

В. А. Полуэктова, В. Д. Мухачева

Технический анализ полимеров

Учебное пособие



**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

*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. Габрук*

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

Полужктова, В. А.

П53 Технический анализ полимеров: учебное пособие /

В. А. Полужктова, В. Д. Мухачева. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2016. – 207 с.

В учебном пособии рассмотрены понятия технического контроля и изложены основы технического анализа мономеров и полимеров. Приведены методики и особенности анализов отдельных видов сырья, материалов, готовой продукции, а также методы испытания физических, технологических и механических свойств полимеров и полимерных материалов.

Пособие предназначено для студентов очной формы обучения направления 18.03.01 – Химическая технология профиля «Технология и переработка полимеров».

Данное учебное издание публикуется в авторской редакции.

УДК 658.562

ББК 30.6

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

ВВЕДЕНИЕ

Современное промышленное предприятие не может достигнуть высоких техноэкономических показателей без организации технического контроля производства на всех его стадиях. Технический контроль производства включает в себя контроль качества продукции и хода технологического процесса для предотвращения брака и обеспечения установленного стандартами и техническими условиями качества выпускаемых изделий. Для этого контрольными операциями на предприятиях проверяется качество поступающих в производство сырья и материалов; качество полупродуктов, технологический режим производственного процесса; состояние оборудования, инструмента, контрольно-измерительных приборов (КИП) и различного технологического оснащения.

Только при наличии правильно организованного технического контроля производства можно добиться наиболее экономного расходования сырья, электроэнергии, топлива и обеспечить высокое качество продукции. Важнейшей составной частью технического контроля производства является технический анализ.

Технический анализ представляет собой дисциплину, в которой изучение методов анализа производственных материалов тесно связано с научно-производственной деятельностью предприятий. Правильная организация контроля производства способствует сокращению потерь сырья и повышению качества продукции. Умение организовать и выполнить анализ, сделать из него правильные выводы зависит от квалификации и дисциплины химика-аналитика и является большим вкладом в дело рационального развития производства.

Г Л А В А 1 ОРГАНИЗАЦИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ И ТЕХНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В соответствии с ГОСТ 16504-74 *техническим контролем* называют проверку соответствия объекта установленным техническим требованиям. Объекты технического контроля – продукция, процессы ее создания, применения, транспортирования, хранения, технического обслуживания и ремонта, а также соответствующая техническая документация.

Важной составляющей технического контроля является *контроль качества продукции*, который определяется как контроль количественных и (или) качественных характеристик свойств продукции, их соответствия установленным требованиям.

Качественные нормы на различную продукцию устанавливаются стандартами. Стандартизация предусматривает ускорение технического прогресса, повышения производительности труда и эффективности общественного производства, улучшение качества продукции. ГОСТы обязательны к применению во всех отраслях народного хозяйства. Каждый ГОСТ содержит следующие основные разделы: определение и назначение продукта (изделия); технические требования (классификация, свойства и т. д.); правила приемки (отбор пробы для анализа); методы испытаний; упаковка и маркировка.

Если стандарты отсутствуют, то качество определяется *временными техническими условиями* (ТУ), которые утверждаются заводами, ведомствами, министерствами.

В зависимости от уровня управления различают государственный, ведомственный и производственный технический контроль. Для осуществления контроля за изготовлением продукции надлежащего качества в министерствах (ведомствах) созданы самостоятельные структурные подразделения – инспекции по качеству.

Основная задача инспекции – осуществление контроля за выпуском предприятиями продукции в соответствии с действующими стандартами, техническими условиями и другой документацией, а также контроль за деятельностью служб (отделов) технического контроля (ОТК) предприятий. Инспекция не только фиксирует нарушение стандартов, но и вправе запрещать отгрузку продукции, изготовленной с отклонениями от нормативно-технической документации.

Только при наличии правильно организованного технического контроля на всех уровнях можно добиться наиболее экономного производства и обеспечить высокое качество продукции.

1.1. Задачи службы технического контроля на производстве

Отдел технического контроля (ОТК) представляет собой самостоятельное подразделение промышленного предприятия. Начальник ОТК подчиняется непосредственно директору предприятия. Все работники цехов, занятые техническим контролем, входят в состав ОТК.

Главные задачи ОТК – предотвращение выпуска предприятием продукции, не соответствующей требованиям стандартов и технических условий, проектно-конструкторской и технологической документации, а также укрепление производственной дисциплины и повышение ответственности всех звеньев производства за качество выпускаемой продукции.

В функции ОТК входит осуществление входного контроля поступивших на предприятие сырья и материалов, операционный (пофазный) технологический контроль, приемочный контроль готовой продукции, контроль качества тары, упаковки, правильности хранения готовой продукции и материалов на складе; а также проведение учета брака, анализ причин, вызывающих брак, выявление лиц, виноватых в выпуске недоброкачественной продукции; контроль за правильностью сортировки и маркировки готовой продукции, наличие товарного знака.

Технический контроль осуществляется не только на стадии изготовления, но и на стадиях разработки и эксплуатации (потребления) продукции.

– *На стадии разработки* продукции технический контроль осуществляет проверку правильного учета современных научно-технических достижений и принимаемых по ним технических решений, а также выполнения всех требований разработки согласно стандартам и других основополагающих документов. Комплекс указанных мероприятий называют оценкой технического уровня и качества продукции.

– *На стадии изготовления* продукции технический контроль сводится к контролю качества и состояния технологических процессов, главное внимание уделяет проверке соблюдения технологической дисциплины. Производственный технический контроль должен обладать высокой достоверностью. Эта задача решается научно обоснованным выбором методов и средств контроля.

– *На стадии потребления* продукции осуществляется организация связи с потребителем и систематизация информации по качеству и надежности изделий.

Всю полноту ответственности за качество и своевременность вы-

полнения задач и функций отдела несет начальник отдела.

Для выполнения возложенных обязанностей начальнику ОТК предоставлены следующие *права*:

- он вправе прекращать приемочный контроль продукции, имеющей повторяющиеся дефекты;
- контролировать работу цехов и отделов завода и устранение выявленных дефектов;
- запрещать использование в производстве нестандартного сырья, материалов и инструмента;
- запрещать изготовление продукции на оборудовании, не обеспечивающем соблюдению установленной технологии;
- вносить предложения руководству о приостановке процесса изготовления продукции в отдельных подразделениях и цехах;
- запрещать реализацию продукции, не принятой ОТК;
- представлять руководству предложения о привлечении к ответственности виновных работников;
- требовать от подразделений предприятия представления необходимых материалов для осуществления работы отдела.

1.2. Технический анализ и его значение

Важнейшей составной частью производственного технического контроля является технический анализ. В тесном контакте с отделом технического контроля (ОТК) на предприятии находится центральная лаборатория предприятия, подчиненная непосредственно главному инженеру и существующая на правах самостоятельного отдела. Центральная лаборатория предприятия проводит технический анализ.

Технический анализ – совокупность химических, физико-химических и физико-механических способов испытания, применяемых для определения соответствия исходного сырья, материалов и готовой продукции установленным нормам, а также для постадийного контроля технологического процесса производства.

Особое значение имеет технический анализ в химической промышленности. Методы технического анализа должны обеспечивать необходимую точность для данного технологического процесса, давать воспроизводимые результаты, быть несложными в выполнении.

Центральная лаборатория обычно состоит из химико-аналитического, физико-механического и технологического секторов.

Функциями химико-аналитического сектора являются проведения химических испытаний сырья и материалов, поступающих на пред-

приятие, проведение работ по освоению и внедрению новых методов испытаний сырья, химических материалов, полуфабрикатов, а также изучение свойств новых полимерных материалов, наполнителей, пигментов, красителей и других ингредиентов полимерной композиции. Кроме того химико-аналитический сектор проводит некоторые виды межоперационного контроля и участвует в претензионной работе при поступлении от поставщиков не соответствующих требованиям стандартов материалов.

Функциями физико-механического сектора является установление соответствия стандартам показателей физико-механических свойств поступающих на склад исходного сырья, материалов и выпускаемой продукции; испытание новых видов продукции, освоенной предприятием по планам новой техники и передовой технологии.

Функциями технологического сектора являются периодическая проверка соблюдения технологических регламентов в цехах и на участках предприятия, участие в выявлении и анализ причин выпуска некачественной продукции; разработка, освоение и внедрение новых технологических процессов и новых видов продукции, совершенствование действующих технологических регламентов и режимов производства; участие в составлении планов технического прогресса и их активной реализации.

1.3. Виды технического анализа

Промышленность производства полимерных материалов выпускает продукцию, разнообразную по номенклатуре и целевому назначению. Поэтому в данной отрасли применяют различные виды технического анализа. По назначению в заводском контроле различают анализы маркировочные и скоростные (экспресс-методы).

Маркировочные анализы выполняют в лаборатории ОТК завода для определения свойств сырья и материалов, поступающих на завод, а также качества готовой продукции. По результатам анализа определяют соответствие продукции установленным технологическим нормам (стандартам).

Маркировочные анализы должны отличаться высокой точностью, так как они дают объективную оценку результата работы предприятия. К маркировочным анализам относят также *арбитражные анализы*, которые выполняют в тех случаях, когда потребителем оспаривается квалификация товарной продукции завода. Арбитражные анализы производят, как правило, теми же методами, что и маркировочные, только более точно, вводя дополнительные операции. Эти анализы

осуществляют высококвалифицированные специалисты третьей, незаинтересованной стороны, чаще в лабораториях отраслевых научно-исследовательских институтов.

Скоростные анализы предназначены преимущественно для наблюдения за ходом технологического процесса и осуществляются цеховыми лабораториями. Помимо необходимой точности эти анализы должны отличаться быстротой выполнения.

При проведении анализов сырья, материалов, полупродуктов и готовой продукции необходимо точное соблюдение одних и тех же условий, что достигается стандартизацией методов анализа. С развитием промышленности совершенствуются и методы анализа.

Новые методы анализов разрабатывают заводские лаборатории и соответствующие научно-исследовательские институты.

1.4. Методы технического анализа

В техническом анализе используют химические, физико-химические, физические, физико-механические, органолептические и биологические методы. Основными методами в техническом анализе являются классические химические методы, позволяющие проводить анализ с высокой точностью.

Химические методы основаны на реакциях и технике эксперимента количественного анализа аналитической химии. Наиболее широко используют титриметрические методы анализа, которые в большинстве случаев выполняются с большей точностью и меньшей затратой времени, чем гравиметрические. Эти традиционные методы успешно дополняются такими их разновидностями, как титрование в неводных средах и комплексонометрическое титрование, которые чаще всего можно встретить в стандартах, включающих методы испытания химической продукции.

С развитием новых отраслей химической промышленности широкое распространение получили **физико-химические методы**. Их значение резко возросло в связи с автоматизацией производства и осуществлением прямого контроля и регулирования процессов по составу поступающих и выпускаемых продуктов. В настоящее время разработано и внедрено в промышленность значительное число приборов для определения химического состава веществ с помощью физических и физико-химических методов анализа, позволяющих автоматизировать контроль производства. Это освобождает лаборантов, занятых на операциях анализа. Физико-химические методы анализа включают спек-

троскопические, хроматографические, электрохимические и другие современные инструментальные методы.

Спектроскопические методы основаны на изучении элементного и молекулярного состава веществ по их спектрам поглощения, излучения и рассеяния.

Хроматографические методы основаны на разделении и анализе смесей растворенных веществ, газов и паров жидкостей путем распределения их компонентов между двумя фазами, одна из которых (подвижная фаза) перемещается в определенном направлении относительно другой (неподвижной фазы).

Электрохимические методы основаны на электрохимических явлениях, происходящих в исследуемой среде или на границе раздела фаз и связанных с изменением структуры, химического состава или концентрации анализируемого вещества.

При проведении технического анализа часто приходится пользоваться и **физическими методами**, которые позволяют определять плотность, вязкость, поверхностное натяжение, температуру каплепадения, кипения, плавления, затвердевания и т.д. Физические методы анализа по выполнению просты, не требуют большой затраты времени, что и обеспечило им широкое применение в заводских лабораториях.

1.5. Основные этапы анализа

Независимо от метода анализа, основная схема аналитического определения сводится к общим операциям:

- выбор метода;
- отбор и усреднение пробы, взятие навески;
- разложение или растворение пробы;
- выделение определяемого компонента и концентрирование;
- количественное определение;
- расчет результатов анализа.

1.5.1. Выбор метода анализа

При выборе метода исходят из заданной точности определения того или иного показателя, например чувствительности, необходимой скорости определения, производственных условий проведения анализа, возможности автоматизации. Например, с использованием веществ высокой чистоты повысились требования к точности методов технического анализа этих продуктов. Анализы в указанных производствах должны основываться на методах, позволяющих определять

$10^{-6} \div 10^{-8} \%$ примесей.

Требования, предъявляемые к методам анализа:

1. *Погрешность анализа* – это отклонение результата анализа от истинного содержания определяемого компонента; она может быть положительной и отрицательной. Обычно не ограничиваются единственным определением, а проводят несколько параллельных анализов для одной и той же пробы в одинаковых условиях.

По способу вычисления погрешности подразделяют на *абсолютные* (равны разности среднего измерения и истинного значения определяемой величины) и *относительные*, которые могут быть выражены в долях или процентах.

По характеру причин, вызывающих погрешности, их делят на систематические, случайные и грубые (промахи). *Систематические* погрешности вызваны постоянно действующей причиной, постоянны во всех измерениях или же изменяются по постоянно действующему закону; они могут быть выявлены и устранены. *Случайные* погрешности появляются по неизвестным причинам и оцениваются методами математической статистики. *Промахи* обычно резко искажают результат анализа и вызваны обычно небрежностью или некомпетентностью аналитика.

2. *Правильность* – параметр, характеризующий близость экспериментальных и истинных значений измеряемой величины. Она характеризуется систематической погрешностью, которая зависит от работы прибора, индивидуальных особенностей аналитика, ошибок при расчете и методических погрешностей.

3. *Воспроизводимость* – параметр, отражающий случайные ошибки измерения и показывающий степень разброса повторных (параллельных) определений. Это мера того, как повторяются результаты при многократном проведении анализа. Воспроизводимость определяет вероятность того, что результаты последующих измерений окажутся в некотором заданном интервале, в центре которого находится среднее значение. Ее можно оценить с помощью любого доступного образца, тогда как для оценки правильности метода необходимо располагать стандартными образцами.

Стандартные образцы – образцы веществ, состав которых типичен для определенного класса анализируемых материалов, определен с высокой точностью и не изменяется при хранении. Непременным условием применения стандартного образца в химическом анализе является максимальная близость состава и свойств стандартного образца и анализируемой пробы. Их применяют для градуировки и поверки аналитических приборов и методов.

4. *Точность анализа* определяется суммой правильности и воспроизводимости.

5. *Предел обнаружения* – это минимальная концентрация вещества, которая может быть определена данным методом с какой-то допустимой погрешностью: (моль/дм³; мкг/см³; %).

6. *Чувствительность* – параметр, характеризующий изменение аналитического сигнала, например, оптической плотности или напряжения, с изменением концентрации определяемого компонента, т.е. это тангенс угла наклона градуировочного графика.

7. *Избирательность, селективность* – возможность определения какого-то вещества (иона) в присутствии других.

8. *Экспрессность* – быстрота проведения анализа, определяется задачами анализа. Существуют экспресс-методы, позволяющие проводить анализ очень быстро. Например, в методе ионметрии используют ион-селективные, в том числе ферментные электроды, время отклика которых на содержание компонента составляет 0,5-1 мин, а методы атомно-эмиссионной спектроскопии с применением квантометров дают возможность определять 15-20 элементов за несколько секунд.

9. *Стоимость анализа* – эта величина включает стоимость используемой аппаратуры, реактивов, рабочего времени аналитика, а иногда и самой анализируемой пробы. Стоимость анализа особенно важна при проведении серийных и массовых анализов.

Методы различны по стоимости аппаратурного оформления. Наиболее дешевыми методами анализа являются титриметрия, гравиметрия и потенциометрия. Аппаратура большей стоимости используется в спектрофотометрии, вольтамперометрии, люминесценции, атомной абсорбции. Наиболее высока стоимость аппаратуры, используемой в атомно-эмиссионной плазменной спектроскопии, масс-спектроскопии, ЯМР- и ЭПР-спектроскопии.

В производственных условиях, где анализы носят массовый характер, выбирают наиболее простые, быстрые методы, если они обеспечивают требуемую точность и достаточно низкий предел обнаружения. Выбор метода в каждом конкретном случае определяется целями и задачами исследования, а также производственными возможностями (наличие химических реактивов и приборов).

1.5.2. Отбор и приготовление проб для анализа

Технические продукты, как правило, не бывают однородными. Отбор пробы и правильная ее подготовка для технического анализа

имеют важное значение.

Методы отбора пробы различных материалов сильно отличаются друг от друга. Выбор метода отбора зависит от агрегатного состояния и степени однородности вещества. Чем однороднее вещество, тем легче взять его среднюю пробу. Газообразные или жидкие вещества обычно гомогенны, а для твердых проб эту операцию выполнить гораздо труднее. При отборе проб руководствуются правилами, подробно описанными в ГОСТах, посвященных анализу этих материалов.

Поступающая в лабораторию на анализ первичная проба должна отражать средний состав анализируемого материала, т.е. должна быть *представительной*. Так как представительная проба имеет сравнительно большую массу, ее измельчают на специальных мельницах и отбирают среднюю пробу. *Средней пробой* называют небольшое количество вещества, взятое для анализа из общей массы и соответствующее среднему составу всего испытываемого продукта. Отбор средней пробы является одной из важнейших подготовительных операций. Самый точный анализ неправильно взятой средней пробы может создать неверное представление о составе и свойствах анализируемого продукта.

Среднюю пробу отбирают методом квартования (пробу раскладывают в виде квадрата и после деления диагоналями на треугольники отбрасывают противоположные части, а две другие соединяют и т.д.) или с помощью автоматических пробоотборников. Полученная средняя проба массой от нескольких десятков грамм до 1 кг (в зависимости от вида материала) измельчается и после просеивания через специальное сито без остатка помещается в банку с притертой пробкой. Непосредственно перед взятием навески пробу дополнительно растирают в агатовой ступке. Из подготовленной средней пробы берут точную навеску для анализа на аналитических весах. Массу навески рассчитывают, исходя из ориентировочного содержания определяемого компонента в пробе и характера количественного определения.

Отбор проб может осуществляться систематически через определенные промежутки времени по заранее заданной программе или по распоряжению вышестоящих организаций, а также инициативно в случае возникновения непредвиденных опасных ситуаций.

На заводах отбор средних проб и их подготовку производит ОТК. Подготовленную пробу делят на две части: одну часть отправляют на анализ в лабораторию, а другую хранят установленное время (не более 6 месяцев) на случай арбитражного анализа.

Отбор первичной пробы твердых веществ. Твердые вещества

могут быть порошкообразными (сыпучими) и кусковыми. Чем крупнее куски материала, тем больше его неоднородность и тем сложнее взять среднюю пробу. Способ отбора пробы зависит не только от состояния материала (порошкообразный, кусковой), но и от того, поступает материал без упаковки или в таре (мешки, ящики, бочки, банки). При этом надо учитывать степень его однородности и условия хранения. Вследствие небрежного хранения материала он увлажняется, загрязняется.

Отбор первичной пробы сыпучих материалов, поступивших в таре, берут приблизительно в равных количествах из разных мест (снизу, сверху, из середины, с боков) с помощью специального приспособления – щупа (рис. 1.1, а, б). Он представляет собой железный или медный узкий желоб, заостренный снизу, с рукояткой для удобства пользования. Щуп вкручивают в глубину материала, и вещество насыпается в желоб.

Поскольку материал частично сползает по желобу, нижние слои не попадают в состав пробы, поэтому лучше использовать щуп конструкции Говальского (рис. 1.1, б), позволяющий отбирать пробу более точно. На его конце имеется пластинка-клапан 1, вращающийся перпендикулярно оси щупа. Ручка 2 подвижна и при движении вперед фиксирует клапан так, что щуп остается открытым и наполняется веществом. Чтобы вытащить щуп из материала, ручку выдвигают назад, при этом клапан освобождается и при движении щупа материал давит на клапан, который закрывается и проба остается внутри щупа.

Если сыпучий материал рассыпан относительно тонким слоем (до 1 м) на большей площади (в вагоне), то следует брать пробу в нескольких точках, расположенных в шахматном порядке. Пробу вязких, пастообразных масс надо отбирать по всей толщине массы сверху до дна.

Отбор первичной пробы кусковых материалов наиболее труден. Состав кусков может резко отличаться. При отборе пробы необходимо сохранять в ней такое же соотношение между крупными кусками и мелкими, как в исходном материале. Наиболее точно отбирается проба, если весь материал измельчить. Если по технологическому процессу для переработки исходное сырье подлежит измельчению, то целесообразно брать пробу после измельчения.

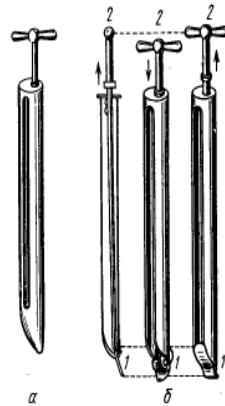


Рис. 1.1. Щуп:
а – обыкновенный;
б – конструкции
Говальского

Обработка отобранной первичной пробы. Первичная средняя проба твердых материалов может иметь массу в несколько килограммов, тогда как для химического анализа (лабораторная проба), как правило, требуется несколько граммов. Отсюда следует необходимость сокращения пробы без изменения ее состава. Это достигается такими операциями, как измельчение, перемешивание и сокращение.

Измельчение может осуществляться вручную с помощью ступки или трамбовки на стальной плите. Ручное дробление трудоемко, его применяют в тех случаях, когда редко отбирают пробы небольшой массы. Для регулярной переработки большого количества проб применяют специальные дробильные приспособления.

Перемешивание небольших масс пробы осуществляют при помощи совка или лопаты вручную. Пробу насыпают в виде конуса, затем перекидывают на новое место и опять собирают в виде конуса.

Сокращение производят по определенным правилам, чтобы лабораторная проба по составу соответствовала первичной. Наиболее надежным способом сокращения пробы является *способ кольца и конуса* с последующим квартованием. Всю пробу высыпают на ровную поверхность (железный лист или пол), распределяют в виде кольца треугольного сечения (рис. 1.2) и затем собирают в конус в центре этого кольца. В вершину конуса вертикально вставляют острый край деревянной дощечки и, поворачивая ее, как показано на рис. 3, развертывают конус в диск. Подобную операцию повторяют 2-3 раза, после чего диск квартуют, т. е. делят на четыре равных сектора двумя перпендикулярными бороздами, проходящими через центр. Два противоположных сектора отбрасывают, а два оставшихся перемешивают и подвергают дальнейшему сокращению по описанной методике до тех пор, пока не останется масса, требуемая по ГОСТу.

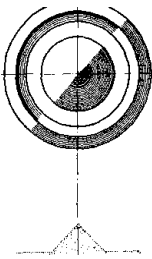


Рис. 1.2. Способ кольца и конуса

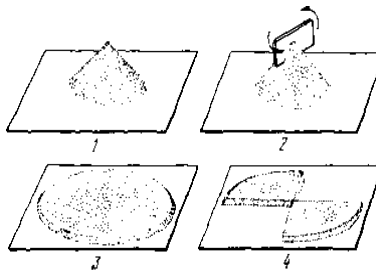


Рис. 1.3. Схема перемешивания и квартования первичной пробы:

1 – перемешанная проба; 2 – расплющивание пробы; 3 – расплющенная проба; 4 – проба, разделенная на сектора

Отбор лабораторных проб проводят способом вычерпывания: пробу, разровненную в виде круга, делят шпателем на ряд взаимно перпендикулярных рядов и отбирают лабораторную пробу в шахматном порядке из середины образовавшихся квадратов на всю глубину слоя вещества.

Отбор проб жидкостей. Среднюю пробу жидкости берут специальным пробоотборником, конструкция которого зависит от вида анализируемой жидкости. Методы отбора проб и количество отбираемой жидкости в каждом конкретном случае определяются стандартами и техническими условиями.

Отбор проб из больших резервуаров зависит от однородности или неоднородности жидкости, подлежащей анализу. Если жидкость однородна, то достаточно зачерпнуть необходимое ее количество в любом месте, чтобы получить среднюю пробу. Если же жидкость неоднородна (осадок, муть), среднюю пробу составляют из проб, отобранных на разных уровнях жидкости. Принято отбирать три или пять проб в зависимости от высоты столба жидкости. В этом случае измеряют толщину каждого слоя, а затем отбирают пробу пропорционально объему. Так, при отборе трех проб одну из них берут на 0,5 м от поверхности, вторую – на расстоянии 0,5 м от дна и третью – на середине. Из неглубоких резервуаров пробы берут при помощи стеклянных трубок с оттянутыми концами, из глубоких – специальными пробоотборниками.

Отбор проб из мелкой тары (бидоны, бутылки, железные бочки и т.п.) берут от определенного процента мест поступившей партии. Жидкость в сосуде перемешивают и отбирают пробу при помощи длинной, суженной на конце стеклянной трубки, медленно погружая ее в жидкость в вертикальном положении. Затем зажав верхнее отверстие трубки, ее вынимают. Так отбирают пробы из всех предусмотренных тарных мест и смешивают в приемнике. Количество отбираемой жидкости – не менее 1 л. Полученную среднюю пробу разливают в две сухие чистые склянки. Одна из них поступает на анализ, другая сохраняется на случай арбитражного анализа.

Отбор проб промежуточных продуктов из аппаратов и трубопроводов проводят при постоянном контроле за ходом технологического процесса. Отбирают индивидуальные пробы, которые сейчас же анализируют. Взятие проб из аппаратов производят через вентили или специально установленные краны. Пробу жидкости, текущей по трубопроводу, отбирают через пробоотборный кран специальной конструкции (рис. 1.4), соединенный с несколькими трубками, загнутые концы которых направлены отверстиями навстречу текущей жидкости.

Трубки позволяют отбирать пробу в разных слоях жидкости.

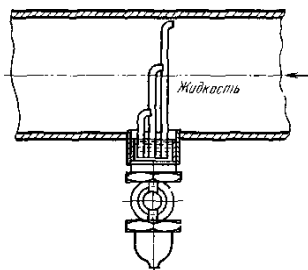


Рис. 1.4. Пробоотборный кран

1.5.3. Разложение или растворение пробы

Для растворения навески нерастворимого в воде твердого вещества применяют обработку пробы минеральными кислотами при нагревании на песчаной или водяной бане. Иногда для этих целей используют смесь кислот («царскую водку»), состоящую из концентрированных хлористоводородной и азотной кислот, или смесь кислот и окислителя, например, пероксида водорода или брома). При разложении некоторых материалов, например, силикатов, огнеупоров и различных горных пород, для полного растворения пробы обработки растворителем бывает недостаточно. В этих случаях применяют сплавление с различными плавнями. В качестве щелочных плавней используют соединения щелочных металлов – карбонаты, бораты, гидроксиды, а в качестве кислотных плавней – гидросульфаты, пиросульфаты. Для усиления окисляющего действия плавня в него иногда вводят нитраты, хлораты или другие окислители. После сплавления масса легко растворяется в воде или в разбавленных минеральных кислотах.

1.5.4. Методы разделения и концентрирования

Необходимость разделения и концентрирования может быть обусловлена следующими факторами: проба содержит компоненты, мешающие определению; концентрация определяемого компонента ниже предела обнаружения метода; определяемые компоненты неравномерно распределены в пробе; отсутствуют стандартные образцы для градуировки приборов; проба высокотоксичная, радиоактивная или дорогая.

Разделение – это операция (процесс), в результате которого ком-

поненты, составляющие исходную смесь, отделяются один от другого.

Концентрирование – операция (процесс), в результате которого повышается отношение концентрации или количества микрокомпонентов к концентрации или количеству макрокомпонентов.

Важное место занимают методы концентрирования микрокомпонентов. При этом применяют *абсолютное концентрирование* – перевод микрокомпонентов из большего объема раствора в малый, что снижает предел обнаружения. Большее применение находит *относительное концентрирование* – это отделение определяемых микрокомпонентов от основы.

Наибольшее распространение получили следующие методы предварительного концентрирования и разделения.

– *метод отгонки* широко используют для удаления летучих веществ (сублимация, плавление, замерзание, испарение).

– *метод флотации* применяют для отделения пустой породы, он основан на различии плотностей основного вещества и примесей.

– *метод осаждения* основан на реакциях образования малорастворимых соединений;

– *центрифугирование* представляет собой разделение неоднородных систем на фракции по плотности (отделение осадка) при помощи центробежных сил;

– *комплексобразование*;

– *хроматографическое разделение* основано на избирательной адсорбции и различной скорости движения ионов в слое адсорбента. Если адсорбент бесцветный, а адсорбируемые ионы окрашены, то получают цветную хроматограмму (Cu^{2+} – синий, Co^{2+} – розовый);

– *методы электролитического разделения*: электроосаждение, электродиализ, ионофорез;

– *метод экстрагирования* основан на том, что органический растворитель не смешивается с водой, а обладает свойством извлекать (экстрагировать) из водных растворов отдельные компоненты смесей.

Отбор и подготовка пробы предшествует любой из стадий технического анализа, например стадии химического анализа сырья или готовой продукции, на которой и проводят обнаружение компонента или определение его количества (главы 3 и 6).

1.5.5. Расчеты в техническом анализе

Расчеты в весовом (гравиметрическом) анализе. Существуют два способа определения содержания исследуемого вещества в анализируемой пробе.

1-й способ. Искомое вещество определяется в той же форме, в какой оно находится в пробе. Примерами могут служить определение влаги, экстрагируемых веществ, сухого остатка, нерастворимых и летучих веществ и др.

Процентное содержание определяемого вещества рассчитывают по формуле:

$$\omega = \frac{m}{a} \cdot 100\% ,$$

где m – масса сухого остатка, влаги, экстрагированных веществ, г; a – масса навески анализируемого вещества, г

2-й способ. Искомое вещество определяется не в той форме, в которой оно находилось во взятой пробе. В этом случае процентное содержание анализируемого вещества вычисляют по навеске и весовой форме.

Предположим, что весовая форма имеет состав, отвечающий химической формуле A , а определяемое вещество – формуле B , причем a моль вещества A эквивалентны b моль вещества B . Тогда aA граммов весовой формы эквивалентны bB граммов определяемого вещества, а m граммов весовой формы – x граммам определяемого вещества

$$\begin{array}{l} aA \text{ — } bB \\ m \text{ — } x \end{array}$$

На основании пропорции можно выразить формулу для определения искомого вещества в граммах

$$x = \frac{bB}{aA} \cdot m.$$

Например, если m – масса весовой формы BaSO_4 , а в результате анализа требуется определить массу серы S , то результат можно рассчитать по простой пропорции. Обозначим молярную массу BaSO_4 , как $M(\text{BaSO}_4)$, молярную массу S как $M(S)$. Составим пропорцию:

$$\begin{array}{l} \text{из } M(\text{BaSO}_4) \text{ г } \text{BaSO}_4 \text{ получается } M(S) \text{ г } S \\ \text{из } m(\text{BaSO}_4) \text{ г } \text{ — } x \text{ г } S. \end{array}$$

Решая эту пропорцию, получаем:

$$x = m(\text{BaSO}_4) \cdot \frac{M(S)}{M(\text{BaSO}_4)}.$$

Отношение молярной массы определяемого компонента к молярной массе гравиметрической (весовой) формы называют *фактором пересчета*, или *гравиметрическим фактором* (множителем) и обозначают буквой F . Следовательно,

$$x = m \cdot F.$$

Вычисляем процентное содержание определяемого компонента во взятой навеске a

$$\omega = \frac{m \cdot F}{a} \cdot 100\% .$$

В тех случаях, когда анализируют большое количество проб на содержание одних и тех же веществ или элементов, удобно брать навеску, равную точно 1 г. Тогда для вычисления процентного содержания достаточно перемножить фактор пересчета на массу весовой формы. При определении одного компонента в большом числе проб лучше брать навеску, численно равную фактору пересчета. Тогда процентное содержание искомого вещества находят умножением массы весовой формы на 100.

