массой КОН, мг, которая необходима для связывания свободных кислотных групп и омыления сложных эфиров, содержащихся в 1 г анализируемого вещества.

*Эфирное число (ЭЧ)* характеризуется массой КОН, мг, которая необходима для омыления сложных эфиров, содержащихся в 1 г анализируемого вещества. Эфирное число равно разности между числом омыления и кислотным числом.

При омылении гетероцепных полиэфиров происходит деструкция основной цепи. При омылении полимеров, содержащих сложноэфирную группу в боковой цепи, образуются соль полимерной кислоты и спирт или полимерный спирт и соль кислоты.

Для омыления применяют избыток щелочи. Непрореагировавшую щелочь затем оттитровывают кислотой.

**Методика выполнения работы.** В колбу поместите 0,5-1,0 г анализируемого продукта, взвешенного с погрешностью 0,0002 г, прилейте 25 см<sup>3</sup> раствора щелочи концентрации 0,5 моль/л и нагревайте с обратным холодильником на водяной бане в течение 3 ч. Холодильник закройте сверху трубками с натронной известью, чтобы предотвратить попадание оксида углерода (IV) из воздуха. Если исследуемое вещество не растворяется в спирте, его предварительно растворите в подходящем растворителе, который не реагирует со щелочью. По окончании омыления содержимое колб, не охлаждая, оттитруйте раствором HCl концентрации 0,5 моль/л в присутствии фенолфталеина до исчезновения розовой окраски.

Анализируют две пробы, параллельно проводят контрольный опыт в тех же условиях.

Из полученных результатов находят среднее значение. Число омыления КОН, мг, рассчитывают формуле

$$ЧО = (V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,028 \cdot 1000/a,$$

где  $V_1$  и  $V_2$  – объемы раствора HCl концентрации 0,5 моль/л, израсходованные на титрование контрольной и рабочей проб, см<sup>3</sup>;  $K$  – поправочный коэффициент раствора HCl концентрации 0,5 моль/л; 0,028 – масса KOH, соответствующее 1 см<sup>3</sup> раствора HCl концентрации 0,5 моль/л, г;  $a$  – навеска анализируемого вещества, г.

### Контрольные вопросы

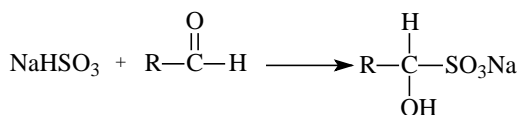
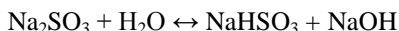
1. Опишите методику определения числа омыления и эфирного числа.
2. Дайте определение понятиям эфирное и число омыления. Как они связаны с кислотным числом.
3. Что обозначают иодное и бромное числа. Расскажите о практическом применении перечисленных чисел.
4. Почему для изучения степени ненасыщенности жиров применяют смесь галоидов?
5. Какими методами в техническом анализе определяют производные бензола? Расскажите про их практическое применение.
6. Что положено в основу метода бромирования? Опишите химизм данного метода.
7. В чем сущность метода диазотирования? Опишите химизм метода.
8. Что такое влажность полимерного материала, в каких единицах она измеряется?
9. Какие методы определения влаги в материалах существуют? Кратко их охарактеризуйте.
10. Опишите методику определения влаги высушиванием.
11. Опишите методику определения влаги ускоренным методом при облучении инфракрасными лучами.
12. Как проводится определение влаги по Фишеру? Каковы преимущества данного метода? В каком случае применяется данный метод?
13. С помощью каких методов проводят определение альдегидной группы? Кратко охарактеризуйте каждый.
14. На каких химических реакциях основаны методы определения альдегидной группы?
15. Какие компоненты входят в состав полимерных материалов? Какова их роль?

### Работа 12. Определение формальдегида в формалине сульфитным методом

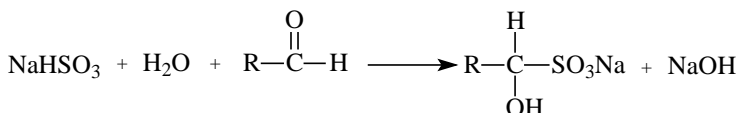
**Цель работы:** научиться определять содержания формальдегида в техническом формалине.

**Приборы, реактивы и материалы:** натрий сернистокислый  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; соляная кислота, 2 н. раствор; 0,1 н щелочь; фенолфталеин, 1% раствор (спиртовой); бюкс для взятия навески; колба коническая на  $250 \text{ см}^3$ ; мерный стакан на  $50 \text{ см}^3$

**Основные понятия.** Метод основан на свойстве формальдегида образовывать с сульфитом натрия бисульфитное соединение с выделением гидроксида натрия. Взаимодействие формальдегида с сульфитом натрия протекает согласно уравнениям реакций:



Процесс можно представить суммарно:



Так как масса выделяющейся щелочи эквивалентна массовой доле альдегида, то ее рассчитывают по затраченному объему кислоты. Определение с помощью сульфита натрия относится к методу прямого титрования.

**Методика выполнения работы.** Навеску формалина 1-3 г, взвешенную в бюксе с точностью до  $0,0002 \text{ г}$ , переносят в коническую колбу емкостью  $250 \text{ см}^3$ , смывая небольшим объемом дистиллированной воды. Приливают  $50 \text{ см}^3$  свежеприготовленного 25% предварительно нейтрализованного раствора сульфита натрия.

Раствор сульфита натрия нейтрализуют 2 н. соляной кислотой в присутствии индикатора фенолфталеина до слабо-розовой почти бесцветной окраски. Нейтрализовать нужно и раствор формальдегида, так как технический продукт всегда содержит заметное количество муравьиной кислоты, поэтому добавляем 3-5 капель 0,1 н щелочи в присутствии индикатора фенолфталеина.

Выделившуюся в ходе взаимодействия формалина с сульфитом натрия щелочь титруют 2 н. соляной кислотой до обесцвечивания раствора.



Массовую долю формальдегида  $\omega$  (%) рассчитывают по формуле:

$$\omega = \frac{V \cdot K \cdot 0,06 \cdot 100}{a},$$

где  $V$  – объем 2 н. соляной кислоты, израсходованный на титрование выделившейся щелочи, мл;  $K$  – поправочный коэффициент для 2 н. соляной кислоты; 0,06 – масса формальдегида, соответствующая 1 см<sup>2</sup> точно 2 н. раствора соляной кислоты, г;  $a$  – масса формалина, г.

Полученное значение сравнивают со значением формальдегида в техническом формалине по ГОСТ 1625-75.

### Контрольные вопросы

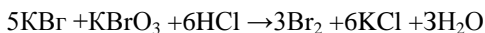
1. Какие методы в техническом анализе используются для определения альдегидной группы?
2. Какие химические реакции положены в основу сульфитного методов определения альдегидной группы?
3. Приведите химизм определения альдегидной группы гидросиламиновым методом?
4. На чем основано определение альдегидов методом окисления?
5. Назовите основные технические требования, предъявляемые к формалину.
6. Как проводят определение массовой доли метилового спирта в формалине?
7. Назовите карбоновые кислоты, их ангидриды и сложные эфиры имеющие наибольшее значение в промышленности полимеров.
8. На чем основано определение кислотного, эфирного чисел и числа омыления? Как они связаны между собой?
9. Дайте краткую характеристику иодному, аминному и бромному числам.
10. Назовите основные технические требования к качеству фталевого ангидрида.
11. На чем основано определение массовой доли фталевого ангидрида?
12. Определение массовой доли эфиров акриловой и метакриловой кислот.
13. Какими методами в техническом анализе определяют производные бензола?
14. Что положено в основу метода бромирования? Опишите химизм данного метода.
15. В чем сущность метода диазотирования? Опишите химизм метода.

### Работа 13. Определение массовой доли остаточного мономера в полистироле

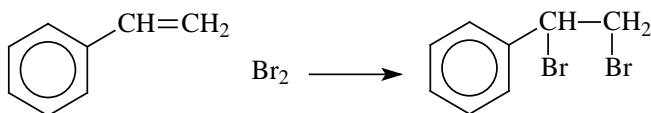
**Цель работы:** определение содержания остаточного стирола в гранулах полимера

**Приборы, реактивы и материалы:** уксусная кислота,  $\text{KBr-KBrO}_3$  – 0,1н раствор; соляная кислота (плотность 1,19, конц. 37%);  $\text{KI}$  – 10% раствор;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  – 0,1н раствор; крахмал – 1% раствор; колба коническая на  $250 \text{ см}^3$ , пипетка на  $50 \text{ см}^3$ , мерный цилиндр на  $25 \text{ см}^3$ , мерная колба на  $100 \text{ см}^3$ .

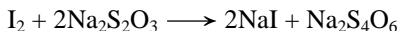
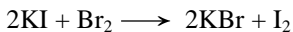
**Основные понятия.** В заводском аналитическом контроле часто используют метод бромирования стирола. Бромируют стирол в кислой среде бромид-броматным раствором. В кислой среде бромид-броматная смесь выделяет свободный бром по уравнению реакции



Бром присоединяется по месту разрыва двойных связей:



Избыток брома при добавлении иодистого калия выделяет эквивалентное количество иода, который оттитровывают раствором тиосульфата натрия:



Из приведенных реакций следует, что на 1 моль мономера расходуется 2 моля  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (молярная масса эквивалента стирола равна  $1/2$  массы его моля) и, следовательно, 1 мл 0,1н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  расходуется на  $n$  граммов стирола, где  $n$  это титр реагента по определяемому веществу

$$T_{B/A} = \frac{N_B \cdot M_{f(A)}}{1000} = \frac{0,1 \cdot 104}{2 \cdot 1000} = 0,0052,$$

где  $M_{f(A)}$  – молекулярная масса эквивалента стирола.

**Методика выполнения работы.** В мерную колбу на  $100 \text{ см}^3$ , содержащую  $20 \text{ см}^3$  уксусной кислоты, поместите около 2 г полистирола,

взвешенного с точностью до 0,0002 г, и растворите в течение 15 мин., потом доведите до метки дистиллированной водой.

В коническую колбу, содержащую 20 см<sup>3</sup> раствора бромид-бромата калия, добавьте 20 см<sup>3</sup> тщательно перемешанного раствора мономера (при этом полимер остаётся нерастворенным), добавьте также 20 см<sup>3</sup> соляной кислоты, закройте колбу пробкой; перемешайте содержимое и выдерживайте раствор 20 минут на рассеянном свете.

По истечению времени добавьте цилиндром 20 см<sup>3</sup> раствора KI и оттитруйте выделившийся иод раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до соломенного цвета, добавьте раствор крахмала и продолжайте титровать до обесцвечивания раствора.

Анализируют две пробы. Параллельно проводят контрольный опыт (аналогично вышеописанной методике только без полимера).

Содержание остаточного стирола в полимере  $\omega$  (%) рассчитайте по формуле

$$\omega = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,0052 \cdot 100}{a},$$

где  $V_1$  – объем 0,1н раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, израсходованного на титрование контрольной пробы, см<sup>3</sup>;  $V_2$  – объем 0,1 н раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, израсходованного на титровании рабочей пробы, см<sup>3</sup>;  $K$  – поправочный коэффициент 0,1н раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,0052 – количество стирола, соответствующее 1 см<sup>3</sup> точно 0,1н раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, г;  $a$  – навеска, г.

Полученное значение сравните с допустимым значением остаточного мономера в полистироле по ГОСТ 20282-86.

### Контрольные вопросы

1. Какими методами в техническом анализе определяют производные бензола?
2. Основные технические требования к качеству стирола по ГОСТ 20282-86.
3. Какой метод используют для количественного определения остаточного мономера в полистироле? Опишите химизм метода.
4. В чем сущность метода диазотирования? Опишите химизм метода.
5. Какие методы определения массовой доли многоатомных спиртов используют в техническом анализе?
6. Опишите определение массовой доли этиленгликоля методом окисления.
7. Какие методы в техническом анализе используются для определения альдегидной группы?

8. На чем основан сульфитный метод? Какие химические реакции при этом протекают?
9. Опишите химизм гидроксиламинового метода технического анализа альдегидов.
10. Опишите методику определения карбоксильных групп методом нейтрализации? Что такое кислотное число?
11. Дайте определение понятиям эфирное число и число омыления. Как они связаны с кислотным числом?
12. Что обозначают иодное и бромное числа. Практическое значение перечисленных чисел.
13. Какие компоненты входят в состав полимерных материалов? Какова их роль?
14. Какие вещества используют в качестве инициаторов полимеризации? Как проводят определение массовой доли инициатора?
15. Какие показатели определяют в полном анализе технической воды на производстве?

### III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПОЛИМЕРОВ

Вследствие большого многообразия органических соединений, сложности строения молекул, наличия нескольких разных функциональных групп не всегда возможно установить общие методы анализа, и часто вещества, содержащие одни и те же функциональные группы, определяют разными методами. В последнее время в практику работы заводских лабораторий производств органических веществ широко внедряются передовые физико-химические методы анализа (спектроскопические, хроматография, полярография и др.).

#### Работа 14. Определение карбоксильных групп методом потенциометрического титрования

**Цель работы:** определение карбоксильных групп в полимерном образце методом потенциометрии.

**Приборы, реактивы и материалы:** бюретка на 25 см<sup>3</sup>, цилиндр мерный на 50 см<sup>3</sup>, колбы конические, потенциометр (рН-метр), стеклянный и хлорсеребряный электроды; раствор гидроксида калия или натрия концентрации 0,1 моль/л; полимер, растворитель.

**Основные понятия.** *Потенциометрический метод*, основанный на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых гальванических элементов, используют для определения содержания веществ в

растворе и измерения различных физико-химических величин.

*Потенциометрическое титрование* – основано на определении точки эквивалентности по результатам потенциометрических измерений. Конечную точку титрования определяют по резкому изменению (скачку) потенциала вблизи точки эквивалентности.

Карбоксильные группы —COOH в полимерах (смолы, сложные эфиры, полимерные кислоты) можно определить методом потенциометрического титрования раствора полимера раствором щелочи. Титрование осуществляют с помощью лабораторного рН-метра или потенциометра с использованием стеклянного и хлорсеребряного электродов.

По результатам титрования строится кривая титрования, которая представляет собой графическое выражение зависимости ЭДС гальванического элемента в исследуемом растворе  $E$  от количества добавленной щелочи  $V$ , см<sup>3</sup>. Более простым и точным способом нахождения точки эквивалентности является построение дифференциальной кривой в координатах  $\Delta E/\Delta V - V$ , которая при  $V_{т.э.}$  имеет острый максимум (рис. 3).

**Методика выполнения работы.** Подключите прибор к сети и дайте прогреться в течение 30 мин. Перед погружением электродов в анализируемый раствор тщательно промойте их дистиллированной водой и осторожно удалите избыток воды с поверхности фильтровальной бумагой. В стакан емкостью 200 см<sup>3</sup> налейте 100 см<sup>3</sup> раствора полимера концентрации 0,015 моль/л (подбор растворителя (прил. 5) и условий растворения осуществляются в зависимости от анализируемого полимера). Погрузите в раствор стеклянный и хлорсеребряный электроды и соедините их с иономером. Измерьте значение ЭДС гальванического элемента в исследуемом растворе  $E$ , мВ (см. инструкцию к прибору).

Из бюретки на 25 см<sup>3</sup> при непрерывном перемешивании (магнитная мешалка) добавляйте в стакан по 0,1 см<sup>3</sup> щелочи с концентрацией 0,1 моль/л. После каждой добавленной порции реагента измеряйте  $E$  раствора. По окончании работы выключите прибор. Электроды промойте дистиллированной водой и оставьте их погруженными в дистиллированную воду.

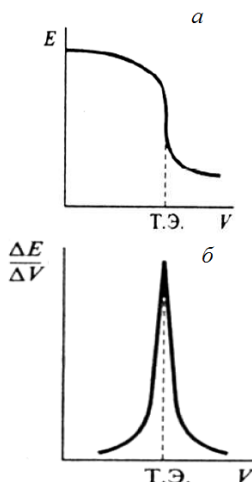


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования: *a* – обычная кривая; *б* – дифференциальная кривая

Параллельно в тех же условиях и с теми же количествами реактивов проведите контрольный опыт.

Содержание карбоксильных групп  $X$ , %, вычислите по формуле

$$X = (V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,0045 \cdot 100/a,$$

где  $V_1$  и  $V_2$  – объемы раствора щелочи концентрации 0,1 моль/л, израсходованного на титрование рабочей и контрольной проб, мл;  $K$  – поправочный коэффициент раствора щелочи к концентрации 0,1 моль/л; 0,0045 – число COOH-групп, соответствующее 1 см<sup>3</sup> раствора щелочи концентрации 0,1 моль/л, г;  $a$  – навеска вещества, г.