Расчет результатов анализа на сухое вещество. 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 достигается двумя путями: вещество подвергают анализу и параллельно определяют содержание влаги W или предварительно высушивают его до постоянной массы, а затем берут навеску для анализа. Расчеты в первом случае ведут на навеску сухого вещества g по формуле

$$g = \frac{g_0(100 - W)}{100}, \text{ г}$$

где g_0 – навеска влажной пробы, г.

Общий вид формулы для расчета процентного содержания вещества

$$\omega = g_1 \cdot \frac{100}{g} = \frac{g_1 \cdot 100 \cdot 100}{g_0(100 - W)}, \%$$

где g_1 – масса определяемого вещества; g_0 – навеска влажной пробы, г.

Расчеты в объемном (титриметрическом) анализе. Основные расчеты в объемном анализе сводятся к определению содержания определяемого вещества (в граммах или процентах) и навесок для при-

готовления титрованных растворов. Поскольку в титриметрическом анализе содержание анализируемого вещества рассчитывают по объему затраченного титрованного раствора, то его концентрация (титр или нормальность) должна быть определена точно. Если исходное вещество является химически чистым, навеску рассчитывают, исходя из заданной нормальности раствора, и взвешивают ее на аналитических весах с точностью до 0,0002 г.

Расчет навески определяемого вещества a , г:

$$a = \frac{N_A \cdot V_A \cdot M_{f(A)}}{1000},$$

где N_A – заданная нормальность раствора, моль-экв/л; V_A – объем мерной колбы, взятой для приготовления раствора, мл; $M_{f(A)}$ – молярная масса эквивалента, г/моль-экв.

Если исходное (основное) вещество не может быть получено в чистом виде или отличается неустойчивостью (вступает во взаимодействие с примесями, содержащимися в воде, теряет кристаллизационную воду, взаимодействует с двуокисью углерода воздуха), то готовят растворы приблизительной концентрации, взвешивая навеску на технических весах с точностью до 0,01 г. Для перерасчета фактически полученной концентрации к заданной вводят *поправочный коэффициент K* . Величина K показывает, с какой точностью приготовлен данный раствор, т.е. во сколько раз практическая концентрация отличается от теоретической.

$$K = \frac{N_{\text{практ}}}{N_{\text{теор}}} = \frac{T_{\text{практ}}}{T_{\text{теор}}}.$$

Во всех расчетах используют точную концентрацию стандартного раствора – титранта, определенную с помощью поправочного коэффициента (K):

$$N_B = N_{\text{теор}} \cdot K,$$

Поправочный коэффициент K используют для нахождения практической концентрации (нормальности или титра), которая устанавливается с точностью до четырех значащих цифр по результатам титрования.

В объемном анализе содержание вещества в процентах или граммах определяют прямым, обратным и косвенным титрованием.

Прямое титрование – раствор определяемого вещества A непосредственно титруют эквивалентным количеством стандартного раствора B в присутствии индикатора или без него. Для титрования мож-

но использовать всю навеску (метод отдельных навесок) или только часть ее, взяв из мерной колбы аликвотную часть приготовленного раствора (метод пипетирования).

Концентрацию удобно выражать в единицах нормальности, так как это позволяет легче переходить от одних расчетов к другим при различных способах титрования.

Зная нормальность стандартного раствора титранта N_B и его объем V_B , затраченный на реакцию в эквивалентных количествах с определяемым веществом, находят количество определяемого вещества в граммах

$$g_A = \frac{N_B \cdot V_B \cdot M_{f(A)}}{1000}.$$

Если для титрования была взята аликвотная часть приготовленного раствора, то в исследуемом растворе количество определяемого вещества в граммах будет во столько раз больше, во сколько раз объем приготовленного раствора V_K больше аликвоты V_a , взятой для анализа

$$g_A = \frac{N_B \cdot V_B \cdot M_{f(A)}}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_a},$$

Зная навеску анализируемого вещества, находят процентное содержание определяемого компонента в пробе, ω_A , %:

$$\omega_A = \frac{N_B \cdot V_B \cdot M_{f(A)}}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_a} \cdot \frac{100}{a},$$

где a – масса навески пробы анализируемого вещества, г.

Обратное титрование (по остатку) – к исследуемому раствору вещества A добавляют **в избытке** определенный объем стандартного реагента B (V), реагирующего с исследуемым веществом в эквивалентном количестве. Избыток этого реагента, не вошедшего в реакцию с анализируемым веществом, титруют затем стандартным раствором другого реагента B_1 (V_1), а содержание анализируемого вещества находят по разности между общим количеством прибавленного реагента и оставшимся в растворе после того, как реагент полностью прореагирует с определяемым веществом. Эта разность показывает количество прореагировавшего реагента, которое эквивалентно количеству определяемого вещества.

Расчет содержания определяемого вещества g_A в граммах в методе отдельных навесок

$$g_A = \frac{(N_B \cdot V_B - N_{B1} \cdot V_{B1}) \cdot M_{f(A)}}{1000},$$

если для анализа использовали метод пипетирования, то

$$g_A = \frac{(N_B \cdot V_B - N_{B1} \cdot V_{B1}) \cdot M_{f(A)} \cdot \frac{V_K}{V_a}}{1000}.$$

Расчет массовой доли определяемого вещества ω_A в процентах, если для анализа использовали всю навеску

$$\omega_A = \frac{(N_B \cdot V_B - N_{B1} \cdot V_{B1}) \cdot M_{f(A)} \cdot 100}{1000 \cdot a}.$$

Расчет массовой доли определяемого вещества ω_A в процентах, если для анализа использовали аликвотную часть приготовленного раствора

$$\omega_A = \frac{(N_B \cdot V_B - N_{B1} \cdot V_{B1}) \cdot M_{f(A)} \cdot \frac{V_K}{V_a} \cdot 100}{1000 \cdot a}.$$

Косвенный способ титрования (заместительное титрование) применяют, если определяемые компоненты не взаимодействуют со стандартным раствором-титрантом или не реагируют в стехиометрическом отношении. В этом случае вместо определяемого вещества титруют его заместитель, который должен реагировать как с определяемым веществом, так и с реагентом-титрантом.

Расчеты аналогичны расчетам в прямом титровании.

При массовых однотипных определениях принято выражать титр не в граммах рабочего раствора, а непосредственно в граммах определяемого вещества, соответствующего 1 см³ титранта. Такую концентрацию называют *титром по определяемому веществу* $T_{B/A}$ (г/мл или г/см³): показывает, сколько граммов определяемого вещества A эквивалентно или равноценно количеству вещества стандартного раствора B , содержащемуся в 1 см³ его раствора.

$$T = \frac{a_A}{V_B}.$$

Титр по определяемому веществу связан с титром и нормальной концентрацией соотношениями:

$$T_{B/A} = \frac{N_B \cdot M_{f(A)}}{1000},$$

$$T_{B/A} = T_B \cdot \frac{M_{f(A)}}{M_{f(B)}}.$$

Выразив нормальную концентрацию титранта через $T_{B/A}$ и подставив в соответствующие формулы для расчетов, получим формулы, которые наиболее часто используют в техническом анализе, например процентное содержание определяемого компонента прямым или косвенным способом титрования методом отдельных навесок определяют по формуле

$$\omega_A = T_{B/A} \cdot V_B \cdot \frac{100}{a}.$$

1.5.6. Обработка результатов анализа

Измерения и отсчеты показания приборов необходимо выполнять тщательно с возможно большей точностью.

Точность определяемой по формуле величины зависит от точности экспериментально найденных и табличных величин, входящих в эту формулу, и ее нельзя повысить за счет десятичных знаков при математических вычислениях. Если при определении плотности материала опытный объем определили с относительной ошибкой до 1,5%, то вычислять плотность с точностью до 0,1% не имеет смысла.

При всех вычислениях с приближенными числами, полученными в результате опытов, необходимо строго придерживаться следующих правил:

1. Результаты измерений или вычислений должны содержать строго определенное число значащих цифр, причем последняя цифра должна быть сомнительной, а предпоследняя достоверной.

2. При сложении и вычитании приближенных чисел следует сохранять в конечном результате не больше знаков после запятой, чем их имеется в наименее достоверном числе:

а) $143,1+101,18=244,3$ (правильно)

б) $143,1+101,18=244,28$ (неправильно)

3. При умножении и делении приближенных чисел сохраняют столько значащих цифр, сколько имеется в числе, измеренном с

наименьшей точностью:

$$\text{а) } \begin{array}{ccc} 12,853 & \cdot & 3,5 & = & 45 \\ \text{5 значащих} & & \text{2 значащие} & & \text{2 значащие} \\ \text{цифр} & & \text{цифры} & & \text{цифры} \end{array}$$

$$\text{б) } \begin{array}{ccc} 1378 & : & 0,27 & = & 5100 \\ \text{4 значащих} & & \text{2 значащие} & & \text{2 значащие} \\ \text{цифр} & & \text{цифры} & & \text{цифры} \end{array}$$

$$\text{в) } 327 \cdot 2,3 = 7500 \text{ (а не } 7521\text{);}$$

$$\text{г) } 454 : 75 = 6,1 \text{ (а не } 6,05 \text{ и не } 6\text{)}.$$

4. При возведении в степень и извлечении корня сохраняют в результате столько значащих цифр, сколько их имеется в возводимом в степень или в подкоренном числе.

5. При логарифмировании сохраняют столько значащих цифр, сколько имеется в логарифмируемом числе.

6. В промежуточных результатах всех арифметических действий нужно оставлять на одну цифру больше, чем это требуется правилами 2 и 3.

7. Если окончательный результат произведения или частного имеет первой значащей цифрой 1 или 2,3,4, то рекомендуется сохранять на 1 цифру больше, чем это требует правило 3.

8. Точность измерения какой-либо величины должна быть одна и та же, т.е. все числа в одной графе должны кончатся на одном общем разряде. Точность измерения искомых величин может быть различна и определяться точностью имеющихся в распоряжении экспериментатора измерительных приборов.

Статистическая обработка результатов анализа. Испытания материалов имеют ту особенность, что полученные результаты для серии образцов одного и того же материала, как правило, не только не одинаковы, но могут сильно расходиться. Эти расхождения могут быть обусловлены не только неоднородностью анализируемого вещества, но и рядом факторов, проявляющихся различно в каждом измерении. Поэтому необходимо прежде всего выяснить, какая величина является наиболее вероятной. Результаты испытаний образцов подвергают статистической обработке и при этом вычисляют следующие величины:

а) среднее арифметическое \bar{a} :

$$\bar{a} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^{i=n} a_i ,$$

где a_i – значение характеристики, полученной в процессе отдельных испытаний; n – количество испытанных образцов;

б) среднее квадратичное отклонение S :

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (a - a_i)^2}{n - 1}} ;$$

в) вариационный коэффициент v :

$$v = \frac{100S}{a} \% ;$$

г) среднюю ошибку m :

$$m = \frac{\pm S}{\sqrt{n}} \% ;$$

д) показатель точности P :

$$P = \frac{100m}{a} \% .$$

Количество образцов n , которое необходимо для того, чтобы достичь требуемой достоверности (с вероятностью 0,689), определяют по формуле

$$n = \frac{v^2}{P^2} .$$

Число образцов n , необходимое для получения достоверности с вероятностью, близкой к 1, рассчитывают по формуле

$$n = \frac{10v^2}{P^2} + 5 .$$

По этой же формуле рассчитывают индивидуальные величины измеряемой характеристики, если они не укладываются в интервале $\bar{a} \pm 2S$.

После определения значений \bar{a} и S экспериментальные данные, не

попадающие в новый интервал $\bar{a} \pm 2S$, из расчетов исключаются. Показатель точности P обычно принимают 5%.

1.5.7. Графическое изображение результатов опыта

Графическое изображение – наиболее распространенный метод выражения и обобщения полученных опытных данных. График позволяет не только удобно и наглядно проследить влияние переменных факторов на исследуемую характеристику, но дает возможность путем интерполяции или экстраполяции получить значения для тех точек, которые не были получены опытом.

Графическая интерполяция осуществляется путем непосредственного отсчета по графику (с учетом его масштаба) значения y при заданном значении x (или x при данном y) в тех пределах, в которых произведены измерения.

Графическая экстраполяция производится посредством продолжения кривой за пределы опытных данных.

Построение графиков по экспериментальным данным, сведенным в таблицы, осуществляется на основании ряда правил. Соблюдение этих правил позволяет получить графики с плавно проведенными кривыми, имеющими наименьшее отклонение от положения опытных точек и позволяющими в наиболее наглядной форме прочесть и обсудить результаты эксперимента.

При построении графика важное значение имеет правильный выбор масштаба. Выбор масштаба проводится с учетом ошибок в определении x и y по следующему правилу. Правильное соотношение масштабов характеризуется получением опытных «точек» приблизительно квадратной формы (при вычерчивании точек размером $2\Delta x \cdot 2\Delta y$ в определенном масштабе, где Δx и Δy – ошибки в определении величины x и y). Соблюдение этого правила позволяет наилучшим способом осуществить дальнейшее проведение плавных кривых и произвести объективную оценку характера полученной функциональной зависимости y от x . Точки квадратной формы могут быть заменены кружками, крестиками и др. (рис. 1.5).

Определение абсолютного значения масштаба по осям определяется на основании следующих положений:

- 1) сечение опытной «точки», вычерченной в масштабе, рекомендуется брать в пределах 2-4 мм;
- 2) предельный размер листа миллиметровой бумаги обычно не должен превышать 200x250 мм;

3) по оси ординат следует откладывать величину изучаемой характеристики, а по оси абсцисс – значения независимой переменной.

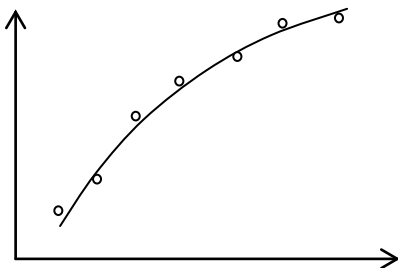


Рис. 1.5. Проведение кривых через экспериментальные точки

Обычно кривая, выражающая зависимость $y = f(x)$, должна быть плавной. Однако возможны и скачки, вследствие нарушения непрерывности. Кривая должна проходить настолько близко ко всем нанесенным точкам, но не обязательно через каждую из них, особенно через конечные, отвечающие измерениям, точность которых часто оказывается меньшей, чем остальных, так как они отвечают пределу точности инструмента или применяемого метода. Число точек по обе стороны кривой должно быть почти одинаковым (рис. 1.5).

Если кривая, изображающая зависимость $y = f(x)$, строится для определения констант эмпирического или полуэмпирического уравнения, графического дифференцирования или интегрирования, ее необходимо проводить как можно точнее. В подобных случаях целесообразно использовать *метод наименьших квадратов*: кривая (или прямая) должна быть проведена так, чтобы сумма квадратов расстояний от точек до кривой была минимальна. Это отвечает предположению, что разброс экспериментальных точек подчиняется закону нормальному распределению.

1.6. Метрологическая организация лабораторий технического анализа. Применение ЭВМ

Главная задача производственных аналитических лабораторий – каждодневное обслуживание производства: анализ сырья, полупродуктов и конечных продуктов. Для повышения эффективности их работы необходима разработка новых, более совершенных, методов анализа, обеспеченность реактивами и приборами. В крупных лабораториях специально организуются методические группы, основная цель кото-

рых – разработка, поиск, усовершенствование и приспособление к запросам предприятий методов и приемов анализа.

В наши дни некоторые методы анализа вообще невозможно представить без компьютера (хромато-масс-спектрометрия, жидкостная хроматография с многоканальным детектированием). Первоначально компьютеры использовали, прежде всего, для автоматизации научно-технических расчетов. Сейчас ситуация существенно изменилась. Математические задачи аналитической химии стали осмысливаться в общем контексте прикладной математики. Алгоритм и программы активно переносятся на химико-аналитическую проблематику.

Внедрение в практику аналитических лабораторий инструментальных методов анализа привело к более широкому использованию ЭВМ, которые применяются в качестве основной части приборов и измерительных устройств, а также для решения многих теоретических и практических задач.

Экспрессность анализа и улучшение контроля производственных процессов полностью зависит от автоматизации и механизации работ в заводских лабораториях. Следует автоматизировать как сам анализ, так и подготовку к нему (отбор проб, растворение, кипячение и т.д.).

Автоматизация – создание кибернетических машин, выполняющих по определенной программе ряд операций (поступление пробы – анализ – результаты анализа), требует капитальной перестройки анализа. Это не всегда возможно и удобно. Такая автоматизация оправдана в лабораториях, выполняющих ежедневно сотни однородных анализов.

В настоящее время в практике большинства заводских лабораторий, в основном на последнем этапе анализа, применяют различные приборы (потенциометры, колориметры и т.д.), а вот подготовительные, очень медленные, операции механизмируются слабо. Чрезвычайно медленно внедряется новая инструментальная техника.

Оснащение химических лабораторий приборами основано на следующих принципах:

- уменьшение утомляемости человека и возможности ошибок;
- снижение расходов на оплату персонала;
- увеличение экспрессности анализа;
- уменьшение предела обнаружения и возможность определения сложных смесей;
- возможность определения молекулярного и элементного состава.

И все же инструментальные методы по статистическим данным в последние годы резко потеснили главенствующие длительное время классические методы.

1.7. Пример осуществления санитарного технического контроля и анализа в производстве полимерных материалов

Для осуществления технического контроля за изготовлением продукции надлежащего качества на государственном уровне в министерствах (ведомствах) созданы самостоятельные структурные подразделения. Для примера рассмотрим осуществление государственного *санитарного надзора* за производством и применением полимерных материалов класса полиолефинов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами [1].

Установлено, что гигиенические показатели изделий и вытяжек (появление запаха, привкуса) находятся в прямой зависимости от содержания в полимере низкомолекулярных фракций и остаточных количеств растворителей, а также от интенсивности миграции в модельные среды низкомолекулярных фракций, растворителей и окисляемых органических веществ.

При решении вопроса о возможности использования полиолефинов в пищевой промышленности лимитирующим показателем является специфический запах. Он появляется у изделий: 1) с повышением температуры окружающей среды при деструкции материала или при его высокотемпературной переработке (грануляции, получении изделий); 2) из-за миграции остатков технологических веществ (мономеров, растворителей и др.). Исходные мономеры-олефины – малотоксичные соединения, но имеют специфический запах.

Поэтому для получения изделий с удовлетворительными органолептическими показателями, прежде всего, необходим *контроль за соблюдением температурных режимов на всех стадиях переработки*. Оптимальные параметры переработки отражены в нормативно-технической документации (НТД) на конкретные виды полиолефинов.

Гигиенические требования к полиолефинам, используемым в пищевой промышленности:

- Изделия из полиолефинов не должны иметь запаха выше 1 балла (табл. 1.1). Поверхность изделий должна быть ровной, гладкой.
- При контакте с модельными средами изделия не должны сообщать им запаха или привкуса выше 1 балла, изменять цвет и прозрачность, характер поверхности и форму изделий.
- Миграция веществ не должна превышать установленных величин допустимых концентраций (ДКМ).
- На изделиях, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами, должны быть маркировка ("пищевая" многократного использования и т.д.).

– Все новые полиолефины, намечаемые для использования в пищевой промышленности, требуют полной гигиенической оценки.

– В рецептуру полиолефинов пищевой промышленности, не должны входить вещества, опасные в токсикологическом отношении. Клей и адгезивы, используемые для создания комбинированных материалов с применением полиолефинов, должны выбираться из числа разрешенных. Не должны содержать полициклические углеводороды канцерогенной активности (бензпирен и др.), соли тяжелых металлов и другие опасные для здоровья примеси.

– В условиях токсикологических экспериментов на животных не должно быть выявлено неблагоприятного действия на организм.

– Выпуск полиолефинов для пищевой промышленности проводится только при наличии необходимой нормативно-технической документации в строгом соблюдении оптимальных температурно-временных режимов переработки.

Таблица 1.1

Характеристика интенсивности запаха и привкуса

| Интенсивность запаха и привкуса | | Появление запаха и привкуса |
|---------------------------------|---------------------------------|--|
| в баллах | описательно | |
| 1 | 2 | 3 |
| 0 | Никакого | Отсутствие ощутимого запаха и привкуса |
| 1 | Очень слабый (едва уловимый) | Запах, привкус, обычно не замечаемые, но обнаруживаемые опытным дегустатором |
| 2 | Слабый | Запах, привкус, обнаруживаемые, замечаемые неопытным дегустатором, если обратить на них его внимание |
| 3 | Заметный | Запах, привкус, легко обнаруживаемые (замечаемые) и могущие вызвать неодобрительные ощущения (неодобрительный отзыв) |
| 4 | Отчетливый | Запах, привкус, обращающие на себя внимание и вызывающие отрицательные ощущения (отрицательный отзыв) |
| 5 | Очень сильный (резкий) | Запах, привкус настолько сильный, что вызывает неприятные ощущения |

Порядок представления образцов и проведения гигиенических исследований. Исследования по гигиенической оценке проводятся научно-исследовательскими институтами гигиенического профиля, санитарно-эпидемиологическими станциями (имеющими токсикологические лаборатории).

Гигиеническая оценка полиолефинов включает:

– органолептические исследования (заключение о целесообразности

продолжения исследований);

- санитарно-химические исследования (заключением о пригодности изделий для использования по назначению);
- исследования изделий в условиях опытной эксплуатации (выдача соответствующего разрешения);
- токсикологические исследования (возможность и условия применения в пищевой промышленности).

Для проведения необходимого объема исследований предприятие-изготовитель предоставляет требуемое количество образцов (изготовлены качественно, без дефектов) и сопровождающую документацию.

Сопроводительная документация должна включать:

- наименование полиолефина, марка (с перечислением всех ингредиентов ее рецептуры);
- ГОСТ, ТУ и др. на базовую марку полиолефина и ингредиенты рецептуры;
- НТД на представленные изделия, обоснование необходимости разработки изделий с указанием физико-механических и химических свойств материала, методы анализа новых ингредиентов рецептуры;
- описание особенностей технологии получения полиолефина и переработки в изделия (с указанием исходных продуктов для синтеза полимера, а также температурных режимов переработки);
- указание областей предполагаемого использования изделий особенностей их эксплуатации;
- инструкцию по мойке изделий;
- предполагаемый срок службы;
- разрешение Главного санэпидуправления Министерства здравоохранения на возможность использования продукции по назначению;
- данные производственного контроля качества.

На основании анализа результатов проведенных исследований решается вопрос о возможности и условиях практического использования изученных полиолефинов в конкретных отраслях пищевой промышленности. В итоге разрабатываются соответствующие гигиенические регламенты (при гигиенической оценке новых полиолефинов) или составляется гигиеническое заключение (при санитарно-химической оценке отдельных марок и изделий).

Предупредительный санитарный надзор предусматривает проведение полного объема исследований по гигиенической оценке новых полиолефинов и осуществляется Главным санитарно-эпидемиологическим управлением Министерством здравоохранения и (по его поручению) НИИ гигиенического профиля. Предупредительный санитарный контроль включает:

1. Санитарно-химические исследования

- определение органолептических показателей изделий и вытяжек;
- определение в водной вытяжке окисляемых веществ;
- определение в модельных средах, бывших в контакте с изделиями, бромирующихся соединений;
- определение перехода из полиолефинов в модельные среды остатков растворителей; (за исключением материалов на основе полиэтилена низкого давления высокой плотности, получаемого газовой фазой методом);
- определение в вытяжках продуктов деструкции полимера (формальдегида и др.);
- определение содержания в полимерном материале (изделиях) остатков растворителей и низкомолекулярных фракций;
- определение в вытяжках добавок (стабилизаторов, антиоксидантов, наполнителей и др.).

2. Токсикологические эксперименты на животных – изучение различных сторон биологического действия вытяжек путем постановки длительных опытов на животных (6-12 мес.). Эти исследования являются заключительным этапом исследований по гигиенической оценке полиолефинов или при гигиенической оценке новых полиолефинов. Основным видом экспериментальных животных являются беспородные белые крысы.

Выбор методов токсикологического исследования основывается на сведениях о характере избирательного действия мигрирующих из полиолефинов веществ.

При решении вопроса о безвредности новых полиолефинов особое значение имеют данные о специфическом действии (канцерогенном, мутагенном и др.). Необходимость проведения этих исследований может вытекать из результатов анализа технологии получения пластика (степень очистки исходного сырья от полициклических ароматических углеводородов; особенности синтеза полимера, химическая структура технологических веществ, добавок, красителей и др.).

Определяя объем исследований, важно тщательно проанализировать целесообразность использования того или иного из рекомендуемых показателей, ограничив набор методов адекватным минимумом.

3. Обобщение результатов исследований, обоснование гигиенического заключения и регламентов использования полиолефинов по назначению.

Обобщение проводится в сопоставлении с имеющимися литературными сведениями. По итогам составляется отчет о научно-исследовательской (или научно-практической) работе.

Исследования завершаются разработкой гигиенических регламентов, в которых определяются возможность и условия использования изделий из полиолефинов по назначению, даются предложения по совершенствованию технологии или стандартизации полиолефинов отечественных марок (технологии синтеза и переработки; исходного сырья и промежуточных продуктов, готовых изделий; методов анализа и контроля), издание соответствующей НТД (ГОСТ, ТУ, технологическое описание и др.).

Производство новых марок полиолефинов и изделий из них, получивших положительную гигиеническую оценку о возможности использования в пищевой промышленности, разрешается только при обеспечении постоянного производственного контроля на соответствие качества выпускаемой продукции гигиеническим требованиям.

Текущий санитарный надзор за выпуском и применением полиолефинов разрешенных марок осуществляется санитарно-эпидемиологическими станциями.

Производственный контроль осуществляется лабораториями предприятий, выпускающих изделия, предназначенные для контакта с продуктами питания.

Производственный контроль включает:

- органолептические исследования изделия и вытяжек;
- определение в изделиях остаточных растворителей, исходя из особенностей технологии получения полиолефина (необходимость проведения анализа на определение растворителей, установление видов анализируемых растворителей);
- определение в вытяжках формальдегида;
- определение содержания низкомолекулярных фракций;
- определение общего количества органических веществ в водной вытяжке по их окисляемости;
- контроль идентичности выпускаемой продукции;
- контроль параметров технологического процесса;
- критерии оценки. Для обоснования гигиенического заключения о возможности использования контролируемой марки (изделия) из полиолефинов по назначению анализируют все имеющиеся данные (материалы сопроводительной документации, результаты органолептических и химических исследований). Если интенсивность запаха изделия не превышает 1 балла, модельные растворы не приобретают запаха и привкуса интенсивностью более 1 балла, а миграция лимитирующих в гигиеническом отношении ингредиентов рецептуры не превышает установленных величин – ДКМ, изделие признается удовлетворительным и пригодным для применения по назначению.

Г Л А В А 2

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СЫРЬЯ, МАТЕРИАЛОВ И ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ

2.1. Методы определения плотности

Различают абсолютную и относительную плотность. *Абсолютной плотностью* ρ (кг/м³) называют массу вещества, содержащуюся в единице объема. За единицу принимают массу 1 м³ чистой воды при 4°C. *Относительной плотностью* ρ_4^{20} называют отношение массы вещества к массе чистой воды при 4°C в одинаковом объеме; ее определяют, как правило, при 20°C и относят к плотности воды при 4°C. Относительная плотность – безразмерная величина.

Если, например, плотность воды измерена не при 4°C, то полученное значение относительной плотности жидкости необходимо пересчитать, умножив его на отношение плотности воды при той же температуре к ее плотности при 4°C. Например, надо пересчитать относительную плотность жидкости, определенную при 20°C, на плотность воды при 4°C:

$$\rho_4^{20} = \rho_{20}^{20} \cdot 0,99823/1,00000 = \rho_{20}^{20} \cdot 0,99823.$$

Плотность вещества можно определить при любой температуре, пересчитав ее на ρ_4^{20} по формуле:

$$\rho_{20}^{20} = \rho_4^t + \alpha(t-20),$$

где ρ_4^t – плотность вещества при температуре испытания; t – температура испытания; α – поправочный температурный коэффициент.

Плотность характеризует идентичность, чистоту и концентрацию вещества. Для многих веществ (спирт, глицерин, формалин и др.) установлена зависимость между плотностью и концентрацией. Зная плотность вещества, по справочным таблицам можно найти его концентрацию и, наоборот, по известной концентрации по этой же таблице находят плотность вещества.

Экспериментально плотность определяют денсиметром или гидростатическим взвешиванием. Оба эти способа основаны на законе Архимеда.

При определении относительной плотности можно использовать пикнометр. Плотность, определяемую пикнометром или гидростатическим взвешиванием, называют *видимой*, так как взвешивание проводят в воздухе, плотность которого не учитывают. Для

более точных измерений необходимо ввести поправку на потерю массы в воздухе по формуле:

$$\rho_{\text{ист}} = (0,99823 - 0,0012) \rho_1 + 0,0012 = 0,99703\rho_1 - 0,0012,$$

где $\rho_{\text{ист}}$ и ρ_1 – соответственно истинная и видимая плотности; 0,99823 – плотность воды при 20°C; 0,0012 – плотность воздуха.

2.1.1. Определение плотности жидкостей с помощью денсиметра

Определение плотности жидкостей с помощью денсиметра проводят по ГОСТ 18995.1–73 с точностью до $\pm 0,01$ г/см³. Денсиметр (ареометр) представляет собой стеклянный цилиндрический сосуд, нижняя часть которого заканчивается шаром, заполненным свинцовой дробью (рис. 2.1).

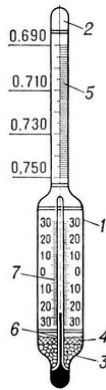


Рис. 2.1. Денсиметр (стеклянный) (а): 1 – полый корпус; 2 – трубчатый стержень; 3 – балласт; 4 – связующее вещество; 5 – шкала плотности; 6 – встроенный термометр; 7 – шкала температуры

На цилиндрической части денсиметра нанесена шкала с делениями, обозначающими плотности жидкостей, в которые погружают денсиметр, и температуру, при которой следует производить определение. Градуировку денсиметров производят при 20°C и относят к плотности воды при 4°C. Для повышения точности измерения и удобства пользования изготавливают набор денсиметров, шкалы которых охватывают определенный диапазон плотностей.

Испытуемую жидкость помещают в цилиндр и при температуре 20 °С осторожно опускают в нее чистый сухой денсиметр, на шкале которого предусмотрена ожидаемая величина плотности. Денсиметр не должен касаться стенок и дна цилиндра. Через 3-4 мин после погружения денсиметра производят отчет по делению шкалы, соответствующему нижнему мениску жидкости.

2.1.2. Определение плотности при помощи пикнометра

Определение плотности жидкости при помощи пикнометра проводят в соответствии с ГОСТ 18995.1-73 с точностью до $\pm 0,001$ г/см³. Пикнометр представляет собой стеклянный сосуд с кольцевой меткой на шейке (рис. 2.2), емкостью от 1 до 100 см³ (для работы наиболее удобны пикнометры емкостью 25-50 см³).

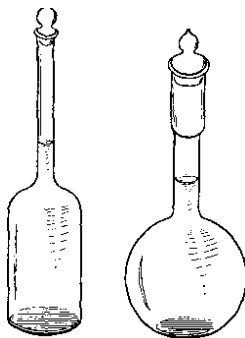


Рис. 2.2. Пикнометры

Чистый сухой пикнометр взвешивают с точностью до 0,0002 г, заполняют дистиллированной водой, закрывают пробкой и выдерживают в термостате при температуре $(20 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ 30 мин. Затем пикнометр вынимают из термостата и вытирают фильтровальной бумагой внутреннюю поверхность горлышка и весь пикнометр снаружи, проверяют положение мениска воды, который должен находиться на уровне метки, оставляют под стеклом аналитических весов в течение 10 мин и взвешивают с той же точностью.

Далее пикнометр освобождают от воды, высушивают, споласкивая последовательно спиртом и эфиром (сушить пикнометр нагреванием не допускается), удаляют остатки эфира продуванием воздуха, заполняют пикнометр испытуемой жидкостью и проводят те же операции, что и с водой.

Плотность испытуемой жидкости ρ_{20} (г/см³) вычисляют по формуле:

$$\rho_{20} = 0,99703 \cdot \frac{(m_2 - m_0) + A}{(m_1 - m_0) + A},$$

где m_0 – масса пустого пикнометра, г; m_1 – масса пикнометра с дистиллированной водой, г; m_2 – масса пикнометра с испытуемой жидкостью, г; 0,99703 – значение плотности воды при 20 °С, г/см³ (с учетом плотности воздуха); A – поправка на аэростатические силы, вычисляемая по формуле

$$A=0,0012 \cdot V,$$

где V – объем пикнометра, см³; 0,0012 – значение плотности воздуха при 20 °С и барометрическом давлении 101,1 кПа (760 мм рт. ст.).

Определение плотности гранулированного полимерного материала при помощи пикнометра проводят в соответствии с ГОСТ 15139-69.

Навеску исследуемого полимера 3 г, взвешенную с точностью до 0,001 г, поместите в предварительно взвешенный пикнометр объемом 100 см³, 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/см³) 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/см³.

2.1.3. Определение плотности гидростатическим взвешиванием

Определение плотности гидростатическим взвешиванием проводят в соответствии с ГОСТ 15139-69. Для измерения плотности отформованного изделия можно использовать стандартные образцы в виде брусков размером 10x15x120 мм или вырубать образцы размером 20x20x2 мм. Допускается испытание образцов произвольных

размеров или целых изделий при условии, что их объем не менее 1 см^3 . Для проведения испытаний можно использовать аналитические весы, специально приспособленные для гидростатического взвешивания (рис. 2.3).

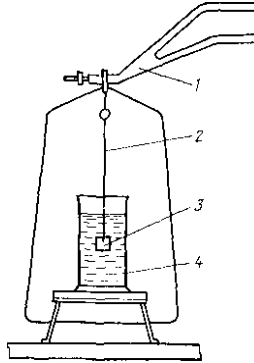


Рис. 2.3. Прибор для определения плотности гидростатическим методом:
1 – коромысло весов; 2 – проволока; 3 – образец;
4 – стакан с жидкостью

В основе метода лежит закон Архимеда: вначале определяется масса образца в воздухе, затем – в жидкости известной плотности (чаще всего дистиллированная вода). Плотность рассчитывается 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 $\rho_{\text{ж}}$

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

2.2. Определение вязкости

Вязкостью, или *внутренним трением*, называют свойство жидкости сопротивляться взаимному перемещению ее частиц, вызванному действием приложенной к жидкости силы. Различают вязкость динамическую и кинематическую.

Динамическая вязкость η – вязкость такой жидкости, в которой при изменении скорости движения жидкости на 1 м/с на расстоянии 1 м касательное напряжение равно силе в 1 ньютон на квадратный метр. Единица в системе СИ – ньютон-секунда на квадратный метр ($\text{Н} \cdot \text{с/м}^2$).

Кинематической вязкостью ν называют отношение динамической вязкости к плотности при той же температуре ρ_t :

$$\nu = \frac{\eta_t}{\rho_t}.$$

Единица кинематической вязкости в системе СИ – $\text{м}^2/\text{с}$.

Относительная вязкость есть отношение вязкости исследуемой жидкости к вязкости другой жидкости, принятой за единицу (при данной температуре). Эта величина удобна для сравнения и не является физической характеристикой продукта.

Для жидкостей при данной температуре и давлении вязкость – постоянная величина, поэтому ее значение включают в стандарты для многих продуктов производства химической промышленности. С повышением температуры вязкость уменьшается, с понижением возрастает. В связи с этим измерять ее следует при температуре, указанной в стандартах или технических условиях на материал (обычно при 20°C). Вязкость растворов полимеров зависит от их концентрации и молекулярной массы: при одинаковой концентрации растворов вязкость повышается с увеличением молекулярной массы полимера. Определение вязкости растворов полимеров предусмотрено пофазным контролем многих технологических процессов.

Определение вязкости разбавленных растворов полимеров проводят в соответствии ГОСТ 18249–72. Приборы для определения вязкости, называют *вискозиметрами*. Принцип их действия основан на истечении столба исследуемой жидкости под действием силы тяжести. Наибольшее распространение в техническом анализе получили капиллярные вискозиметры, например, марки ВПЖ-1, ВПЖ-2, ВПЖ-4. Капиллярный вискозиметр ВПЖ-4 (рис. 2.4) представляет собой стеклянную U-образную трубку, в колено 2 которой впаян капилляр 7, соединенный с шарообразным резервуаром 4. Контрольные метки 5 и 6 служат для наблюдения времени истечения жидкости. Колено 1 и резервуар 8 служат для наполнения вискозиметра испытуемой жидкостью.

Динамическую вязкость вычисляют по формуле:

$$\eta = \frac{\pi \Delta p r^4 \tau}{8lV},$$

где Δp – разность давлений на концах капилляра; r – радиус капилляра; l – длина капилляра; V – объем жидкости, протекающей через капилляр; τ – время истечения жидкости.

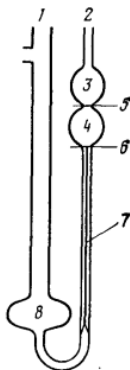


Рис. 2.4. Вискозиметр ВПЖ-4:
1,2 – колена U-образной трубки; 3,4,8 – шарообразные резервуары;
5,6 – контрольные метки; 7 – капилляр

Если жидкость вытекает из капилляра под действием собственной массы, то $\Delta p = g H \rho$, где g – ускорение силы тяжести; H – разность уровней жидкости в коленах прибора, ρ – относительная плотность жидкости. Тогда

$$\eta = \frac{\pi g H \rho r^4 \tau}{8 l V},$$

Величины V , l и r , а также высота столба жидкости постоянны для каждого вискозиметра. Отсюда

$$\frac{\pi g H r^4}{8 l V} = \text{const} = K.$$

Величина K – постоянная вискозиметра, ее значение указывают в паспорте, приложенном к вискозиметру.

Тогда динамическую вязкость η (Н·с/м²) разбавленных растворов полимеров можно рассчитать по упрощенной формуле

$$\eta = K \rho \tau,$$

а кинематическую вязкость ν (м²/с) по формуле

$$\nu = K \tau.$$

2.3. Определение температуры плавления

Температурой плавления называют температуру, при которой вещество из твердого 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°. Примеси посторонних веществ и присутствие влаги изменяют температуру плавления, расширяют температурный интервал. Поэтому перед определением температуры плавления вещество предварительно перекристаллизовывают и высушивают, затем измельчают в тонкий порошок, так как мелкие частицы плавятся быстрее.

Прибор для определения температуры плавления (рис. 2.5) представляет собой круглодонную колбу, внутрь которой вставлена пробирка, в крышке которого закреплен термометр. Пробирку укрепляют с помощью пробки в колбе так, чтобы она отстояло от дна на 1 см. Колбу на 2/3 объема заполняют глицерином. Заполняют капилляр (рис. 2.5) тонкоизмельченным порошком вещества (диаметр капилляра не должен превышать 2 мм). Порошок уплотняют так, чтобы высота его столбика в капилляре составляла 4-5 мм. Капилляр с веществом, запаянный с одного конца, прикрепляют к ртутному резервуару термометра, следя за тем, чтобы столбик порошка находился на ртутном шарике термометра. Повышают температуру со скоростью 2°С/мин. Порошок сначала оплавляется с поверхности, а затем по всему объему столбика. За $T_{пл}$ принимается температура, при которой расплав вещества в капилляре образует мениск.

2.4. Определение температуры кристаллизации

Температурой кристаллизации называют наиболее высокую температуру перехода вещества из жидкого состояния в твердое. Ее определяют, охлаждая расплавленное вещество. Химически чистое вещество имеет определенную температуру кристаллизации, а примеси ее понижают. Поэтому температура кристаллизации может служить для оценки чистоты веществ, имеющих низкую температуру плавления или находящихся при комнатной температуре в жидком состоянии.

Для определения температуры кристаллизации в пределах 30-

150°C применяют прибор Жукова (рис. 2.6), представляющий собой стеклянный плоскодонный сосуд с двойными стенками, между которыми создан вакуум, чем обусловлено замедленное охлаждение содержимого прибора.

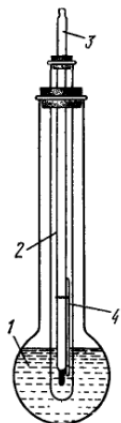


Рис. 2.5. Прибор для определения температуры плавления: 1 – круглодонная колба; 2 – пробирка; 3 – термометр; 4 – капилляр с веществом



Рис. 2.6. Прибор для определения температуры кристаллизации

Температуру кристаллизации определяют для веществ, имеющих низкую температуру плавления. Для химически однородных веществ температура плавления совпадает с температурой кристаллизации.

2.5. Определение температуры каплепадения смол

В отличие от кристаллических тел аморфные полимеры и смолы плавятся в некотором интервале температур. С повышением температуры твердые смолы размягчаются, и установить точную границу перехода из нетекучего состояния в текучее трудно. Поэтому в большинстве применяемых методов за температуру плавления смол принимают *температуру каплепадения*, при которой капля полимера отделяется от равномерно нагретой массы испытуемого вещества под действием собственного веса.

Температуру каплепадения определяют в приборе Уббеллоде (рис. 2.7). Он состоит из стеклянного термостата 3, заполненного этиленгликолем и снабженного обратным холодильником 2, термометра 1 с прикрепленным металлическим патроном 4 и металлической чашечки 5 с отверстием в нижней части.

2.6. Температура размягчения смол

В некоторых случаях для синтетических смол, не имеющих резко выраженного перехода из твердого состояния в жидкое, определяют *температуру размягчения* (условное понятие). Наиболее распространен для определения температуры размягчения смол метод Кремера-Сарнова.

Определение температуры размягчения по Кремеру-Сарнову. Слой смолы высотой в 5 мм, находящийся под давлением 5 г ртути, нагревают в стеклянной трубке и отмечают температуру, при которой ртуть прорываетея через размягчившуюся смолу. Прибор Кремера-Сарнова (рис. 2.8) состоит из двух стеклянных стаканов: наружного 1 диаметром 8 см и высотой 15 см и внутреннего 2 диаметром 6 см и высотой 10 см. Внутренний стакан укрепляется при помощи специального диска 4 и имеет крышку с пятью отверстиями. В одно отверстие вставляют термометр 3, в остальные – стеклянные трубки 5 внутренним диаметром 6 мм и высотой 5 мм, укрепленные при помощи корковых пробок. В наружный стакан наливают слой глицерина высотой 5 см. Термометр укрепляют так, чтобы шарик ртути находился на уровне испытуемой смолы.

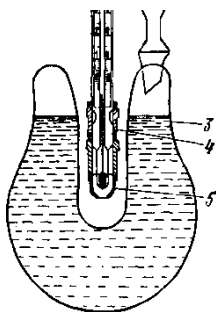


Рис. 2.7. Прибор Уббеллоде

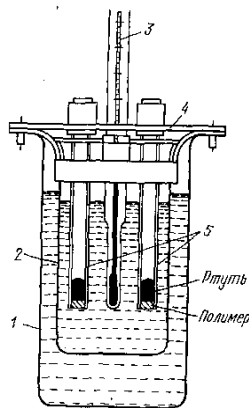


Рис. 2.8. Прибор для определения температуры размягчения по методу Кремера-Сарнова

2.7. Желатинизация и жизнеспособность полимерных смол

Желатинизация – это процесс превращения жидких смол (олигомеров) сначала в студнеобразное, а затем в твердое, неплавкое и не-

растворимое вещество. В ходе желатинизации протекает химическая реакция сшивания (соединения) молекул олигомеров и формируется трехмерная сетчатая структура полимера. По мере протекания желатинизации растет вязкость смол, теряется их текучесть и в конечном итоге образуется твердый (как бы застывший) сшитый полимер.

Желатинизация смол ускоряется при введении в них отвердителей. Желатинизацию смол обычно изучают при повышенной и при комнатной температурах.

За время желатинизации при температуре 100°C принимают время в секундах с момента погружения пробирки со смолой и отвердителем в кипящую воду до момента потери текучести клеевого раствора. Время желатинизации зависит от химической природы и структуры смол, поэтому отличается для различных марок смол.

Жизнеспособностью называют время от момента добавления отвердителя до начала желатинизации.

2.8. Определение температуры кипения

Температурой кипения называют температуру, при которой упругость паров вещества становится равной атмосферному давлению, т. е. жидкость кипит при нормальном давлении 100 кПа (760 мм рт. ст.). Химически чистое вещество имеет определенную температуру кипения. Поэтому по температуре кипения судят о качественном и количественном составе вещества. Температуру кипения определяют микрометодом и методом перегонки (рис. 2.9).

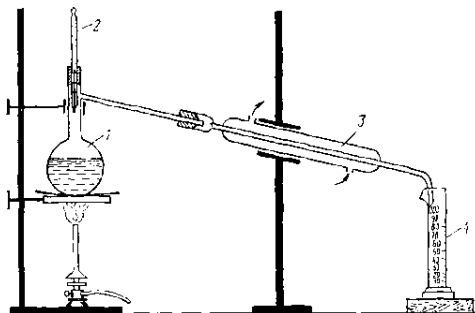


Рис. 2.9. Прибор для определения температуры кипения методом перегонки:
1 – круглодонная с отводной трубкой; 2 – термометр, 3 – холодильник; 4 – приемник

За начальную температуру кипения принимают температуру, при которой в приемник упала первая капля жидкости, за конечную – температуру, при которой в приемник перешло 95% жидкости.

2.9. Определение температуры вспышки и воспламенения

Температурой вспышки называют температуру, при которой пары вещества, нагреваемого в определенных условиях, образуют с окружающим воздухом смесь, вспыхивающую при соприкосновении с пламенем. Если вещество нагревать выше температуры вспышки, то наступает момент, когда при поднесении пламени оно загорается. Температура, при которой вещество загорается и горит не менее 5 с, называют *температурой воспламенения*.

Температура вспышки и температура воспламенения характеризуют степень огнеопасности вещества, содержание в нем легко испаряющихся веществ. Для определения температуры вспышки применяют приборы открытого и закрытого типов. Температура вспышки одного и того же вещества в аппаратах открытого типа всегда несколько выше, чем в аппаратах закрытого типа. Это объясняется тем, что в последних испарение вещества происходит в сосуде, и давление паров, необходимое для создания воспламеняющейся смеси с воздухом от поднесения пламени, достигается значительно раньше, чем в приборах открытого типа, в которых образующиеся пары свободно диффундируют в воздухе. В ГОСТе обычно указан прибор, на котором следует определять температуру вспышки.

Температура воспламенения определяется только в приборах открытого типа, где доступ воздуха к поверхности достаточен, чтобы обеспечить горение.

Наиболее распространенным аппаратом открытого типа является прибор Бренкена, а закрытого – аппарат Мартенса-Пенского.

Прибор Бренкена (рис. 2.10) состоит из железного тигля 1 диаметром 63-65 мм, песчаной бани 3, термометра 2 длиной 300 мм, градуированного от 0 до 360°C с ценой деления 1°; зажигательной трубки 4, к которой подводится газ. Прибор имеет шаблон для приливания определенного количества жидкости.

Прибор Мартенса-Пенского (рис. 2.11) состоит из медного резервуара 1 с плоским дном, внутренним диаметром 50 мм, высотой 55 мм, с кольцевой сеткой на внутренней стороне стенки (до нее наливают испытуемый продукт); крышки резервуара 2, имеющей тубус 8 (для термометра 5); мешалки 4 на гибкой пружинной ручке; зажигательной лампочки 3, которая при повороте рукоятки 6 с механизмом 7 перемещается через отверстие в крышке в свободное от жидкости пространство резервуара; чугунной воздушной бани 10, окруженной металлической рубашкой 9, защищающей ее от потери тепла.

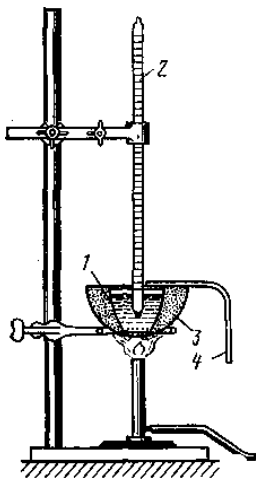
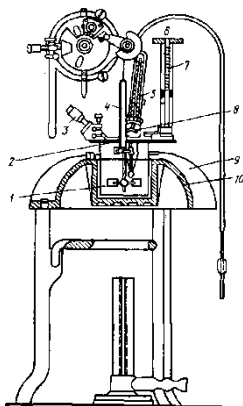


Рис. 2.10. Прибор Бренкена

Рис. 2.11. Аппарат
Мартенса-Пенского

2.10. Методы определения влажности материалов

Содержание влаги часто определяют в техническом анализе сырья, вспомогательных материалов, готовой продукции. Такое определение необходимо для правильного расчета содержания основного компонента анализируемого продукта.

Нормальной влажностью считается влажность материала при хранении в н.у. (при температуре $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $65 \pm 5\%$).

Повышенная влажность – одна из основных причин брака (пористость, вздутие, пузыри, раковины и др.) при получении готовых изделий различными методами. Ниже приведены нормы влажности, %, некоторых полимерных материалов.

| | |
|----------------------------|-----------|
| Полиэтилен | 0,1 |
| Полипропилен | 0,1 |
| Полистирол | 0,02-0,05 |
| Поликапролактан (капрон) | 0,4 |
| Повинилхлорид | |
| эмульсионный | 0,3-0,5 |
| суспензионный | 0,8-1 |
| Натуральный каучук | 0,2-0,9 |
| Бутадиен-стирольный каучук | до 1 |
| Бутадиен-нитрильный каучук | до 1 |
| Хлоропреновый каучук | 0,8-1 |

Определение влаги производят физическими, химическими и физико-химическими методами. К физическим методам определения воды относятся удаление воды высушиванием, азеотропная дистилляция, определение содержания воды по изменению электропроводности, поглощению инфракрасных лучей. К химическим методам относятся взаимодействие воды с гидридами щелочных и щелочно-земельных металлов, карбидом кальция, нитридом магния, искусственным ангидридом, реактивом Фишера. К физико-химическим методам определения воды относят химические методы, в которых конец реакции определяют при помощи ручных или автоматических электротрических установок.

Выбор метода определения зависит от свойств анализируемого вещества.

2.10.1. Определение влаги высушиванием

В веществах, стойких к повышенной температуре, влагу определяют высушиванием до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре на 10-15°C ниже температуры плавления.

Этим методом пользуются при анализе веществ, содержащих более 10% воды. Метод позволяет определить кристаллизационную и гигроскопическую влагу. Метод прост, его недостаток – большая продолжительность высушивания.

Процентное содержание влаги рассчитайте по формуле

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

где m_1 и m_2 – масса материала до и после высушивания соответственно, г.

2.10.2. Определение влаги ускоренным методом при облучении инфракрасными лучами

Высушивание твердого вещества инфракрасным излучением основано на том, что при соприкосновении с нагревательным предметом оно переходит в тепловую энергию. Этот метод требует времени в 20-40 раз меньше, чем высушивание в сушильном шкафу. Длительность сушки зависит от свойств анализируемого вещества и определяется для каждого вещества эмпирически. Так же устанавливают навески и расстояние лампы от вещества. При работе следует пользоваться темными защитными очками. Для определения используют установку

(рис. 2.12), которая состоит из инфракрасного излучателя мощностью 500 Вт, укрепленного на штативе. Снаружи излучатель можно окружен алюминиевой загородкой. Измельченное вещество массой 5-10 г помещают в чашку Петри или в фарфоровую чашку или алюминиевый бюкс, которые располагают на экране из белой жести или асбеста в центре светового круга лампы на расстоянии 5-10 см от лампы. Продолжительность сушки 3-10 мин. Затем чашку охлаждают и взвешивают. Все операции повторяют до достижения постоянной массы пробы.

Массовую долю воды W вычисляют по формуле, приведенной в методе высушивания.

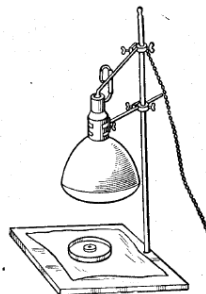
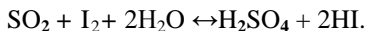


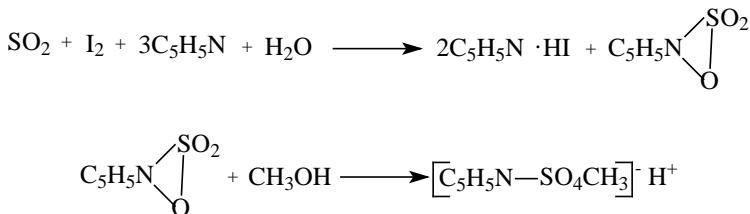
Рис. 2.12. Прибор для определения влаги с помощью ИК-излучения

2.10.3. Определение влаги по Фишеру

Метод Фишера позволяет быстро и точно определять любые количества воды в различных органических и неорганических соединениях. Этот метод определения свободной воды используют в тех случаях, когда применение других методов затруднено или невозможно. Процесс определения сводится к титрованию раствора точной навески испытуемого вещества реактивом Фишера, представляющего собой раствор двуокиси серы, иода и пиридина в метаноле. Титрование основано на реакции окисления оксида серы (IV) иодом в присутствии воды



Эта реакция обратима и поэтому не может быть использована для количественных определений. Чтобы связать выделившуюся иодистоводородную кислоту, а также понизить летучесть оксида серы, реакцию проводят в присутствии пиридина как очень слабого основания. Реакция с водой протекает стехиометрически по уравнению

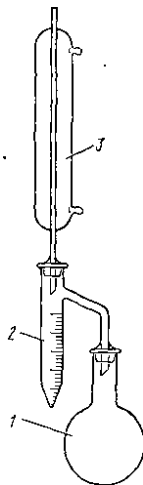


Конец титрования определяют визуально – по изменению окраски раствора из желтой в красно-коричневую (появление в растворе элементарного иода) или электрохимически – с помощью потенциометрического титрования.

Приготовление реактива Фишера. В сухую колбу емкостью 1 л вносят 125 г иода и растворяют в 200 мл пиридина, затем приливают 300 мл метанола. Далее колбу закрывают пробкой, осторожно взбалтывают, взвешивают с точностью до 1 г и помещают в кристаллизатор с охлаждающей смесью, состоящей из воды и льда. Колбу с охлажденным раствором соединяют с прибором для получения SO_2 и насыщают раствор оксидом серы (IV) до получения привеса 65 г, что устанавливают периодическим взвешиванием склянки с раствором. Доводят раствор до 1 л метанолом, хорошо перемешивают и оставляют на ночь. Реактив Фишера хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой. При хранении раствора его титр постепенно уменьшается, поэтому необходимо перед употреблением проверять титр раствора по ГОСТ 11736–78.

2.10.4. Определение воды по методу Дина и Старка

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. В качестве растворителя применяют толуол или бензол. Используемый при этом прибор (рис. 2.13) состоит из круглодонной колбы 1 емкостью 500 мл, холодильника 3, приемника-ловушки 2, представляющего собой градуированную цилиндрическую пробирку емкостью 10 мл с конической нижней частью.



2.11. Методы определения молекулярной массы и молекулярно-массового распределения

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,

Рис. 2.13. Прибор для определения содержания воды по Дину и Старку

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. Следует помнить, что значения полученные разными способами усреднения не эквивалентны: в общем случае $M_M > M_r$ (среднемассовая > среднечисловая). Это связано с тем, что низкомолекулярные фракции в большей степени влияют на среднечисловую молекулярную массу, в высокомолекулярные – на среднемассовую. Отношение среднемассовой молекулярной массы к среднечисловой называют степенью полидисперсности полимера, если это отношение равно единице, то такой полимер называют монодисперсным.

На основании функций распределения строят кривые молекулярно-массового распределения (ММР). На рис. 2.14 представлены типичные дифференциальные кривые массового и числового распределения.

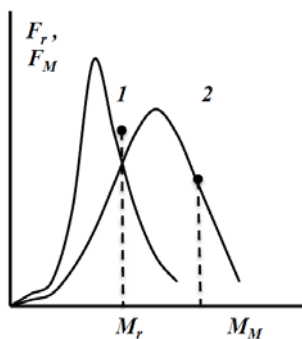


Рис. 2.14. Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения в полимере: 1 – числовая; 2 – массовая функция распределения

На практике кривые распределения получают фракционированием растворов полимеров. Фракционирование – разделение полидисперсного полимера на различные по молекулярной массе более или менее однородные фракции. Существует несколько способов фракционирования: фракционное растворение, фракционирование с помощью седиментации, хроматографии, диффузии и пр.

Среднечисловые молекулярные массы определяют экспериментальными методами, чувствительными к изменению числа молекул

(чаще всего по изменению коллигативных свойств растворов полимеров, т.е. свойств, зависящих от концентрации растворенного вещества): осмометрия, эбулиоскопия, криоскопия.

Среднемассовые молекулярные массы определяют методами, чувствительными к массе частиц: светорассеяние (оптические методы) или седиментационный анализ.

Широкое распространение для оценки средней молекулярной массы получил вискозиметрический метод. К достоинствам этого метода относится несложное аппаратное оформление и быстрота определения. Молекулярная масса, определяемая этим методом, называется средневязкостной. Средневязкостная молекулярная масса занимает промежуточное положение между среднечисленной и средневесовой молекулярными массами.

Все методы определения молекулярной массы высокомолекулярных соединений можно условно разделить на четыре группы:

1. *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.

2.11.1. Криоскопический метод

Криоскопический метод основан на определении понижения тем-

пературы плавления $T_{пл}$ или кристаллизации $T_{кр}$ 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 $T_{пл}$ или $T_{кр}$ чистого растворителя при растворении 1 моль исследуемого вещества в 1 кг растворителя. Высокими значениями K обладают вещества с относительно высокой $T_{пл}$, такие, как фенол, бензойная кислота и камфора, хорошо растворяющие олигомеры (табл. 2.1). Использование этих веществ в качестве растворителей для определения молекулярной массы полимеров не требует специальной аппаратуры и высокочувствительных термометров типа термометра Бекмана.

Таблица 2.1

Температуры плавления и значения криоскопической константы некоторых растворителей

| Растворители | $T_{пл}$, °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 |

Рассчитать среднечисловую молекулярную массу исследуемого компонента можно по формуле

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

где K – криоскопическая константа растворителя; m_1 , m_2 – навески растворителя и исследуемого вещества соответственно; ΔT – разность температур плавления чистого растворителя и раствора.

Важнейшей характеристикой растворителя является его криоскопическая константа K (или, как еще её называют, молекулярная депрессия растворителя), показывающая понижение $T_{пл}$ или $T_{кр}$ чистого растворителя при растворении 1 моль исследуемого вещества в 1 кг растворителя. Высокими значениями K обладают вещества с относительно высокой $T_{пл}$, такие, как фенол, бензойная кислота и камфора, хорошо растворяющие олигомеры

2.11.2. Вискозиметрический метод

В практике технического анализа распространен вискозиметрический метод определения молекулярной массы полимеров как наиболее быстрый и достаточно точный.

Растворы высокомолекулярных соединений представляют собой типичные свобододисперсные системы, вязкость которых η удовлетворительно описывается уравнением Эйнштейна:

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

где η_0 – вязкость дисперсионной среды; φ – объемная доля дисперсной фазы; α – коэффициент, зависящий от формы частиц.

Уравнение выведено в предположении о том, что при сдвиге системы, содержащей сферические частицы, последние приобретают дополнительное вращательное движение, которое повышает сопротивление сдвигу, т.е. является причиной возрастания вязкости. Теория Эйнштейна дает для сферических частиц значение $\alpha=2,5$, для частиц другой формы $\alpha>2,5$, что связано с увеличением радиуса вращения частиц неправильной формы по сравнению со сферическими.

Штаудингер, используя представления Эйнштейна, вывел связь между молекулярной массой M и удельной вязкостью $\eta_{уд}$ растворов жестких пачкообразных макромолекул (например, полиацетиленов, полифениленов и т.п.):

$$\eta_{уд} = K \cdot M \cdot C,$$

где K – константа, характерная в данном растворителе для изучаемого полимергомологического ряда; C – концентрация полимера в растворе.

Удельная вязкость связана с гидродинамической, определяемой по уравнению Эйнштейна, соотношением:

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

Поскольку молекулы большинства полимеров обладают высокой конформационной подвижностью, способностью сворачиваться в клубок или разворачиваться в цепи, ориентированные вдоль потока при течении, реологические свойства их растворов отличаются от изученных Штаудингером. В связи с этим константа K изменяется по численной величине, а зависимость вязкости от молекулярной массы стано-

вится нелинейной. Учитывая эти особенности полимеров с гибкими цепями, Марк, Кун и Хаувинк ввели понятие о характеристической вязкости $[\eta]$:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд}}{C}$$

и связали ее с молекулярной массой полимера уравнением

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

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость, представляющая собой отношение удельной вязкости $\eta_{уд}$ к концентрации раствора исследуемого полимера в случае его бесконечно большого разбавления; K и α – константы для системы полимер – растворитель при данной температуре (табл. 2.2). α учитывает форму макромолекул в растворе, т.е. определяется их химической природой и характером взаимодействия с молекулами растворителя, а K имеет тот же физический смысл, что и в выше приведенном уравнении. Последнее уравнение получило наибольшее распространение для определения молекулярной массы полимеров.

Таблица 2.2

**Значение констант K и α для некоторых полимеров
в уравнении Марка – Куна – Хаувинка**

| Полимер | Растворитель | Температура, °C | $K \cdot 10^4$ | α |
|------------------------------|---------------|-----------------|----------------|----------|
| 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 |
| Поливиниловый спирт | Вода | | 8,86 | 0,72 |
| Полиакриламид | вода | | 6,80 | 0,66 |
| Полиакриловая кислота | Диоксан | | 8,50 | 0,50 |
| Полиметакриловая кислота | 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.

Из уравнения получаем:

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

Сопоставление величины $\langle r \rangle$ 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. 2.3) позволяет сделать заключение о форме макромолекул в растворе (максимально вытянутая, свернутая в клубок, и т.д.)

Таблица 2.3

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 | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COONa} \\ \\ \text{---O---} \end{array} \right]_n$ | 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 |
| Полиэтиленимин | $\left[\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---NH---} \right]_n$ | 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.

Вискозиметр (см. рис. 2.4) имеет две кольцевые метки – верхнюю и нижнюю, по которым наблюдают начало и конец истечения жидкости. Для измерения времени истечения применяют секундомер с ценой деления $1/10$ с.

Поскольку вязкость раствора при данной температуре пропорциональна времени истечения τ заданного объема раствора через капилляр, т.е. $\eta_0 \approx \tau_0$, $\eta \approx \tau$, можно записать:

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

где τ_0 – время истечения заданного объема растворителя; τ – время истечения такого же объема раствора полимера.

Характеристическую вязкость обычно находят из графика зависимости $\eta_{пр} = f(C)$. Для нахождения характеристической вязкости готовят растворы полимеров нескольких концентраций и определяют их вязкость. По полученным данным строят график зависимости. По оси абсцисс откладывают концентрацию полимера C в масс. долях, %, по оси ординат – приведенную вязкость $\eta_{пр}$ – отношение удельной вязкости к концентрации $\eta_{уд}/C$. Через нанесенные точки проводится прямая (рис. 2.15), которая экстраполируется до нулевой концентрации. Значение $\eta_{уд}/C$ в точке $C=0$ соответствует характеристической вязкости исследуемого полимера.

Определение характеристической вязкости этим методом довольно трудоемко и требует много времени, так как необходимо измерить вязкость растворов не менее пяти различных концентраций, после каждого измерения тщательно промыть и просушить вискозиметр.

Характеристическую вязкость можно также определить измерением относительной вязкости при одной концентрации (одноточечный метод) по формуле

$$[\eta] = \frac{\eta_{уд} \gamma \ln \eta_{пр}}{(1 + \gamma)C},$$

где γ – константа при данной температуре для системы полимер – растворитель, не зависящая от молекулярной массы.

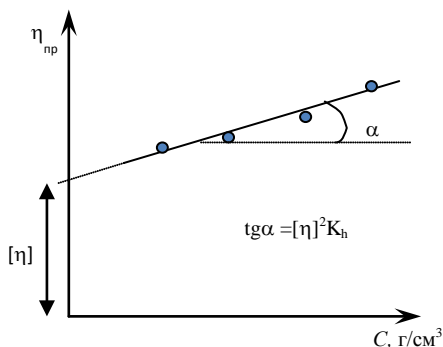


Рис. 2.15. Кривая характеристической вязкости

2.11.3. Оптический метод

С помощью некоторых оптических методов исследования высокомолекулярных соединений можно проводить дисперсионный анализ, то есть определять молекулярные массы, форму и размер частиц. *Метод светорассеяния* – один из основных количественных методов исследования полимеров в растворах. Теория светорассеяния впервые была развита Рэлеем. В ее основе лежит уравнение для интенсивности света I_s , рассеянного единицей объема дисперсной фазы со сферическими диэлектрическими частицами, размер которых значительно меньше длины волны падающего света:

$$I_s = I_0 K \frac{NV^2}{\lambda^4},$$

где I_0 – интенсивность падающего на суспензию света; K – коэффициент пропорциональности, N – общее число частиц; V – объем частицы; λ – длина волны падающего света.