### Контрольные вопросы

1. Классификация и сущность электрохимических методов анализа. Что является аналитическим сигналом в каждом методе?
2. На чем основаны методы потенциометрического анализа?
3. Виды потенциометрии. Что представляет собой потенциометрическое титрование?
4. Какие электроды в потенциометрии называются индикаторными, какие электродами сравнения?
5. На чем основаны методы кондуктометрического анализа?
6. Какие методы анализа называют кулонометрическими? Виды кулонометрии.
7. Основы молекулярной абсорбционной спектроскопии полимеров.
8. Возможности абсорбционной спектроскопии в исследовании полимеров.
9. Основной закон светопоглощения. Отклонения от закона.
10. Теоретические основы ИК-спектроскопии. Особенности ИК-спектроскопии полимеров.
11. Теоретические основы хроматографического анализа. Основы жидкостной хроматографии полимеров.
12. Критическая хроматография полимеров. Использование критической хроматографии на примере разделения циклического полистирола от линейного аналога.
13. Теоретические основы газовой хроматографии. Особенности газовой хроматографии мономеров и полимеров.
14. Пиролитическая хроматография полимеров. Идентификация полимерных материалов по продуктам разложения.
15. Теоретические основы рентгеноструктурного анализа (РСА). Определение степени кристалличности полимеров методом РСА.

## Работа 15. Определение гидроксильных групп в молекуле полимера методом кондуктометрического титрования

**Цель работы:** научиться определять количество ОН-групп в молекуле поливинилового спирта методом кондуктометрического титрования.

**Приборы, реактивы и материалы:** технические весы, водяная баня, коническая колба на 250 см<sup>3</sup>, пипетка на 20 см<sup>3</sup>, бюретка на 25 см<sup>3</sup>, прибор для измерения электрической проводимости (кондуктометр «Эксперт – 002», анализатор «Экотест – 01» и т.д.), полимер (поливиниловый спирт), растворитель (дистиллированная вода).

**Основные понятия.** Измерение электрической проводимости растворов является основой кондуктометрических методов анализа. Эти методы просты, практически очень удобны, достаточно точны и позволяют решить ряд важных научно-исследовательских и производственных задач, не поддающихся решению другими аналитическими методами. Измеряя электролитическую проводимость растворов, можно определить основность органических кислот, растворимость и произведение растворимости малорастворимых соединений, влажность различных объектов.

**Методика выполнения работы.** Приготовьте раствор поливинилового спирта в воде. Для этого взвесьте 2-3 г поливинилового спирта на технических весах, и растворите в 200 см<sup>3</sup> нагретой дистиллированной воды, продолжайте нагревать раствор на водяной бане при перемешивании до полного растворения ПВС.

Аликвоту полученного раствора объемом 20 см<sup>3</sup> и поместите в пластиковый стаканчик для измерения сопротивления, и добавьте 10 см<sup>3</sup> 0,1н раствора NaOH (предварительно промойте ячейку кондуктометра дистиллированной водой не менее 3 раз). Измерьте сопротивление полученного раствора. Далее установите стаканчик с раствором на магнитную мешалку и проведите сначала грубое титрование. Титруйте 0,1н раствором HCl, прибавляя по 1 см<sup>3</sup> HCl через каждые 60 с и записывайте изменение сопротивления раствора. Потом повторите эксперимент с более точным титрованием, т.е. при приближении к первой точке эквивалентности (точки эквивалентности определите по резкому изменению сопротивления раствора грубого титрования) уменьшите шаг добавляемого титранта HCl до 0,5 см<sup>3</sup>, а промежуток времени между измерениями увеличьте до 2-х минут. Титруйте до тех пор, пока сопротивление не будет стремительно уменьшаться.

Определите постоянную ячейки  $k$ , измерив сопротивление стандартного раствора электролита KCl с концентрацией 0,02 моль/л с известной удельной электропроводностью при разных температурах

(табл. 11), по формуле

$$k = \kappa_{\text{KCl}} \cdot R_{\text{KCl}},$$

где  $R$  – сопротивление стандартного раствора;  $\kappa$  («каппа») – электропроводность раствора.

Таблица 11

### Значения удельной электропроводности при разных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{СмМ}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{СмМ}^{-1}$
16	0,2294	21	0,2553
17	0,2345	22	0,2606
18	0,2397	23	0,2659
19	0,2445	24	0,2712
20	0,2501	25	0,2765

Зная постоянную  $k$  и сопротивление исследуемого раствора в каждой точке титрования, найдите величины удельной электропроводности раствора в каждый момент титрования:

$$\kappa = \frac{k}{R}.$$

Постройте зависимость удельной электропроводности раствора от объема прилитого титранта  $\text{HCl}$  и определите точки эквивалентности по резким изломам графика ( $V_1$  и  $V_2$ ).

Количество  $\text{OH}$ -групп в молекуле полимера определите по формуле

$$n_{\text{OH}} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot C_{\text{HCl}} \cdot M}{C_{\text{ПВС}} \cdot V_{\text{ПВС}}},$$

$V_1$  – объем  $\text{HCl}$  пошедший на титрование избытка  $\text{NaOH}$ ,  $\text{см}^3$ ;  $V_2$  – суммарный объем  $\text{HCl}$  пошедший на титрование щелочного раствора поливинилового спирта,  $\text{см}^3$ ;  $C_{\text{HCl}}$  – молярная концентрация раствора  $\text{HCl}$  моль/л;  $M$  – молекулярная масса поливинилового спирта;  $C_{\text{ПВС}}$  – концентрация поливинилового спирта моль/л;  $V_{\text{ПВС}}$  – объем раствора поливинилового спирта,  $\text{см}^3$ .

### Контрольные вопросы

1. Сущность и классификация электрохимических методов анализа.



Что является аналитическим сигналом в каждом из перечисленных методов?

2. На чем основаны методы кондуктометрического анализа? Дайте определение понятиям удельная и эквивалентная электропроводность.
3. Виды кондуктометрии. Что представляет собой кондуктометрическое титрование?
4. Виды кривых в кондуктометрическом титровании.
5. На чем основаны потенциметрические методы анализа? Приведите уравнение Нернста и объясните смысл входящих в него величин.
6. Основы молекулярной абсорбционной спектроскопии полимеров.
7. Возможности абсорбционной спектроскопии в исследовании полимеров.
8. Теоретические основы ИК-спектроскопии. Особенности ИК-спектроскопии полимеров.
9. Теоретические основы газовой хроматографии. Особенности газовой хроматографии мономеров и полимеров.
10. Пиролитическая хроматография полимеров. Идентификация полимерных материалов по продуктам разложения.
11. Теоретические основы масс-спектрометрии.
12. Теоретические основы термического анализа.
13. Области применения методов термического анализа полимеров.
14. Термогравиметрический анализ полимеров (ТГА).
15. Термомеханический анализ (ТМА) полимеров.

### **Работа 16. Сопоставительный анализ полимера, сополимера и исходных мономеров по ИК-спектрам**

**Цель работы:** идентифицировать и изучить преемственность спектральных линий в группе объектов: мономер, гомополимер, сополимер. На основе расшифровки спектров мономера и полимера объяснить наблюдаемые различия.

**Основные понятия.** Спектры полимеров очень чувствительны к малейшим изменениям в химическом составе и структуре макромолекул.

В реальных твердых полимерных материалах имеет всегда место отклонение от идеальной регулярной структуры: неполная стереорегулярность; дефекты в строении решетки; неоднородность по молекулярной массе; регулярные и нерегулярные складки цепей макромолекул; существование одновременно аморфных и кристаллических областей и др. Любой «дефект» вызывает обрыв цепи, так что спектр реального твердого полимера есть результат анализа цепных молекул

разной длины, т.е. наложение спектров различных поворотных изомеров цепной молекулы. Это приводит с одной стороны к асимметричному уширению полос поглощения полимера по сравнению с идеальной регулярной структурой, с другой стороны – к нарушению правил отбора и появлению полос, которые отсутствуют в спектре регулярной молекулы. Неупорядоченность полимеров за счет образования аморфных областей не является «дефектом». Она является следствием уменьшения степени кристалличности и в спектре полимера появляется набор сигналов, отвечающих колебаниям поворотных изомеров (поворот вокруг  $-C-C-$  связи макромолекулы).

Помимо химического строения на колебательный спектр отдельных фрагментов цепи влияет положение одних звеньев относительно других, а также межмолекулярное взаимодействие между цепями, что позволяет изучать структуру полимеров и ее связь со способом производства и обработки.

ИК-спектроскопия полимеров дает возможность определять тип концевых групп, тип и количество наполнителя, стабилизатора, ингибиторов и других включений в полимере, наличие и тип разветвлений, степень кристалличности, ненасыщенность, конформацию цепей, характер межмолекулярного взаимодействия и т.п.

Кислородсодержащие группировки могут появиться в полимерах, которые по своей природе их не содержат, за счет присоединения к концам макромолекул фрагментов инициаторов при полимеризации, в присутствии примесей и др. Кроме того, под воздействием внешних условий (температура, облучение, механические нагрузки и т.п.) полимеры подвергаются процессам окисления кислородом воздуха при наличии разветвлений, двойных связей в середине цепи или на ее концах и других несовершенств молекулярного строения.

Большое применение ИК-спектроскопия нашла в определении состава и строения сополимеров. Для химически родственных мономеров ИК-спектры их сополимеров имеют вид совмещенных спектров гомополимеров. При сополимеризации разнородных полимеров спектры сополимеров имеют индивидуальный вид, отличающийся от спектров каждого гомополимера. В этом случае для определения состава сополимера большое значение имеет выбор полос поглощения, интенсивность которых зависит только от концентрации соответствующих мономерных звеньев. Для определения состава сополимеров спектральными методами создаются эталонные образцы или аттестованные искусственные смеси гомополимеров.

Кроме состава, спектральные методы позволяют определять последовательность распределения мономерных звеньев, произведения

констант сополимеризации, что важно для получения материалов с заданными свойствами.

Детальная интерпретация колебательного спектра макромолекулы связана с громоздкими вычислениями, однако в большинстве случаев можно ограничиться различными приближенными приемами. Например, для интерпретации колебательных спектров полимеров необходимо и достаточно знать полосы поглощения характерных групп звена макромолекул. Иногда такая единица совпадает с мономерным звеном цепи (изотактический полипропилен), в некоторых случаях она содержит два мономерных звена (синдиотактический полипропилен, полиакрилонитрил), либо включает лишь "половину" мономерного звена (полиэтилен).

При анализе спектра следует учитывать, что число характеристических колебаний для данной химической группы будет различно в зависимости от того, принадлежит ли эта группа молекуле полимера или мономера. Например, рассмотрим характеристические колебания группы  $-\text{CH}_2-$ . В молекуле  $\text{CH}_2\text{Cl}$  для нее характерны три характеристических колебания – два валентных в интервале частот 2940-2915 и 2885-2800  $\text{cm}^{-1}$  и одно деформационное ножничное колебание в интервале 1480-1460  $\text{cm}^{-1}$ . В полимерной молекуле, содержащей группы  $-\text{CH}_2-$ , следует ожидать шесть характеристических колебаний: удвоенное число указанных выше трех характеристических колебаний, поляризованных, однако, различным образом (параллельно и перпендикулярно оси цепи).

При качественном исследовании полимеров с помощью ИК-спектроскопии после снятия спектра выбираются наиболее интенсивные полосы и по корреляционным таблицам определяются группы, соответствующие этим полосам. После отнесения наиболее сильных полос следует сделать отнесение полос средней и даже слабой интенсивности. Таким образом, можно идентифицировать группы, входящие в состав полимера, а также и сам полимер.

Совершенно очевидно, что альдегиды, кетоны и карбоксилсодержащие соединения нельзя идентифицировать только по положению полосы поглощения карбонильной группы  $\text{C}=\text{O}$ , которая входит во все эти молекулы. Кроме полосы поглощения, характерной для группы  $\text{C}=\text{O}$ , каждая другая функциональная группа дает дополнительную характеристическую полосу поглощения: альдегидная группа полосу  $\text{C}-\text{H}$ , карбоксильная  $-\text{OH}$ . И все же ИК-спектр не всегда позволяет однозначно решить вопрос о строении вещества, точно его идентифицировать, так как часто в одной области спектра поглощают несколько групп и полосы поглощения перекрываются. Поэтому помимо ИК-

спектра полимера для его идентификации необходимы результаты качественного и количественного элементного анализа, а также определение спектров модельных соединений.

ИК-спектроскопия используется при контроле условий получения полимеров с различными физико-механическими, диэлектрическими и другими свойствами, а также при их переработке для прогнозирования их работоспособности в изделиях.

**Методика выполнения работы.** Получите у преподавателя вариант задания. В прил. 2 приведены спектры образцов для заданий.

Рассмотрите ИК-спектры и мысленно разбейте весь диапазон волновых чисел на пять областей:

- коротковолновая:  $4000\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ ;
- области:  $3400\text{--}2500\text{ см}^{-1}$  и  $2500\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ ;
- средняя часть диапазона:  $2000\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  и  $1500\text{--}1350\text{ см}^{-1}$ ;
- область «отпечатков пальцев»:  $1350\text{--}900\text{ см}^{-1}$ ;
- длинноволновая область:  $900\text{--}600\text{ см}^{-1}$ .

Определите, в какой области находятся наиболее интенсивные сигналы, и сделать предположение о природе соединения (алифатические, ароматические, кислородсодержащее соединение и т.д.), используя прил. 4. Например, найдите полосы поглощения в области колебаний кислородсодержащих групп, которые позволят получить информацию о наличии последних в полимерах:

- $1650\text{--}1850\text{ см}^{-1}$  валентные колебания связи  $\text{C}=\text{O}$ ;
- $1000\text{--}1350\text{ см}^{-1}$  валентные колебания связи  $\text{C}-\text{O}$ ;
- $2700\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  широкие полосы связи  $\text{O}-\text{H}$ .

Определите положение максимумов полос поглощения по оси волновых чисел для сильных полос и полос средней интенсивности. Если полосы широкие или определение  $\bar{\nu}_{\text{max}}$  вызывает трудности, проведите касательные к сторонам пика и опустите перпендикуляр из точки их пересечения на ось волновых чисел.

Выпишите найденные значения в соответствующую графу табл. 12 с указанием природы сигналов по прил. 4.

Не забывайте, что для одной и той же группы атомов существует несколько сигналов, разных по природе колебаний, в определенных областях спектра. Появление в спектре одной полосы поглощения, ожидаемой на основании химического строения элементарного звена, еще не является доказательством наличия в полимере данной группировки. Необходимо проверить наличие полос поглощения, характерных для этой группы, в других областях спектра. Напротив, отсутствие сильной характеристической полосы поглощения для предполагаемой в структуре группы атомов, однозначно указывает на отсутствие в

структуре этой группировки. Заключение об отсутствии групп, имеющих в спектре переменное или слабое поглощение, надо делать с большой осторожностью и лучше после повторной записи спектра с большей толщиной поглощающего слоя и растяжкой его в узком диапазоне волновых чисел.

Таблица 12

**Таблица найденных полос для группы объектов**

Мономер		Гомополимер		Сополимер	
Валентные колебания $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Деформационные колебания $\delta$ , $\text{см}^{-1}$	Валентные колебания $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Деформационные колебания $\delta$ , $\text{см}^{-1}$	Валентные колебания $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Деформационные колебания $\delta$ , $\text{см}^{-1}$
...					

Выберите совпадающие и индивидуальные для объектов полосы поглощения (аналитические частоты), по которым можно устанавливать природу мономера, гомополимера и сополимера, и провести идентификацию объектов задания.

Для систематического анализа спектра неизвестного полимера можно пользоваться схемами, приведенными в прил. 3. Такая схема позволяет во многих случаях прямо идентифицировать полимер, либо по крайней мере выбрать тип полимера и резко сократить круг поиска. Дальнейшее уточнение и окончательную идентификацию можно осуществить путем прямого сравнения спектров, имеющихся в различных книгах и атласах [10-13].

На рис. 4 в качестве примера приведены спектры метилметакрилата и полиметилметакрилата.

Метилметакрилат является сложным эфиром; из справочных данных видно, что наиболее интенсивные полосы поглощения сложных эфиров находятся в области 5,8 мкм ( $1725 \text{ см}^{-1}$ ) – валентные колебания карбонильной группы  $\text{C}=\text{O}$ .

При работе со спектрами помним, что волновое число обратно пропорционально длине волны

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

В области 7,5-9,5 мкм в спектре наблюдается серия из четырех полос поглощения, которые вместе с полосой при 13,35 мкм ( $790 \text{ см}^{-1}$ ) являются характеристическими для метакрилатной структуры  $-\text{CO}-\text{O}-\text{C}\text{H}_3$ . Доказательством наличия метильной группы являются полосы поглощения при  $1380$  и  $2870 \text{ см}^{-1}$ . Полоса поглощения при  $1645 \text{ см}^{-1}$  в

спектре мономера обусловлена наличием двойной связи  $C=C$ . В спектре полимера эта полоса полностью исчезает.