Эйнштейн разработал теорию (1910 г.), согласно которой рассеяние света растворами обусловлено флуктуациями плотности, возникающими в процессе теплового движения частиц. Флуктуации приводят к оптической неоднородности среды. Поэтому интенсивность рассеянного света зависит от числа, размеров и поляризуемости частиц.

Применительно к растворам полимеров теорию Эйнштейна развил Дебай (1947 г.). Согласно данной теории, в разбавленных растворах полимеров рассеивающими центрами являются макромолекулярные клубки.

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 соответствующим осадителем выполняют с помощью фотоэлектрического колориметра (ФЭК) при комнатной температуре.

По экспериментальным данным строят интегральную кривую турбидиметрического титрования, откладывая по оси абсцисс объемную долю осадителя в растворе γ каждый момент титрования, а по оси ординат – значения оптической плотности A с поправкой на разбавление осадителем. Далее строят дифференциальную кривую, откладывая на оси абсцисс значения γ , а на оси ординат – значения $\Delta A/\Delta\gamma$.

Интегральная и дифференциальная кривые турбидиметрического титрования качественно сходны с аналогичными кривыми молекулярно-массового распределения (рис. 2.16). 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.

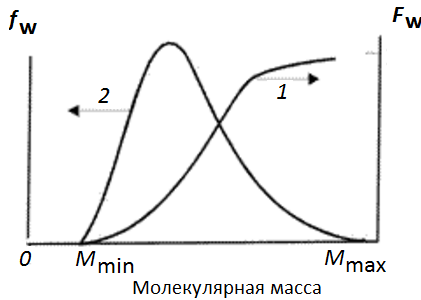


Рис. 2.16. Кривые интегрального (1) и дифференциального (2) массового ММР полимера

Г Л А В А 3

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В МОНОМЕРАХ И ПОЛИМЕРАХ

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

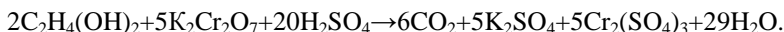
Для химического анализа органических веществ, как правило, не могут быть использованы обычные методы, которые применяют для анализа неорганических веществ. Методы количественного анализа большинства органических веществ основаны на молекулярных реакциях, которые протекают медленнее, чем ионные. Поэтому при анализе органических соединений исходят из характерных свойств функциональных групп исследуемого вещества.

3.1. Определение гидроксильных групп

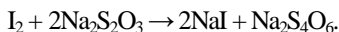
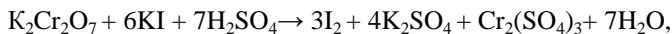
В заводской практике наиболее распространенным методом определения массовой доли одно- и многоатомных спиртов являются метод на основе реакции окисления.

Например, рассмотрим определение массовой доли этиленгликоля окислением бихроматом калия в кислой среде методом обратного титрования.

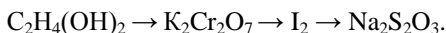
Метод основан на окислении этиленгликоля бихроматом калия, взятым в избытке, до диоксида углерода:



Избыток бихромат калия реагирует с иодидом калия, выделяя йод, который потом оттитровывают тиосульфатом натрия:



Содержание этиленгликоля рассчитывают, учитывая эквивалентные количества участвующих в реакции веществ:



3.2. Определение функциональных групп карбоновых кислот, ангидридов и сложных эфиров

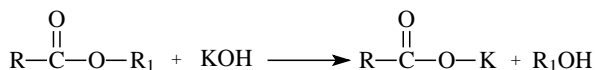
Общим методом количественного определения органических кислот является ацидиметрическое титрование.

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 (мг) гидроксида калия, необходимую для нейтрализации свободных кислот, содержащихся в 1 г анализируемого вещества.

Кислотное число обычно определяют для пофазного контроля смолы и сложных эфиров, оно часто служит характеристикой качества готовой продукции.

Количественное определение сложных эфиров основано на реакции гидролитического расщепления (омыления). В результате омыления образуются спирт и соль кислоты:



По количеству щелочи, израсходованной на омыление, рассчитывают количество сложного эфира.

Часто при анализе эфиров наряду с количественным их содержанием определяют другие химические показатели: число омыления, эфирное число, бромное число и иодное число.

Число омыления (ЧО) соответствует массе (мг) гидроксида калия, необходимого для нейтрализации свободных кислот и омыления эфиров, содержащихся в 1 г анализируемого вещества.

Реакция омыления протекает в присутствии щелочи. Скорость омыления зависит от концентрации ионов OH^- в растворе и от температуры. Наиболее часто омыление проводят при температуре кипящей водяной бани. Сложные эфиры, плохо растворимые в воде, омыляют в спиртовой среде. Для омыления используют преимущественно раствор KOH . Спиртовые растворы щелочей при хранении меняют свой титр, поэтому поправочный коэффициент для них определяют в каждом отдельном случае с помощью контрольного титрования.

Если в продукте требуется определить массовую долю только эфира, то титрование ведут ступенчато: сначала оттитровывают сво-

бодную кислоту, а затем производят омыление и по количеству щелочи, израсходованной на омыление нейтрализованного эфира, рассчитывают содержание его в исследуемом веществе.

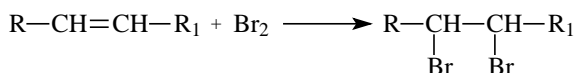
Эфирное число (ЭЧ) соответствует массе (мг) гидроксида калия, необходимой для омыления сложных эфиров, содержащихся в 1 г исследуемого вещества.

Эфирное число определяют как разность между числом омыления и кислотным числом.

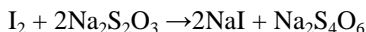
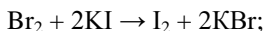
$$\text{ЭЧ} = \text{ЧО} - \text{КЧ.}$$

3.3. Определение содержания ненасыщенных соединений

Для определения двойных связей в непредельных соединениях используют реакцию присоединения брома:



К испытуемому веществу приливают определенный объем раствора брома известной концентрации и по окончании реакции определяют остаток брома иодометрически по реакциям:



По массе брома, затраченной на бромирование, вычисляют массовую долю непредельного соединения, выражаемую через бромное число.

Бромное число (БЧ) – масса (г) брома, который присоединяется к 100 г вещества.

Так как чистый бром легколетуч, то для бромирования часто применяют бромид-броматный раствор ($\text{KBr} + \text{KBrO}_3$).

Для определения содержания ненасыщенных соединений в жирах и смолах используют иодное число. Это число является одним из важнейших показателей их качества.

Иодное число показывает, сколько граммов галоида в пересчете на иод может присоединиться к 100 г данного вещества.

Определение иодного числа основано на том, что ненасыщенные алифатические соединения легко присоединяют по месту разрыва

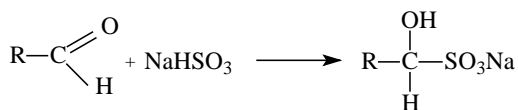
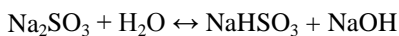
двойной связи молекулу галоида. При этом хлор и бром частично вступают в реакцию замещения. Иод же вступает в реакцию присоединения очень медленно. Поэтому для определения степени ненасыщенности жиров применяют смесь галоидов: хлор – иод, бром – иод или иодноватистую кислоту.

3.4. Определение альдегидной и кетонной групп

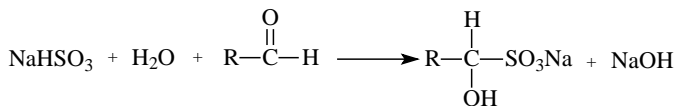
При анализе соединений, относящихся к классу альдегидов и кетонов, применяют методы, основанные на способности альдегидной или кетонной группы вступать в реакции присоединения, замещения или окисления.

Для количественных определений альдегидов в заводской практике применяют сульфитный и гидросиламиновый методы, а также метод окисления.

Сульфитный метод основан на свойстве альдегидов образовывать с сульфитом натрия бисульфитное соединение с выделением гидроксида натрия. Взаимодействие альдегида 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.

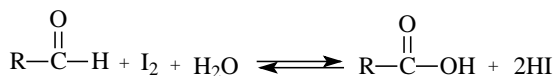
Гидросиламиновый метод основан на реакции альдегидов с солянокислым гидросиламином $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, в результате которой образуются альдоксимы:



Атом кислорода карбонильной группы обменивается на двухвалентный остаток = NOH, содержащий атом азота.

Масса выделяющейся в реакции кислоты эквивалентна массовой доле альдегида, и, следовательно, ее можно рассчитать по затраченному объему щелочи.

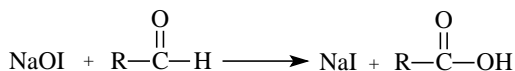
Метод окисления основан на взаимодействии альдегида с иодом:



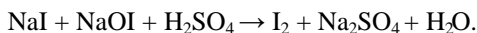
Поскольку эта реакция обратима, прибавляют гидроксид натрия для перевода HI и R-COOH в соли, не реагирующие друг с другом, но при этом NaOH реагирует и с иодом:



Гипоиодид натрия окисляет альдегид:



После окисления альдегида прибавляют серную кислоту, для выделения иода из оставшегося гипоиодида натрия и из эквивалентного ему количества иодида натрия:



Выделившийся в свободном виде иод оттитровывают тиосульфатом натрия.

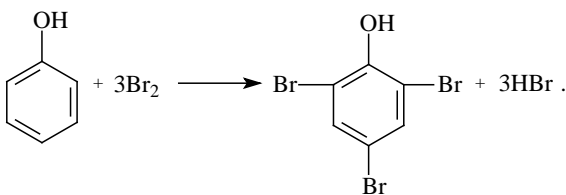
3.5. Определение производных бензола

В техническом анализе преимущественное значение получили методы бромирования и диазотирования.

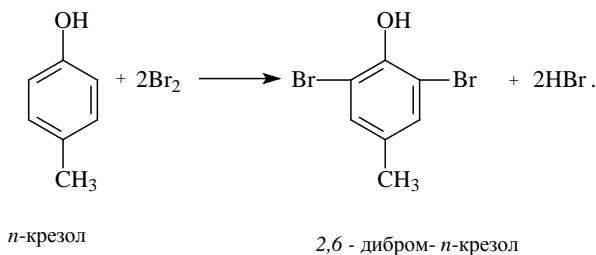
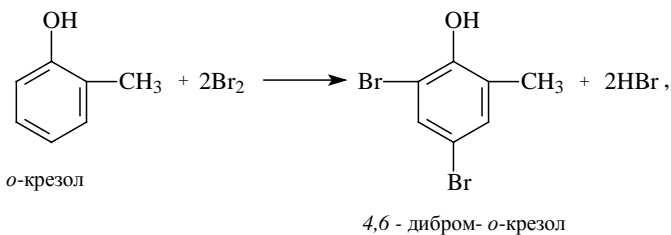
Метод бромирования позволяет определять содержание непредельных ароматических соединений, фенолов, ароматических аминов. При бромировании непредельных соединений элементарный бром

присоединяется по месту разрыва двойных связей.

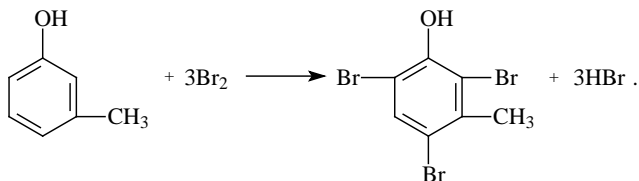
При количественном определении фенолов и ароматических аминов свободный бром замещает водород бензольного ядра. Оксигруппа и аминогруппа (заместители первого рода) увеличивают подвижность атомов водорода бензольного ядра, стоящих в орто- и пара-положениях:



Бромирование орто- и пара- замещенных фенолов происходит с образованием дигалогенозамещенных:

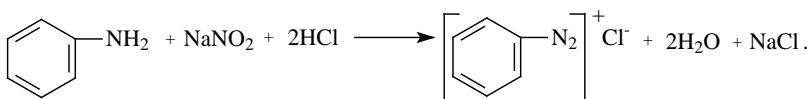


Мета- замещенные фенолы образуют трибромзамещенные производные:

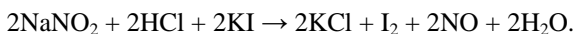


Таким образом, на бромирование 1 моль орто- и пара- замещенного фенола расходуется 2 моль брома, а на 1 моль фенола или его мета-замещенного – 3 моль брома.

Метод диазотирования используют для количественного определения ароматических аминов. Для первичных аминов характерна реакция с азотистой кислотой, в результате которой образуется диазосоединения (соли диазония). Так как азотистая кислота – вещество нестойкое, то применяют ее соли в кислой среде



В качестве титрованного раствора применяют раствор нитрита натрия. Конец диазотирования определяют по иодокрахмальной бумаге в качестве индикатора. Капля избыточной азотистой кислоты, нанесенная на индикатор, окисляет иодид-ион до иода. Иод, реагируя с крахмалом, окрашивает индикатор в синий цвет.



Реакция диазотирования ведется при низкой температуре, так как азотистая кислота, которая выделяется при взаимодействии минеральной кислоты с нитритом натрия, нестойкая и при более высокой температуре разлагается. Кроме того, образующиеся в результате реакции соли диазония при более высокой температуре разлагаются с выделением азота.

Для проведения диазотирования необходим избыток минеральной кислоты по сравнению с теоретически рассчитанным количеством, так как в кислой среде получаются более стойкие диазосоединения. Для ускорения процесса диазотирования к кислотному раствору добавляют небольшое количество бромида калия.

Г Л А В А 4

ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ТЕХНИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

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 физические и физико-химические методы анализа: спектроскопические, хроматографические, электрохимические, рефрактометрические, рентгеноструктурные, термические и многие другие методы анализа.

4.1. Молекулярная абсорбционная спектроскопия

Молекулярно-абсорбционный спектральный анализ – один из самых старых и распространенных методов физико-химического анализа. Его распространению способствовали сравнительная простота необходимого оборудования, высокая чувствительность и возможность применения для определения почти всех элементов периодической системы и большого количества органических веществ. Открытие все новых и новых реагентов, образующих окрашенные соединения с неорганическими ионами и органическими веществами, делает в настоящее время применение этого метода почти неограниченным.

В спектроскопии применяют монохроматическое излучение оптического диапазона электромагнитного излучения (ЭМИ). Как известно, любое вещество поглощает и отражает электромагнитные лучи. Вещества, поглощающие лучи с длинами волн от 400 до 760 нм (видимый свет), окрашены. Для анализа часто также используют поглощение излучения в ультрафиолетовом (200-400 нм) и инфракрасном (0,8-25 нм) участках спектра.

Ультрафиолетовая спектроскопия (УФ) находит применение для анализа продуктов нефтехимии. В других областях она используется редко из-за перекрытия полос поглощения и малой специфичности.

Неограниченные возможности не только для качественного анализа, но и для определения строения молекул вновь синтезированных веществ, имеет спектроскопия в ИК-области. В основе метода – неповторимость ИК-спектра соединения.

Молекулярно-абсорбционный спектральный анализ включает спектрофотометрический и фотоколориметрический анализ.

Спектрофотометрический анализ основан на определении спектров поглощения молекул в оптической области или измерении светопоглощения при строго определенной длине волны, которая соответствует максимуму кривой поглощения данного исследуемого вещества.

Фотоколориметрический анализ основан на сравнении интенсивности окрасок исследуемого окрашенного раствора и стандартного окрашенного раствора определенной концентрации.

Спектрофотометрический анализ отличается от фотоколориметрического не только большими возможностями в связи с широким диапазоном волн, но и большей точностью. Приборы, применяемые в спектрофотометрии (спектрофотометры), более сложны, чем приборы, используемые в фотоколориметрии (фотометры и фотоэлектроколориметры).

Воздействие света УФ- и видимого диапазона длин волн приводит к возбуждению электронных уровней энергии молекулы вещества. Это явление сопровождается появлением в спектрах сигналов при длинах волн, соответствующих разности энергии возбужденного и невозбужденного уровней. Избирательное поглощение в УФ- и видимой области спектра характерно для ненасыщенных соединений. Группы атомов, ответственные за избирательное поглощение, называются *хромофорами*. Наиболее важные для полимеров хромофоры приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Характеристические полосы поглощения хромофоров

| Хромофор | λ_{max} , нм | Интенсивность полосы поглощения | Природа сигнала |
|------------------|-----------------------------|---------------------------------|---|
| >C=C< | 175–200 | Сильная полоса | Переход $\pi - \pi^*$ |
| >C=O | 180–195 270–295 | Сильная полоса Слабая полоса | Переход $\pi - \pi^*$ Возбуждение свободной электронной пары кислорода |
| –O–H | 185 | Полоса средней силы | – « – |
| –NH ₂ | 215 | – « – | Возбуждение свободной электронной пары азота |
| –N=N– | 340–370 | Слабая полоса | – « – |

Группы атомов, присоединение которых к молекуле, содержащей

хромофор, вызывает смещение полосы поглощения хромофора, называются *ауксохромами*. Типичными ауксохромами являются группы атомов $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NCH}_3$, галогены и др. Смещение полосы поглощения в сторону увеличения длины волны называется *батохромным сдвигом*, в сторону меньших длин волн – *гипсохромным сдвигом*. Взаимодействие с ауксохромами и эффект сопряжения хромофоров приводит к тому, что поглощение хромофоров происходит в ближней УФ-области и видимой части спектра. На положение полосы поглощения и ее интенсивность влияет также природа растворителя.

Полиолефины, полимеры и сополимеры хлор- и фторпроизводных этилена, поливиниловый спирт и другие полимеры, не содержащие хромофоров, прозрачны в ближней УФ-области и видимой части спектра.

Полимеры сложных эфиров карбоновых кислот, поливиниловые сложные эфиры поглощают в области 200 нм, а полимеры, содержащие карбоксильный хромофор или бензольные кольца, поглощают в значительной части УФ-области. Например, сложная хромофорная группа полиэтилентерефталата $-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$ имеет сильную полосу поглощения в диапазоне, выше 300 нм.

Вид УФ-спектров поглощения полимеров в большой степени зависит от их рассеивающей способности. Например, политетрафторэтилен вследствие высокой степени кристалличности является сильно рассеивающим материалом и практически не поглощает в УФ-области. Модифицирование его структуры до мелкокристаллической приводит к увеличению светопропускания и поглощению в видимой области.

Важное значение УФ-спектроскопия имеет для анализа концевых групп в полимерах, примесей, вводимых добавок антиоксидантов, пластификаторов, стабилизаторов, красителей и др.

В заводских химических лабораториях наибольшее распространение получили фотокolorиметрические методы, основанные на измерении поглощения видимого света без предварительного выделения монохроматического излучения (применяют «белый» свет непосредственно или пропущенный через широкополосные светофильтры).

Характер и величина поглощения света зависят от природы вещества и его концентрации в растворе.

Фотокolorиметрический метод анализа применяют, главным образом, для определения малых количеств веществ. Для проведения анализа колориметрическим методом требуется меньше времени, чем при обычных химических методах, и кроме того (во многих случаях),

отпадает необходимость предварительно отделять определяемое вещество от других веществ.

В основе количественного анализа лежит *закон Бугера-Ламберта-Бера* (БЛБ), который связывает уменьшение интенсивности света, прошедшего через слой вещества, с толщиной слоя и концентрацией этого вещества:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon Cl},$$

где I – интенсивность света, прошедшего через раствор; I_0 – интенсивность падающего на раствор света; ε – молярный коэффициент поглощения; C – концентрация окрашенного вещества, моль/л; l – толщина слоя поглощающего раствора, см.

Физический смысл этого закона можно выразить следующим образом: растворы одного и того же окрашенного вещества при одинаковой концентрации этого вещества и толщине слоя раствора поглощают равное количество световой энергии, т.е. светопоглощение таких растворов одинаковое.

Если прологарифмировать уравнение закона БЛБ и изменить знаки на обратные, то уравнение принимает вид:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot l.$$

Величина $\lg \frac{I_0}{I}$, характеризующая поглощающую способность вещества в растворе, является важной характеристикой окрашенного раствора; её называют *оптической плотностью раствора* и обозначают буквой A :

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot l.$$

Для раствора поглощающего вещества при постоянных концентрациях и толщине поглощающего слоя A зависит от длины волны. Серию аналитических определений выполняют при постоянной толщине поглощающего слоя.

Из этого уравнения вытекает, что оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации окрашенного вещества и толщине слоя раствора.

Доля прошедшего через исследуемый раствор света от интенсив-

ности падающего света $\left(\frac{I}{I_0}\right)$ называют пропусканием или *коэффициентом пропускания* и обозначают буквой T , %:

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%.$$

Значение поглощения A может быть считано непосредственно со шкалы прибора. Однако некоторые приборы имеют только шкалу пропускания T (%), поэтому показания таких приборов при выполнении фотометрических определений необходимо пересчитывать на поглощение по формуле:

$$A = \lg \frac{1}{T} = -\lg T.$$

На практике зависимость A от концентрации определяемого вещества при постоянной l и конкретных условиях аналитического определения изображают в виде градуировочного (калибровочного) графика – прямой линии, проходящей через начало координат (рис. 4.1.).

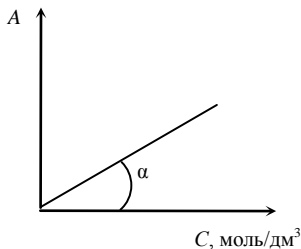


Рис. 4.1. Градуировочный график

При этом молярный коэффициент поглощения, ε , определяющий предел обнаружения метода, будет равен тангенсу угла наклона градуировочной прямой к оси абсцисс, если концентрация выражена в моль/дм³. Чем больше наклон градуировочного графика к оси концентраций, тем более чувствительным является данный фотометрический метод.

Стенки кюветы рассеивают некоторую долю падающего излучения и вместе с раствором обуславливают частичное поглощение. Для компенсации этого эффекта на практике для измерения I_0 используют идентичную кювету с чистым растворителем (раствор сравнения).

Закон БЛБ строго справедлив лишь для разбавленных растворов при определенных условиях.

Если раствор аналитической формы не подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера, то это приводит к появлению систематических погрешностей при определении концентрации вещества в растворе по прямолинейному градуировочному графику.

Следует отметить, что при устойчиво воспроизводимой нелинейности градуировочного графика также невозможно получение достаточно точных результатов анализа. Однако подчинение раствора аналитической формы закону БЛБ в общем случае все же остается основным условием его использования в фотометрическом анализе. Причинами несоблюдения закона БЛБ могут быть физико-химические и инструментальные факторы.

Физико-химические причины обусловлены участием поглощающего вещества в реакциях, конкурирующих с основной, особенно с увеличением концентрации раствора (процессы ассоциации, полимеризации, комплексообразования и т.д.); а также при уменьшении концентрации раствора (процессы диссоциации, гидролиза, сольватации).

Инструментальные факторы, обуславливающие отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера, связаны с недостаточной монохроматичностью светового потока и проявляются чаще всего при работе на фотоэлектроколориметрах. Это объясняется тем, что «монохроматизация» в этих приборах достигается с помощью светофильтров (монохроматоров), пропускающих излучение в определенных интервалах длин волн. При работе с обычными светофильтрами, пропускающими излучение в достаточно широком интервале длин волн, результатом измерения является интегральное поглощение. По мере увеличения концентрации поглощающего вещества может измениться контур полосы поглощения или какого-то участка спектра.

Поэтому поглощение, измеренное в интервале длин волн, соответствующем этому участку, будет возрастать не вполне симбатно увеличению концентрации. При этом прямопропорциональная зависимость между интегральным поглощением и концентрацией поглощающего вещества нарушается. Это явление наблюдается чаще всего для растворов желтого цвета и при работе на приборах старых моделей. При использовании светофильтров с меньшей полосой пропускания, например интерференционных, а также при работе на более совершенных приборах – спектрофотометрах этот эффект сильно уменьшается или устраняется совсем.

Указанные отклонения называют кажущимися, поскольку сам основной закон светопоглощения не нарушается, а либо изменяется число светопоглощающих частиц, либо прибор неточно регистрирует истинную интенсивность светового потока, прошедшего через раствор.

На практике при наличии экспериментально установленной графической зависимости $A=f(C)$ с использованием стандартных растворов можно проводить аналитические измерения и без строгого соблюдения основного закона светопоглощения.

4.1.1. Инфракрасная спектроскопия полимеров

По характеру используемых в методе явлений и природы частей вещества, откликающихся на воздействие инфракрасного излучения, инфракрасная спектроскопия (ИКС) является абсорбционной колебательной молекулярной спектроскопией. Она основана на поглощении молекулой вещества лучистой энергии инфракрасного диапазона электромагнитного излучения (ЭМИ). При поглощении веществом квантов света в диапазоне длин волн от 2,5 до 25 мкм (волновые числа $\nu = 4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$; $\nu = 10000/\lambda$) возбуждается колебательный уровень внутренней энергии молекулы, что приводит к возникновению соответствующих сигналов в колебательном абсорбционном ИК-спектре молекулы вещества.

ИК-спектр характеризуется наличием полос поглощения для определенных групп атомов и связей между ними, природа которых устанавливается по положению полосы на оси частот (волновых чисел) в ходе *качественного анализа* с помощью соответствующих таблиц. Интенсивность сигнала (высота пика или его площадь) пропорциональна содержанию вещества, что позволяет проводить *количественный анализ* на основе закона поглощения лучистой энергии Бугера-Ламберта-Бера.

Инфракрасный спектр поглощения молекулы имеет сплошной характер. Количество сигналов в спектре определяется числом степеней свободы молекулы: для линейной молекулы $3N-5$ сигналов, для нелинейной $3N-6$, где N – число атомов в молекуле. Чем больше число атомов в молекуле и сложнее ее пространственное строение, тем больше сигналов в спектре вещества. Все сигналы обусловлены возможными разнообразными видами колебаний групп атомов около положения связи.

Необходимым условием колебательного перехода является изменение дипольного момента молекулы, которое зависит от типа симметрии молекулы, поэтому в ИК-спектре проявляются либо все

фундаментальные колебания, либо часть их. Кроме того, ИК-спектр характеризуется тонкой структурой (обертоны, комбинированные полосы, сигналы, связанные с расщеплением колебательных уровней, и сигналы, связанные с изменением вращательного уровня энергии).

Исключительно важным понятием колебательной спектроскопии является понятие характеристичности нормальных колебаний по частоте. Экспериментальные исследования ИК-спектров большого числа веществ позволили сделать вывод о том, что некоторые функциональные группы в сложных молекулах имеют характерные полосы поглощения большой интенсивности, хорошо выделяющиеся на фоне. Эти полосы называются *характеристическими* или *групповыми*.

Нормальные колебания многоатомных молекул принято подразделять на *валентные* и *деформационные*.

Валентные колебания сопровождаются растяжением или сжатием одной или двух связей без изменения величины валентного угла между ними. *Деформационные колебания* вызывают преимущественно изменение валентных углов в молекуле без изменения длины самой связи. При большом числе атомов углерода в молекуле наблюдаются *скелетные колебания*, которые являются комбинацией выше приведенных типов колебаний.

Валентные колебания основных групп атомов в спектрах. Частоты валентных колебаний *водородсодержащих групп* (—CH— , —OH , —NH и др.) и соответствующие им полосы поглощения располагаются в коротковолновой части спектра ($\lambda = 2,5 \div 5$ мкм, $\nu = 4000 \div 2000$ см^{-1}).

Валентные *колебания связи* >C=C< наблюдаются в интервале волновых чисел $1670 - 1540$ см^{-1} , но интенсивность этих полос невелика или, даже у некоторых непредельных соединений они отсутствуют. Поэтому для подтверждения их наличия чаще используют валентные и деформационные колебания =C—H или =CH_2 связей.

Сопряжение связи $(\text{C=C})_n$ приводит к увеличению волновых чисел на $30\text{--}40$ см^{-1} и резко повышению интенсивности полосы.

Валентные колебания «полуторных» связей *ароматических колец* приводят к появлению трех (иногда двух) полос переменной интенсивности при 1600 , 1580 , 1500 см^{-1} . Диапазон волновых чисел в спектре $1650\text{--}2000$ см^{-1} часто используют для определения числа и положения заместителей в бензольном кольце, так как контур этих полос существенно различается для каждого типа замещения. Этот участок четко прописывается в спектре при повышенной толщине слоя пленки, раствора, таблетки.

Валентные колебания трехатомного фрагмента $>C=C=C<$ дают две полосы: асимметричные колебания 1950 см^{-1} и симметричные при 1060 см^{-1} . Валентные колебания группы $-C\equiv C-$ находятся в диапазоне волновых чисел $2300-2100\text{ см}^{-1}$.

Валентные колебания группы $-N=N-$ в алифатических азосоединениях находятся в области $1630-1575\text{ см}^{-1}$, а ароматических в диапазоне $1440-1410\text{ см}^{-1}$.

Валентные колебания $>C=O$ альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, их ангидридов и производных дают сигналы в области волновых чисел $1820-1630\text{ см}^{-1}$; амиды $1700-1750\text{ см}^{-1}$; α , β -непредельные и ароматические карбонильные группы дают сигналы в интервале $1660-630\text{ см}^{-1}$; α -галогензамещенные сложных эфиров, лактонов, виниловых эфиров и ангидридов дают сигналы при $1820-1700, 1870\text{ см}^{-1}$.

Валентные колебания $>C=N-$ и $-N=O$ имеют волновые числа $1690-1630\text{ см}^{-1}$ и $1500-1680\text{ см}^{-1}$ соответственно; $=N-N=O$ имеет $1430-1500\text{ см}^{-1}$. Группы с пониженной кратности связями $-NO_2$ и $-SO_2$ имеют поглощение в области $1430-1500\text{ см}^{-1}$.

Деформационные колебания имеют гораздо меньшие волновые числа, чем валентные колебания для одних и тех же групп:

- $-CH_3$ – асимметричные колебания $1430-1470\text{ см}^{-1}$, симметричные $1370-1380\text{ см}^{-1}$;
- $>CH_2$ – $1445-1485\text{ см}^{-1}$, $1305-1385\text{ см}^{-1}$, 1250 см^{-1} ;
- $-CH=CH_2$ – плоскостные колебания $1420-1410\text{ см}^{-1}$, $1390-1300\text{ см}^{-1}$; внеплоскостные $995-985\text{ см}^{-1}$, $915-905\text{ см}^{-1}$;
- $-C-H$ ароматического кольца в зависимости от замещения – $900-690\text{ см}^{-1}$;
- $-C\equiv C-$ – $680-610\text{ см}^{-1}$.

Деформационные колебания аминогруппы для первичных и вторичных аминов различны: $1590-1650\text{ см}^{-1}$ и $1510-1570\text{ см}^{-1}$, соответственно; амиды $=N-N$ имеют две полосы поглощения с разностью волновых чисел 65 см^{-1} в области $1570-1510\text{ см}^{-1}$.

Приведенные выше сведения о характеристических полосах поглощения составляют минимум, необходимый для начала работы по расшифровке природы и химической структуры вещества с помощью ИК-спектров. Схема идентификации полимеров по ИК-спектрам представлена в прил.1.

Особенности ИК-спектроскопии полимеров. Полимерные макромолекулы имеют много колебательных степеней свободы, так как они содержат большое число атомов. Теория колебательных спектров полимеров вытекает из теории колебания кристаллов. Существенное

различие между этими теориями заключается в том, что в полимерных молекулах взаимодействие между элементарными звеньями вдоль цепи обычно значительно превосходит межмолекулярное взаимодействие в силу гибкости цепи. Благодаря этому можно рассматривать макромолекулы линейных полимеров как одномерные кристаллы.

Колебательный спектр изолированной молекулы можно получить в разреженном газе или инертном растворителе. При переходе к конденсированным системам (жидкость, твердое тело) приходится учитывать влияние соседних молекул на поглощательную функцию системы, что приводит к незначительному смещению частот, а также изменению симметрии силового поля и появлению новых полос поглощения. Кристаллы и регулярные молекулярные цепи в отличие от простых молекул обладают трансляционной симметрией, т.е. симметрией, которая передается по цепи при изменении ее энергетического состояния. Спектры полимеров очень чувствительны к малейшим изменениям в химическом составе и структуре макромолекул.

В реальных твердых полимерных материалах имеет 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.

4.1.2. Аппаратурное оформление молекулярной абсорбционной спектроскопии

Чаще всего для регистрации спектра применяют двулучевой спектрофотометр. Для получения спектра поглощения параллельный пучок лучей от источника излучения, обладающего сплошным спектром, направляют на исследуемый образец и кювету сравнения. Излучение частично поглощается, частично проходит через образец. Прошедший световой поток анализируется с помощью оптической части прибора и регистрируется (рис. 4.2).

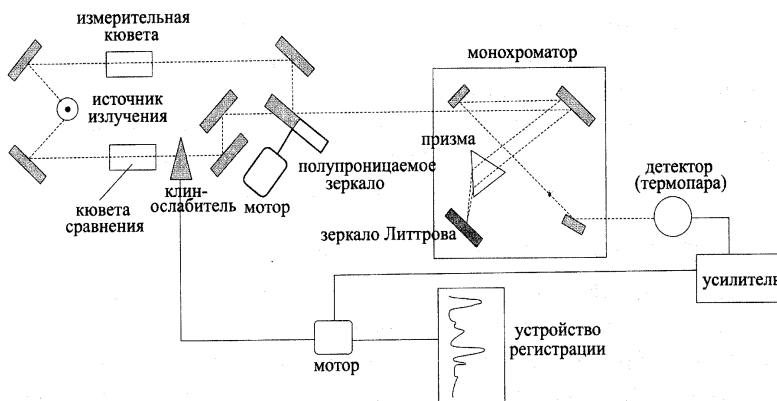


Рис. 4.2. Схема получения сигнала в двулучевом спектрометре

Условия регистрации зависят от типа прибора, но в основном сводятся к выбору:

- ширины щели и скорости сканирования;
- диапазона волновых чисел и коэффициента пропускания T (%);
- толщины слоя жидкости в кювете или толщины пленки;
- материала окошка кюветы (КВг, NaCl и др.).

Способы подготовки образцов полимеров. УФ- и ИК-спектроскопия позволяют исследовать твердые полимеры (пленки, порошки, таблетки, получаемые из тонко измельченной смеси полимера и бромида калия) и их растворы.

Исследование расплавов при высоких температурах вносит большие сложности для снятия спектра и проводится только тогда,

когда объектом исследования являются температурные изменения структуры полимеров. Спектроскопия растворов полимеров возможна лишь для ограниченного круга систем из-за трудностей выбора растворителя, который хорошо бы растворял полимер, но сам был достаточно прозрачен для УФ- и ИК-излучения.

Если предметом исследования является структура полимера, то из твердого образца готовят пленку аккуратным срезом так, чтобы не изменить надмолекулярную структуру полимера. Это можно сделать микротомом, токарным станком. Если нельзя изготовить пленку срезом, то в случае растворимости полимера в летучем растворителе пленку готовят методом полива.

Твердые образцы полимера можно измельчать при комнатной температуре или при температуре жидкого азота до состояния пудры и готовить из такого порошка образец в виде суспензии, например, в вазелиновом масле или в виде таблетки с КВг.

Измельчение чаще всего проводят в мельницах, но стремление получить тонко измельченный образец может привести к нежелательным реакциям окисления и деструкции, изменению надмолекулярной структуры. Поэтому используют специальные приемы.

Прозрачная пленка – идеальный образец для исследования твердых полимеров методом ИК-спектроскопии, так как не требует применения кюветных окошек. Оптимальную толщину можно варьировать: она может меняться от 0,01 до нескольких миллиметров, а для полярных веществ – менее 5 мкм. Пленка, полученная из расплава полимера, нанесенного на подложку, при условии, что вязкость расплава и температура плавления полимера достаточно низки, является хорошим образцом, потому что исключается влияние растворителя.

Из термопластичных полимеров можно получить пленки прессованием при достаточно высоком давлении. Ориентирование полимерных молекул в результате одноосного растяжения пленки облегчает отнесение полос поглощения к определенным видам колебаний, а также позволяет изучить процессы деформации макромолекул. Но в этом случае трудно отделить влияние самой ориентации от изменения надмолекулярной структуры.

Для исследования волокон, из них получают раствор или расплав, либо изготавливают пленки. Кроме того, измельчают волокна до размеров от 0,1 до 0,5 мм и прессуют их с КВг. Иногда параллельно уложенные волокна помещают в иммерсионную жидкость или запрессовывают в пленки без КВг под действием высоких давлений.

ИК-спектр используется для подтверждения природы, структуры и

характера изменений в надмолекулярной структуре после соответствующей обработки полимера для уточнения предположений, полученных на основании визуальных исследований, испытаний по плотности и растворимости, по поведению полимера при нагревании и при проведении индивидуальных химических реакций.

4.1.3. Возможности абсорбционной спектроскопии в исследовании полимеров

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.

УФ- и ИК-спектроскопия используются при контроле условий получения полимеров с различными физико-механическими, диэлектрическими и другими свойствами, а также при их переработке для прогнозирования их работоспособности в изделиях. Качество изделий из полимеров во многом зависит от относительного содержания в них того или иного типа ненасыщенности и концевых групп, разветвленности макромолекул и строения полимерной цепи.

Например, о *степени разветвления цепи* полиэтилена можно судить по относительному содержанию CH_3 -групп на 100 или 1000 атомов С цепи. Эту характеристику находят по отношению в ИК-спектре оптических плотностей при 1378 см^{-1} и 1368 см^{-1} , которые можно разделить в спектре, используя стандартные образцы (с известным содержанием от 0,5 до 30,0 CH_3 -групп /1000 С) или компьютерную технику.

Так, по эмпирическому уравнению

$$\text{CH}_3/100 \text{ С} = 7,2A_{1378}/A_{1368} - 2,25$$

найдено в полиэтилене высокого давления (ПЭВД) от 2 до 4, а в полиэтилене низкого давления (ПЭНД) от 0,5 до 1,5 $\text{CH}_3/100 \text{ С}$.

В поливинилхлориде (ПВХ) общее количество разветвлений находят по концевым метильным и Cl-содержащим группам после восстановления последних обменом хлора на водород. Далее определяют содержание CH_3 -групп как в полиэтилене.

При определении *ненасыщенности* в полимерах их предварительно бромруют для устранения влияния мешающих полос, контролируя процесс по ИК-спектру, и находят количество винилиденовых связей по эмпирическому уравнению

$$C = C/1000 \quad C = 0,0266A_{888}/d,$$

где d – толщина пленки образца. При 1640 см^{-1} проводят определение общего количества $C=C$ связей разного типа.

Используя ИК-спектры полимеров можно проводить количественное определение *микротаكتичности*. Например, промышленный полипропилен (ПП) содержит изотактические и атактические фракции. Атактический ПП обладает плохими механическими свойствами и является нежелательной примесью. Спектры обеих фракций ПП приведены на рис. 4.3.

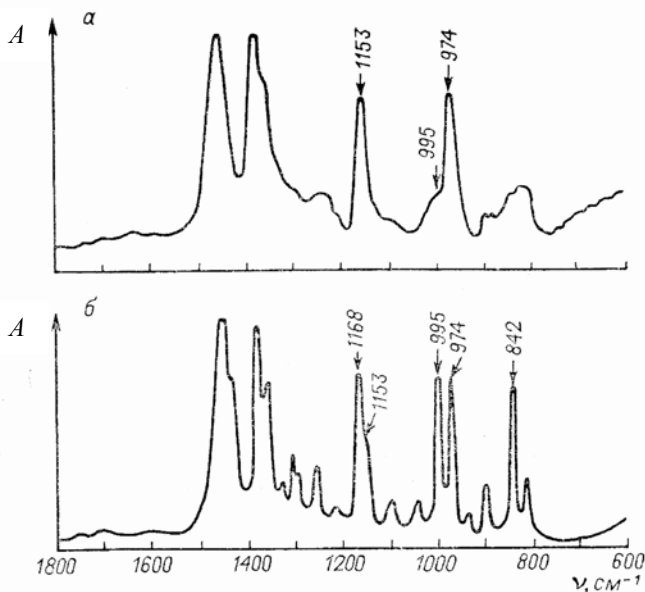


Рис. 4.3. ИК-спектры изотактического (а) и атактического (б) полипропилена

Для определения микротаكتичности ПП используют разные полосы, например отношение полос A_{995}/A_{974} . Но необходимо учитывать, что данные, полученные по разным выбранным полосам ИК-спектров, согласуются по природе характеристик с данными, полученными разными другими методами. Это связано с тем, что разные полосы в спектре ПП соответствуют разному количеству изотактических спиралей. Так, оптическая плотность A_{995} пропорциональна содержанию блоков из более 12 мономерных звеньев, A_{974} характеризует регулярные последовательности из более 4 мономерных звеньев.

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.

ИК-спектры в области колебаний кислородсодержащих групп позволяют получать информацию о наличии последних в полимерах:

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

Большое применение абсорбционная молекулярная спектроскопия нашла в *определении состава и строения сополимеров*. Для химически родственных мономеров ИК-спектры их сополимеров имеют вид совмещенных спектров гомополимеров. При сополимеризации разнородных мономеров 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.

Этот метод успешно применяется для анализа состава сополимеров стирола с акрилонитрилом и бутадиеном, АВС пластиков, сополимеров винилацетата с винилхлоридом и др.

Определение состава сополимеров методом ИК-спектроскопии основано на специфическом строении каждого из анализируемых компонентов, которые имеют характерные только для него полосы поглощения в спектре.

Особенность анализа сополимеров методом ИК-спектроскопии связана с тем, что для сополимеров положение полосы поглощения ν_{max} и значение молярного коэффициента поглощения ϵ_v зависит от того, расположен ли мономер в окружении себе подобных или находится в окружении мономеров, имеющих другое химическое строение; от длины последовательностей обоих мономеров; от возможности образования H -связей и диполь-дипольного взаимодействия функциональных групп сомономеров; от способности к кристаллизации сополимера. Поэтому решающее значение для анализа

состава сополимера имеет правильный выбор полос поглощения в ИК-спектре.

Кроме состава, спектральные методы позволяют определять последовательность распределения мономерных звеньев, произведения констант сополимеризации, что важно для получения материалов с заданными свойствами.

ИК-спектроскопия широко используется для характеристики *молекулярной ориентации и степени кристалличности полимеров*. В большинстве случаев полимеры являются частично кристаллическими, т.е. содержат как кристаллические, так и аморфные области. Экспериментально разделить спектры поглощения, отвечающие этим двум областям, невозможно, т.к. пучок излучения спектрофотометра всегда охватывает значительно большую площадь, чем поперечные размеры кристаллита. Тем не менее, можно определить наличие кристалличности по ИК-спектру поглощения, сравнивая спектры аморфного и высококристаллического образцов одного и того же полимера. Эти спектры будут иметь существенные различия, которые обусловлены либо внутримолекулярными, либо межмолекулярными взаимодействиями. Взаимодействие между соседними цепями в кристаллической области полимера вызывает расщепление полос поглощения. Число пиков в расщепленной полосе может достигать числа цепей, проходящих через элементарную ячейку. Если для такой расщепленной полосы лишь одна из двух компонент является активной в ИК-спектре, то может оказаться, что эта полоса поглощения в спектре кристаллического образца сдвинута по сравнению со своим положением в спектре образца, находящегося в аморфном состоянии. Для большинства соединений, находящихся в аморфном состоянии, происходит уширение полос поглощения вследствие хаотичности межмолекулярных взаимодействий, что дает несколько различное силовое поле для каждой поглощающей группы. Надо отметить, что полимер может образовывать различные кристаллические модификации. При этом ИК-спектры будут различными, даже если реальная конфигурация отдельной цепи оставалось той же самой.

Например, в ИК-спектре полипропилена (ПП) имеются хорошо различимые полосы поглощения, отвечающие кристаллической и аморфной фазам (рис. 4.4). Для характеристики функции ориентации кристаллической фазы обычно используются полосы поглощения валентно-деформационных колебаний при 998 или 841 см^{-1} . Для характеристики функции ориентации аморфной фазы используют полосы поглощения в области валентных колебаний C–H при 2725 см^{-1} или деформационного колебания метильной группы при 1153 см^{-1} . Иссле-

дование функции ориентации аморфной компоненты может быть основано также на анализе полосы поглощения валентно-деформационного колебания при 973 см^{-1} , характерной одновременно для аморфной и кристаллической фаз.

Фрагмент ИК-спектра в области $800\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ поглощения деформированного ПП, с поляризатором, расположенным параллельно и перпендикулярно направлению деформации, представлен на рис. 4.4. Как видно из представленного спектра, изменение направления поляризации сопровождается значительными изменениями в спектре. Деформация сопровождается ориентацией макромолекул в направлении оси вытяжки и, соответственно, увеличением интенсивности полос поглощения для поляризации совпадающей с осью растяжения.

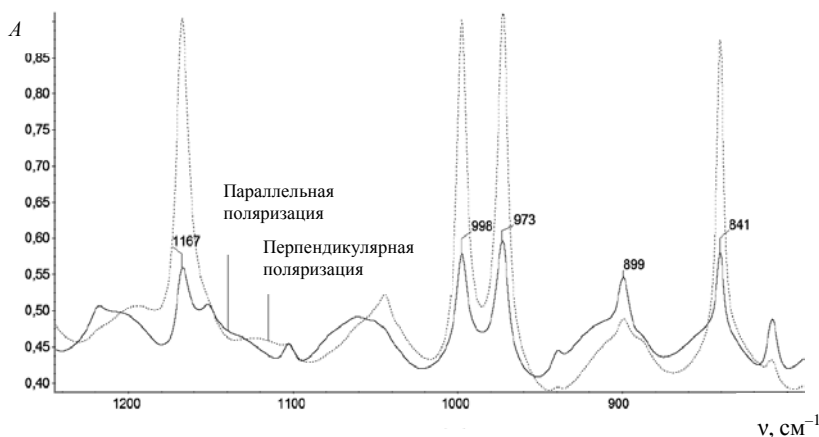


Рис. 4.4. ИК-спектр деформированного полипропилена

Таким образом, спектральные методы исследования позволяют получить ценную информацию, как о составе макромолекул, так и для изучения их структурных особенностей.

4.2. Рефрактометрический метод анализа

Рефрактометрия основана на измерении показателя преломления. Луч света, проходя из одной прозрачной среды в другую наклонно к поверхности раздела фаз, меняет свое первоначальное направление, то есть преломляется (рис. 4.5).

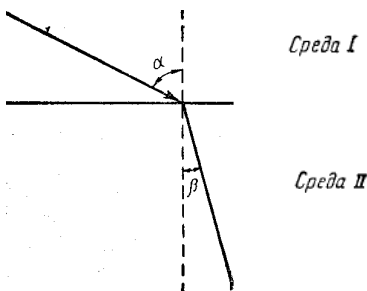


Рис. 4.5. Изменение направления светового луча

Преломление света (рефракция) обусловлено различной скоростью распространения света в разных средах. Отношение синуса угла падения (α) к синусу угла преломления (β) равно отношению скорости распространения света в среде I (v_1) к скорости распространения света в среде II (v_2) и является постоянной величиной для определенных двух сред:

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = \frac{v_1}{v_2} = n,$$

где n – показатель преломления среды II (по отношению к среде I).

Показатель преломления раствора зависит от природы вещества, температуры, длины волны света и концентрации.

При понижении температуры показатель преломления увеличивается, при повышении уменьшается. Измеряют показатель преломления при постоянной температуре, чаще всего при 20°C . Если температура отличается от 20° , то вносят поправку, рассчитывая ее по формуле

$$n_t = n_{20} + (20 - t) \cdot 0,0002,$$

где t – температура, при которой производилось измерение.

При точных измерениях показатель преломления определяют, используя монохроматический свет натриевой лампы. Показатель преломления при данной температуре и длине волны является важной физико-химической константой, характеризующей подлинность и чистоту вещества. При количественном рефрактометрическом анализе концентрацию вычисляют по графику зависимости показателя преломления от концентрации раствора (рис. 4.6).

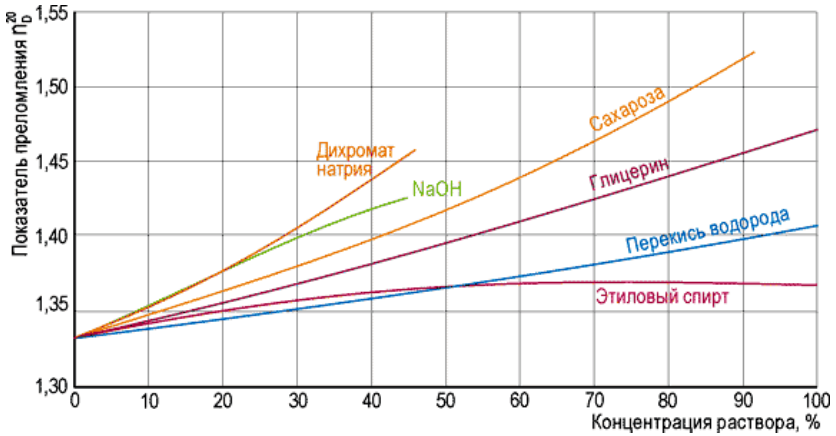


Рис. 4.6. Зависимость показателя преломления водных растворов некоторых веществ от концентрации

4.2.1. Аппаратурное оформление рефрактометрического анализа

Определение показателя преломления производят при помощи рефрактометров. Основные конструкционные элементы рефрактометра: две призмы 1, 2, между которыми помещают слой исследуемой жидкости 3, окуляр и шкала с делениями для отсчета 5 (рис. 4.7).

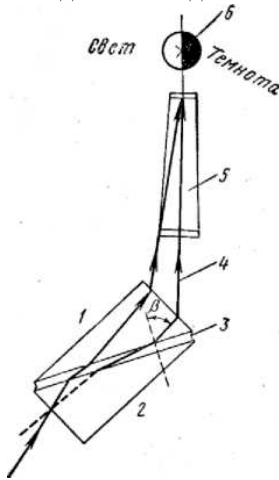


Рис. 4.7. Оптическая схема рефрактометра типа Аббе:
1, 2 - призмы; 3 - слой исследуемой жидкости; 4 - луч; 5 - окуляр; 6 - световое поле

Пучок света проходит через призму и, преломившись в слое исследуемой жидкости, претерпевает полное внутреннее отражение от поверхности второй призмы. Линия, ограничивающая область полного внутреннего отражения, представляет собой границу света и тени и наблюдается через окуляр рефрактометра.

Отсчет производят с точностью до четвертого знака после запятой. Наблюдения и отсчет повторяют 2 – 3 раза. Для этого капли испытуемого вещества наносят вновь и повторяют измерения. Среднее из полученных отсчетов есть величина показателя преломления исследуемой жидкости. Расхождение между результатами отдельных отсчетов не должно превышать трех единиц в четвертом знаке. Точность показаний рефрактометра время от времени необходимо проверять, используя жидкости с точно известными показателями преломления. Обычно это – бромнафталин, имеющий показатель преломления 1,6588 при 20° или вода с показателем преломления 1,3330 при 20°.

При отклонениях в показаниях рефрактометра прибор настраивают в соответствии с инструкцией.

Рефрактометры типа Аббе – главной и характерной частью рефрактометра является так называемый призмный блок, состоящий из измерительной и осветительной призм.

При измерении показателя преломления между плотно прижатыми друг к другу гипотенузными гранями обеих призм находится тонкий слой жидкости. Поверхность гипотенузной грани осветительной призмы изготовляется матовой.

Рефрактометр РЛУ – лабораторный универсальный рефрактометр (РЛУ) состоит из следующих конструктивных элементов (рис. 4.8): массивной станины 1 со стойкой призмного блока, зрительной трубы, шкалы с визирной трубкой. При достаточной освещенности при работе можно не пользоваться искусственным светом.

Подвижно закрепленное зеркало располагают таким образом, чтобы отраженный им свет попадал в окно осветительной призмы. Установление постоянной температуры прибора осуществляется циркуляцией воды необходимой температуры через нижнюю и верхнюю (6 и 7) полые камеры призмного блока 2, в которые вмонтированы осветительная и измерительная призмы. Вода поступает и выводится через штуцера 8. Термометр, контролирующий температуру воды, вставляют в штуцер 9. Температура воды поддерживается с точностью $\pm 0,1-0,2^\circ$. Пропускание воды через прибор начинают за 15 мин до начала работы.

Перед началом работы надо проверить и провести юстировку прибора. Для этого открывают затвор и разъединяют камеры призмного блока. Устанавливают грань измерительной призмы горизон-

тально и наносят на нее несколько капель дистиллированной воды, после чего призмный блок закрывают. Визирную трубу и окуляр зрительной трубы устанавливают так, чтобы резко было видно в поле зрения деления шкалы и перекрытия. Вращая маховик *11* алидады, устанавливают визирную линию на совпадение с делением 1,333 шкалы (показатель преломления воды при 20°). Маховик *13* компенсатора дисперсии поворачивают так, чтобы граница светлой и темной половин поля была четкой и не имела радужной окраски. Если эта граница точно совпадает с линией полного внутреннего отражения, обозначенной на световом поле крестиком, то прибор установлен правильно.

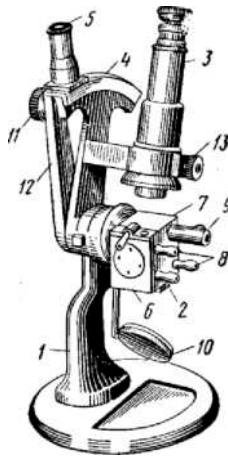


Рис. 4.8. Рефрактометр РЛУ:

1 – станина; *2* – призмный блок; *3* – зрительная труба; *4* – шкала; *5* – визирная труба; *6*, *7* – полые камеры; *8* – штуцера для воды; *9* – штуцер для термометра; *10* – зеркало; *11* – маховик; *12* – алидада; *13* – маховик компенсатора

Если совмещения нет, то при помощи торцевого ключа винт в отверстии корпуса зрительной трубы поворачивают таким образом, чтобы граница света и темноты совместилась с крестиком. После проверки прибора раскрывают призмный блок и тщательно вытирают грани призм фильтровальной бумагой и тканью, не оставляющей на рабочей поверхности призм ворсинок. На поверхность измерительной призмы наносят несколько капель исследуемой жидкости и плотно закрывают призмный блок. Вращением маховика *11* изменяют положение призмного блока до тех пор, пока граница света и тени не войдет в поле зрения. При помощи компенсатора дисперсии *13* устраняют радужную окраску границы и совмещают граничную

линию с крестиком.

По положению визирной линии на шкале производят отсчет показателя преломления. После каждого определения плоскости соприкосновения камер промывают дистиллированной водой, спиртом и вытирают.

Рефрактометр ИРФ-22 – прибор ИРФ-22 типа Аббе, выпускаемый отечественной промышленностью, имеет ряд конструктивных особенностей, которые делают его более удобным в обращении и работу с ним менее утомительной, чем с РЛУ.

Вместо внешней секторной неподвижной шкалы в этом приборе имеется стеклянная шкала, помещенная внутри корпуса прибора. Шкала эта перемещается соответственно повороту призменного блока. Специальная оптическая система позволяет видеть в зрительную трубу шкалу показателей преломления и визирную линию одновременно с полем, где располагается крестик, с центром которого совмещается граничная линия света и темноты в процессе измерений (рис. 4.7). Пределы измерений величин показателя преломления 1,3-1,7 то есть такие же, как и у рефрактометра РЛУ.

Автоматические рефрактометры для непрерывной регистрации n в потоках жидкостей используют на производствах при контроле технологических процессов и автоматическом управлении ими, а также в лабораториях для контроля ректификации и как универсальные детекторы жидкостных хроматографов.

4.3. Хроматографические методы анализа

Хроматография – физико-химический метод разделения и анализа смесей, основанный на распределении их компонентов между двумя фазами, одна из которых (подвижная фаза) перемещается в определенном направлении относительно другой (неподвижной фазы). В зависимости от строения разделяемые компоненты в различной степени удерживаются той или другой фазами, поэтому они могут быть отделены друг от друга.

Хроматография один из наиболее перспективных физико-химических методов анализа. В настоящее время вряд ли существует научно-исследовательская или производственная лаборатория, занимающаяся анализом органических веществ, в которой отсутствовала бы хроматографическая аппаратура.

В зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы выделяют газовую и жидкостную хроматографию.

4.3.1. Газовая хроматография

Газовая хроматография (ГХ) – это вариант колоночной хроматографии, в котором подвижной фазой является инертный газ (газ-носитель), протекающий через неподвижную фазу, обладающую большой поверхностью. Обычно в качестве подвижной фазы используют гелий, азот, аргон, водород, диоксид углерода или воздух. Газ-носитель должен быть инертным по отношению к разделяемым веществам и сорбенту, взрывобезопасным и достаточно чистым. Выбор газ-носителя в каждом конкретном случае должен обеспечивать соответствие его физических свойств получению высокой эффективности колонки и достаточной чувствительности детектора.

В зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы газовая хроматография подразделяется на *газо-адсорбционную*, когда неподвижной фазой является твердый адсорбент, и *газо-жидкостную*, когда неподвижной фазой является жидкость, нанесенная на поверхность твердого носителя. В газовой хроматографии используется преимущественно элюентный (проявительный) способ проведения процесса хроматографирования.

Газовая хроматография – метод разделения летучих соединений. Этим методом можно проанализировать газообразные, жидкие и твердые вещества с молекулярной массой меньше 400, удовлетворяющие определенным требованиям, главные из которых – летучесть, термостабильность, инертность и легкость получения. Количественный анализ можно провести только в том случае, если вещество термостойко, т.е. испаряется в дозаторе воспроизводимо и элюируется из колонки без разложения. При разложении вещества на хроматограмме появляются ложные пики, относящиеся к продуктам разложения. Вещество не должно образовывать устойчивых сольватов при растворении в неподвижной жидкой фазе и реагировать с материалами, из которых изготовлены детали хроматографа. Этим требованиям удовлетворяют, как правило, органические вещества, поэтому ГХ чаще используют как метод анализа органических соединений, хотя этим методом можно определять почти все элементы периодической системы в виде летучих соединений.

Методом газовой хроматографии анализируют нефтяные и рудничные газы, воздух, продукцию основной химии и промышленности основного органического синтеза, нефть и продукты ее переработки, металлоорганические соединения и т. д.

Газовая хроматография применяется также для автоматизации производственных процессов. Датчик промышленного хроматографа

используется не только как регистрирующий прибор, но и как регулирующее устройство, подающее сигналы непосредственно исполнительным механизмам. Таким образом, промышленный хроматограф может контролировать и регулировать важнейшие параметры технологического процесса: температуру, давление, расход сырья и т. д.

Из физико-химических применений газовой хроматографии следует отметить возможность изучения термодинамики сорбции, определения молекулярных масс, давления пара веществ, коэффициентов диффузии, поверхности адсорбентов и катализаторов.

Важной особенностью газовой хроматографии является возможность определения в различных продуктах микропримесей. В настоящее время методом газовой хроматографии удается определять концентрации порядка $10^{-10}\%$. Это делает метод незаменимым при анализе мономеров, используемых в производстве полимерных материалов. В химии полимеров метод газовой хроматографии широко применяют также для анализа растворителей, пластификаторов и определения остаточного мономера в полимере. Метод газовой хроматографии позволяет определять оптимальные условия проведения реакции (температуру, давление, концентрацию катализатора), изучить кинетическую зависимость процесса.

4.3.2. Аппаратурное оформление газовой хроматографии

Для проведения газо-хроматографических анализов применяются специальные приборы – *газовые хроматографы*.

Газовые аналитические (лабораторные) хроматографы предназначены для разделения и анализа исследуемых смесей. В настоящее время разработаны аналитические газовые хроматографы серии «Цвет-500», «Цвет-500М», «Цвет-2000», «Милихром АО2».

Кроме аналитических имеются промышленные хроматографы двух типов: автоматические – для контроля производственных процессов (ХТП-63, ХПА-4, ХП-499) и препаративные – для получения чистых веществ (Эталон-1).

Промышленные газовые хроматографы отличаются от лабораторных устройством для автоматического ввода пробы, а также наличием устройства-преобразователя выходного сигнала прибора в форму, удобную для представления оператору. Промышленные хроматографы выполняются в виде двух самостоятельных блоков, один из которых устанавливается в производственном помещении вблизи точки отбора пробы. Второй блок может быть размещен на большом расстоянии от первого на пульте контрольно-измерительных приборов.

Промышленные хроматографы применяются для контроля процессов выделения и очистки (например, в производстве легких бензинов, синтетического каучука, этилового спирта), для контроля реакционных процессов, таких как полимеризация, пиролиз, синтез разнообразных продуктов (например, синтез формалина, аммиака, окиси этилена), для контроля токсических веществ в воздухе промышленных предприятий и т.д.

В настоящее время промышленные газовые хроматографы получили всеобщее признание как основное техническое средство контроля и регулирования технологических процессов химических и нефтехимических предприятий.

Основные узлы газового хроматографа. Современный газовый хроматограф состоит из следующих основных частей (рис. 4.9):

1. Устройство подготовки пробы для хроматографического анализа (обогащение, концентрирование, пиролиз).

2. Баллон с газом-носителем и блок подготовки газа-носителя, включающий в себя очистку газа, установку расхода газа или давления, измерение расхода газа.

3. Устройство для ввода пробы и для ее испарения – дозатор-испаритель.

4. Блок анализатора, включающий в себя хроматографическую колонку и термостат колонки, регулирующий нужную температуру и измеряющий ее.

5. Детектор, преобразующий изменение состава компонентов в электрический сигнал.

6. Регистратор, записывающий результаты хроматографического анализа.

7. Электронный интегратор, автоматически фиксирующий площадь пика и время его выхода; цифровое устройство, дисплей.

Одним из основных узлов газового хроматографа является дозатор, который предназначен для точного количественного отбора пробы и введения ее в хроматографическую колонку. Жидкую пробу дозируют микрошприцем, впуск газообразных проб часто осуществляют медицинским шприцем. Вместе с газом-носителем введенный парообразный образец поступает в колонку, где происходит его сорбция.

Хроматографические колонки различны по форме, размерам и материалам. Наиболее распространены спиральные, U- и W-образные колонки. Колонки изготавливают из нержавеющей стали, меди, латуни, стекла. Материал колонок должен обладать химической инертностью

по отношению к компонентам пробы.

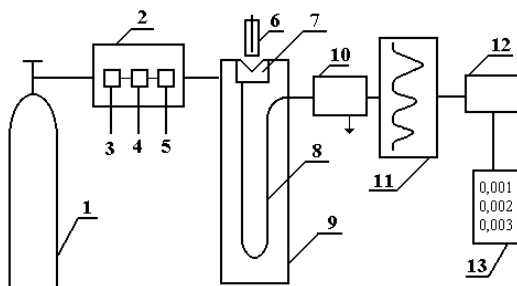


Рис. 4.9. Блок-схема газового хроматографа:

1 – баллон со сжатым газом; 2 – блок подготовки газа-носителя; 3 – регулятор расхода газа; 4 – измеритель расхода газа; 5 – фильтр; 6 – микрошприц для введения пробы; 7 – испаритель; 8 – хроматографическая колонка; 9 – термостат; 10 – детектор; 11 – регистратор; 12 – интегратор; 13 – цифрорпечатающее устройство

Для обнаружения изменений в составе газа, прошедшего через колонку, предназначен детектор. Наиболее распространенными детекторами являются катарометр, пламенно-ионизационный и термоионный детекторы, ИК-спектрометр, масс-спектрометр. Детектор непрерывно измеряет концентрацию компонентов на выходе их из хроматографической колонки и преобразует концентрацию в электрический сигнал, который регистрируется самопишущим прибором.

Полимерные материалы невозможно непосредственно анализировать в газовой фазе, поэтому их подвергают разложению при высоких температурах (пиролизу) и затем хроматографируют газообразные продукты деструкции. Этот метод называют пиролитической газовой хроматографией. Для разделения продуктов пиролиза используют стандартные хроматографы со специальной приставкой. В пиролитической приставке образец быстро нагревают в постоянном потоке газа носителя, который уносит летучие продукты деструкции из нагретой зоны в хроматографическую колонку.