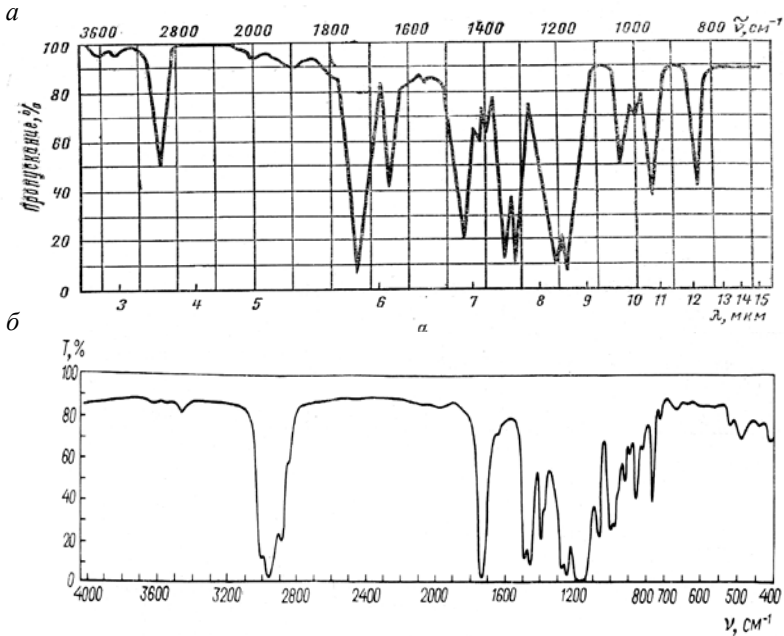


Рис. 4. ИК-спектры мономера и полимера:

*a* – метилметакрилат (жидкость,  $l = 0,01$  мм); *b* – полиметилметакрилат (пленка)

Отчет должен содержать цель работы, копии спектров, расшифровку спектра (таблица), формулу элементарного звена объекта, природу и структуру которого требуется установить или подтвердить, вывод о природе аналитических полос объектов.

### Контрольные вопросы

1. Основы молекулярной абсорбционной спектроскопии полимеров.
2. Поглощение света в ВИ и УФ-областях. Типы электронных переходов.
3. Хромофоры, ауксохромы, батохромный сдвиг, гипсохромный сдвиг.
4. Какие полимеры прозрачны, а какие поглощают в ближней УФ-области и видимой части спектра?

5. Основной закон светопоглощения. Отклонения от закона. Изобес- тическая точка.
6. Теоретические основы ИК-спектроскопии. Особенности ИК- спектроскопии полимеров.
7. Возможности абсорбционной спектроскопии в исследовании поли- меров
8. Качественный и количественный анализ в ИК – спектроскопии.
9. Подготовка образцов полимеров для анализа методом ИК– спектроскопии.
10. Сущность и классификация электрохимических методов анализа. Что является аналитическим сигналом в каждом из перечисленных методов?
11. Какие компоненты входят в состав полимерных материалов? Како- ва их роль?
12. Теоретические основы термического анализа.
13. Термогравиметрический анализ полимеров (ТГА).
14. Термомеханический анализ (ТМА) полимеров.
15. Общие области применения методов термического анализа поли- меров.

### **Работа 17. Определение типа полимера и расчет степени кристалличности методом рентгеноструктурного анализа**

**Цель работы:** определить принадлежность каждой дифракто- граммы определенному типу полимера и написать структурную фор- мулу его элементарного звена. По указанию преподавателя по дифрак- тограмме одного из образцов рассчитать рентгеновскую степень кри- сталличности.

**Приборы, реактивы и материалы:** рентгеновские дифракцион- ные кривые полимеров, планиметр или миллиметровка, калька, аналити- ческие весы, копирка, клей, ножницы.

**Основные понятия.** Под рентгеноструктурным анализом (РСА) понимают совокупность разнообразных методов исследования с ис- пользованием рентгеновского излучения.

Методами рентгеноструктурного анализа изучают металлы, спла- вы, минералы, неорганические и органические соединения, полимеры, аморфные материалы, жидкости и газы, молекулы белков, нуклеино- вых кислот и т.д. Рентгеноструктурный анализ является основным ме- тодом определения структуры кристаллов.

Рассеяние рентгеновских лучей (R-лучей) атомами кристалла рас- сматривается как своего рода отражение от атомных плоскостей. Та-

кие плоскости можно условно провести через центры атомов кристалла (атомы считаются неподвижными, т.е. не участвующими в тепловых колебаниях). Таким образом, кристалл представляется как семейство параллельных плоскостей, находящихся на одинаковом расстоянии  $d$  друг от друга (рис. 5).

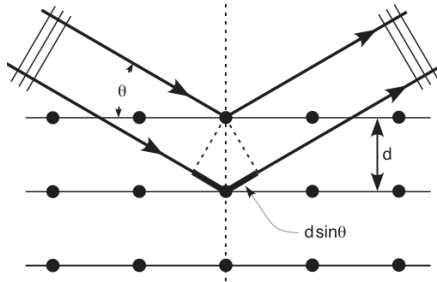


Рис. 5. Схема дифракции рентгеновского излучения

Пусть на кристалл падает параллельный пучок монохроматических (определенной длины волны  $\lambda$ ) рентгеновских лучей под некоторым углом скольжения  $\theta$  по отношению к атомной плоскости кристалла. Если разность хода между лучами, отраженными от разных плоскостей, кратна длине волны  $\lambda$  падающего излучения, то будет иметь место интерференция с усилением. Условие эффективного зеркального отражения выражается **формулой Вульфа-Брэгга**:

$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

где  $\theta$  – угол отражения (измеряется экспериментально),  $d$  – межплоскостное расстояние (основной источник информации о веществе),  $\lambda$  – длина волны (известна, зависит от анода),  $n$  – целое число (1, 2, 3 и т.д.). Число  $n$  называется *порядком спектра* или *порядком отражения* и показывает, сколько длин волн, укладывается в разность хода лучей, «отраженных» соседними плоскостями.

Отраженный пучок рентгеновских лучей, который может быть зарегистрирован, возникает лишь в том случае, если будет соблюдаться указанное равенство. Лучи, отраженные во всех других направлениях и под другими углами, не удовлетворяющими уравнению Вульфа-Брегга, взаимно погашаются.

Из формулы Вульфа-Брегга следует, что, измеряя экспериментально углы  $\theta$  дифракционных максимумов, можно при известном межплоскостном расстоянии  $d$  определить длину волн, отвечающих



этим максимумам, или при известных длинах волн определять межплоскостные расстояния.

РСА дает представление о строении полимерного материала и его изменении под воздействием различных факторов, связанных с условиями переработки: температуры, нагрузки, ориентирования и др. Контроль структуры полимера в технологии его получения позволяет выбирать оптимальные условия синтеза полимеров с заданными свойствами. В ходе воздействия на полимер можно сразу получать информацию о фазовых переходах и конформациях макромолекул.

Методически РСА выполняется по одному из трех вариантов (метод Лауэ, метод вращения, метод порошка), отличающихся способом подготовки образца и формой представления результатов.

Рентгенограмму можно записать в виде зависимости интегральной интенсивности любого дифракционного рефлекса (сигнала) от угла  $2\theta$ . На рис. 6 приведены условные дифрактограммы для полимеров, имеющих высокую степень кристалличности (*а*), смешанную структуру (*б*) и аморфную структуру (*в*) (заштрихованная площадь – аморфное гало; 01, 02, 03 – рефлексы).

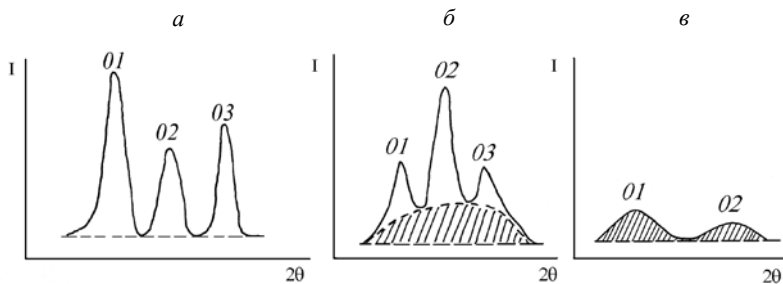


Рис. 6. Типичные дифрактограммы полимеров:  
*а* – высокая степень кристалличности; *б* – смешанная структура; *в* – аморфная структура  
 (заштрихованная площадь – аморфное гало; 01, 02, 03 – рефлексы)

Дифракция R-лучей под малыми углами позволяет судить о структурной упорядоченности в расположении макромолекул и их частей в области ближнего и дальнего порядка, о плотности аморфных прослоек и дефектности кристаллических структур. Все это важно для прогнозирования поведения полимера при термомеханических воздействиях в условиях переработки.

Границами применения метода являются эффективные размеры кристаллитов от 10 до 1000 Å. Большинство промышленных образцов полимеров имеют размеры кристаллитов 50-500Å, т.е. в пределах применимости метода РСА. Погрешность измерения составляет 10-20%.

РСА позволяет провести фазовый анализ полимеров. Частным

случае рентгеновского фазового анализа (РФА) является определение, так называемой, рентгеновской **степени кристалличности** полимеров. Между этой характеристикой и некоторыми свойствами полимеров (плотность, твердость, предел текучести расплава и др.) существует связь. Но изменением только степени кристалличности нельзя объяснить поведение полимеров в различных условиях. Требуются еще дополнительные сведения об изменении надмолекулярной структуры, получаемые другими методами. Рентгеновская степень кристалличности не всегда совпадает с такой же характеристикой, определенной другими методами: ИК-, ЯМР-спектроскопией, термическими методами и др.

Степень кристалличности (*СК*) характеризует долю регулярно упакованных молекул по отношению к полностью неупорядоченным молекулам, т.е. соотношение кристаллической и аморфной фаз в полимере (относительная степень кристалличности), %, вычисляют по формуле

$$СК = \frac{S_{кр}}{S_{ам}} \cdot 100.$$

Общую степень кристалличности полимера, %, вычисляют по формуле

$$СК = \frac{S_{кр}}{S_{общ}} \cdot 100 = \frac{S_{кр}}{S_{кр} + S_{ам}} \cdot 100,$$

где  $S_{кр}$  – площадь кристаллической части (над гало);  $S_{ам}$  – площадь аморфной части (под гало).

Практически на дифрактограмме измеряют площади под кристаллическими пиками и аморфным голо в некотором ограниченном интервале брэгговских углов с учетом поправки на фон и находят соотношение этих площадей. Площади измеряют планиметром, по клеточкам миллиметровой бумаги или весовым методом: взвешивают вырезанные площади и 1 см<sup>2</sup> той же бумаги, на которой они нанесены, и из пропорции находят площади каждой фигуры. Примеры деления площадей приведены на рис. 7.

Деление площади под дифракционной кривой на кристаллическую и аморфную часть вызывает определенные трудности и ошибки, которые зависят от формы кривой. При проведении такой процедуры можно воспользоваться эмпирическим критерием Германса, по которому между двумя пиками всегда есть точка, не принадлежащая ни одному из них, если максимумы рефлексов отстоят не менее чем на  $2\theta = 3^\circ$  друг от друга. Интенсивности кристаллических пиков и аморфного гало следует измерять в возможно большем интервале угла рассеяния.

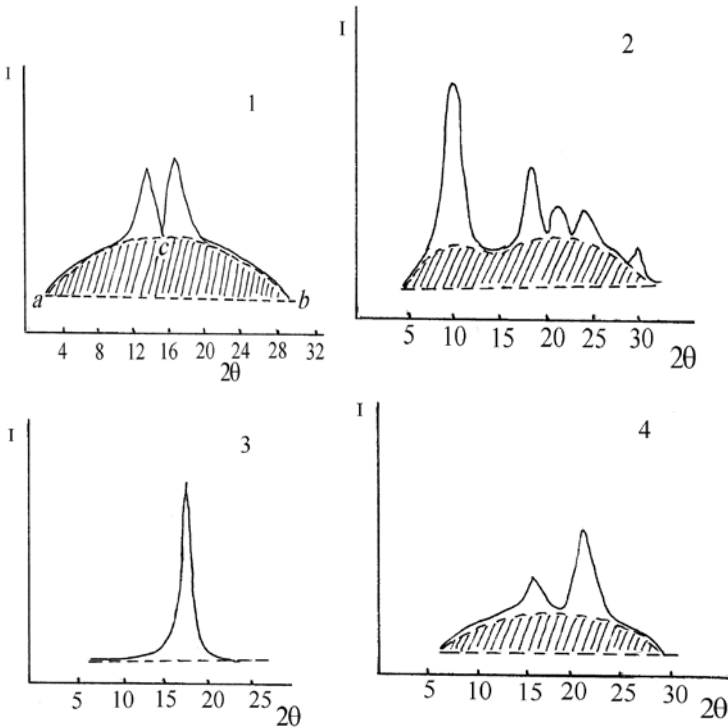


Рис. 7. Деление площади под дифракционной кривой:  
 $ab$  – линия фона;  $acb$  – линия гало; 1 – изотактический полистирол; 2 – поли-4-метилпентен-1; 3 – политетрафторэтилен; 4 – полипропиленоксид

**Методика выполнения работы.** После общего знакомства с работой рентгеновского дифрактометра получите у преподавателя номер варианта и соотнесите заранее отснятые дифрактограммы (прил. 1).

Для определения рентгеновской степени кристалличности полимеров переведите дифракционные кривые на кальку, а затем с помощью копирки на миллиметровку, стараясь как можно точнее воспроизвести линии кривой вместе с осями:  $I$  – интенсивность сигнала;  $2\theta$  – угол отражения;  $d$  – межплоскостное расстояние. На рисунках для каждой дифрактограммы разделите площадь, ограниченную кривой и нулевой линией (см. рис.7) на кристаллическую и аморфную часть, соблюдая критерий Германса.

На миллиметровке по клеточкам определить площадь пиков и гало. График на кальке вырежьте по линии фона и кривой и разрежьте по

линии голо на две части. Каждую часть взвесьте на аналитических весах с погрешностью, не превышающей 0,0002 г ( $q_1$  и  $q_2$ ). Из этой же кальки вырезать квадратик со стороной 1 см и взвесьте его с той же погрешностью на тех же весах ( $q_3$ ).

Рассчитайте рентгеновскую степень кристалличности полимера по вычисленным площадям, используя формулу

$$СК = \frac{S_{кр}}{S_{ам}} \cdot 100.$$

Площади пиков и гало весовым методом рассчитайте из пропорции

$$10 \text{ мм}^2 - q_3 \text{ г,}$$

$$S_{кр} (S_{ам}) - q_1(q_2) \text{ г,}$$

где  $S_{кр}$  и  $S_{ам}$  – соответственно площади пиков и гало,  $\text{мм}^2$ ;  $q_1$ ,  $q_2$ ,  $q_3$  – вес площадей из кальки (пиков, гало и  $10 \text{ мм}^2$  соответственно).

### Контрольные вопросы

1. Теоретические основы рентгеноструктурного анализа (РСА).
2. Методы рентгеноструктурного анализа.
3. Качественный и количественный анализы в РСА.
4. Основы рентгеноструктурного анализа полимеров
5. Определение степени кристалличности полимеров методом РСА.
6. Схематично изобразите типичные дифрактограммы полимеров. Укажите линию фона и линию гало.
7. Что характеризует относительная степень кристалличности? Как рассчитать общую степень кристалличности?
8. Как влияет регулярность и пространственная структура полимера на вид дифрактограммы?
9. Рентгеноструктурный анализ для решения проблем в технологии полимеров.
10. Сущность и классификация электрохимических методов анализа. Что является аналитическим сигналом в каждом из перечисленных методов?
11. На чем основаны потенциометрические методы анализа? Приведите уравнение Нернста и объясните смысл входящих в него величин.
12. ИК – спектроскопия. Качественный и количественный анализ. Под-

готовка образцов полимеров для анализа методом ИК-спектроскопии.

13. Теоретические основы газовой хроматографии. Особенности газовой хроматографии мономеров и полимеров.
14. Пиролитическая хроматография полимеров.
15. Идентификация полимерных материалов по продуктам разложения.

#### **IV. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ**

В силу особенностей процесса синтеза макромолекул и возможности их случайной деструкции многие синтетические полимеры являются полимолекулярными (полидисперсными), т.е. состоят из макромолекул различной длины и, следовательно, различной молекулярной массы. Поэтому молекулярная масса полимерного образца является средней статистической величиной и определяется видом молекулярно-массового распределения (ММР) и способом усреднения. В зависимости от способа усреднения различают несколько типов средних молекулярных масс: среднечисловую (среднечисленную), среднемассовую, средневязкостную и др.

Все методы определения молекулярной массы высокомолекулярных соединений могут быть разделены на четыре группы:

1. *Методы, основанные на определении атомных концевых групп.* Многие полимеры вследствие особенностей механизма их образования содержат на концах макромолекул атомные группировки или отдельные атомы, количественное определение которых современными химическими и физическими методами позволяет оценить значение молекулярных масс этих полимеров.

2. *Термодинамические методы* определения молекулярной массы основаны на термодинамических закономерностях, характерных для разбавленных растворов, и сводятся к определению молярной доли вещества в растворе известной концентрации. Молекулярную массу в этом случае определяют либо по осмотическому давлению, либо по понижению температуры замерзания раствора (криоскопический метод), либо по повышению температуры кипения растворов полимеров (эбулиоскопический метод).

3. *Молекулярно-кинетические методы* основаны на перемещении макромолекул относительно растворителя и сводятся, в конечном счете, к определению соответствующей силы трения. К этой группе методов относятся определение молекулярной массы по скорости диффузии, ультрацентрифугирования и по вязкости растворов.

4. *Оптический метод*, получивший в последнее время широкое распространение, основан на измерении интенсивности рассеянного света растворами высокомолекулярных соединений.

### Работа 18. Определение среднечисловой молекулярной массы криоскопическим методом

**Цель работы:** определение среднечисловой молекулярной массы одним из термодинамических методов.

**Приборы, реактивы и материалы:** термометр с ценой деления  $0,01^\circ\text{C}$ , капилляры диаметром 2-3 мм, пробирка, колба, глицерин, нагреватель; растворитель (фенол, диметилсульфоксид); полимер (полиэтилен низкого давления, флороглюцинофурфурольные олигомеры).

**Основные понятия.** Криоскопический метод основан на определении понижения температуры плавления  $T_{\text{пл}}$  или кристаллизации  $T_{\text{кр}}$  растворов по сравнению с теми же значениями величин для чистого растворителя.

Важнейшей характеристикой растворителя является его криоскопическая константа  $K$  (или, как еще её называют, молекулярная депрессия растворителя), показывающая понижение  $T_{\text{пл}}$  или  $T_{\text{кр}}$  чистого растворителя при растворении 1 моль исследуемого вещества в 1 кг растворителя. Высокими значениями  $K$  обладают вещества с относительно высокой  $T_{\text{пл}}$ , такие, как фенол, бензойная кислота и камфора, хорошо растворяющие олигомеры (табл. 13). Использование этих веществ в качестве растворителей для определения молекулярной массы полимеров не требует специальной аппаратуры и высокочувствительных термометров типа термометра Бекмана.

Таблица 13

#### Температуры плавления и значения криоскопической константы некоторых растворителей

Растворители	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$K$
Фенол	43,0	72,0
Бензойная кислота	122,5	87,88
Камфора	178,4	40,0
Диметилсульфоксид	18,4	4,7
Вода	0	1,86

#### Методика выполнения работы.

1. *Определение молекулярной массы по понижению  $T_{\text{пл}}$  расплава.* Определите  $T_{\text{пл}}$  чистого растворителя, для этого заполните капилляр 2

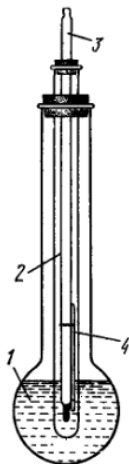


Рис. 8. Прибор для определения температуры плавления: 1 – круглодонная колба; 2 – пробирка; 3 – термометр; 4 – капилляр с веществом

нагревание и охладите капилляр до начала кристаллизации вещества, затем снова нагревайте со скоростью  $2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  и определите температуру появления мениска. Возьмите среднее значение из нескольких определений.

Определите понижение  $T_{\text{пл}}$  вещества после растворения исследуемого полимера в нем. В пробирке взвесьте 0,1-0,2 г исследуемого полимера (с погрешностью 0,001 г), добавьте 2-4 г растворителя и сплавьте смесь в плотно закрытой пробирке на масляной бане при температуре на  $20^{\circ}\text{C}$  выше  $T_{\text{пл}}$  растворителя в течение 2-5 мин. Пробирку охладите, извлеките сплав, разотрите его в порошок на часовом стекле, заполните капилляр и определите  $T_{\text{пл}}$  сплава, как описано выше. Тщательно избегайте контакта исследуемых веществ с влагой.

Рассчитайте среднечисловую молекулярную массу исследуемого полимера по формуле

$$\overline{M}_n = \frac{K \cdot m_2 \cdot 1000}{m_1 \cdot \Delta T},$$

где  $K$  – криоскопическая константа растворителя (см. табл. 13);  $m_1$ ,  $m_2$  – навески растворителя и исследуемого полимера соответственно;  $\Delta T$  – разность температур плавления чистого растворителя и сплава.

2. *Определение молекулярной массы олигомеров по понижению  $T_{\text{кр}}$  раствора.* Возьмите два капилляра  $d = 2-3$  мм, в первый налейте

(рис. 8) тонкоизмельченным порошком вещества, выбранного в качестве растворителя (диаметр капилляра не должен превышать 2 мм). Порошок уплотните так, чтобы высота его столбика в капилляре составляла 4-5 мм. Капилляр прикрепите к термометру, следя за тем, чтобы столбик порошка находился на ртутном шарике термометра. Термометр с капилляром поместите в пробирку, которую вставьте в колбу, заполненную глицерином. Повышайте температуру со скоростью  $2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Порошок сначала оплавляется с поверхности, а затем по всему объему столбика. За  $T_{\text{пл}}$  примите температуру, при которой расплав вещества в капилляре образует мениск. Для повышения точности определения прекратите

чистый растворитель (диметилсульфоксид), во второй – раствор исследуемого вещества (флороглюцинфурфурольные олигомеры) в данном растворителе с известным отношением масс растворенного вещества и растворителя. Капилляры аккуратно запаять и прикрепить к нижней части термометра. Термометр с ампулами (запаянные капилляры) поместите в холодильник и выдержите до кристаллизации содержимого ампул. Затем термометр с ампулами поместите в стакан с водой, температура которой на 3-4°C ниже температуры кристаллизации растворителя.

Очень медленно (иногда достаточно тепла руки) нагревайте воду в стакане, помешивая ее термометром с ампулами. Не вынимая ампулы из стакана, через стекло наблюдайте за плавлением содержимого ампул, отмечая по термометру температуры плавления чистого растворителя и раствора. Опыт повторите несколько раз, найдите среднее значение  $\Delta T$  и определите молекулярную массу вещества по вышеприведенной формуле.

### Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятию среднечисловая молекулярная масса полимера?
2. Почему определяют среднюю молекулярную массу полимеров?
3. Какие виды средних молекулярных масс еще различают?
4. Что такое молекулярно-массовое распределение полимеров?
5. Перечислите группы методов определения молекулярной массы высокомолекулярных соединений.
6. Охарактеризуйте методы определения молекулярной массы ВМС, основанные на определении атомных концевых групп.
7. На чем основаны термодинамические методы определения молекулярных масс ВМС?
8. Основы криоскопического метода определения среднечисловой молекулярной массы полимеров.
9. Что показывает криоскопическая константа?
10. Каковы особенности процессов растворения полимеров?
11. На чем основаны молекулярно-кинетические методы определения молекулярных масс ВМС?
12. В чем заключается сущность вискозиметрического метода определения молекулярной массы?
13. Напишите и объясните уравнение Марка-Куна-Хаувинка. Поясните физический смысл коэффициентов этого уравнения.
14. Дайте объяснение понятию характеристической вязкости. Изобразите график зависимости, по которой определяют характеристиче-



скую вязкость.

15. Сущность оптического метода определения полидисперсности макромолекул полимера.

### Работа 19. Оценка полидисперсности макромолекул полимера методом турбидиметрического титрования

**Цель работы:** получение интегральной и дифференциальной кривых турбидиметрического титрования раствора полимера.

**Приборы, реактивы и материалы:** магнитная мешалка, бюретка на 25 см<sup>3</sup>, плоскодонная колба на 50 см<sup>3</sup>, фотоэлектрический колориметр ФЭК-56 или др.; полимер, растворитель, осадитель.

**Основные понятия.** Большое распространение для определения полидисперсности полимеров получил метод турбидиметрического титрования. Сущность метода заключается в том, что при добавлении осадителя к разбавленному раствору полимера из него выделяются фракции с постепенно уменьшающейся молекулярной массой. При надлежащем выборе условий титрования возрастание мутности и соответственно оптической плотности среды пропорционально количеству выделенного из раствора полимера.

Турбидиметрическое титрование раствора полимера (в подходящем растворителе) соответствующим осадителем выполняют с помощью фотоэлектрического колориметра (ФЭК) при комнатной температуре. Растворители и осадители для турбидиметрического титрования полимеров приведены в табл. 14.

Таблица 14

#### Растворители и осадители для турбидиметрического титрования

Полимер	Растворитель	Осадитель	Начальная конц. полимера, мг/м <sup>3</sup>	Температура, °С
1	2	3	4	5
Полистирол	Бензол	Этиловый спирт (ректификат)	2-3	25
	Метилэтилкетон	Ацетон+5% воды	3	25
Поливинилхлорид	Циклогексанол	Этиловый спирт (ректификат)	40	25
Полиметилметакрилат	Ацетон, толуол	Вода, этиловый спирт (ректификат)	0,6	20-25
	Толуол	Этиловый спирт (ректификат)	40	20-25
Полиамиды	Муравьиная кислота	н-бутиловый спирт	200	25

Перед выполнением работы необходимо ознакомиться с принципиальной схемой ФЭК и порядком работы на нем по соответствующей инструкции к прибору.

Интегральная и дифференциальная кривые турбидиметрического титрования качественно сходны с аналогичными кривыми молекулярно-массового распределения. От интегральной кривой турбидиметрического титрования можно легко перейти к интегральной кривой ММР, зная зависимость между объемной долей добавленного осадителя при пороге осаждения, концентрацией полимера и его молекулярной массой.

**Методика выполнения работы.** Сначала проведите грубое титрование. Для этого в плоскодонную колбу налейте  $10 \text{ см}^3$  0,001% приготовленного раствора полимера (по указанию преподавателя) и погружите в раствор стерженок магнитной мешалки. Колбу установите на столик магнитной мешалки и при перемешивании титруйте раствор полимера подходящим осадителем (по каплям) до появления еле заметной на глаз мутности. Если помутнение наблюдается при добавлении менее  $2 \text{ см}^3$  осадителя, то разбавьте раствор полимера в 2 раза растворителем и повторите грубое титрование. Запишите концентрацию раствора полимера и объем осадителя, израсходованный на грубое титрование.

Для точного титрования снова налейте  $10 \text{ см}^3$  разбавленного раствора полимера, поместите в него стерженок магнитной мешалки и при непрерывном перемешивании быстро добавьте осадитель на  $2 \text{ см}^3$  меньше, чем на грубое титрование, быстро перелейте в кювету ФЭК. Заранее в другую кювету налейте чистый растворитель (раствор сравнения), поместите в кюветодержатель и установите ноль прибора. Следите за тем, чтобы стенки кювет, через которые проходят пучки света, были всегда чистыми. Поместите кювету с исследуемым раствором в кюветодержатель и измерьте оптическую плотность  $A$ . Затем, вновь перелейте исследуемый раствор из кюветы в колбу со стерженьком магнитной мешалки, и продолжайте титрование, медленно добавляя осадитель ( $\approx$  по  $0,3 \text{ см}^3$ ). После добавления каждой порции титранта переливайте раствор в кювету и измеряйте оптическую плотность. Отсчеты производят до тех пор, пока оптическая плотность раствора не перестанет изменяться. Полученные данные внесите в табл. 15, затем рассчитайте объемную долю осадителя  $\gamma$  и выполните все требуемые вычисления. В таблице приняты следующие условные обозначения:  $V_0$  – объем раствора полимера,  $\text{см}^3$ ;  $V$  – объем добавленного осадителя,  $\text{см}^3$ ;  $A$  – оптическая плотность раствора полимера;  $A_0$  – оптическая плотность до порога осаждения, т.е. оптическая плотность еще про-

зрачного раствора до начала выделения из него полимера (часто это первая точка после добавления к раствору осадителя в объеме, меньшем на  $2 \text{ см}^3$  чем на грубое титрование);  $\gamma$  – объемная доля осадителя;  $A_1$  – оптическая плотность, обусловленная выделенным полимером;  $A_2$  – оптическая плотность с поправкой на разбавление осадителем.

Таблица 15

Таблица экспериментальных данных

$V, \text{ см}^3$	$\gamma = \frac{V}{V_0 + V}$	$1-\gamma$	$A$	$A_1=A-A_0$	$A_2 = \frac{A_1}{1-\gamma}$

По данным табл. 15 постройте интегральную кривую турбидиметрического титрования, откладывая по оси абсцисс значения  $\gamma$ , а по оси ординат – значения  $A_2$ . Графическим дифференцированием этой кривой по  $\gamma$  получите дифференциальную кривую титрования. Для этого на оси абсцисс выберите на равном расстоянии друг от друга точки, из которых восстановите перпендикуляры до пересечения с кривой, и из этих точек пересечения проведите прямые, параллельные оси абсцисс до пересечения со следующей ординатой. Рассчитайте отношение приращений  $\Delta A/\Delta \gamma$  для каждой выбранной точки. Выбранные значения  $\gamma$  и полученные значения  $\Delta A/\Delta \gamma$  сведите в произвольную таблицу.

Далее постройте дифференциальную кривую, откладывая на оси абсцисс значения  $\gamma$ , а на оси ординат – значения  $\Delta A/\Delta \gamma$ . Интегральную и дифференциальную кривые строите на одном графике.

### Контрольные вопросы

1. Что такое молекулярно-массовое распределение полимеров?
2. Назовите основные причины полидисперсности полимеров.
3. В зависимости от способа усреднения назовите разновидности средних молекулярных масс:
4. Перечислите группы методов определения молекулярной массы высокомолекулярных соединений.
5. На чем основан оптический метод определения полидисперсности макромолекул.
6. Напишите основной закон светопоглощения.
7. Каким из оптических методов проводится оценка полидисперсности макромолекул полимера в данной работе?

8. Схематично изобразите интегральную и дифференциальную кривые турбидиметрического титрования.
9. Охарактеризуйте методы определения молекулярной массы ВМС, основанные на определении атомных концевых групп.
10. На чем основаны термодинамические методы определения молекулярных масс ВМС?
11. Основы криоскопического метода определения среднечисловой молекулярной массы полимеров.
12. Основы эбулиоскопического метода определения среднечисловой молекулярной массы полимеров.
13. Основы вискозиметрического метода определения среднечисловой молекулярной массы полимеров.
14. Охарактеризуйте понятия динамической, удельной и характеристической вязкости.
15. Напишите и объясните уравнение Марка-Куна-Хаувинка. Поясните физический смысл коэффициентов этого уравнения.

### **Работа 20. Определение молекулярной массы вискозиметрическим методом**

**Цель работы:** определение молекулярной массы и среднеквадратичного расстояния между концами цепи молекулы полимера.

**Приборы, реактивы и материалы:** вискозиметр ВПЖ-2, мерные цилиндры на 25 см<sup>3</sup>; стаканы на 100 см<sup>3</sup> (4 шт.), водяная баня, термостат с терморегулятором, секундомер с ценой деления 1/10 с; полимер; растворитель.

**Основные понятия.** В практике технического анализа распространен вискозиметрический метод определения молекулярной массы полимеров как наиболее быстрый и достаточно точный. Он основан на уравнении Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi),$$

где  $\eta_0$  – вязкость дисперсионной среды;  $\varphi$  – объемная доля дисперсной фазы;  $\alpha$  – коэффициент, зависящий от формы частиц.

Относительный прирост вязкости за счёт введения полимера характеризуется удельной вязкостью, она связана с гидродинамической, определяемой по уравнению Эйнштейна, соотношением:

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta}.$$

Учитывая особенности полимеров с гибкими цепями, Марк, Кун и Хаувинк ввели понятие о характеристической вязкости  $[\eta]$  и связали ее с молекулярной массой полимера уравнением

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha},$$

где  $[\eta]$  – характеристическая вязкость, представляющая собой отношение удельной вязкости  $\eta_{\text{уд}}$  к концентрации раствора исследуемого полимера в случае его бесконечно большого разбавления;  $K$  и  $\alpha$  – константы для системы полимер – растворитель при данной температуре (табл. 16).

Таблица 16

**Значение констант  $K$  и  $\alpha$  для некоторых полимеров  
в уравнении Марка – Куна – Хаувинка**

Полимер	Растворитель	Температура, °С	$K \cdot 10^4$	$\alpha$
Поливиниловый спирт	Вода		8,86	0,72
Полиэтилен низкой плотности	Тетралин	120	2,34	0,78
Поливинилхлорид эмульсионный	Циклогексанон	25	0,204	0,56
Полистирол	Толуол	25	1,7	0,69
Полиметилметакрилат блочный	Бензол	25	0,468	0,77
Полиакриламид	Вода		6,80	0,66
Полиакриловая кислота	Диоксан		8,50	0,50
Полиметакриловая к-та	0,002 н. HCl		6,60	0,50

Значение характеристической вязкости  $[\eta]$  позволяет рассчитать среднеквадратичное расстояние между концами цепи макромолекулы в растворе  $\langle r^2 \rangle$ , для чего используют уравнение Флори-Фокса:

$$[\eta] = \Phi (\langle r^2 \rangle / M)^{\frac{3}{2}},$$

где  $\Phi = 2,2 \cdot 10^{21}$  – константа Флори;  $M$  – молекулярная масса полимера.

Сопоставление величин  $\langle r^2 \rangle$  с длиной максимально вытянутой полимерной цепи  $L$ , рассчитанной по формуле:

$$L = \frac{L \cdot M}{m},$$

где  $m$  – молекулярная масса элементарного звена полимера, а  $L$  – его

длина (табл. 17) позволяет сделать заключение о форме макромолекул в растворе (максимально вытянутая, свернутая в клубок, и т.д.)