Идентификация полимерных материалов по продуктам пиролитического разложения может быть также осуществлена методом ИК-спектроскопии. Этот метод находит применение для качественного анализа полимеров с высоким содержанием наполнителя, сшитых полимеров и резин. ИК-спектры пиролизатов снимают в интервале $700-4000\text{ см}^{-1}$ и сравнивают с ИК-спектрами пиролизатов известных образцов.

Перспективным направлением идентификации и количественного

определения продуктов разложения полимеров является сочетание хроматографического метода концентрирования и разделения с оптическими методами исследования строения анализируемых соединений. В настоящее время эффективна комбинация газовой хроматографии и масс-спектрометрии.

4.3.3. Метод пиролитической газовой хроматографии

Идентификация полимерных материалов может быть проведена путем исследования продуктов термического разложения полимеров и полимерных композиционных материалов (ПКМ). Состав продуктов деструкции полимеров и ПКМ сложен. Он зависит от их состава и строения, от введенных целевых добавок, от примесей, содержащихся в исходном сырье, от способа получения полимера и способа переработки его в изделия, от условий, в которых протекает деструкция. Некоторые продукты деструкции токсичны и представляют потенциальную опасность для здоровья человека в условиях производства ПМ и их использования в быту, а также в аварийных ситуациях (при возгорании и пожарах). Однако, продукты высокотемпературной, пиролитической деструкции характерны только для данного полимера и поэтому могут быть использованы для идентификации полимерных материалов.

Для исследования продуктов разложения полимеров широкое распространение находит *метод пиролитической газовой хроматографии* (ПГХ), сочетающий процесс пиролитической деструкции полимерного образца с газохроматографическим анализом. Аппаратурное оформление метода ПГХ очень разнообразно. Для высокотемпературной деструкции и деполимеризации полимерных материалов используются устройства (*пиролизеры*) различного типа. Идентификационный анализ методом ПГХ проводят путем сравнения полученных пирограмм с эталонными для известных полимеров. Сравнение осуществляют по положению пика на хроматограмме продуктов пиролиза, т.е. по значению *времени удерживания* вещества, а также по высоте пика. Для количественного анализа определенного компонента, выделенного по пирохроматограмме, необходимо провести калибровку по композициям известного состава.

Метод ПГХ удобен при анализе полимерных композитов, содержащих различные наполнители, для сложных смесевых материалов из полимеров. Для получения воспроизводимых результатов при пиролизе необходимо строго стандартизировать параметры опыта. Определяющими параметрами эксперимента

являются: температура, размеры и форма пиролизуемого образца, природа и скорость газа-носителя, условия хроматографического разделения. Важен и правильный подбор образца для анализа.

4.3.4. Жидкостная хроматография

Жидкостная хроматография (ЖХ) – это метод разделения и анализа сложных смесей веществ, в котором подвижной фазой служит жидкость. Метод ЖХ применим для разделения более широкого круга веществ, чем метод ГХ, поскольку большинство веществ не обладает летучестью, многие из них неустойчивы при высоких температурах. В ЖХ разделение чаще всего происходит при комнатной температуре. Жидкая подвижная фаза (элюент), в отличие от газа в ГХ, выполняющего только транспортную функцию. Молекулы жидкой фазы могут сорбироваться на поверхности неподвижной фазы. При прохождении через колонку находящиеся в элюенте молекулы исследуемого компонента должны вытеснить молекулы элюента с поверхности сорбента. Применяя различные элюенты, можно изменять параметры удерживания и селективность хроматографической системы.

Вследствие использования сорбентов со значительно меньшим размером частиц (до 5-10 мкм), нагнетательных насосов, чувствительных детекторов, произошел переход от классической ЖК к *высокоэффективной жидкостной хроматографии* (ВЭЖХ), позволяющей проводить разделение и определение молекул, ионов, разделение макромолекул и биологически активных молекул.

К достоинствам метода ВЭЖХ можно отнести универсальность, возможность автоматизации разделения и анализа сложных смесей органических и неорганических веществ, экспрессность, эффективность и высокую чувствительность.

Это серийный метод определения органических соединений многих классов, его широко используют при анализе смесей аминокислот, белков, лекарственных препаратов. ВЭЖХ находит применение и в неорганическом анализе для разделения ионов в зависимости от их размера.

4.3.5. Особенности жидкостных хроматографов

В *состав хроматографа* входит, кроме хроматографической колонки, ряд необходимых дополнительных устройств:

– система подачи элюента (насос), обеспечивающая стабильный поток;

- система ввода пробы без остановки потока (инжектор или автосамплер);
- детектор - устройство, обеспечивающее формирование сигнала пропорционального концентрации вещества на выходе из колонки. Детекторы бывают различного типа, наиболее популярны в хроматографии рефрактометрические и спектрофотометрические детекторы, в последнее время в хроматографии получили распространение также испаряющие лазерные детекторы рассеяния света (ELLS);
- системы сбора и обработки данных на базе персонального компьютера.

В современных хроматографах часто управление работой всех частей прибора также производится посредством управляющей программы, объединенной с системой обработки данных. Регистрирующее устройство хроматографа позволяет получить три характеристики: время удерживания, размер пика и его форму, по которым судят о качественном и количественном составе смеси.

Схема современного жидкостного хроматографа, включающая перечисленные выше составные части изображена на рис. 4.10.

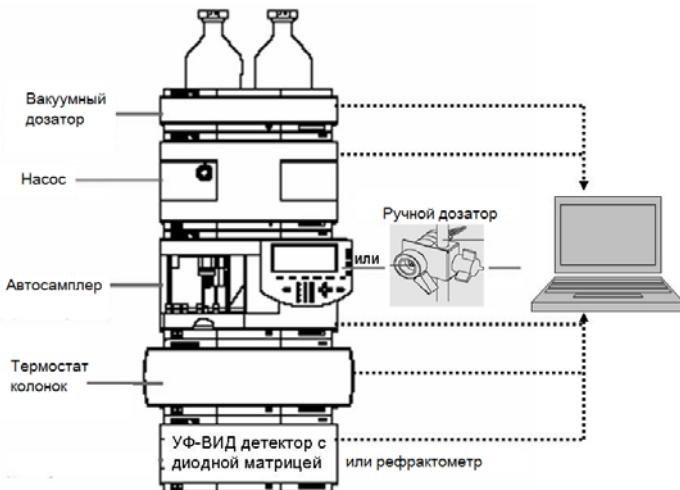


Рис. 4.10. Схема жидкостного хроматографа

Жидкостной хроматограф – более сложный прибор по сравнению с газовым. Это связано с тем, что система подачи элюента включает ряд дополнительных узлов: систему дегазации, градиентное устройство, насосы и измерители давления.

Градиентное устройство должно обеспечить отбор элюентов из двух-трех емкостей в смеситель, затем в колонку. Насосы должны иметь постоянную скорость потока от 0,1 до 10 см³/мин при давлении 400 атм. Кроме того, необходимо тщательное удаление газа из всех используемых растворителей, так как появление пузырьков газа в детекторе недопустимо. Проба вводится с помощью петлевых дозаторов или специальных микрошприцов через прокладку из специальных ненабухающих полимерных материалов.

4.3.6. Движущие силы и режимы хроматографии полимеров

Роль подвижной фазы в жидкостной хроматографии играет жидкость (элюент), движущаяся в каналах между частицами вдоль колонки, заполненной пористым материалом (см. рис. 4.11) [2].

Неподвижной фазой являются поры сорбента, заполненные жидкостью. Средняя скорость передвижения этой фазы вдоль оси колонки равна нулю. Анализируемое вещество перемещается вдоль оси колонки, двигаясь вместе с подвижной фазой и время от времени делая остановки при попадании в неподвижную фазу. Этот процесс иллюстрирует рис. 4.11, где схематически изображено скачкообразное движение макромолекулы с размером R по каналам с размером d_k , соответствующим размеру частиц. Молекулы делают остановки в щелевидных порах, размер которых по порядку величины соответствует размеру макромолекул.

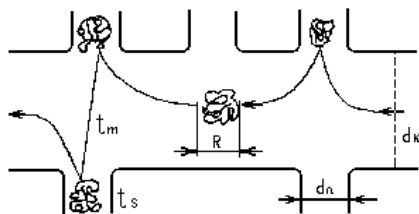


Рис. 4.11. Движение макромолекулы в хроматографической колонке:
 d_k – размер каналов между частицами неподвижной фазы; d_n – размер пор;
 R – размер макромолекулы; t_s – время, проведенное макромолекулой в поре,
 t_m – в подвижной фазе

Если число остановок при движении по колонке достаточно велико, то и общее время движения макромолекулы по колонке достаточно велико по сравнению с характерным временем установления равнове-

сия. В этом случае для определения вероятности нахождения макромолекулы в единице объема неподвижной фазы по отношению к подвижной фазе (или коэффициента распределения K_d равного отношению: концентраций в данных фазах) можно использовать методы равновесной термодинамики. А именно, коэффициент распределения будет определяться свободной энергией перехода макромолекулы из подвижной фазы в неподвижную:

$$K_d = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} = e^{\frac{T\Delta S - \Delta H}{RT}}.$$

Из соотношения сразу можно видеть, что в зависимости от знака ΔG , макромолекулы ведут себя различным образом при попадании в пору (рис. 4.12).

Если $\Delta G > 0$, то K_d стремится к 0 с ростом длины макромолекулы (при этом уменьшается и объем элюирования). Это соответствует *эксклюзионному режиму хроматографии*. При $\Delta G < 0$ K_d экспоненциально растет с ростом ММ и это соответствует *адсорбционному режиму хроматографии*. Таким образом, оба режима хроматографии могут рассматриваться в рамках единого механизма и, более того, плавно меняя энергию взаимодействия сегмента с поверхностью сорбента за счет состава растворителя или температуры, можно обратно переходить от одного режима к другому.

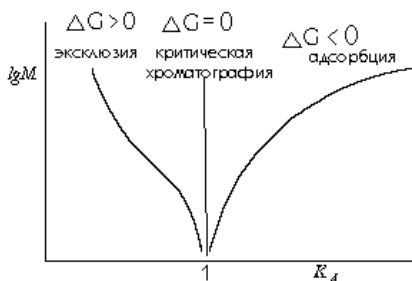


Рис. 4.12. Иллюстрация перехода через критическую точку адсорбции

Точка (для данной пары полимер-сорбент — это состав растворителя и температура), соответствующая равенству $\Delta G = 0$, при которой происходит компенсация энтропийных потерь и энергетического выигрыша при каждом соударении сегмента макромолекулы со стенкой поры называется *критической точкой адсорбции* или *кри-*

тическими условиями хроматографии. Как видим, в этих условиях не происходит деления по ММ и это обстоятельство является предпосылкой для использования режима критической хроматографии для исследования особых видов молекулярной неоднородности полимеров, таких как число и тип аномальных звеньев, в том числе, функциональных групп на концах цепи, анализ различий в топологии: макромолекул (линейные, кольцевые, звездообразные), по длине одного из блоков в блоксополимере. Этот хроматографический метод является относительно новым.

Практическое применение критической хроматографии можно рассмотреть при попытке разделения больших циклических макромолекул, содержащих десятки статистических сегментов, от линейных аналогов. В этом случае применение адсорбционной хроматографии практически невозможно из-за практически необратимой адсорбции. Наиболее селективным методом разделения таких молекул является критическая хроматография. Наилучшее разрешение достигается при использовании колонки с размерами пор, приблизительно соответствующими размеру макромолекул.

На рис. 4.13 показан пример разделения циклического полистирола ($M_w=25000$) от линейного аналога с той же ММ.

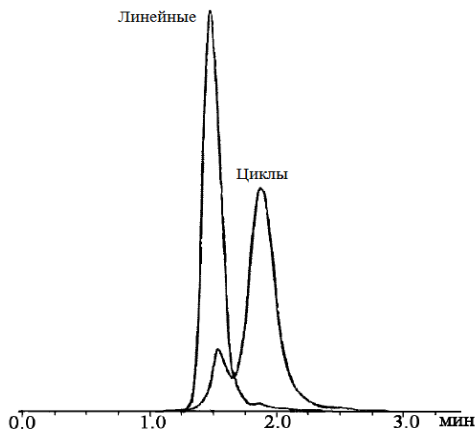


Рис. 4.13. Разделение линейного и циклического полистирола, содержащего примесь линейных макромолекул, в критических условиях: (колонка *Resolve-silica*, элюент – циклогексан – ТГФ (15%))

Режим хроматографии, соответствующий условию $\Delta G < 0$ широко применяется для разделения низкомолекулярных соединений и назы-

вается, в зависимости от химической природы функциональных групп на поверхности сорбента, и, соответственно, типа взаимодействия сорбент–сорбат, адсорбционной, нормальнофазной, обращеннофазной, ион-парной и т.д. хроматографией. Для полимеров его применение ограничено областью слабых взаимодействий вблизи критических условий и областью олигомерных макромолекул, т.к. с ростом длины цепи мы переходим к практически необратимой адсорбции макромолекулы на колонке.

Наиболее практически важным для полимеров является режим эксклюзионной хроматографии, который позволяет разделить макромолекулы по их размеру.

4.3.7. Метод эксклюзионной (гель-проникающей) хроматографии

Эксклюзионная хроматография (Size Exclusion Chromatography, SEC) реализуется, когда поведение макромолекул в порах определяется энтропийной составляющей свободной энергии, а энергетическая составляющая пренебрежимо мала по сравнению с ней. В этом случае коэффициент распределения будет экспоненциально зависеть от соотношения размера макромолекулы и размера пор.

Поведение макромолекул в условиях эксклюзионной хроматографии определяется размером цепи. Размер макромолекулы определяется ее химическим строением, числом звеньев в цепи (или молекулярной массой), топологией (например, размер разветвленной макромолекулы или макроцикла в некоторой степени уменьшается по сравнению с линейной макромолекулой того же химического строения и той же ММ). Кроме того, размер гибких макромолекул в определенной степени зависит от использованного растворителя благодаря эффекту исключенного объема.

Метод получил широкое распространение в лабораторной практике как метод разделения по молекулярным массам, определения средних молекулярных масс и молекулярно-массовых распределений (ММР). Развитие метода началось с середины 50-х годов, когда были созданы первые широкопористые органические сорбенты для разделения водорастворимых полимеров и биополимеров. Для этого варианта хроматографии возникло название «гель-фильтрация (gel-filtration)». С середины 60-х годов появились органические сорбенты на основе стирола для работы в органических растворителях, и появилось название «гель-проникающая хроматография, ГПХ (Gel Permeation Chromatography, GPC)». Оба эти термина не вполне адекватно отражают механизм разделения, однако в силу исторической

традиции их продолжают использовать наряду с термином эксклюзионная хроматография.

Метод не является абсолютным для определения молекулярных масс, и требует соответствующей калибровки, связывающей объем элюента V_R , протекший с начала опыта (или соответствующее ему время) с молекулярной массой.

Рис. 4.14 иллюстрирует калибровочные кривые для полистирола в координатах $\lg M - V_R$ на полужестких органических сорбентах фирмы Waters (Microstygel) с различным размером пор. В качестве характеристики размера пор принята величина, равная длине вытянутой цепи полистирола, исключенной по стерическим причинам из пор.

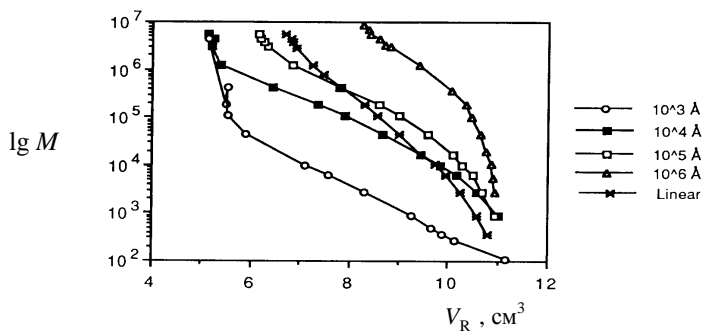


Рис. 4.14. Калибровочные кривые для колонок μ Styragel (Waters) с разным размером пор

Для анализа какого-либо полимера по молекулярным массам необходимо подобрать колонку с подходящим размером пор или серию колонок с разными порами, или воспользоваться колонкой со смесью сорбентов с разными порами (колонка Linear в приведенном примере). Разумеется, чтобы использовать метод ГПХ для анализа ММР необходимо обеспечить условия реализации эксклюзионного механизма разделения, не осложненного эффектами взаимодействия как срединных, так и концевых звеньев цепи. Речь идет об адсорбционном взаимодействии из неполярного растворителя или обращено-фазном взаимодействии неполярных фрагментов цепи при хроматографии гидрофильных полимеров в водной среде. Кроме того, водорастворимые полимеры, содержащие ионизированные группы, способны к сильным электростатическим взаимодействиям и требуют особенно тщательного подбора условий хроматографии.

Подбор условий включает в себя выбор подходящих по химическому строению для конкретного анализа сорбента и растворителя (элюента). Рекомендации можно найти в руководствах фирм-производителей хроматографического оборудования, а также в справочниках и монографиях.

Сорбенты для анализа относительно гидрофобных полимеров, растворимых в органических растворителях, как правило, представляют собой полимерные сферические пористые частицы размером 5-10 мкм. На рынке имеется большой выбор сорбентов и готовых колонок от разных фирм. По химическому строению большинство сорбентов представляет собой сетчатые полимеры на основе стирола и дивинилбензола. Колонки для высокоэффективной эксклюзионной хроматографии пакуют фирмы-производители в растворителе, предназначенном для дальнейшего использования, храниться колонки должны в присутствии растворителя герметически закрытыми. Для высокоэффективной эксклюзионной хроматографии водорастворимых полимеров применяются сорбенты на основе сшитых полимеров гидроксипропилметакрилата или глицидилметакрилата в гидролизованной форме, сорбенты на основе поливинилового спирта. Эти сорбенты имеют высокую механическую прочность наряду с высоким поровым объемом. Применяют также сорбенты на основе силикагеля с химически модифицированной поверхностью пор.

Хроматограмма полимера, полученная в условиях эксклюзионной хроматографии $F(V)$ является отражением функции его молекулярно-массового распределения $W(M)$.

Важнейшей процедурой обработки данных хроматографии является *калибровка хроматографа* по ММ исследуемого полимера. Для калибровки используют стандартные узкодисперсные образцы с известной ММ. Времени (t_R) или объему (V_R), соответствующему максимуму пика узкодисперсного образца, ставится в соответствие его молекулярная масса.

В настоящее время фирмы-производители предлагают довольно широкий спектр наборов узкодисперсных стандартов для различных полимеров. Растворимые в органических растворителях: полистирол, поли(α -метил)стирол, полиметилметакрилат, полибутадиеп, поливинилпиридин; водорастворимые: декстран, пуллулан, полистиролсульфонат, полиэтиленоксид, полиакриловая и полиметакриловая кислоты. Наиболее популярные дешевые и высококачественные стандарты – полистирольные. Разработан также ряд методик калибровки по широким образцам с известным молекулярно-массовым распределением или известным молекулярным

массам разной степени усреднения.

На рис. 4.15 приведен пример хроматограммы смеси полистирольных стандартов, используемых для калибровки. Из этих хроматограмм находят объемы элюирования и строят калибровочную зависимость подобную той, что показана на рис. 4.14.

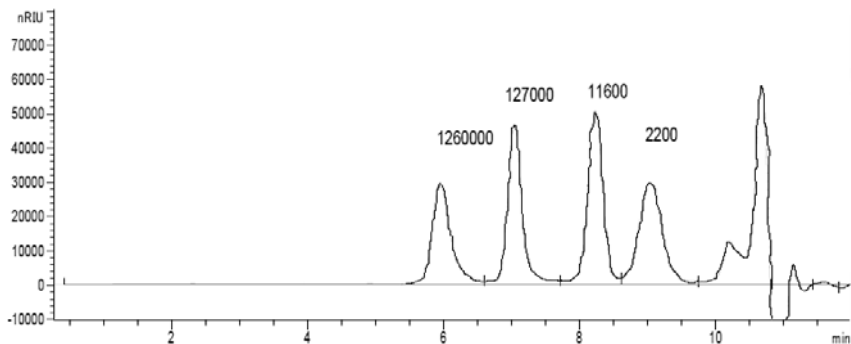


Рис. 4.15. Пример разделения полистирольных стандартов на колонке *PL-gel mixC* (над пиками показана ММ)

4.4. Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа основаны на изучении и использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. Любой электрический параметр (потенциал, электрический ток, количество электричества и др.), функционально связанный с концентрацией определяемого компонента и поддающийся правильному измерению, может служить аналитическим сигналом.

Электрохимические методы анализа можно классифицировать следующим образом: 1) методы без протекания электродной реакции, в которых строение двойного электрического слоя в расчет не принимается (кондуктометрия при низких и высоких частотах); 2) методы, основанные на электродных реакциях в отсутствие тока (потенциометрия) или под током (вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия).

Развитию и совершенствованию электрохимических методов анализа способствовали успехи в области электрохимии и приборостроении. Различия между электрохимическими методами анализа в основном обусловлены природой электродов и измерительными приборами.

4.4.1. Потенциометрический анализ

Потенциометрический метод, основанный на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых гальванических элементов, используют для определения содержания веществ в растворе и измерения различных физико-химических величин.

Для проведения потенциометрического анализа обычно собирают *гальванический элемент*, содержащий как минимум два электрода, которые могут быть погружены в один и тот же раствор (элемент без переноса) или в два различных по составу раствора, имеющих между собой жидкостной контакт (цепь с переносом).

Первый электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определяемых ионов в растворе, называется *индикаторным*. Индикаторные электроды конструируют таким образом, чтобы они обладали высокой чувствительностью (реагировали на малейшее изменение концентрации определяемых ионов) и селективностью (способностью реагировать на изменение концентрации только одного вида ионов и не изменять свой потенциал при изменении концентрации других ионов). Например, существуют электроды для определения концентрации ионов водорода (рН среды) – *водородные, стеклянные, хингидронные* и др.

Второй электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов (индифферентный электрод) называется *электродом сравнения*. Он должен обладать устойчивым во времени потенциалом, не меняющимся при прохождении небольшого тока. Чаще всего в качестве электродов сравнения применяют хлорсеребряные и каломельные электроды.

ЭДС такого гальванического элемента зависит от содержания определяемых ионов.

Величину ЭДС можно рассчитать по разности потенциалов этих электродов.

$$E = \varphi_1 - \varphi_2,$$

где E – электродвижущая сила; φ_1 и φ_2 – потенциалы электродов исследуемой цепи.

Однако потенциал отдельного электрода экспериментально определить невозможно. Поэтому комбинируя данный электрод со стандартным водородным электродом, потенциал которого принят равным нулю при всех значениях температур, находят *стандартный потенциал* данного электрода, который будет равен ЭДС цепи. Стандартные потенциалы применяемых электродов можно найти в справочных таблицах.

Потенциал электрода ϕ связан с активностью и концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе, *уравнением Нернста*:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]\gamma_{ox}}{[red]\gamma_{red}},$$

где E° – стандартный потенциал редокс-системы; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,312 Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, К; F – постоянная Фарадея, равная 96485 Кл/моль; n – число электронов, принимающих участие в электродной реакции; a_{ox} , a_{red} – активности соответственно окисленной и восстановленной форм редокс-системы; $[ox]$, $[red]$ – их молярные концентрации; γ_{ox} , γ_{red} – коэффициенты активности.

Если перейти от \ln к \lg , то при $T=298\text{K}$ (25°C) последнее уравнение запишется так:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}}.$$

Так как в потенциометрии используются разбавленные растворы, где $\gamma = 1$, то активность (a) можно заменить на концентрацию (C).

Существует достаточно много различных индикаторных электродов и электродов сравнения.

Различают два вида потенциометрических измерений:

– *Прямая потенциометрия (ионометрия)* – по экспериментально измеренной ЭДС цепи или потенциалу соответствующего электрода, применения уравнение Нернста, находят активность или концентрацию определяемого вещества. В прямой потенциометрии используют метод градуировочного графика, метод стандартов, метод добавок. Самое известное приложение этого вида потенциометрии – рН-метрия.

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

Результаты титрования представляют в виде графика зависимости $E = f(V_{\text{титранта}})$ или для нахождения точки эквивалентности строят дифференциальную кривую (рис. 4.16).

Потенциометрическое титрование можно вести в присутствии других ионов, мешающих определению потенциала при прямой потенциометрии. Для этого подбирают титрант, который взаимодействует химически только с определяемым веществом и не

реагирует с другими соединениями в анализируемой системе.

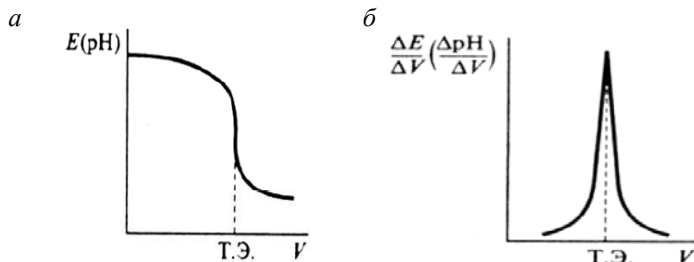


Рис. 4.16. Кривые потенциометрического титрования:
а – обычная кривая; б – дифференциальная кривая

При потенциометрическом титровании могут быть использованы следующие типы химических реакций, в ходе которых изменяется концентрация потенциалопределяющих ионов: реакции кислотно-основного взаимодействия, реакции окисления-восстановления, реакции осаждения и комплексообразования.

Кислотно-основное титрование. В качестве индикаторного обычно используют стеклянный электрод. Потенциометрический метод позволяет провести количественное определение компонентов смеси кислот, если константы диссоциации различаются не менее чем на три порядка.

Комплексонометрическое титрование. Потенциометрическое титрование катионов комплексоном III (ЭДТА) можно проводить с использованием в качестве индикаторного электрода – электрод соответствующего металла (титрование солей меди с медным электродом, солей цинка – с цинковым и т.д.) или подходящего ионоселективного электрода.

Титрование по методу осаждения. Индикаторными электродами в методах потенциометрического титрования, использующих реакции осаждения, служат металлические или мембранные электроды, чувствительные к определяемому иону или иону-осадителю.

Окислительно-восстановительное титрование. Кривые окислительно-восстановительного титрования могут быть построены в координатах или $\text{p}C - V_{\text{титранта}}$ или $E - V_{\text{титранта}}$, где C – концентрация участника реакции. Кривые титрования первого типа представляют практический интерес, когда имеется индикаторный электрод, чувствительный к C . Кривые второго типа имеют более общее значение, так как любое окислительно-восстановительное титрование может быть проведено по измерению E с использованием

индикаторного электрода из благородного металла, чаще всего платины.

Результаты определения методом потенциометрического титрования более точны, чем при использовании прямой потенциометрии, так как в этом случае вблизи точки эквивалентности небольшому изменению концентрации соответствует большое изменение потенциала индикаторного электрода.

Аппаратура для проведения прямой потенциометрии и потенциометрического титрования одна и та же. В схему потенциометрических измерений входят индикаторный электрод, электрод сравнения и потенциало-измеряющий прибор. В качестве последнего используют различные потенциометры и рН-метры. Перед измерением рН проводят настройку приборов по буферным растворам.

Потенциометрические методы успешно применяют в анализе мутных и окрашенных растворов, вязких пастах, при этом исключая операции фильтрации и перегонки, в анализе растворов на основе смешанных и неводных растворителей. Этим методом можно определять несколько веществ в одном растворе без предварительного разделения.

Потенциометрические измерения относят к группе неразрушающих способов контроля, и анализируемый раствор может быть использован для дальнейших исследований. Погрешность определения при прямом потенциометрическом измерении составляет 2-10%, при проведении потенциометрического титрования – 0,5-1,0%. Интервал определения содержания компонентов потенциометрическим методом в различных природных и промышленных объектах – в пределах от 0 до 14 рН для стеклянных электродов, и от 10 до 10^{-5} – 10^{-7} М определяемого иона для других типов ионоселективных электродов.

Одним из достоинств метода потенциометрического титрования является возможность полной или частичной его автоматизации. Автоматизировать можно подачу титранта, запись кривой титрования, отключение подачи титранта в заданный момент титрования, соответствующий точке эквивалентности.

К недостаткам потенциометрического титрования можно отнести не всегда быстрое установление потенциала после добавления титранта и необходимость во многих случаях делать при титровании большое число отсчетов.

4.4.2. Кондуктометрический анализ

Измерение электрической проводимости растворов является осно-

вой 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. Кондуктометрию используют в автоматизированных схемах контроля и управления. Измеряя электролитическую проводимость растворов, можно определить основность органических кислот, растворимость и произведение растворимости малорастворимых соединений, влажность различных объектов. Большое значение имеет также определение кислотности различных растворов методом кондуктометрического титрования.

Электропроводность растворов обусловлена диссоциацией растворенного вещества и миграцией образующихся ионов под действием внешнего источника напряжения.

Движущиеся ионы в поле электрического тока испытывают тормозящее действие со стороны молекул растворителя – *релаксационный эффект* – и со стороны противоположно заряженных ионов – *электрофоретический эффект*. В результате этих торможений раствор оказывает сопротивление прохождению электрического тока. То есть *электропроводность* (W) – это величина обратная сопротивлению (R):

$$W = \frac{1}{R}, \text{ [Ом}^{-1}\text{ = См (сименс)]}.$$

Зависимость электропроводности от концентрации выражается уравнением

$$W = K \cdot \frac{S \cdot C \cdot U}{L},$$

где K – коэффициент пропорциональности; S – площадь электродов; C – концентрация ионов; U – подвижность ионов; L – расстояние между электродами.

Для данной пары электродов при $S, L = const$ получим:

$$W = K \cdot C \cdot U.$$

Таким образом, в кондуктометрии аналитическим сигналом является электропроводность.

Различают удельную (κ , каппа) и эквивалентную электропроводность (λ , лямда).

Удельная электропроводность (κ) – это электропроводность 1 см^3 раствора, находящегося между электродами площадью 1 см^2 каждый, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга. Размерность: $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$.

$$W = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{L} = \kappa \cdot \frac{S}{L},$$

где ρ – удельное сопротивление раствора.

Эквивалентная электропроводность (λ) – это электропроводность 1 н раствора электролита, измеренная при расстоянии $L = 1\text{ см}$. Размерность: $\text{См} \cdot \text{см}^2 / (\text{моль} \cdot \text{экв})$.

Зависимость κ и λ выражается уравнением

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{C_{\text{н}}},$$

где $C_{\text{н}}$ – нормальная концентрация, моль-экв/л.

В соответствии с законом независимого движения ионов *Кольрауша* эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении λ_{∞} равна сумме подвижностей ионов λ_+ и λ_- подвижность иона равна произведению абсолютной скорости его движения на число Фарадея (96500 Кл).

Для сильных электролитов зависимость проводимости от концентрации выражается уравнением *Кольрауша*

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C},$$

$$\lambda_{\infty} = \lambda_+ + \lambda_-,$$

где A – коэффициент, зависящий от природы растворителя.

Различают прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование:

– *Прямая кондуктометрия* – используют в том случае, если необходимо определить суммарное содержание ионов в растворе, так как электрическая проводимость является величиной аддитивной и определяется присутствием всех ионов в растворе.

При использовании метода прямой кондуктометрии готовят серию стандартных растворов (с известным содержанием анализируемого электролита) и определяют их электрическую проводимость. По полученным данным строят калибровочную кривую – график зависимости удельной электрической проводимости раствора от его

концентрации.

При проведении анализа методом прямой кондуктометрии необходимо определять значение постоянной электролитической ячейки (k) путем измерения в данной электролитической ячейке сопротивления стандартного раствора KCl (R_{KCl}) с определенной концентрацией (0,002 н):

$$k = \kappa_{KCl} \cdot R_{KCl}.$$

где κ_{KCl} – удельная электропроводность раствора KCl при соответствующей температуре (табл. 4.2); R_{KCl} – сопротивление раствора KCl .

При работе с прибором, позволяющим определять непосредственно значение электропроводности κ , константу ячейки определяют в соответствии с формулой

$$k = \frac{\kappa_{KCl}}{\kappa'_{KCl}},$$

где κ'_{KCl} – измеренная на приборе электропроводность раствора KCl концентрации 0,02 моль-экв/л, κ_{KCl} – удельная электропроводность стандартного раствора KCl при соответствующей температуре (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Зависимость удельной электропроводности от температуры

| $t, ^\circ C$ | $\kappa, \text{См м}^{-1}$ | $t, ^\circ C$ | $\kappa, \text{См м}^{-1}$ |
|---------------|----------------------------|---------------|----------------------------|
| 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 |

Затем определяют удельную электропроводность анализируемого раствора неизвестной концентрации и с помощью калибровочной кривой вычисляют содержание в нем электролита с учетом константы ячейки по одной из формул:

$$\kappa = k / R \quad \text{или} \quad \kappa = k \cdot \kappa',$$

где R – значение сопротивления по показаниям прибора; κ' – значения электропроводности по показаниям прибора.

Прямые кондуктометрические измерения проводят для контроля

качества воды, для анализа водных вытяжек. Прямое кондуктометрическое определение удобно также и для серийных анализов растворов, содержащих только один электролит, особенно мутных или окрашенных растворов. Нередко его сочетают с другими методами, такими как потенциометрия, рефрактометрия, хроматография.

Однако сложности зависимости электропроводности от концентрации существенно отражаются на этом методе. С ростом концентрации электропроводность вначале растет, а при более высоких концентрациях (> 3 н) резко уменьшается. Этот метод применим для анализа разбавленных растворов.

– *Кондуктометрическое титрование* – точку эквивалентности определяют по резкому излому кривой зависимости электропроводности от объема титранта (рис. 4.17).

При этом могут быть использованы все типы реакций (нейтрализации, осаждения, комплексообразования), при которых достаточно резко изменяется электропроводность.

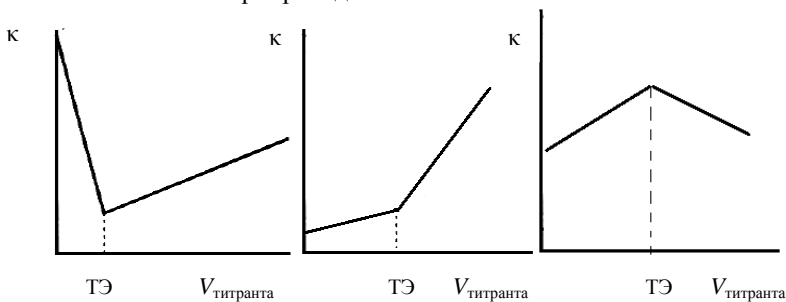


Рис. 4.17. Виды зависимости удельной электрической проводимости от объема прилитого титранта

Для получения резкого излома на кривой титрования следует учитывать эффект разбавления. Его сводят к минимуму, титрованием больших объемов (100 см^3) исследуемого вещества концентрированным раствором титранта из микробюретки ($2-5 \text{ см}^3$). Для получения надежных результатов следует учитывать различные факторы, влияющие на электропроводность (константа диссоциации, подвижность ионов, ионная сила раствора и т. д.). При правильном подборе титранта и растворителя создают благоприятные условия кондуктометрического титрования.

Достоинством кондуктометрического титрования является возможность раздельного определения смесей кислот и оснований, титрование мутных и окрашенных растворов при точности 2 %.

4.4.3. Полярографический анализ (вольтамперометрия)

Вольтамперометрический метод анализа основан на использовании явления поляризации электрода, получении и интерпретации вольтамперных (поляризационных) кривых, отражающих зависимость силы тока от приложенного напряжения.

В настоящее время этот метод применяется не только для проведения научно-исследовательских работ, но и для аналитического контроля различных производств, включая производство полимеров. В техническом анализе полимеров его применяют для анализа мономеров, для определения в полимерах остаточного мономера, примесей катализаторов, содержания пластификаторов, стабилизаторов. С его помощью можно изучать и контролировать процессы получения и деструкции полимеров.

В вольтамперометрии используют два электрода резко отличающиеся размерами поверхности: рабочий поляризуемый электрод с малой поверхностью (микроэлектрод) и неполяризуемый электрод сравнения. Если рабочим электродом является ртутной капающий, то метод анализа называется *полярографическим*. Электродом сравнения служит каломельный, хлорсеребряный электроды или слой ртути на дне электролизера.

Ртутный капающий электрод представляет собой капилляр, из которого медленно истекает по каплям ртуть – первый электрод (рис. 4.18). На дне ячейки находится слой ртути с большой поверхностью (второй электрод), обычно служащий анодом. Восстановление определяемых ионов происходит на капле ртути. Со временем капля отрывается и падает на дно сосуда. Появляется новая капля с чистой поверхностью, что создает требуемые условия для анализа.

На эти электроды от внешнего источника тока плавно подается напряжение. Так как поверхности электродов различны, то на большом электроде плотность тока будет ничтожно мала, т.е. потенциал его практически будет постоянным. На микроэлектроде плотность тока будет значительной. По мере увеличения напряжения увеличится сила тока между электродами, а, следовательно, плотность тока на микроэлектроде. Сила тока возрастает до тех пор, пока не будет достигнута величина разности потенциалов, достаточная для разложения электролита – потенциала разложения.

Вольтамперная кривая (полярографическая волна). Поскольку

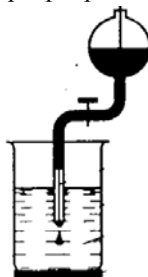


Рис. 4.18.
Схема ртутного капающего электрода

в вольтамперометрии один из электродов не поляризуется и для него потенциал остается постоянным, подаваемое на ячейку напряжение проявляется в изменении потенциала только рабочего электрода. Если потенциал рабочего электрода измерять относительно потенциала электрода сравнения, условно приняв последний за нуль, то $E = E_a$ для рабочего микроанода и $E = -E_k$ для рабочего микрокатода. Таким образом, регистрируемая вольтамперная кривая (полярограмма) отражает электрохимический процесс, происходящий только на одном электроде. Если в растворе присутствуют вещества, способные электрохимически восстанавливаться или окисляться, то при наложении на ячейку линейно изменяющегося напряжения (скорость не превышает 200 мВ/мин) кривая $I=f(E)$ имеет форму волны (в отсутствие электрохимической реакции эта зависимость линейна, как следует из закона Ома).

Общий вид полярограммы представлен на рис. 4.19.

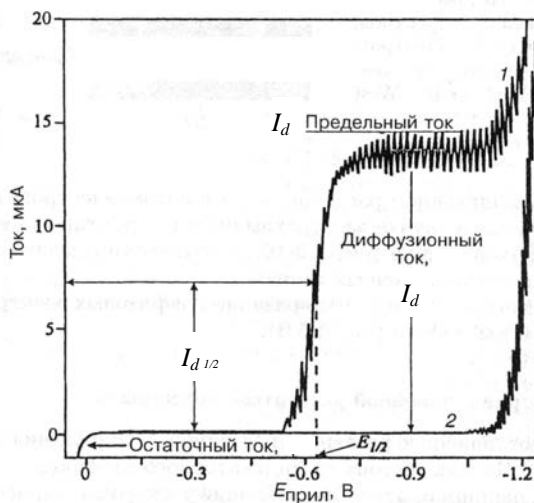


Рис. 4.19. Полярограмма раствора, содержащего катионы кадмия и свинца: I — ток, E — приложенный потенциал относительно насыщенного каломельного электрода

При низких значениях потенциала, величина которого не достаточна для того, чтобы на рабочем микроэлектроде происходила электрохимическая реакция, через ячейку проходит очень незначительный остаточный ток, обусловленный, прежде всего, током заряжения двойного электрического слоя и присутствием в растворе электрохимически более активных, чем анализируемое вещество, примесей.

При увеличении потенциала электрохимически активное вещество (называемое деполяризатором) вступает в электрохимическую реакцию на электроде и ток в результате этого резко возрастает. Это так называемый фарадеевский или предельный ток. Постепенное повышение напряжения, а, следовательно, и силы тока, приводит к такому моменту, когда количество восстанавливающихся ионов будет равно количеству ионов, поступающих к микроэлектроду за счет диффузии из объема раствора, т.е. ток возрастает до некоторого предельного значения, оставаясь затем постоянным. Предельный ток обусловлен тем, что в данной области потенциалов практически весь деполяризатор из приэлектродного слоя исчерпан в результате электрохимической реакции, а обедненный слой обогащается за счет диффузии. Скорость диффузии в этих условиях контролирует скорость электрохимического процесса в целом. Такой ток называют *предельным диффузионным* (I_d), он равен разности между предельным и остаточным током (рис. 4.19).

Потенциал в точке $E_{1/2}$ называется *потенциалом полуволны*, он равен $1/2$ диффузионного тока.

Назначение и выбор индифферентного электролита (фона).

Движение ионов определяемого вещества к индикаторному электроду может быть не только за счет диффузии, но и за счет электростатических сил притяжения, за счет возникновения, так называемого миграционного тока, т.е. $I_{\text{пред}} = I_{\text{дифф}} + I_{\text{мигр}}$.

Для того чтобы исключить электростатическое перемещение деполяризатора (миграцию) в поле электрода и понизить сопротивление в ячейке, измерение проводят в присутствии большого избытка сильного электролита, называемого *фоном*. Являясь электрохимически индифферентным, вещество фонового раствора может вступать в химические реакции (часто это реакции комплексообразования) с определяемым веществом.

Фоновый электролит содержит катионы, восстанавливающиеся при более отрицательных потенциалах, чем определяемый катион. Чаще всего это соли аммония, натрия, калия, кальция, лития; их $E_{1/2} = -2,3 \div -2,5$ В. Концентрация фона должна быть в 100-1000 раз больше концентрации определяемого иона.

Катионы фона движутся к электроду, но не разряжаются при данном потенциале (восстановления иона). Они остаются у поверхности электрода, образуя двойной электрический слой. Электрическое поле индикаторного электрода экранируется ионами фона, и поэтому ионы анализируемого вещества не притягиваются электродом, а движутся к нему вследствие диффузии. Индифферентный электролит также увеличивает электропроводность

раствора. Его подбирают опытным путем.

Искажение вольтамперной кривой возможно за счет возникновения максимумов, обусловленных гидродинамическими явлениями в растворе, вызываемыми ртутной каплей и адсорбционными процессами (движение ртутной капли вызывает дополнительное перемешивание). Их устраняют добавлением поверхностно активных веществ (ПАВ) – желатин, агар-агар и т.д.

Вольтамперные кривые искажаются волнами кислорода. Для удаления кислорода через раствор деполяризатора пропускают индифферентный газ в кислой среде – это N_2 , H_2 , CO_2 , инертные газы или добавляют Na_2SO_3 в щелочной среде.

Анализ полярограммы. Интерпретируя полярограмму можно получить ценную аналитическую информацию (рис. 4.19):

– *Потенциал полуволны $E_{1/2}$* является качественной характеристикой деполяризатора. Он характеризует природу восстанавливающегося катиона и не зависит от его концентрации. Для разных катионов, полярографируемых в одних и тех же условиях, он неодинаков, что и позволяет открывать различные катионы в растворе. Потенциал полуволны $E_{1/2}$ зависит, кроме природы самого восстанавливающегося вещества, от природы растворителя, фонового электролита, состава и pH анализируемого раствора, присутствия веществ-комплексобразователей, температуры.

Величина потенциала полуволны открываемого или определяемого катиона должна быть меньше величины потенциала разряда ионов фонового электролита.

В табл. 4.3 приведены в качестве примера значения потенциала полуволны для некоторых катионов с указанием состава фона. Из таблицы следует, что состав фона и pH раствора существенно влияют на величину потенциала полуволны.

Если в анализируемом растворе присутствуют несколько восстанавливающихся веществ, причем разность между значениями их потенциалов полуволны составляет не менее 0,2 В, то на полярограмме наблюдаются несколько волн, каждая из которых отвечает тому или иному восстанавливаемому веществу.

– *Предельный диффузионный ток I_d* или высота полярографической волны h является количественной характеристикой. Согласно уравнению Ильковича I_d линейно связан с концентрацией деполяризатора в объеме раствора

$$I_d = 605 \cdot z \cdot D^{1/2} \cdot m \cdot t^{2/3} \cdot \tau^{1/6} C_m,$$

где z – заряд иона; D – коэффициент диффузии, $\text{см} \cdot \text{с}^{-2}$; m – масса ртути, вытекающей из капилляра в 1 с, $\text{г} \cdot \text{с}^{-1}$; τ – время образования капли (период капания), с; C_m – молярная концентрация, $\text{моль}/\text{дм}^3$.

Коэффициент диффузии определяется с помощью стандартных растворов, т.е. при $m, \tau = \text{const}$, а следовательно и $D = \text{const}$.

Тогда уравнение Ильковича примет вид

$$I_d = k \cdot C_m.$$

Таблица 4.3

Значения потенциала полувольты $E_{1/2}$ некоторых катионов металлов (относительно насыщенного каломельного электрода)

| Электродная реакция | $E_{1/2}$, В | Фоновый электролит (состав фона) |
|--|---------------|---|
| $\text{As}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{As}^0$ | -0,70 | 1М H_2SO_4 +0,01 % желатина |
| $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}^0$ | -0,60 | 0,1М HCl |
| $\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}^0$ | -1,03 | 1М KSCN |
| $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$ | -0,38 | 1М $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (рН = 12). |
| $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^0$ | -1,37 | 1М HClO_4 (рН = 0-2). |
| $\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^0$ | -1,54 | 0,5М NH_3 + 0,5М NH_4Cl |
| $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^0$ | -1,06 | 1 М NH_3 +0,2 М NH_4Cl +0,005 % желатина |
| $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^0$ | -1,02 | 1М KCl |

Основные преимущества метода: экспрессность; низкий предел обнаружения $10^{-5} \div 10^{-6}$ моль/дм³ (в некоторых случаях до 10^{-9} моль/дм³), поэтому ее применяют для определения примесей в различных особо чистых объектах; достаточная точность ≈ 3 %; возможность одновременного определения нескольких компонентов без их предварительного разделения; возможность автоматизации. Применение современной электронной аппаратуры позволяет использовать этот метод для автоматического контроля производственных процессов.

Различают два вида вольтамперометрических методов:

– *Прямая вольтамперометрия* – для количественного определения какого-либо вещества полярографическим методом, его переводят в раствор, создают определенную среду (рН), удаляют мешающие примеси (вещества, которые имеют близкие значения $E_{1/2}$ с

деполяризатором), добавляют фон и ПАВ, удаляют растворенный кислород и полярографируют. Определить концентрацию деполяризатора можно одним из следующих методов (во всех случаях используют стандартные растворы, состав которых должен быть максимально приближен к составу анализируемого раствора; условия полярографирования стандартных и анализируемых растворов должны быть одинаковыми): метод стандартов, метод градуировочного графика, метод добавок.

– *Амперометрическое титрование* проводят при потенциале, соответствующем предельному диффузионному току деполяризатора – одного из участников химической реакции, и регистрируют изменение тока в ходе титрования. По кривой зависимости ток – объем титранта находят точку эквивалентности (рис. 4.20). Амперометрическое титрование возможно при использовании химической реакции, отвечающей требованиям титриметрии, в ходе которой в объеме раствора изменяется содержание полярографически активного компонента, а, следовательно, в соответствии с уравнением Ильковича, предельный ток его электрохимического восстановления или окисления.

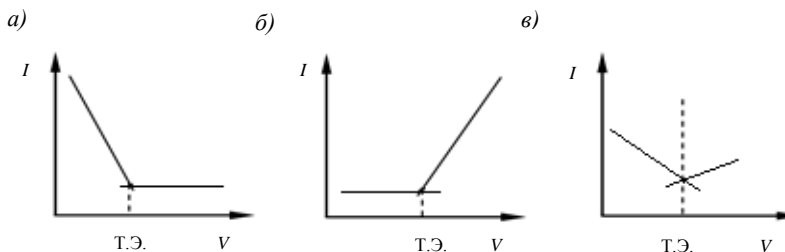


Рис. 4.20. Виды кривых амперометрического титрования:
 а – электроактивно определяемое вещество; б – электроактивен титрант;
 в – электроактивны определяемое вещество и титрант

При амперометрическом титровании следует особое внимание уделять выбору полярографического фона, учитывая возможные побочные химические реакции, связанные с изменением равновесия химической реакции титрования и состояния ионов определяемого вещества и титранта в растворе.

Перед выполнением амперометрического титрования необходимо на амперометрической установке зарегистрировать вольтамперную кривую электрохимически активного компонента. По этой кривой выбирают потенциал для титрования, соответствующий участку предельного диффузионного тока.

Аналитические возможности метода амперометрического

титрования широки. Этим методом можно определять практически все элементы периодической системы и большое число органических соединений, используя реакции осаждения, комплексообразования, окисления – восстановления и кислотно-основного взаимодействия. Основным достоинством метода является высокая избирательность: подбором потенциала достигают условий, при которых в электрохимической реакции участвует только одно вещество из многокомпонентной смеси – участник химической реакции. Нижний предел определяемых концентраций 10^{-6} М. Воспроизводимость результатов значительно лучше, чем в методе полярографического анализа, поскольку регистрируют изменение тока в ходе титрования. По этой же причине отпадает необходимость удалять из раствора кислород и подавлять полярографические максимумы. Метод прост и не требует сложной дорогостоящей аппаратуры (титрование может быть проведено на любой полярографической установке).

При амперометрическом титровании следует отдавать предпочтение микробюреткам, для того чтобы можно было пренебречь разбавлением раствора в ходе титрования и не вносить соответствующие поправки в значение тока.

4.5. Рентгеноструктурный анализ

Для получения информации о пространственном строении вещества, в том числе и полимеров, используют рентгеновское излучение, длина волны которого от 0,1 до 100 Å. На практике для получения сигналов (рефлексов) от полимеров наиболее часто используют медный антиматрикс и никелевый фильтр, с помощью которого от непрерывного спектра R-излучения выделяется K_{α} -линия с длиной волны $\lambda = 1,54$ Å. Исследование полимеров с помощью такого излучения позволяет получить информацию как о молекулярной структуре (дифракция рентгеновских лучей под большими углами), так и о надмолекулярной структуре (дифракция R-лучей под малыми углами).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) основан на явлениях отражения, рассеяния, дифракции и интерференции R-лучей. Понятия «дифракция» и «интерференция» лучей вам известны из курса физики.

Дифракция присуща всем видам излучения: при наличии в экране нескольких щелей (дефектов) каждая из них оказывается источником круговых или сферических волн (рис. 4.21). Эти волны интерферируют (взаимодействуют) друг с другом, взаимно уничтожаясь в одних местах и усиливаясь в других (рис. 4.22).

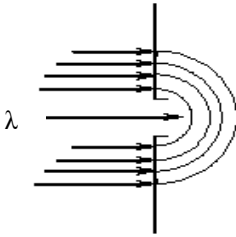


Рис. 4.21. Дифракция на одной щели

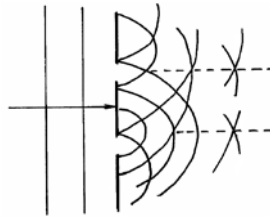


Рис. 4.22. Интерференция волн

В 1913 году отец и сын Брэгги (англичане) и русский ученый Вульф обнаружили, что пучок R-лучей, выходящий из кристалла, ведет себя так, как если бы он был отражен от зеркала (плоскости). Такие плоскости можно условно провести через центры атомов кристалла. Таким образом, кристалл представляется как семейство параллельных плоскостей, находящихся на одинаковом расстоянии друг от друга. Предполагается, что число атомных плоскостей данного семейства велико. Рассмотрим кристалл в виде нескольких атомных плоскостей (рис. 4.23), расположенных друг от друга на расстоянии d , которое соизмеримо или несколько больше, чем длина волны излучения.

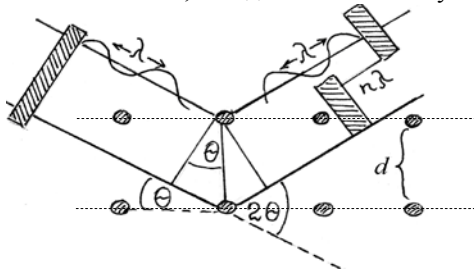


Рис. 4.23. Схема хода падающих и отраженных лучей в кристалле

Пусть на кристалл падает параллельный пучок монохроматических (определенной длины волны λ) рентгеновских лучей под некоторым углом скольжения θ по отношению к атомной плоскости кристалла, тогда угол отражения равен 2θ . Если разность хода между лучами, отраженными от разных плоскостей, кратна длине волны λ падающего излучения, то будет иметь место интерференция с усилением. Условие эффективного зеркального отражения выражается **формулой Вульфа-Брэгга**:

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

где θ – угол отражения (измеряется экспериментально), d – межплоскостное расстояние (основной источник информации о веществе), λ – длина волны (известна, зависит от анода), n – целое число (1, 2, 3 и т.д.). Число n называется *порядком спектра* или *порядком отражения* 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.

Обработка результатов сводится к вычислению размеров периодов идентичности d (межплоскостного расстояния) при известной λ и экспериментально определенном угле θ для максимума отраженного излучения. Структурная упорядоченность расположения макромолекул и их частей обуславливает существование нескольких уровней периодичности, характеризуемых своей величиной периода, каждому из которых соответствует своя величина угла θ максимума отражения.

4.5.1. Формы представления результатов рентгеноструктурного анализа

Методически РСА выполняется по одному из трех вариантов, отличающихся способом подготовки образца и формой представления результатов.

Метод Лауэ используется для изучения монокристаллов достаточно больших размеров (более 1 мм в периметре). Образец помещается на пути сплошного (полихроматического) рентгеновского излучения, в котором всегда найдется длина волны, которая удовлетворяет условию дифракции. Рентгенограмма представляет собой систему пятен (точечных рефлексов) от разных упорядоченностей. Для полимеров этот метод практически не применяется из-за трудностей получения монокристаллов таких размеров.

Метод вращения или качания (метод Брэггов) основан на использовании монокристалла и монохроматического излучения. При вращении или качании кристалл может повернуться такой плоскостью, для которой выполняется закон Вульфа-Брегга. Всякий раз, когда это случается, возникает соответствующий рефлекс, фиксируемый фотопленкой, размещенной на внутренней стороне цилиндра, в центре которого вращается или качается образец.

Метод порошка наиболее приемлем для полимеров. Для получе-

ния рентгенограммы монохроматический пучок R-лучей направляется на поликристаллический образец (порошок). При встрече луча с тем кристаллом, ориентация которого по отношению к падающему излучению удовлетворяет закону Вульфа-Брэгга, происходит дифракция от каждой системы одинаково ориентированных плоскостей. Рентгенограмма получается в виде концентрических окружностей (колец), фиксируемых фотопленкой, расположенной перпендикулярно падающему лучу за образцом.

Рентгенограмму также можно записать в виде зависимости интегральной интенсивности любого дифракционного рефлекса от угла 2θ . На рис. 4.24 приведены условные дифрактограммы для полимеров, имеющих высокую степень кристалличности (а), смешанную структуру (б) и аморфную структуру (в).

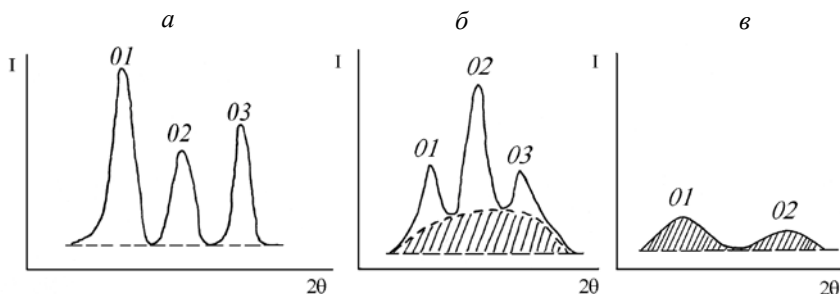


Рис. 4.24. Типичные дифрактограммы полимеров:
заштрихованная площадь – аморфное гало; 01, 02, 03 – рефлексы

4.5.2. Использование результатов рентгеноструктурного анализа для решения проблем в технологии полимеров

Рентгеноструктурный анализ 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.

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 про-

гнозирования поведения полимера при термомеханических воздействиях в условиях переработки.

Достоинством РСА по сравнению с электронной микроскопией, позволяющей получать подобную информацию о надмолекулярной структуре, является простота подготовки образца в методе порошка, большой объем информации при меньших затратах времени на анализ.

4.5.3. Функциональная схема прибора и принцип формирования сигнала

Рентгеновские приборы должны отвечать некоторым основным требованиям, которые диктуются законом Вульфа-Брэгга и оптикой Р-лучей:

- возможность получения поли- и монохроматического излучения;
- фокусировка пучка;
- обеспечение автоматического выполнения закона;
- усреднение отражения по поверхности образца;
- пропорциональность детектора излучения количеству рентгеновских квантов;
- автоматическая отметка угла дифракции.

На рис. 4.25 приведена функциональная схема прибора ДРОН-3М.

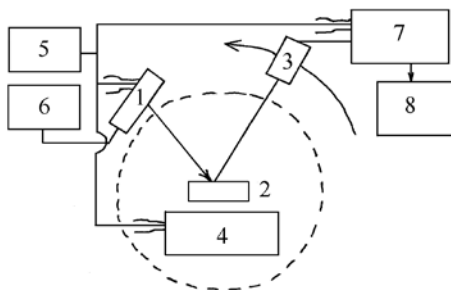


Рис. 4.25. Блок-схема прибора ДРОН-3М:

1 – рентгеновская трубка; 2 – образец; 3 – детектор излучения; 4 – механизм гониометра с автоматикой угла дифракции; 5 – система питания; 6 – система охлаждения; 7 – система обработки сигнала детектора; 8 – регистрирующее устройство

Монохроматичность обеспечивается использованием фольги из металла, пропускающего одну длину волны и, по возможности, поглощающего другие длины волн. Таким свойством обладает никелевая фольга, поглощающая на 97 % излучения от медного антикатада и пропускающая с очень малым поглощением $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.

Линз, способных фокусировать R-лучи, пока нет. Поэтому в конструкции прибора используют специальные устройства для выбора и измерения углов θ – гониометры. В гониометре автоматически поддерживается фокусировка излучения при любом угле дифракции. В нем автоматически выполняется закон Вульфа – Брэгга за счет того, что угловая скорость вращения образца, на который падает излучение, в любой момент времени в 2 раза меньше скорости движения детектора (приемника) излучения. Благодаря этому, в любой момент времени детектор располагается под углом 2θ к падающему излучению, а образец под углом θ .

Усреднение всех расположений плоскостей отражения в образце происходит за счет вращения его вокруг оси, перпендикулярной плоскости отражения.

В качестве детектора сигналов используется сцинтилляционный счетчик с фотоумножителем, имеющий хорошую пропорциональность числу подаваемых на него рентгеновских квантов. На рентгенограмме для облегчения расшифровки автоматически отмечается угол дифракции специальной электронной схемой, связанной с механизмом движения образца, расположенного в гониометре.

4.5.4. Расшифровка дифрактограмм и обработка результатов анализа

Определение размера структурных элементов. При изучении рентгенограмм или дифрактограмм, полученных от образцов различных полимеров или одного полимера, но полученного в различных условиях, было замечено, что одни и те же рентгеновские рефлексы имеют различную ширину. Это объясняется малыми размерами кристаллитов и их дефектностью. Если не учитывать вклад дефектности в расширение сигнала, то можно определить размеры кристаллитов по расширению рефлекса, так как вклад дефектности на порядок ниже.

Под размером кристаллита (L) понимают его эффективный размер, т.е. некоторую величину, характеризующую порядок размеров кристаллита. Величину L можно рассчитать по формуле Шерера

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где L – размер кристаллита, ангстремы; λ – длина волны, ангстремы; β – расширение линии, радиан; θ – брэгговский угол, градус; k – коэффициент, зависящий от формы кристаллита.

Величина β определяется на уровне половины высоты максимума линии после вычета фона и аморфного гало, если оно находится под пиками кристалличности. Коэффициент $k = 0,9$, если известна форма кристаллита, и $k = 1$, если кристалл имеет сферическую форму. В последнем случае $L = 0,75D$, где D – диаметр сферы. Для порошка, состоящего из однородных зерен объема V , $L = \sqrt[3]{V}$ с погрешностью, меньшей 20 %, объем кристалла равен L^3 с погрешностью, менее 50 %.

Чтобы получить правильное значение β , используют эталон, чаще всего NaCl, с наиболее интенсивным рефлексом при $2\theta = 31^\circ 34'$ или хорошо закристаллизованный с достаточно большими зернами эталонный образец изучаемого полимера. Для него

$$\beta = \sqrt{B^2 \cdot b^2},$$

где B – ширина линии изучаемого полимера; b – ширина линии эталона.

Эталон и исследуемый образец исследуют при одинаковой ширине щели и уменьшении интенсивности первичного пучка для эталона (поправка должна быть достаточно малой). На дифракционной кривой, ширина линии измеряется в миллиметрах. Для того чтобы применять формулы для расчета L и β , необходимо выполнить пересчет. Например, пусть одному угловому градусу на ленте соответствует расстояние 27,3 мм. В свою очередь известно, что одному радиану соответствует примерно 57,3 град. Тогда для L в ангстремах получаем

$$L = \frac{0,9\lambda \cdot 27,3 \cdot 57,3}{\beta \cos\theta} = \frac{1408\lambda}{\beta \cos\theta}.$$

При $2\theta = 20^\circ$, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, $\beta = 2,2 \text{ мм}$. $L = 1000 \text{ \AA}$, а при $\beta = 220 \text{ мм}$ и тех же значениях других параметров $L = 10 \text{ \AA}$. При $\beta = 220 \text{ мм}$ линия очень широкой интенсивности, практически плохо наблюдается, а при $\beta = 2,2 \text{ мм}$ это предельно измеряемая линия.

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

Определение степени кристалличности полимеров. РСА позволяет провести фазовый анализ полимеров. Частным случаем рентгеновского фазового анализа 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: ИКС-, ЯМР-спектроскопией, дилатометрией, 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^2 той же бумаги, на которой они нанесены, и из пропорции находят площади каждой фигуры. Примеры деления площадей приведены на рис. 4.26.

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.

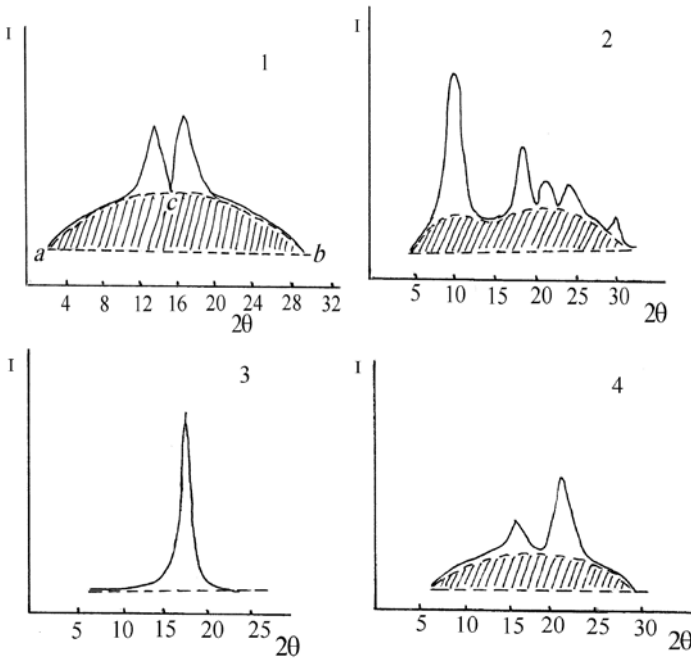


Рис. 4.26. Деление площади под дифракционной кривой:
 ab – линия фона; abc – линия гало; 1 – изотактический полистирол;
 2 – поли-4-метилпентен-1; 3 – политетрафторэтилен; 4 – полипропиленоксид

4.6. Термический анализ

Большинство химических и физических процессов сопровождается выделением или поглощением тепла – это процессы кристаллизации, плавления, обезвоживания, распада сложных соединений, полиморфного превращения и др. *Термический анализ* представляет собой совокупность методов определения температур фазовых и химических превращений в исследуемой системе. Для этого образец подвергают нагреванию согласно определенной температурной программе. Таким способом можно исследовать как чистые вещества, так и смеси. Результатом измерений являются *термограммы*, которые можно использовать для контроля качества и изучения свойств различных веществ

природного и промышленного происхождения: металлов, сплавов, полимеров, минералов и т.д.

Получаемые термограммы – интегральные и дифференциальные – позволяют судить о характере и интенсивности тепловых эффектов, о температурах, при которых тепловые эффекты проявляются, о минералогическом составе исследуемого вещества и характере протекающих в нем при нагревании фазовых превращений.