Таблица 17

### Длина $L$ элементарного звена полимеров

Полимер	Элементарное звено	$m$	$L \cdot 10^{10}$ , м
Поливиниловый спирт	$\left[ \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\   \\ \text{OH} \end{array} \right]_n$	44	2,51
Карбоксиметилцеллюлоза	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COONa} \\   \\ \text{H} \quad \text{O} \\   \quad / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{OH} \\   \\ \text{---O---} \end{array} \right]_n$	406	5,15
Полиакриламид	$\left[ \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]_n$	71	2,51
Полиакриловая кислота	$\left[ \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\   \\ \text{COOH} \end{array} \right]_n$	72	2,51
Полиэтиленмин	$\left[ \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---NH---} \right]_n$	43	3,65
Полиэтиленоксид	$\left[ \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---} \right]_n$	44	3,59

Таким образом, определение практически важных характеристик полимеров – их молекулярной массы, среднеквадратичного расстояния между концами макромолекул – требует измерения вязкости растворов полимеров. Измерения вязкости растворов выполняют с помощью капиллярных вискозиметров, например, вискозиметров типа ВПЖ-2. Поскольку вязкость раствора при данной температуре пропорциональна времени истечения  $\tau$  заданного объема раствора через капилляр, т.е.  $\eta_0 \approx \tau_0$ ,  $\eta \approx \tau$ , можно записать:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau},$$

где  $\tau_0$  – время истечения заданного объема растворителя;  $\tau$  – время

истечения такого же объема раствора полимера.

Характеристическую вязкость обычно находят из графика зависимости  $\eta_{\text{пр}} = f(C)$ , экстраполируя экспериментальные данные к  $C = 0$ .

**Методика выполнения работы.** Рассчитайте массу навески поливинилового спирта, необходимую для приготовления 4% раствора. Навеску поместите в колбу, в которую предварительно налейте необходимый объем дистиллированной воды. Растворение проводите на кипящей водяной или песочной бане при непрерывном перемешивании вручную или механическим способом и температуре не выше 110 °С до полного растворения поливинилового спирта. Методом разбавления приготовьте не менее трех растворов полимера, например 4%, 2% и 1%.

Вязкость раствора поливинилового спирта в воде определите с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-2. Вискозиметр имеет две кольцевые метки – верхнюю и нижнюю, по которым наблюдают начало и конец истечения жидкости (рис. 9).

Измерьте время истечения растворителя и растворов через капиллярную трубку вискозиметра при температуре 25 °С. Сосудом для термостата может служить большой стеклянный стакан, заполненный водой нужной температуры. Температуру в термостате контролируйте при помощи ртутного термометра с ценой деления 0,1 °С.

Для измерений укрепите вискозиметр в термостате вертикально, так чтобы верхняя метка находилась под водой. В широкую трубку 2 (рис.9) налейте пипеткой 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и выдержите 15 мин, чтобы она приняла температуру термостата. После этого при помощи резиновой груши засасывайте воду в узкую трубку вискозиметра, так чтобы мениск жидкости был выше верхней метки, и дайте ему свободно вытекать под действием собственной массы. Включите секундомер в момент прохождения мениска через верхнюю метку  $M_1$  и выключите его в момент прохождения через нижнюю метку  $M_2$ , зафиксируйте время  $\tau_1$  истечения растворителя от верхней до нижней метки.

Такие измерения повторите не менее трех раз. Расхождение между двумя определениями не должно превышать 0,2 с. Для расче-

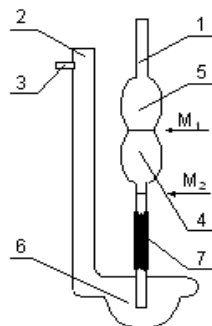


Рис. 9. Схема капиллярного вискозиметра ВПЖ-2: 1, 2 – колена U трубки; 3 – отводной патрубков; 4, 5 – резервуары; 6 – резервуар-расширитель; 7 – капилляр;  $M_1, M_2$  – отметки

та возьмите среднее значение трех измерений.

Вискозиметр выньте из термостата, вылейте воду, просушите, охладите до комнатной температуры, закрепите снова вертикально в термостате при температуре 25°C, теперь залейте 10 см<sup>3</sup> приготовленного раствора и измерьте время истечения  $\tau_2$  по описанному выше методу (не менее трех измерений для каждой концентрации).

Из полученных данных – времени истечения воды  $\tau_1$  и раствора  $\tau_2$  – вычислите относительную и удельную вязкость для каждой концентрации раствора:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\tau_1}{\tau_2}; \quad \eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1.$$

Рассчитайте приведенную вязкость, исключая концентрационный вклад в прирост вязкости

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{C}.$$

Простройте график  $\eta_{\text{пр}} = f(C)$  и экстраполяцией к  $C = 0$  найдите характеристическую вязкость  $[\eta]$ , представляющую собой отношение удельной вязкости  $\eta_{\text{уд}}$  к концентрации раствора исследуемого полимера в случае его бесконечно большого разбавления.

Прологарифмируйте выражение

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha$$

и подставив в него численные значения  $K$  и  $\alpha$  – константы для системы полимер – растворитель при данной температуре (см. табл. 16), найдите молекулярную массу  $M$  полимера.

Используя уравнение Флори-Фокса, рассчитайте среднеквадратичное расстояние между концами цепи макромолекулы в растворе  $\langle r \rangle$

$$\langle r \rangle = \sqrt[3]{\frac{[\eta]}{\Phi} \cdot \sqrt{M}},$$

где  $\Phi = 2,2 \cdot 10^{21}$  – константа Флори;  $M$  – молекулярная масса полимера.

Сопоставьте величину  $\langle r \rangle$  с длиной максимально вытянутой полимерной цепи  $L$ , рассчитав её по формуле:



$$L = \frac{L \cdot M}{m},$$

где  $m$  – молекулярная масса элементарного звена полимера, а  $L$  – его длина (табл. 17) и сделайте вывод о характере строения макромолекул изучаемого полимера в растворе. Результаты измерения и расчетов занесите в табл. 18:

Таблица 18

### Результаты измерений и расчетов

С, %	τ, с, по измерениям			τ <sub>ср</sub> , с	η <sub>уд.</sub>	η <sub>пр.</sub>	[η]	M	⟨r⟩
	1	2	3						

### Контрольные вопросы

1. С какой целью определяют среднюю молекулярную массу полимеров?
2. Перечислите группы методов определения молекулярной массы высокомолекулярных соединений.
3. Какой метод определения молекулярной массы используется в данной работе? В чем заключается его сущность?
4. Как зависит вязкость раствора от формы частиц дисперсной фазы?
5. Охарактеризуйте понятия динамической и удельной вязкости.
6. Напишите и объясните уравнения Эйнштейна и Штаудингера.
7. Дайте определение характеристической вязкости.
8. Напишите уравнение Марка-Куна-Хаувинка. Поясните физический смысл коэффициентов этого уравнения.
9. Какую зависимость используют для нахождения характеристической вязкости опытным путем? Нарисуйте график.
10. Как рассчитать среднеквадратичное расстояние между концами цепи макромолекулы?
11. Опишите принцип работы капиллярного вискозиметра.
12. Основы криоскопического метода определения среднечисловой молекулярной массы полимеров.
13. Что показывает криоскопическая константа?
14. На чем основан оптический метод определения полидисперсности макромолекул.
15. Какими кривыми пользуются при анализе молекулярно-массового распределения?

## Коллоквиум 1. Технический анализ и технический контроль

1. Дайте определение понятиям технический контроль и контроль качества.
2. Какие документы входят в нормативно-техническую документацию?
3. Назовите основные разделы ГОСТа.
4. На какие виды делится технический контроль в зависимости от уровня управления.
5. Назовите основные задачи инспекций по качеству.
6. Что такое ОТК, его основные задачи?
7. На каких стадиях производства осуществляется производственный технический контроль.
8. Что представляет собой производственный технический контроль на стадии разработки?
9. Основные задачи производственного технического контроля на стадии изготовления?
10. Что представляет собой производственный технический контроль на стадии потребления?
11. Перечислите структурные подразделения ОТК. С какими подразделениями предприятия взаимодействует отдел технического контроля?
12. Перечислите основные функции и права ОТК
13. Дайте определение понятию «технический анализ».
14. Из каких секторов состоит и какие функции выполняет центральная заводская лаборатория?
15. Перечислите основные функции химико-аналитического сектора центральной лаборатории.
16. Перечислите основные функции физико-механического сектора центральной лаборатории.
17. Перечислите основные функции технологического сектора центральной лаборатории.
18. Какие виды анализа различают в заводском контроле?
19. Что представляют собой маркировочные и арбитражные анализы?
20. Назовите общие операции основной схемы технического анализа?
21. Назовите методы технического анализа и перечислите требования, предъявляемые к методам технического анализа.
22. Охарактеризуйте понятие «погрешность анализа».
23. Что характеризует понятие «правильность анализа»?
24. Что характеризует понятие «воспроизводимость анализа»?

25. Что характеризует понятие «предел обнаружения»?
26. Охарактеризуйте понятие «точность анализа»?
27. Охарактеризуйте понятие «средняя проба»?
28. Как проводят отбор первичной пробы сыпучих материалов?
29. Как проводят отбор первичной пробы кусковых материалов?
30. Перечислите основные этапы обработки отобранной первичной пробы.
31. Как проводят отбор первичной пробы жидких материалов?
32. На чем основываются при выборе метода в техническом анализе?
33. Как проводят отбор пробы промежуточных продуктов?
34. Дайте определение понятию «концентрирование пробы». Перечислите методы разделения и концентрирования пробы.
35. Приведите формулу для расчета процентного содержания определяемого вещества, которое определяется в той же форме, в какой оно находится в пробе.
36. Приведите формулу для расчета процентного содержания определяемого вещества, которое определяется не в той же форме, в какой оно находится в пробе.
37. Что такое фактор пересчета, приведите формулу для расчета?
38. Как проводят расчет результатов анализа на сухое вещество.
39. Какие способы титрования используют в техническом анализе. Опишите сущность и приведите расчетные формулы.
40. Назовите и приведите формулы величин, вычисляемых при статистической обработке результатов анализа.

## **Коллоквиум 2. Определение физических показателей. Анализ сырья в производстве полимерных материалов**

1. Абсолютная и относительная плотность вещества.
2. Методы определения плотности пластмасс.
3. Определение плотности вещества денсиметром.
4. Определение плотности вещества пикнометром
5. Метод гидростатического взвешивания. Назовите области применения данного метода.
6. Вязкость: динамическая вязкость, кинематическая вязкость, относительная вязкость.
7. Приборы для определения вязкости и принцип их действия.
8. Температура плавления. Как определяют температуру плавления?
9. Температура кристаллизации. Как определяют температуру кристаллизации?

10. Температура каплепадения. Как определяют температуру каплепадения?
11. Температура размягчения смол. Как определяют температуру размягчения?
12. Температура кипения. Как определяют температуру кипения?
13. Что означает понятие желатинизация смолы? Как определяют время желатинизации смолы?
14. Температура вспышки и воспламенения полимерных материалов. Охарактеризуйте методы определения.
15. Методы определения влаги в материалах, их краткая характеристика.
16. Определение содержание влаги и летучих веществ в полимерных материалах методом высушивания?
17. Определение влаги ускоренным методом при облучении инфракрасными лучами.
18. Определение влаги по Фишеру.
19. Определение воды по методу Дина и Старка.
20. Водопоглощение. Как определяют показатель водопоглощения образцов и химическую стойкость во внешних жидких средах.
21. Дайте определение понятиям удельный объем, насыпная плотность.
22. Как определяют содержания связующих в полимерных композициях?
23. Технический анализ многоатомных спиртов. Какие показатели нормируются ГОСТом.
24. Определение массовой доли этиленгликоля в техническом анализе мономеров.
25. Определение массовой доли глицерина в техническом анализе мономеров.
26. Методы химического анализа альдегидов в техническом анализе мономеров.
27. Основные технические требования к качеству формалина.
28. Кислотное, эфирное, иодное, бромное числа, число омыления.
29. Основные показатели, нормируемые ГОСТом, в техническом анализе адипиновой кислоты.
30. Определение массовой доли основного компонента в техническом анализе фталевого ангидрида.
31. Основные показатели, нормируемые ГОСТом, в техническом анализе эфиров акриловой и метакриловой кислот.
32. Определение массовой доли основного компонента в техническом анализе эфиров акриловой и метакриловой кислот.
33. Методы химического анализа производных бензола в техническом

анализе мономеров.

34. Основные показатели, нормируемые ГОСТом, в техническом анализе стирола.
35. Определение массовой доли основного компонента в техническом анализе стирола.
36. Технический анализ инициаторов полимеризации на примере пероксида бензоила.
37. Технический анализ инициаторов полимеризации на примере пероксида водорода
38. Технический анализ пластификаторов применяемых полимерных материалах.
39. Анализ технической воды. Определение сухого остатка и жёсткости воды
40. Анализ технической воды. Определение окисляемости воды и содержания в ней железа.

### **Коллоквиум 3. Физико-химические методы технического анализа. Методы определения ММ. Анализ отдельных видов полимеров**

1. Классификация физических и физико-химических методов, применяемых в техническом анализе полимеров.
2. Основы молекулярной абсорбционной спектроскопии полимеров.
3. Поглощение света в ВИ и УФ-областях. Типы электронных переходов.
4. Хромофоры, ауксохромы, батохромный сдвиг, гипсохромный сдвиг.
5. Какие полимеры прозрачны, а какие поглощают в ближней УФ-области и видимой части спектра?
6. Основной закон светопоглощения. Отклонения от закона. Изобеситическая точка.
7. Теоретические основы ИК-спектроскопии.
8. Особенности ИК-спектроскопии полимеров.
9. Возможности абсорбционной спектроскопии в исследовании полимеров.
10. Теоретические основы рефрактометрического анализа.
11. Использование рефрактометрии в техническом анализе полимеров.
12. Теоретические основы хроматографического анализа.
13. Основы жидкостной хроматографии полимеров.
14. Критическая хроматография полимеров.
15. Использование критической хроматографии на примере разделения циклического полистирола от линейного аналога.

16. Теоретические основы газовой хроматографии.
17. Особенности газовой хроматографии мономеров и полимеров.
18. Пиролитическая хроматография полимеров.
19. Идентификация полимерных материалов по продуктам разложения.
20. Теоретические основы масс-спектрометрии.
21. Теоретические основы термического анализа.
22. Дифференциально термический анализ (ДТА) и дифференциально сканирующая колориметрия (ДСК)
23. Термогравиметрический анализ полимеров (ТГА).
24. Термомеханический анализ (ТМА) полимеров.
25. Области применения методов термического анализа полимеров.
26. Теоретические основы рентгеноструктурного анализа (РСА).
27. Методы рентгеноструктурного анализа.
28. Качественный и количественный анализы в РСА.
29. Основы рентгеноструктурного анализа полимеров
30. Определение степени кристалличности полимеров методом РСА.
31. Технический анализ полиолефинов на примере полиэтилена.
32. Технический анализ полистирола.
33. Технический анализ отдельных видов полимеров на примере поливинилового спирта.
34. Технический анализ отдельных видов полимеров на примере фенол-альдегидных смол.
35. Технический анализ отдельных видов полимеров на примере фенопластов.
36. Технический анализ полимерных композиционных материалов.
37. Классификация методов определения молекулярной массы полимеров.
38. Определения среднечисловой молекулярной массы полимеров криоскопическим методом
39. Определения полидисперсности макромолекул полимера оптическим методом.
40. Определение молекулярной массы полимеров методом вискозиметрии. Уравнение Марка-Куна-Хаувинка.

### **Задачи для самоподготовки**

1. Были проанализированы две пробы композиционного полимерного материала: в первой было найдено 1,56% влаги и 24,02%: одного из компонентов; во второй – 0,58% влаги и 24,26% того же полимера. Сравните пробы по сухому веществу?

2. Определите содержание полимерного связующего, который выгорает в муфельной печи, если для анализа взяли навеску 4,0055 г термопласта с содержанием воды 0,5%, а после прокаливания масса пробы составила 3,8678 г
3. Исследуемое вещество содержит 10% гигроскопической воды. При анализе найдено содержание в нем элемента 5,25%. Определить массовую долю элемента в абсолютно сухом веществе.
4. При анализе технического сульфата натрия были получены следующие данные:  $\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4)=87,56\%$ ;  $\omega(\text{NaCl})=1,14\%$ ;  $\omega(\text{H}_2\text{O})=11,30\%$ . Вычислить массовую долю отдельных компонентов в сухом веществе.
5. Вычислить массовую долю индифферентных примесей в образце технической уксусной кислоте, если навеска ее 1,000 г оттитрована 20,00 см<sup>3</sup> раствора КОН,  $T_{\text{КОН}} = 0,00420$  г/см<sup>3</sup>.
6. Рассчитайте плотность гранулированного полистирола, если масса сухого материала  $m=15,034$ г, масса пикнометра заполненного водой  $m=70,803$ г,  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}=0,99823$  г/см<sup>3</sup>, а масса пикнометра, заполненного водой и гранулами полистирола  $m=71,812$ г.
7. Объем сосуда для измерения насыпной плотности  $V_c=50$  см<sup>3</sup>, а масса заполняющего его полимера равна  $m=56,4353$  г. Рассчитайте насыпную плотность и удельный объем полимера. Используя табл.8 установите какой полимер был взят для анализа.
8. При прокаливании пробы полимера  $m=2,3587$ г в тигле массой  $m=5,3548$  образуется сухой невыгоревшего минерального наполнителя, масса которого вместе с тиглем составляет  $m=5,0636$ . Определите процентное содержание полимерного связующего, если содержание влаги и летучих соединений в исходном образце составляет 8,52%.
9. Образец полимера массой  $m=4,378$ г поместили в бюкс массой  $m=37,343$ г и подвергли сушке при температуре 73°C. Масса бюкса с полимером после охлаждения в эксикаторе составила  $m=41,042$ г. Определите процентное содержание влаги и летучих веществ в образце.
10. Потери при прокаливании образца полимерного композита составили 27,34%. Определите процентное содержание полимерного связующего, если содержание влаги и летучих веществ  $\omega=3,57\%$ .
11. Два образца одинаковой массы  $m=3,538$ г подвергли сушке при  $T=95^\circ\text{C}$ . В результате высушивания масса первого образца уменьшилась на 0,433 г, а масса второго на 1,157 г. Определите содержание влаги в каком из образцов больше и во сколько раз?

12. Образец полимера поместили в тигель  $m=35,852$  г и подвергли прокаливанию в муфельной печи при  $750^{\circ}\text{C}$ . После прокаливания масса тигля с золой составила  $m=35,974$ г. Определите содержание золы в исходном образце.
13. Потери при прокаливании образца бутадиенового каучука СКБ составили  $99,73\%$ . Определите содержание золы в образце.
14. Образец полиэтилена  $m=1,3517$ г поместили в емкость с дистиллированной водой на 24 часа. По истечению заданного времени образец извлекли, промокнули фильтровальной бумагой и взвесили, масса полиэтилена в результате набухания стала равной  $m=1,3531$ г. Определите водопоглощение полиэтилена в мг.
15. Для определения водопоглощения были взяты образцы следующих полимеров: полистирола массой  $m=0,4182$  г, ПВХ – массой  $m=0,3745$  г и полиамида  $m=0,3515$  г. После проведения анализа масса полимеров стала равной соответственно  $m_2=0,4197$  г,  $m_1=0,3751$  г,  $m_3=0,3555$  г. Рассчитайте относительное водопоглощение для каждого образца, сравните между собой полученные показатели, выясните к какой группе относится каждый полимер, если I группа (водопоглощение более  $0,5\%$ ), II группа (водопоглощение от  $0,1\%$  до  $0,5\%$ ), III группа (водопоглощение от  $0\%$  до  $0,1\%$ ).
16. Предельный угол отклонения, определенный с помощью рефрактометра Пульфриха-Аббе равен  $\varphi=22,65^{\circ}$ . Рассчитайте показатель преломления карбамид-формальдегидной смолы, если показатель преломления стекла призмы равен  $1,5147$ . По рассчитанному показателю определите к какой марке относится смола (см. табл. 7).  

$$n = \sqrt{n_{\text{пр}}^2 - (\sin \varphi)^2}$$
17. Определите динамическую и кинематическую вязкость карбамид-формальдегидной смолы, если время протекания ее через капилляр вискозиметра ВПЖ-4  $\tau=10,883$  мин, константа вискозиметра равна  $0,008426$  сСт/с, а плотность смолы  $\rho=1,26$  г/см<sup>3</sup>.
18. Определите константу вискозиметра, если известно, что кинематическая вязкость равна  $\nu=6,213$ сСт, а время вытекания  $\tau=11,55$ мин.
19. Кол-во воды в приемнике насадки Дина-Старка, после завершения перегонки равно  $V=3$ мл. Сколько влаги в % содержит исходное в-во, если масса полимера взятого для анализа,  $m=47,325$ ?
20. Сколько максимально можно взять образца полимера для определения содержания воды, если приемник насадки Дина-Старка рассчитан на  $5$  см<sup>3</sup>, а содержание влаги в полимере, определенное по другому методу равно  $\omega=7,35\%$ .
21. Для нахождения содержания карбоксильных групп взяли навеску



- исследуемого полимера  $m=0,5361$ г. Объем раствора щелочи пошедший на титрование исходной пробы в растворителе  $V_1=3,5$  см<sup>3</sup>, а на титрование контрольной пробы пошло  $V_2=0,4$  см<sup>3</sup>. Поправочный коэффициент  $0,1n$  раствора NaOH  $K=1,0175$ .
22. Кислотное число пробы полимера равно  $KЧ=23,3$  мг, а объем раствора КОН, пошедший на титрование рабочей и контрольной проб соответственно равны  $V_1=2,8$  см<sup>3</sup>,  $V_2=0,2$  см<sup>3</sup>. Определите массу взятой для анализа навески, если поправочный коэффициент равен  $K=1,032$ .
  23. Аминное число образца отвердителя на основе полиамидов равно  $AЧ=92$ мг. Рассчитайте  $V$  пошедший на титрование рабочей пробы, если на титрование холостой пробы пошло  $V_1=23,5$  см<sup>3</sup>, а масса навески  $m=0,067$  г. Поправочный коэффициент  $0,1n$  раствора КОН  $K=1,011$ .
  24. Для определения числа омыления навеску исследуемого полимера  $m=0,631$  г, кол-во HCl израсходованное на титрование холостой и рабочей пробы равно соответственно  $V_1=24,7$  см<sup>3</sup> и  $V_2=20,5$  см<sup>3</sup>, а поправочный коэффициент  $K=1,017$ . Найдите  $KЧ$  полимера, если  $ЭЧ=154$ мг.
  25. Для нахождения  $KЧ$  образца полимера был взят  $0,5n$  КОН, объем пошедший на титрование рабочей пробы равен  $V=1,4$  см<sup>3</sup>, а холостой пробы  $V=0,9$  см<sup>3</sup>, поправочный коэффициент КОН  $K=1,023$ . Определите  $KЧ$ , ответ выразите в мг.
  26. Рассчитайте какое минимальное количество  $0,1n$  бромид-броматной смеси необходимо взять для определения остаточного мономера в полистироле. Масса навески ПС  $m=2,1532$ г.
  27. Навеску полистирола  $m=1,9371$  проанализировали на предмет содержания остаточного мономера. При этом на титрование вытяжки ПС пошло  $V_2=63,7$  см<sup>3</sup>, а на титрование холостой пробы  $V_1=64,8$  см<sup>3</sup>. Вычислите массовую долю непрореагировавшего стирола, если  $K=1,038$ .
  28. Массовая доля формальдегида, найденная по сульфатному методу, равна  $\omega=36,95\%$ , масса навески формальдегида, взятой для анализа,  $m=3,154$ г, а поправочный коэффициент HCl  $K=1,012$ . Определите  $m_{p-ра}$  HCl, пошедшего на титрование, если  $\rho_{p-ра HCl}=1,016$  г/см<sup>3</sup>.
  29. По данным в таблице значениям  $V_{HCl}$   $\Delta E/\Delta V$  постройте график и определите точку эквивалентности. Определите  $\omega$  карбоксильных групп, если  $V_{HCl}$  пошедший на титрование холостой пробы  $V_{HCl X}=12,7$  см<sup>3</sup>,  $K=1,023$ , а масса исходной навески  $m=0,3452$  г.
  30. Сопротивление ячейки с раствором  $CH_3COOH$  концентрацией  $0,1$

моль-эquiv/л, равно  $R=66,15\text{Ом}$ . Площадь каждого электрода  $1,5\text{ см}^2$ , а расстояние между ними  $0,75\text{ см}$ . Определите удельную и эквивалентную электропроводность.

### **Перечень экзаменационных вопросов по курсу «Технический анализ полимеров»**

1. Задачи службы технического контроля на производстве.
2. Технический анализ и его значение.
3. Виды технического анализа.
4. Методы технического анализа.
5. Отбор и приготовление проб для анализа.
6. Методы разделения и концентрирования.
7. Расчеты в техническом анализе.
8. Методы определения плотности жидкостей и твердых веществ.
9. Виды вязкости. Методы и приборы для определения вязкости.
10. Методы определения температуры плавления и температуры кристаллизации.
11. Определение температуры каплепадения аморфных полимеров и смол.
12. Температура размягчения смол. Метод Кремера-Сарнова.
13. Желатинизация полимерных смол.
14. Температура вспышки и воспламенения.
15. Определение влаги методом высушивания и методом облучения инфракрасными лучами.
16. Определение влаги по Фишеру.
17. Определение воды по методу Дина и Старка.
18. Молекулярная абсорбционная спектроскопия полимеров.
19. ИК-спектроскопия полимеров.
20. Подготовка образцов полимеров для анализа методом ИК-спектроскопии.
21. Рефрактометрический метод анализа.
22. Определение состава сополимеров методом ИК спектроскопии.
23. Основы жидкостной хроматографии полимеров.
24. Газовая хроматография мономеров и полимеров.
25. Пиролитическая хроматография.
26. Дифференциальная сканирующая калориметрия
27. Методы термического анализа полимеров.
28. Термический гравиметрический анализ полимеров.
29. Термический механический анализ полимеров.
30. Общие области применения методов термического анализа.

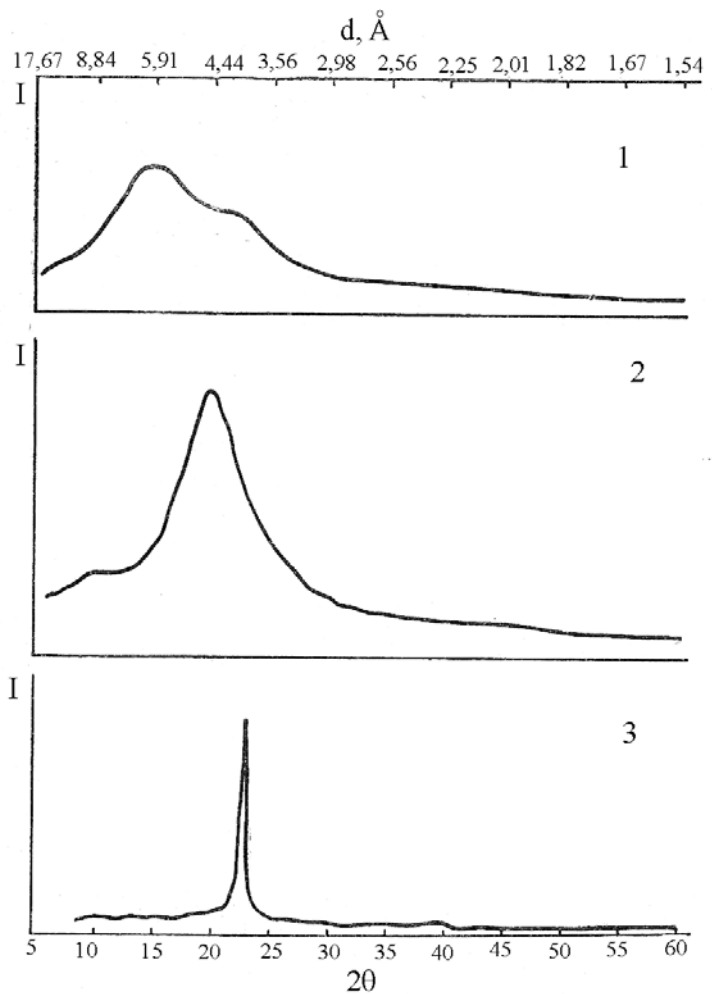
31. Основы рентгеноструктурного анализа.
32. Методы рентгеноструктурного анализа полимеров.
33. Рентгеноструктурный анализ для решения проблем в технологии полимеров
34. Анализ полимерных материалов по продуктам разложения.
35. Методы технического анализа альдегидов.
36. Основные технические требования к формалину. Методы определения.
37. Технический анализ глицерина.
38. Технический анализ этиленгликоля.
39. Технический анализ пластификаторов при производстве пластмасс.
40. Технический анализ фталевого ангидрида.
41. Кислотное, эфирное, иодное, бромное числа, число омыления.
42. Технический анализ адипиновой кислоты.
43. Методы технического анализа эфиров акриловой и метакриловой кислот.
44. Методы технического анализа производных бензола.
45. Технический анализ инициаторов полимеризации на примере пероксида бензоила.
46. Полный анализ технической воды.
47. Технический анализ стирола и полистирола.
48. Технический анализ полиолефинов.
49. Технический анализ поливинилового спирта, его сложных эфиров и поливинилацеталей.
50. Технический анализ фенолоальдегидных смол.
51. Технический анализ фенопластов.
52. Анализ полимерных композиционных материалов.
53. Методы определения молекулярной массы полимеров.
54. Определение молекулярной массы полимеров вискозиметрическим методом.
55. Определение молекулярной массы полимеров криоскопическим методом.
56. Определение объемных характеристик, дисперсности и однородности полимерных материалов.
57. Определение показателя водопоглощения образцов и химическую стойкость во внешних жидких средах.
58. Определение текучести и усадки полимерных материалов
59. Механические испытания пластмасс.
60. Теплофизические испытания пластмасс.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

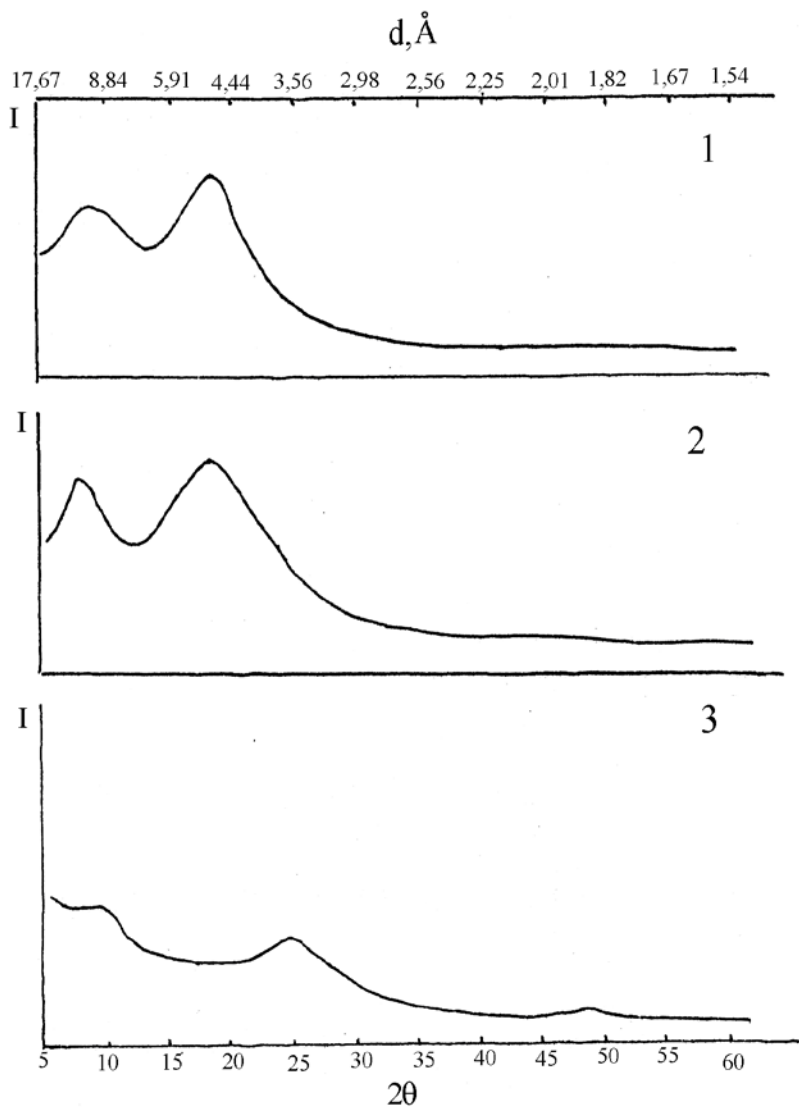
Приложение 1

Дифрактограммы полимерных материалов  
для выполнения работы 17

**Вариант №1.** Полибутадиен-1,2 атактический (1), транс-1,4-полибутадиен (2), цис-1,4-полибутадиен (3).

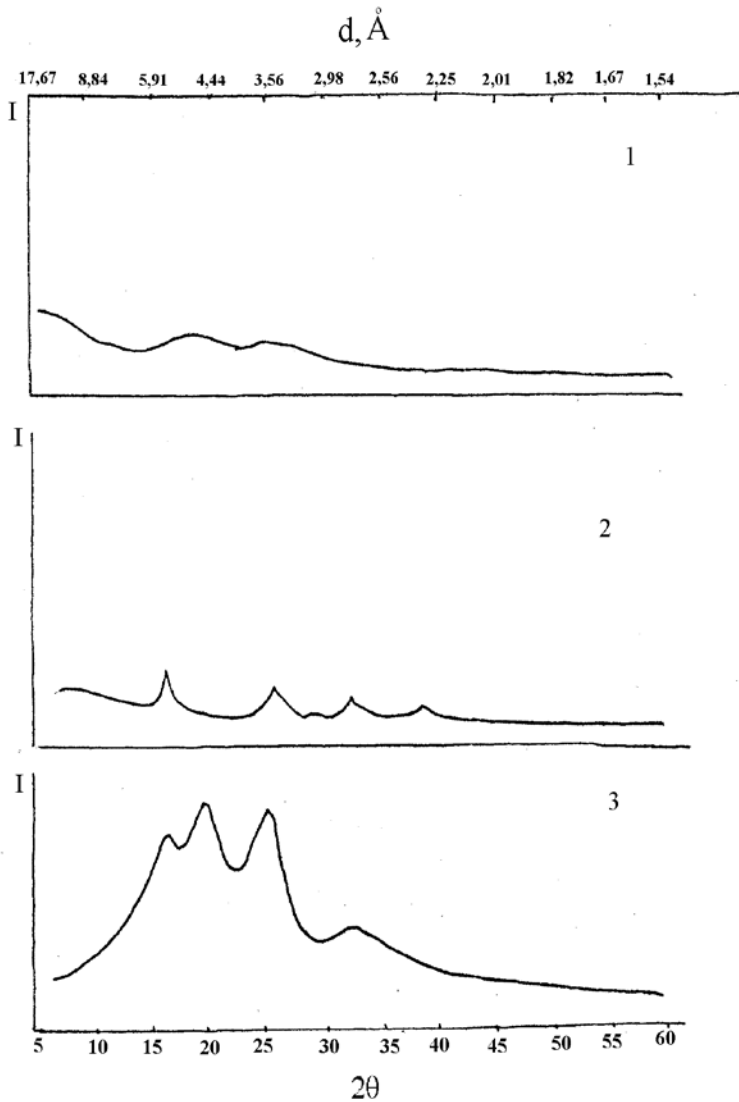


**Вариант № 2.** Полистирол атактический (1), полиэтилстирол (2), поли-о-хлорстирол (3).



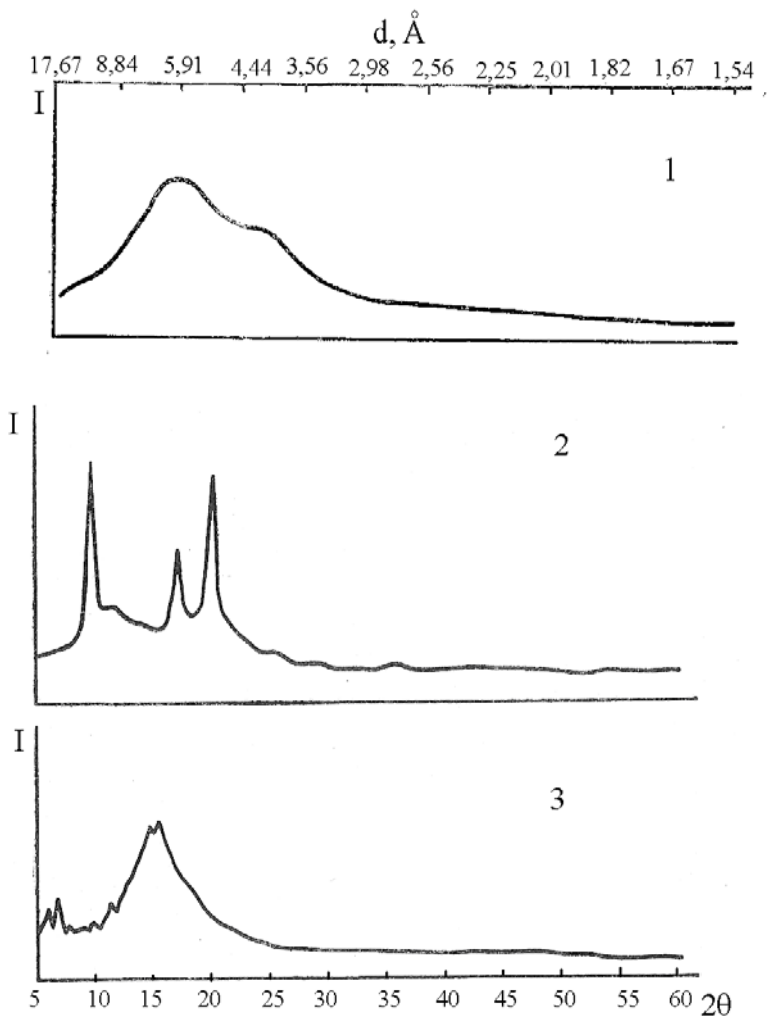
*Продолжение прил. 1*

**Вариант № 3.** Поливинилхлорид изотактический (1), поливинилхлорид (2), поливинилхлорид атактический (3).



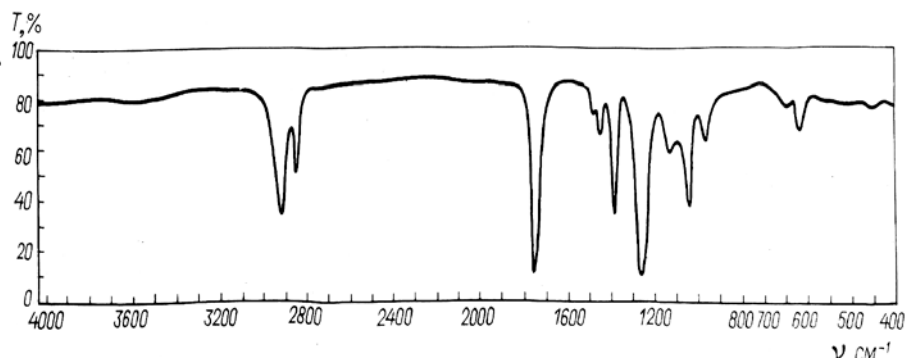
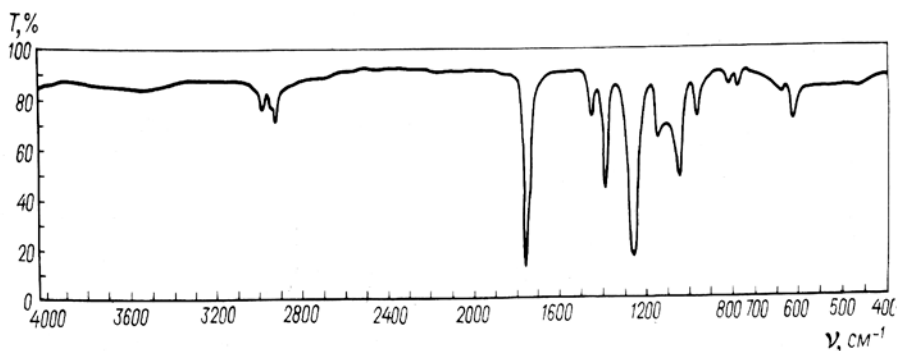
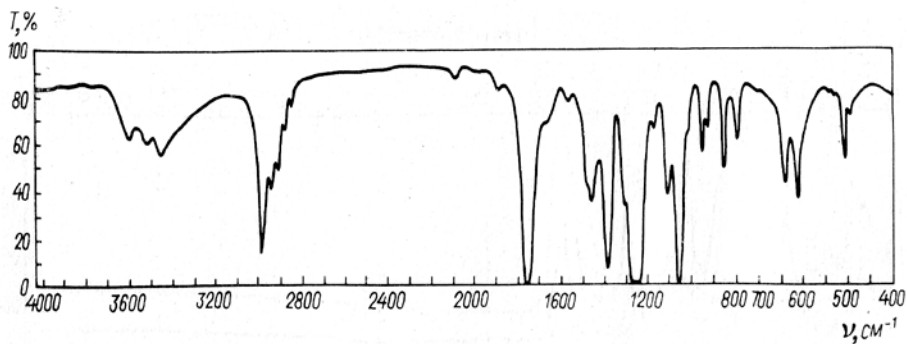
Окончание прил. 1

**Вариант № 4.** Полибутен-1 (1), полибутадиен-1,2 (2), полиизобутилен (3).



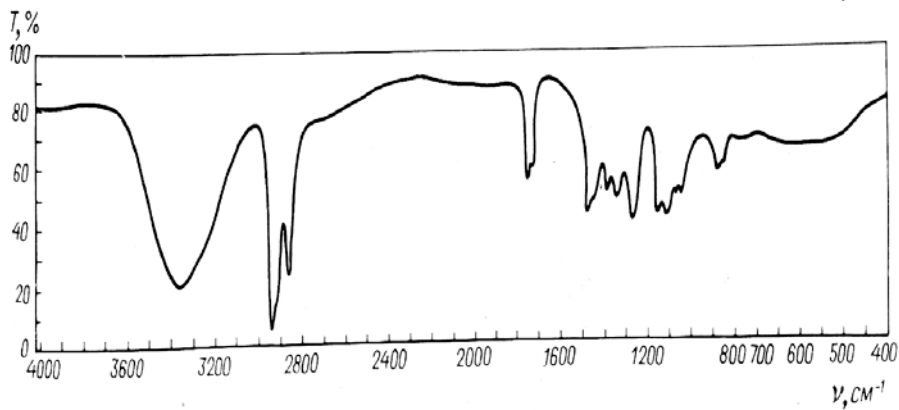
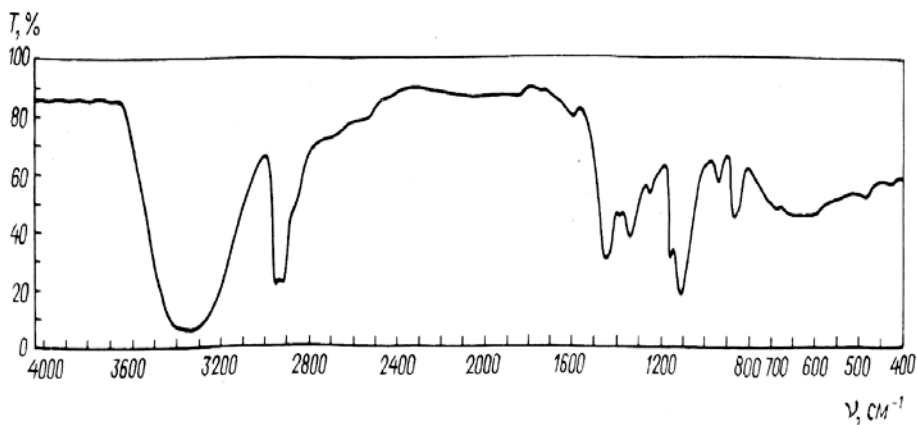
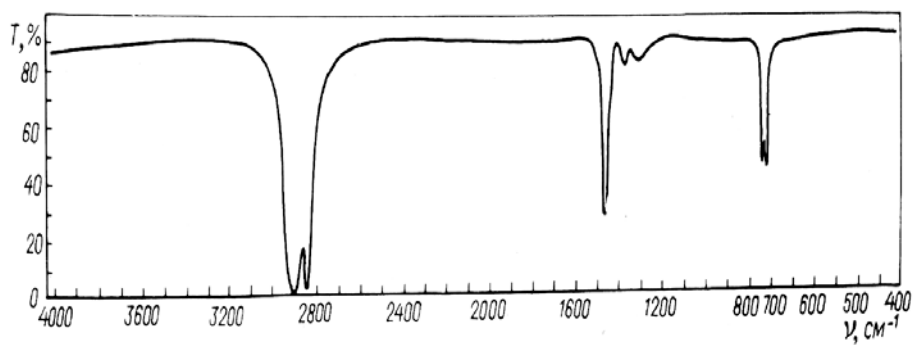
## ИК-спектры образцов для выполнения работы 16

## Вариант № 1.

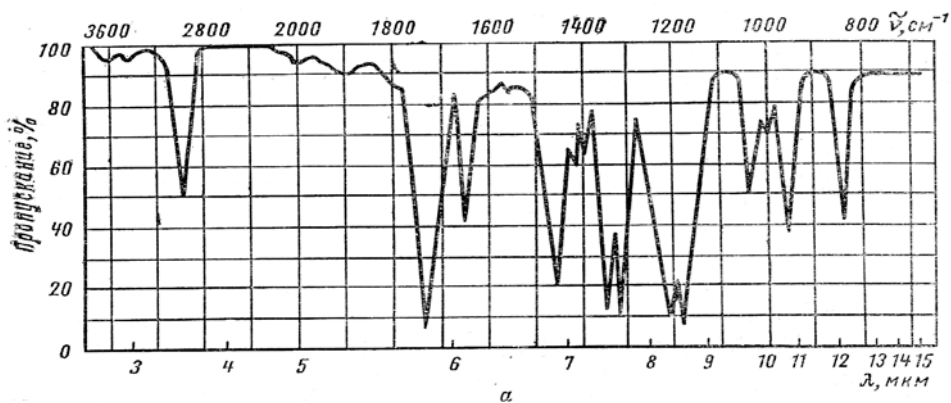
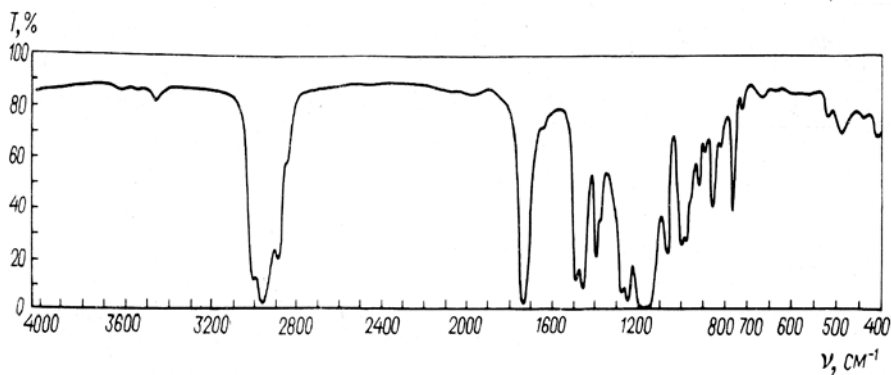
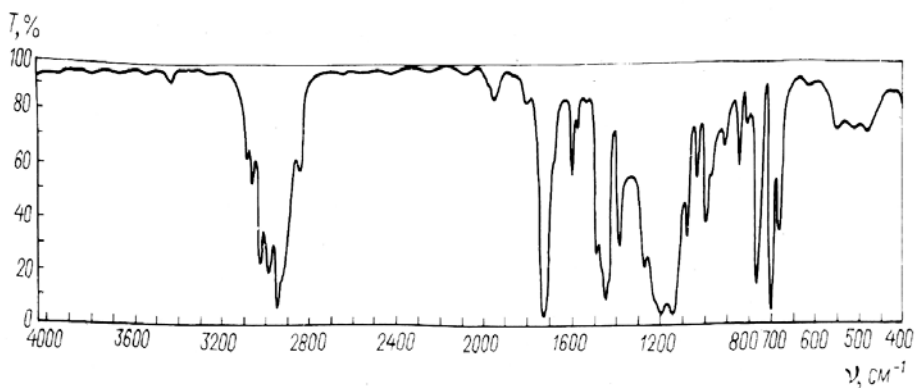




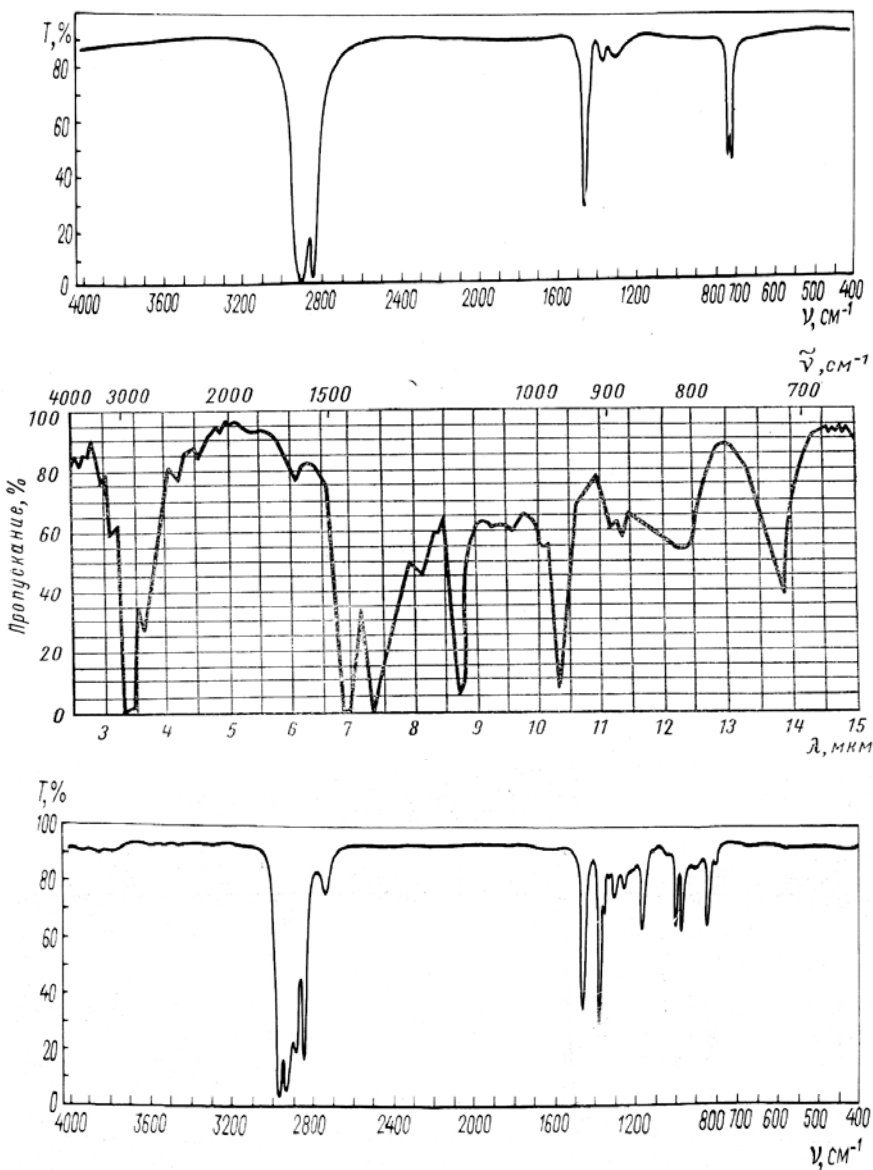
## Вариант № 2.



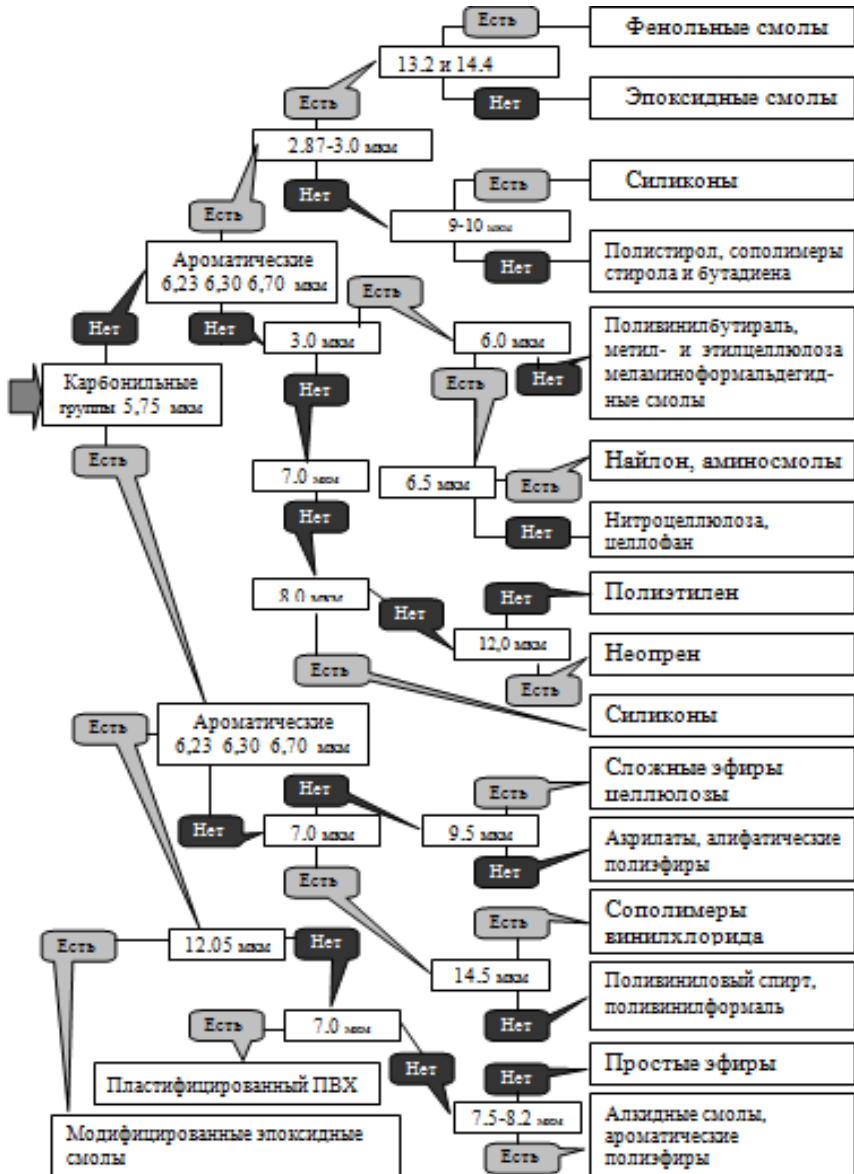
## Вариант № 3.

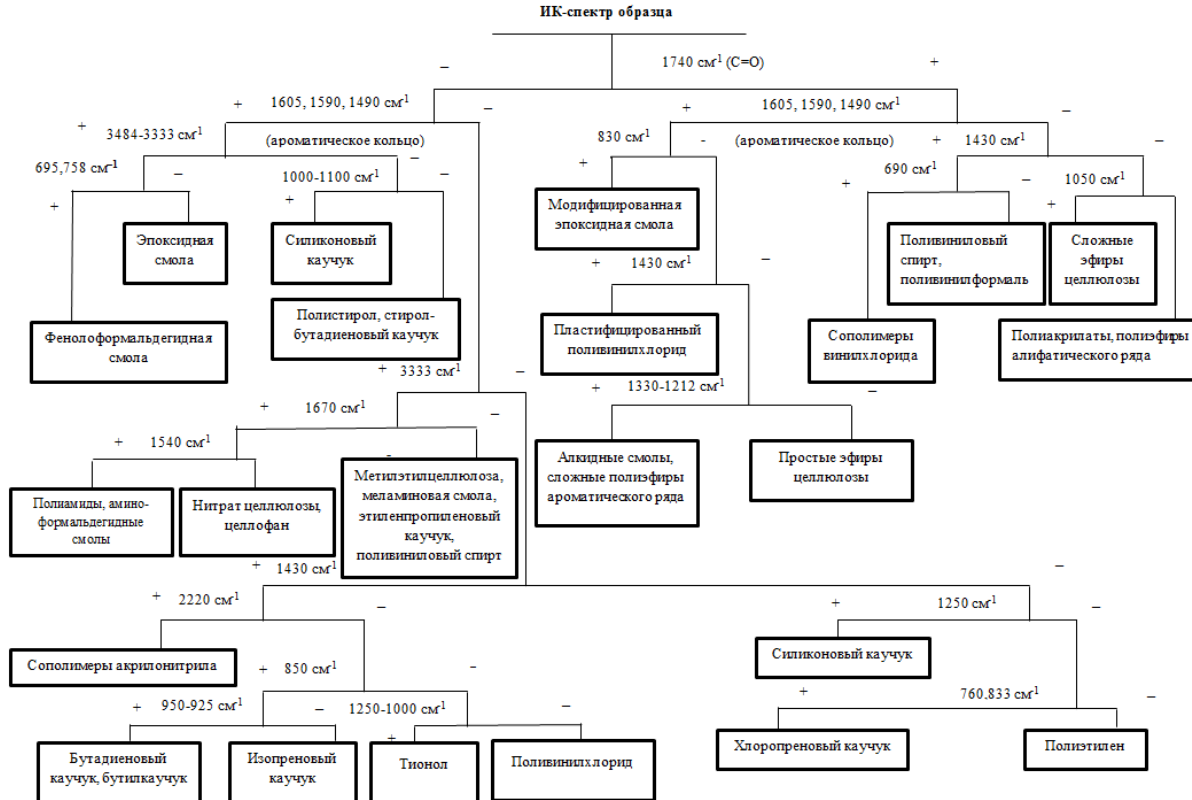


## Вариант № 4.



## Схема идентификации полимеров по их инфракрасным спектрам





**Характеристические полосы поглощения  
некоторых групп атомов**

Структурная единица	Частота, см <sup>-1</sup>	Структурная единица	Частота, см <sup>-1</sup>
1	2	3	4
<b>Валентные колебания</b>			
О–Н (спирты)	3600–3200	$>C=C<$ алкены	1680–1620
О–Н (карбоновые кислоты)	3600–2500	$>C=O$ карбонильные соединения	1850–1650
$>N-H$	3500–3350	$RC \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array}$ $RC \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown R_1 \end{array}$ альдегиды и кетоны	1750–1710
$sp\ C-H$	3320–3310	$RC \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown OH \end{array}$ карбоновые кислоты	1725–1700
$sp^2\ C-H$	3100–3000		
$sp^3\ C-H$	2950–2850		$\left\{ RC \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown \end{array} \right\}_n O$ ангидриды кислот
$sp^2\ C-O$	1200	$RC \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown Hal \end{array}$ ацилгалогениды	1815–1770
$sp^3\ C-O$	1200–1025	$RC \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown OR_1 \end{array}$ сложные эфиры	1750–1730
		$RC \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown NH_2 \end{array}$ амиды	1700–1680
$C \equiv C$	2200–2100	$-C \equiv N$	2280–2240
<b>Деформационные колебания с определенным положением в спектре</b>			
<b>Алкены</b>		<b>Производные бензола</b>	
$-CH=CH_2$	990, 910	монозамещенные	770–730 и 710–690
$>C=CH_2$	890	о-дизамещенные	770–735
<i>цис</i> - $RCH=CHR'$	730–665	<i>м</i> -дизамещенные	810–750 и 730–680
<i>транс</i> - $RCH=CHR'$	980–960	<i>п</i> -дизамещенные	840–790

Окончание прил. 4

Связь, группа	Вид колебаний	Интенсивность	$\tilde{\nu}$ , см <sup>-1</sup>	$\lambda$ , мкм	
C-H	Валентные	Большая	2700-3300	3,0-3,7	
		Средняя	5600-6300	1,6-1,8	
		Слабая	8300-9000	1,1-1,2	
	Деформ-ые	Средняя	4200-5000	2,0-2,4	
		Средняя	1300-1500	6,8-7,7	
		Слабая	800-830	12,0-12,5	
O-H	Валентные	Большая	3000-3700	2,7-3,3	
		Большая	6700-7100	1,4-1,5	
	Деформ-ые	Средняя	1200-1500	6,9-8,3	
N-H	Валентные	Средняя	3000-3700	2,7-3,3	
		Большая	6300-7100	1,4-1,6	
	Деформ-ые	Слабая	9000-10000	1,0-1,1	
		Большая	1500-1700	6,1-6,7	
C-C	Валентные	Средняя	800-1200	8,3-12,5	
		Средняя	900-1300	7,7-11,1	
	C=N	Средняя	1600-1700	5,9-6,3	
		Средняя	3300-3600	2,8-3,0	
		Слабая	5000-5300	1,9-2,0	
	C=O	(2ν)	Средняя	1600-1700	5,9-6,3
			Слабая	2100-2400	4,2-4,8
	C≡C	(3ν)	Средняя	2100-2400	4,2-4,8
			Средняя	2100-2400	4,2-4,8
C-F	Валентные	Большая	1000-1350	7,4-10,0	
		Средняя	710-770	13-14	
		Средняя	500-670	15-20	
		Средняя	480-600	17-21	
Карбонаты	Валентные	Большая	1400-1450	6,9-7,1	
		Средняя	860-880	11,4-11,6	
Сульфаты	Валентные	Большая	1080-1120	8,9-9,3	
		Средняя	610-680	14,7-16,4	
Нитраты	Валентные	Большая	1350-1390	7,2-7,4	
		Средняя	820-840	11,9-12,3	
Фосфаты	Валентные	Средняя	1000-1100	9,0-10,0	
		Слабая	900-1100	9,0-11,1	
Силикаты	Валентные	Слабая	900-1100	9,0-11,1	

**Полосы характеристического поглощения некоторых валентных связей и функциональных групп**

Группа	Область поглощения, см <sup>-1</sup>	Группа	Область поглощения, см <sup>-1</sup>
CH <sub>3</sub> C (алифатич.)	1375	Фенильная	1500-1065
(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> C (алифатич.)	1380, 1370	Карбонильная	1850-1650
(CH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> C (алифатич.)	1367	Альдегидная и кетонная	1725-1690
C-O (ненасыщенный)	1300-1170	Карбоксильная	1700-1560
C-O (насыщенный)	1170-1050	Карбоксилатная	1610-1560

**Рекомендуемые растворители полимеров**

<b>Полимер</b>	<b>Растворитель</b>
Пенополистирол	1,4-диоксан
Поливинилхлорид	Хлороформ
Полистирол	Хлороформ
Поливиниловый спирт	Вода, формамид
Поливинилацетат	Этиловый спирт
Полиметилметакрилат	Бензол
Полиэферы	Ацетон
Полиамиды	Диметилформамид, крезол
Фенол-формальдегидные полимеры	Этанол, ацетон
Мочевино-формальдегидные полимеры	Вода



**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Гурова Т.А. Технический контроль производства пластмасс и изделий из них. М.: Высш. шк., 1991. 255 с.
2. Полякова К.А., Нипот Н. О. Технический анализ и контроль производства пленочных материалов и искусственных кож. М.: «Легкая и пищевая промышленность», 1981. 192 с.
3. Попова Г.С., Будтов В.П., Рябикова В.М., Худобина Г.В. Анализ полимеризационных пластмасс. Л.: Химия, 1988. 304 с.
4. Гордовская К.И. Технический анализ. М.: Высш. шк., 1972. 488 с.
5. Крыжановский В.К. и др. Технические свойства полимерных материалов. СПб.: Профессия, 2003. 240 с.
6. Практикум по высокомолекулярным соединениям / Под ред. В.А. Кабанова. М.: Химия, 1985. 224с.
2. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высш. шк., 1981. 656с.
3. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978. 312с.
4. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983.Т.1. 240 с.
5. Тейтельбаум Б.Я. Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979. 236 с.
6. Кочнев А.М., Заикин А.Е., Галибеев С.С., Архиреев В.П. Физико-химия полимеров. Казань: Фэн, 2003. 512с.
7. Практикум по химии и физике полимеров / Под ред. В.Ф. Куренкова. М.: Химия, 1990. 304с.
8. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1972. 415с.
9. Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Г. Методы исследования структуры и свойств полимеров: Учеб. Пособие. Казань: КГТУ, 2002. 604с.
10. Хаслам Дж., Виллис Г.А. Идентификация и анализ полимеров: Пер. с англ. М.: Химия, 1971. 431 с.
11. Дехант Н., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров: Пер. с нем. М.:Химия, 1976. 471 с.
12. Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ / Под ред. В.М. Чулановского. Л.: Химия, 1969. 356 с.
13. Гаругина Л.И., Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. Л.: Химия, 1986. 248 с.

**СОДЕРЖАНИЕ**

ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТЫ И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ЛАБОРАТОРИИ ТЕХНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА .....	3
Общие правила безопасной работы в лаборатории технического анализа .....	4
I. ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ .....	7
Работа 1. Идентификация полимерных пленок .....	9
Контрольные вопросы .....	16
Работа 2. Идентификация органических стекол .....	17
Контрольные вопросы .....	19
Работа 3. Идентификация карбамидоформальдегидных смола .....	20
Контрольные вопросы .....	25
Работа 4. Определение плотности полимерных образцов .....	25
Контрольные вопросы .....	28
Работа 5. Определение содержания связующего в полимерных композитах с минеральным наполнителем .....	29
Контрольные вопросы .....	31
Работа 6. Определение содержания золы .....	31
Контрольные вопросы .....	33
Работа 7. Определение водопоглощения и химической стойкости .....	34
Контрольные вопросы .....	36
Работа 8. Определение воды по методу Дина и Старка .....	36
Контрольные вопросы .....	38
II. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ .....	39
Работа 9. Определение карбоксильных групп и кислотного числа методом нейтрализации .....	40

Контрольные вопросы.....	41
Работа 10. Определение ацетатных групп в поливиниловом спирте .....	42
Контрольные вопросы.....	44
Работа 11. Определение числа омыления и эфирного числа .....	45
Контрольные вопросы.....	46
Работа 12. Определение формальдегида в формалине сульфитным методом .....	46
Контрольные вопросы.....	48
Работа 13. Определение массовой доли остаточного мономера в полистироле.....	49
Контрольные вопросы.....	50
<b>III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПОЛИМЕРОВ .....</b>	<b>51</b>
Работа 14. Определение карбоксильных групп методом потенциметрического титрования .....	51
Контрольные вопросы.....	53
Работа 15. Определение гидроксильных групп в молекуле полимера методом кондуктометрического титрования.....	54
Контрольные вопросы.....	55
Работа 16. Сопоставительный анализ полимера, сополимера и исходных мономеров по ИК-спектрам.....	56
Контрольные вопросы.....	61
Работа 17. Определение типа полимера и расчет степени кристалличности методом рентгеноструктурного анализа ....	62
Контрольные вопросы.....	67
<b>IV. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ.....</b>	<b>68</b>

Работа 18. Определение среднечисловой молекулярной массы криоскопическим методом.....	69
Контрольные вопросы.....	71
Работа 19. Оценка полидисперсности макромолекул полимера методом турбидиметрического титрования.....	72
Контрольные вопросы.....	74
Работа 20. Определение молекулярной массы вискозиметрическим методом.....	75
Контрольные вопросы.....	80
Коллоквиум 1. Технический анализ и технический контроль ...	81
Коллоквиум 2. Определение физических показателей. Анализ сырья в производстве полимерных материалов.....	82
Коллоквиум 3. Физико-химические методы технического анализа. Методы определения ММ. Анализ отдельных видов полимеров.....	84
Задачи для самоподготовки.....	85
Перечень экзаменационных вопросов по курсу «Технический анализ полимеров» .....	89
ПРИЛОЖЕНИЯ .....	91
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	104

Учебное издание

**Полуэктова** Валентина Анатольевна  
**Мухачева** Валентина Дмитриевна

**ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ  
ПРАКТИКУМ**

Подписано в печать 16.05.16. Формат 60x84/16. Усл. печ.л. 6.4. Уч.-изд. л. 6.9.  
Тираж 42 экз.                                  Заказ                                  Цена

Отпечатано в Белгородском государственном технологическом университете  
им. В.Г. Шухова  
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46