Методы термического анализа основывается на следующих основных определениях: изменение энергии; изменение веса; изменение размеров образца; изменение электропроводности.

Термический анализ полимеров основан на использовании целого ряда аналитических методов, включающих дифференциальный термический анализ (ДТА), термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термомеханический анализ (ТМА), а также, чаще для продвинутых лабораторных исследований, динамический механический анализ (ДМА) и диэлектрический анализ. Все эти методы применяются для измерения важных теплофизических характеристик твердых и жидких веществ различной природы (полимеров, мономеров, кристаллов, масел, и т. д.).

Превращения, происходящие в полимерах при изменении температуры, можно разделить на две группы – физические и химические.

К физическим относятся:

- стеклование;
- кристаллизация;
- плавление.

Стеклование можно представить себе как результат фиксации положения каждого сегмента в пространстве за счет возникновения локальных межмолекулярных связей между функциональными группами, входящими в состав сегментов. В области температуры стеклования, которая определяется появлением подвижности сегментов полимерных цепей в аморфных областях полимера, наблюдается изменение теплоемкости. Температура стеклования зависит от нескольких факторов: молекулярной массы полимера; поперечного сшивания; химического строения полимера; внутреннего напряжения; давления; скорости нагревания.

Кристаллизация – процесс перехода полимера из жидкого расплава в упорядоченное состояние – также носит диффузный характер. Способность полимеров кристаллизоваться определяется двумя факторами – кинетическим (подвижностью цепей) и термодинамическим (изменение свободной энергии при кристаллизации). В результате кристаллизации образуются значительные участки с упорядоченным

параллельным расположением макромолекул. Существуют несколько факторов, влияющих на процесс кристаллизации, а именно: состав полимера, давление, молекулярный вес, ориентация, присутствие низкомолекулярных жидкостей и другие.

Плавление – процесс перехода полимера из упорядоченного в состояние жидкого расплава. Процесс плавления носит диффузный и релаксационный характер, при котором его протекание и результат определяются соотношением скоростей плавления и нагревания. Температура плавления зависит от: молекулярной массы, с ростом которой она увеличивается; давления (так же прямо пропорционально); деформации аморфной фазы (энтропия аморфной фазы уменьшается при растяжении, и это приводит к увеличению температуры плавления); присутствия растворителей (они растворяются в аморфной фазе, вызывая уменьшение парциальной свободной энтальпии и соответственно температуры плавления).

К химическим превращениям относятся:

- окисление;
- сшивание;
- отверждение;
- деструкция;
- другие реакции.

Методы термического анализа наиболее полезны для количественного измерения теплофизических характеристик полимеров. В то же время они очень хороши для качественного определения наличия отличий того или иного полимера от стандарта. Анализ полимеров и других больших молекул часто представляет существенные трудности, которых не возникает при анализе индивидуальных низкомолекулярных веществ. Во-первых, промышленные полимеры чаще всего содержат не только макромолекулы конкретного полимера, но и различные добавки, наполнители, остатки мономера или катализаторов, которые влияют на эксплуатационные характеристики и свойства полимера. Сами свойства полимеров при этом сильно зависят от температуры, поэтому необходимо знать влияние температуры на его эксплуатационные характеристики.

Методы термического анализа, сами по себе, зачастую не пригодны для идентификации неизвестного материала и, поэтому, обычно требуют совместного применения спектральных или других методов. Так, например, полимер, имеющий температуру плавления 220 °С, может оказаться либо нейлоном-66 либо поли-бутилентерефталатом. Наличие полосы поглощения в ИК-спектре этого материала, принадлежащей аминогруппе, укажет на то, что этот полимер – нейлон, но не

даст информации о том какого типа этот нейлон. Анализ этого материала двумя методами ДСК и ИК, позволит однозначно установить, что этот материал – нейлон-66.

Общие области применения методов термического анализа

- определения температур стеклования и точек плавления полимерных систем;
- определение температур и скоростей термической или термоокислительной деструкции материала;
- определение объемных и линейных коэффициентов термического расширения;
- определение модулей и механических свойств;
- определение степени кристалличности полимерных систем;
- количественное определение относительного содержания отдельных компонентов в смесях;
- скрининг уровней содержания и относительных эффективностей различных добавок и стабилизаторов к полимерным системам;
- определение скоростей кристаллизации.

Получаемая аналитическая информация

Методы термического анализа ДСК, ТГА, ТМА часто требуются при входном контроле поступающей партии материала для подтверждения того, что этот материал отвечает требованиям стандарта. После того как природа или тип анализируемого материала были установлены с помощью других аналитических методов (например, ИК- и КР-спектроскопии), методы термического анализа можно использовать для количественных измерений (например, определения содержания винилацетата в сополимере этилена с винилацетатом, и проч.). Аналогично, например, с помощью ТГА, можно приступить к измерению уровней содержания неорганических наполнителей в полимере.

4.6.1. Дифференциальный термический анализ

Наибольшее распространение получил метод *дифференциального термического анализа* (ДТА), заключающийся в одновременной регистрации температуры исследуемого образца и разности температур исследуемого вещества и эталона, находящихся в одинаковых тепловых условиях (рис. 4.27).

Дифференциальный термический анализ позволяет определять: наличие или отсутствие фазовых превращений в процессе нагревания анализируемого вещества; температурные границы химической реакции или фазового превращения; скорость химических и физических превращений; количество вещества, участвующего в реакции.

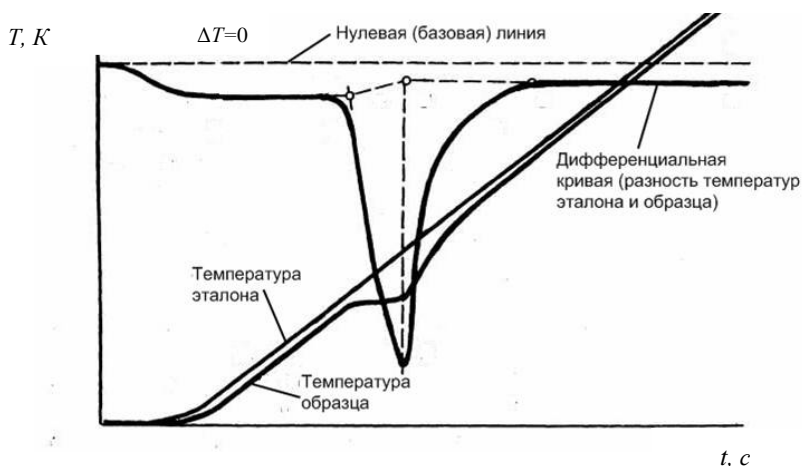


Рис. 4.27. Принципиальный вид термических кривых

Как правило, внутренние процессы сопровождаются выделением (экзотермические) или поглощением (эндотермические) тепловой энергии. Эти процессы можно зафиксировать при повышении или понижении температуры. Для этого исследуемое вещество нагревают или охлаждают в определенных температурных границах, при этом измеряют, записывают, а затем анализируют кривые нагрева или охлаждения.

Если при изменении температуры в исследуемом веществе не происходит фазовых и химических превращений, то температурная кривая не имеет перегибов. Если же в исследуемом веществе есть превращения, то на кривой для определенных областей температуры имеются участки с постоянной температурой, соответствующей превращению вещества.

Анализируя кривую, можно сказать, сколько в исследуемом веществе произошло фазовых превращения. Это могут быть процессы плавления, перехода из одной модификации в другую, потери кристаллической воды, кислорода и др. Зная температуры превращения тех или иных соединений, можно предположить состав исследуемого вещества.

Различные варианты кривых нагрева образцов при прямом измерении температуры приведены на рис. 4.28.

Целью термического анализа является определение температур t_1 , t_2 , t_3 , t_4 , которые соответствуют протеканию внутренних процессов.

Однако перегибы на кривых нагрева или охлаждения при простой записи температуры могут быть выражены недостаточно четко, что затрудняет точное фиксирование температур этих превращений. Поэтому часто используется дифференциальные кривые, которые имеют более четко выраженные участки (пики).

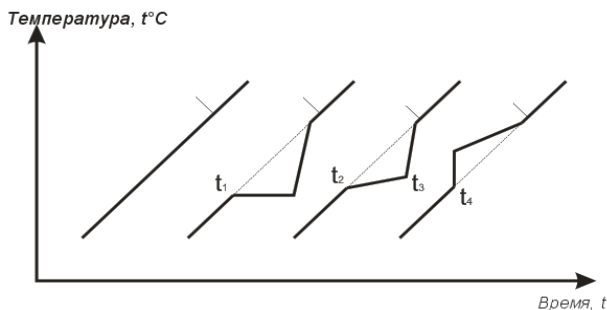


Рис. 4.28. Кривые нагрева образцов металлов:

- 1 – в образце отсутствуют тепловые эффекты;
- 2 – в образце при температуре t_1 наблюдается эндотермический эффект;
- 3 – эндотермические превращения происходят в интервале $t_2 - t_3$;
- 4 – в образце наблюдается экзотермический эффект при t_4

В методе ДТА анализируемый образец подвергают нагреванию одновременно с некоторым образцом сравнения и регистрируют разность их температур в ходе нагревания. В качестве образца сравнения используют какой-либо инертный материал – оксид алюминия, карбид кремния или стеклянный шарик.

Пробу и образец сравнения (эталон) помещают в алюминиевый патрон и нагревают в печи, температура которой во времени изменяется по линейному закону. Далее производится запись разности температур исследуемого образца и эталона, помещенных в одинаковые условия нагрева (охлаждения), и регистрируется зависимость этой разности от температуры окружающего пространства.

Измерение разности температуры осуществляется так называемой дифференциальной термопарой (две одинаковые термопары, соединенные в одну цепь так, что их термо-ЭДС направлена навстречу друг другу). Один из горячих спаев помещен в исследуемый образец, а другой – в эталон (вещество, в котором никаких превращений не происходит). Дифференциальная запись ведется с одноименных термоэлектродов, поэтому регистрируют разность температур в образце и эталоне (рис. 4.29).

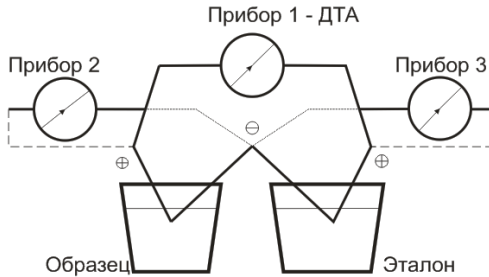


Рис.4.29. Схема замера методом ДТА

При дифференциально-термическом анализе одновременно записывается разность температур (прибор 1) и температура образца (прибор 2), а иногда и эталона (прибор 3) с этих же термопар (пунктиры на рис. 4.29). При отсутствии превращений в исследуемом веществе прибор 1-ДТА не имеет отклонений, так как разность температур должна быть равна нулю. При возникновении тепловых эффектов возникает разность температур и, следовательно, отклонение кривой 1-ДТА от нулевой линии (рис. 4.30). С целью повышения чувствительности сигнал ДТА может быть многократно усилен.

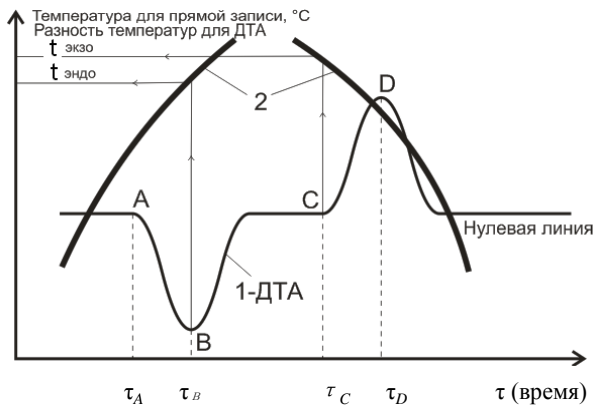


Рис. 4.30. Кривые нагрева и охлаждения при ДТА:

- 1 – дифференциальная кривая: *A, B* – начало и конец эндотермического превращения; *C, D* – начало и конец экзотермического эффекта;
- 2 – кривые, полученные прямой записью с прибора 2 (см. рис. 4.29)

Нахождение точек перегиба A , B , C , D на дифференциальной кривой обычно не вызывает затруднений. Время τ_A , τ_B , τ_C , τ_D должно быть найдено на этой диаграмме и перенесено на простую запись в исследуемом веществе (кривая 2). На простой записи по времени τ_A , τ_B , τ_C , τ_D находят температуру начала и конца превращений. Рекомендуется температуру эндотермического эффекта определять по точке максимума пика ДТА (точка B), а экзотермического – по началу пика (точка C).

Во всех системах термографов принято, что при эндотермических реакциях дифференциальная кривая отклоняется от нулевой линии вниз, а при экзотермических реакциях – вверх. Величина отклонения (температурный пик) характеризует степень различия температур образца и эталона и является показателем количества превращающегося вещества и интенсивности протекания реакции. Положение термического эффекта на термограмме определяют по температурным границам протекания соответствующей реакции – начала главного периода (максимума) и конца процесса.

Эндотермические эффекты на дифференциальных кривых обусловлены: химическим распадом исследуемых соединений при нагревании, сопровождающимся изменением их химического состава за счет выделения газовой фазы (реакции дегидратации, декарбонизации); химическим распадом соединений при нагревании на более простые твердые продукты, происходящим без выделения газообразной фазы; процессами полиморфных превращений энантиотропного характера; плавлением вещества (как конгруэнтным, так и инконгруэнтным). Все эти реакции протекают с поглощением тепла.

Экзотермические эффекты обусловлены: химическими реакциями, протекающими с поглощением газовой фазы (реакциями окисления); полиморфными превращениями (неустойчивая модификация переходит в устойчивую); переходом неустойчивого аморфного состояния в кристаллическое – кристаллизацией гелей, стекла, расплава.

Форма пиков зависит от скорости подъема температуры в печи. При медленном нагревании вещества пики получаются широкие и округлые. При быстром нагревании, наоборот – узкие и острые. Форма пика зависит от количества исследуемого материала – при небольшом его количестве пики имеют форму острого треугольника

ДТА используются для изучения превращений в полимерах.

Физические переходы в полимерах, изучаемые ДТА располагаются в следующем порядке: стеклование, «холодная» кристаллизация, переходы типа кристалл-кристалл, кристаллизация из расплава, плавление, окисление, деструкция.

Если при нагреве изменяется физическое состояние полимера или протекает какой-нибудь физический или химический процесс, то это создает разность температур между образцом и веществом сравнения. Изменения, сопровождающиеся тепловыми эффектами, такие как плавление, кристаллизация, на термограммах проявляются в виде пиков (рис. 4.31). При этом сигналы экзо- и эндопроцессов имеют различное расположение по отношению к основной линии (нулевое значение ΔT). Если превращения в образце не сопровождаются тепловыми эффектами, а связаны лишь с изменением теплоемкости, как, например, при стекловании (размягчении), то на термограммах в лучших случаях фиксируются резкие отклонения – скачки разности температур с одного уровня на другой.

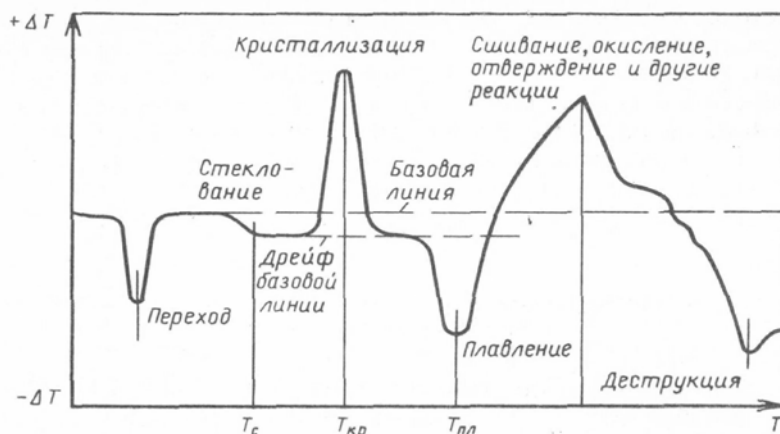


Рис. 4.31. Физические переходы в полимерах

Для метода ДТА требуются небольшие навески полимера до десятков сотен миллиграммов. Скорость нагрева или охлаждения может варьироваться от 1 до 10 градусов в минуту.

Кроме фиксации температур начала и конца физико-химических процессов по кривой ДТА можно определить тепловой эффект соответствующих превращений измерением площадей пиков ДТА и сопоставлением их с площадями пиков известных тепловых эффектов, полученных при этой же записи.

Площадь под каждым пиком, S , пропорциональна массе продукта реакции m и энтальпии реакции ΔH :

$$S = k'm\Delta H,$$

где k' – градуировочный коэффициент. По уравнению можно определить массу m , если величины k' и ΔH известны. С другой стороны, по известным значениям m и k' можно найти *энтальпию* реакции.

Некоторые характерные задачи, решаемые при использовании метода ДТА:

- определение температур фазовых переходов 1-го рода (плавления, кристаллизации, кипения и проч.);
- определение теплофизических характеристик веществ (энтальпии, энтропии, теплоемкости и т.д.);
- изучение тепловых эффектов химического взаимодействия конденсированных веществ или конденсированных веществ и газовой фазы (окисление, восстановление и проч.).

4.6.2. Термогравиметрический анализ

Наряду с ДТА, широко развит метод исследования вещества и процессов, происходящих при изменении массы, который носит название термобарического или *термогравиметрического анализа* (ТГА). Метод заключается в регистрации изменения массы образца при изменении условий, в которых находится навеска исследуемого вещества.

В ходе термогравиметрического анализа фиксируют массу анализируемого вещества, что дополняет сведения о физико-химических процессах, происходящих с исследуемым веществом.

Термогравиметрический анализ – аналитический метод, в котором масса образца фиксируется как функция температуры или времени, когда образец подвергается температурной программе, либо нагревается с постоянной скоростью, либо охлаждается за определенное время или выдерживается при постоянной температуре (рис. 4.32).

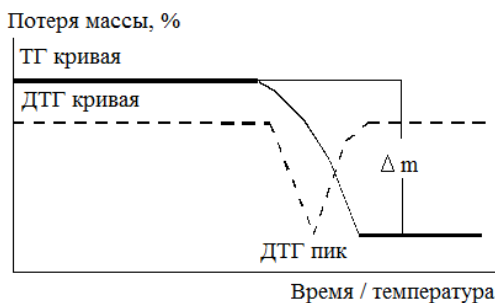


Рис. 4.32. Графическое изображение термогравиметрического анализа:
 Δm – изменение массы, ДТГ – 1-я производная по времени,
 ДТГ пик – характеристические температуры разложения

По кривым потери массы – термограммам можно вести количественные расчеты, что делает анализ более информативным.

Пример подобной зависимости (термогравиграммы), полученной при термическом анализе образца полимера, приведен на рис. 4.33.

С помощью ТГА можно, например, установить термически устойчивую форму вещества, пригодную для его гравиметрического определения. На рис. 4.33 приведена термогравиграмма, характеризующая термическое разложение полиэтилена, покрытого слоем сажи для повышения его устойчивости к фотохимическому окислению под действием солнечных лучей. С помощью этой термогравиграммы возможно количественное определение содержания полиэтилена и сажи, осуществить которое каким-либо другим методом затруднительно.

Термогравиграммы полимеров весьма характеристичны и могут быть использованы для их идентификации. При наличии в образце нескольких компонентов принципиально возможно их раздельное определение. Для улучшения разрешения отдельных стадий термогравиграмм применяют их дифференцирование.

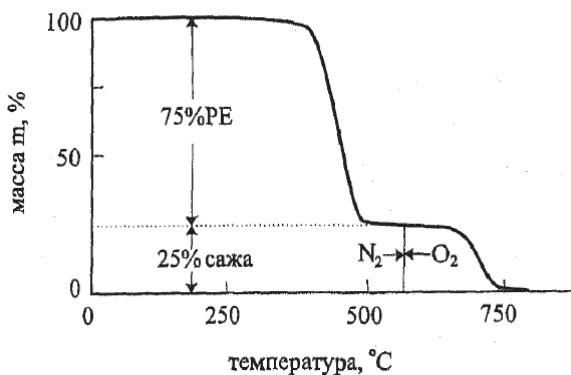


Рис. 4.33. Термогравиметрическое определение состава образца полиэтилена (PE), покрытого сажей

Общая схема термогравиметрической установки представлена на рис 4.34. Управление установкой, сбор и обработка информации осуществляются с помощью компьютера.

Поскольку в основе ТГА лежит изменение массы образца, сфера применения этого метода ограничена изучением процессов разложения и окисления веществ, а также исследованием физических процессов таких, как испарение, возгонка и десорбция.

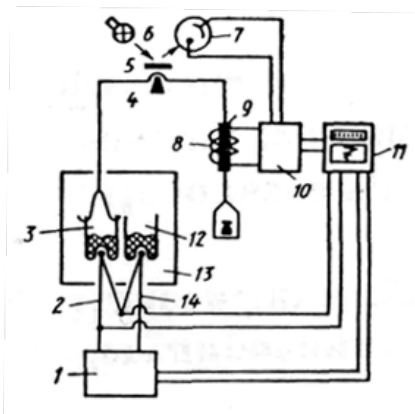


Рис. 4.34. Схема термогравиметрической установки:

1 – фотоусилитель; 2,14 – дифференциальная термопара; 3 – ампула с образцом; 4 – устройство регистрации массы; 5 – зеркальце; 6 – луч света; 7 – фотоумножитель; 8 – катушка; 9 – сердечник компенсации изменения веса; 10 – усилитель фототока; 11 – самописец; 12 – ампула со стандартом; 13 – нагреватель

Некоторые характерные задачи, решаемые при использовании метода ТГА:

- определение растворимости газов в твердом или жидком веществе при изменении температуры и состава газовой фазы;
- исследование скорости и глубины взаимодействия конденсированных веществ или конденсированных веществ и газовой фазы (окисление, восстановление и проч.) при изменении температуры и состава газовой фазы;
- изучение условий термического или химического разложения (диссоциации) природных и синтетических химических соединений;
- изучение химической стойкости веществ к воздействию ряда газов при изменении температуры среды.

4.6.3. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Среди термических методов анализа наиболее мощной является дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). ДСК – калориметрический метод, основанный на измерении не температур, а энергий.

Метод ДСК исключительно удобен для анализа фазовых переходов в материалах. ДСК позволяет быстро и легко определить температуры плавления и кристаллизации вещества, а также температуры твердофазных и фазовых переходов в жидких кристаллах. Результаты

таких исследований имеют вид экзотермических или эндотермических пиков на кривых ДСК или термограммах.

Методом ДСК можно исследовать: поведение при плавлении, стеклование, кристаллизацию, устойчивость к окислению, кинетику, степень чистоты, удельную теплоемкость. Современные модели ДСК состоят из основного узла, где находится вся электроника, а также самого важного элемента прибора – печи или калориметрической ячейки.

Принципиальная схема проводящего тепло дифференциального сканирующего калориметра представлена на рис. 4.35.

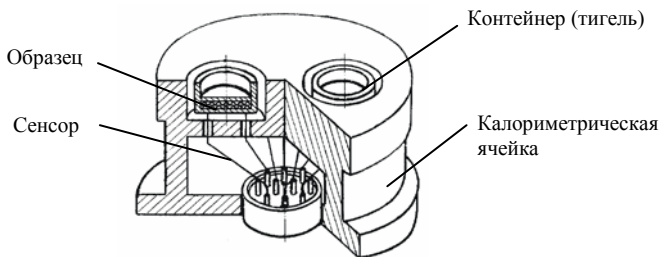


Рис. 4.35. Калориметрический блок

В общем случае образец 3 помещают в контейнер 1 (тигель), который находится в контакте с сенсором 4, измеряющим соответствующее свойство (температуру, деформацию, оптические свойства). Управление температурным блоком осуществляется программатором температур и фиксируется в течение всего процесса измерения. Таким образом, система «датчик-образец» находится в «печи» с управляемой температурой, а зависимость измеренного свойства образца от температуры и представляет собой термоаналитическую кривую. В дифференциальном термоанализаторе устанавливаются две системы «датчик-образец». Вторая система аналогична первой, но содержит стандартный образец (контроль). При нагревании ячейки температура контейнера с образцом всегда будет меньше, чем температура нагревателя, но выше чем температура самого образца. Это объясняется процессами теплопереноса. Разница температур между нагревателем и измерителем определяет тепловой поток между ними, который зависит от площади сечения, длины пути потока и коэффициента теплопроводности. В свою очередь, разность между тепловыми потоками контрольной и рабочей камер пропорциональна фиксируемой разнице температур.

Сканирующий режим определяется непрерывностью нагревания или охлаждения калориметрических камер. Если, при дифференциальном термическом анализе (ДТА) используют, как правило, одну термопару, то в дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) – батарею термопар, что значительно повышает точность определения тепловых эффектов.

Типичная кривая ДСК содержит пики, направленные вверх для эндотермических процессов или вниз – для экзотермических (рис. 4.36). Положение пиков по оси абсцисс определяет интервал температур процесса, площадь термограммы прямо пропорциональна изменению энтальпии. По температуре пика можно провести качественную идентификацию веществ, определить энтальпию и значения теплоты реакции, примеси, а в некоторых случаях кинетику химических реакций.

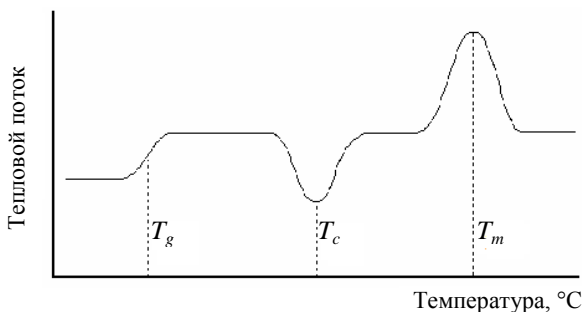


Рис. 4.36. ДСК кривая: T_g – температура стеклования; T_c – температура кристаллизации; T_m – температура плавления

Многие полимеры способны образовывать кристаллические структуры, в которых части макромолекул ориентированы параллельно друг другу. В отличие от низкомолекулярных соединений, степень кристалличности, достижимая в полимерах, оказывается значительно ниже 100% и зависит от молекулярной структуры вещества. Помимо кристаллитов, в таких материалах могут образовываться и аморфные области. На практике в частично кристаллическом полимере различают два типа аморфных областей, отличающихся степенью подвижности молекул. Между кристаллитами находятся подвижные аморфные области, количество которых определяет высоту ступеньки на кривой ДСК при расстекловывании. Кроме того, на поверхности кристаллитов имеются жесткие аморфные области, которые хотя и обладают аморфной структурой, но не участвуют в переходе из стеклообразного в высокоэластичное состояние из-за малой подвижности. Температура и

скорость кристаллизации, а также достигаемая степень кристалличности определяются молекулярной структурой образца.

Размер образующихся в ходе кристаллизации кристаллитов зависит от легкости упаковки полимерных цепей в кристаллическую структуру. Как правило, при более низких температурах полимерные цепи менее подвижны, в результате чего образуются только небольшие малостабильные кристаллы. Такие кристаллы имеют низкую температуру плавления. При высоких температурах подвижность молекул возрастает, так что образуются более крупные и совершенные кристаллы с более высокой температурой плавления. Таким образом, кривая плавления частично кристаллического полимера содержит информацию о распределении имеющихся в материале кристаллитов по размерам. Если известна энтальпия плавления 100% кристаллического материала ($\Delta H_{f100\%}$), то по площади пика плавления можно рассчитать степень кристалличности образца. Типичные значения энтальпии плавления для ряда полностью кристаллических полимеров приведены в табл. 4.4. Степень кристалличности частично кристаллических полимеров можно легко определить методом ДСК, как показано ниже.

Таблица 4.4

**Энтальпии некоторых термопластов
со 100%-й кристалличностью**

| Материал | $\Delta H_{f100\%}$, (Дж/г) |
|------------------------------|------------------------------|
| Полиэтилен низкого давления | >293 |
| Полиэтилен высокого давления | 293 |
| Полиэтилентерефталат | 140 |
| Полипропилен | 207 |
| Полиамид 6 | 230 |
| Полиамид 66 | 255 |
| Политетрафторэтилен | 82 |

Для определения степени кристалличности образца α необходимо измерить его энтальпию ΔH_f и сравнить с энтальпией плавления для полностью кристаллического полимера $\Delta H_{f100\%}$

$$\Delta H_f = \frac{S}{S_{f100\%}} \cdot \Delta H_{f100\%}$$

где S – площадь пика плавления исследуемого образца; $S_f100\%$ – площадь пика плавления образца сравнения.

Степень кристалличности затем определяется из соотношения:

$$\alpha = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f100\%}} \cdot 100\%.$$

При этом необходимо: знать величину $\Delta H_{f100\%}$; правильно выбрать пределы интегрирования пика на кривой плавления для определения энтальпии плавления ΔH_f ; правильно провести базовую линию для определения ΔH_f ; учитывать возможные структурные превращения в ходе измерения.

Энтальпия плавления полностью кристаллического полимера $\Delta H_{f100\%}$, равная разности между кривыми энтальпии для полностью аморфного и полностью кристаллического материала. $\Delta H_{f100\%}$, не может быть определена экспериментально и рассчитывается из структурных данных для кристаллитов, полученных рентгеноструктурными методами. В общем случае $\Delta H_{f100\%}$ зависит от температуры. На практике обычно используют постоянные значения $\Delta H_{f100\%}$ (см. табл. 4.4).

Для нахождения энтальпии плавления необходимо произвести измерения во всем интервале плавления. Это означает необходимость корректного выбора пределов интегрирования, что может оказаться совсем непросто для полимеров типа полиэтилена, интервал температур плавления которых весьма широк. В этом случае для образца следует зарегистрировать кривую ДСК в максимально возможном диапазоне температур, а в качестве пределов интегрирования следует выбирать точку сразу после перехода стеклования (если оно наблюдается) и точку, в которой полимер полностью переходит в расплавленное состояние. Помимо выбора пределов интегрирования, важно также правильно выбрать тип базовой линии для интегрирования. Возможные проблемы здесь связаны с процессами перекристаллизации и холодной кристаллизации, приводящими к экзотермическим пикам, налагающимся на эндотермические пики процессов плавления. Аморфный материал способен кристаллизоваться сразу после точки стеклования. Кроме того, в некоторых случаях при таких низких температурах уже может начаться плавление мелких кристаллов. Затем, в зависимости от условий эксперимента, может произойти повторная кристаллизация. В любом случае измеряемый в методе ДСК поток тепла соответствует разности между процессами кристаллизации и плавления. Температура, при которой эта разность начинает заметно отклоняться от базовой линии и приводит к появлению пиков на кривых ДСК, зависит

от молекулярной структуры материала и имеющейся в нем “макро” структуры.

При определении начальной степени кристалличности материала, который склонен к перекристаллизации, следует принимать во внимание все пики плавления. Из общей энтальпии плавления вычитают тепловые эффекты, возникающие в результате повторной кристаллизации. Проще всего это сделать, проинтегрировав все пики в области кристаллизации и плавления. В качестве базовой линии берется линейная экстраполяция экспериментальной кривой из области расплава.

Жидкокристаллическое состояние, характерное для тысяч веществ, является термодинамически устойчивым и имеет четко выраженный температурный интервал существования, ограниченный фазовыми переходами 1 рода: кристалл – жидкий кристалл и жидкий кристалл – изотропная жидкость.

Жидкие кристаллы обладают многими свойствами, характерными для изотропных жидкостей: неспособностью сохранять форму, текучестью, каплеобразованием, характеризуются определенной величиной поверхностного натяжения, молекулы или их агрегаты могут перемещаться и менять своих соседей, т. е. обладать координационным порядком. С другой стороны, для них характерен ориентационный порядок, присущий твердым телам. Поэтому жидкие кристаллы оптически анизотропны. Наличие оптической анизотропии свидетельствует о существовании в жидких кристаллах ориентационного порядка.

Наиболее общепринятым для жидких кристаллов является определение Грея: «жидкие кристаллы – это вещества (системы), обладающие в любой точке термодинамически равновесной анизотропией физических свойств и имеющие одномерный или двухмерный порядок»

Так, термограмма нагревания кристаллического полимера (рис. 4.37), способного образовывать термотропные жидкие кристаллы, будет иметь не только основной пик плавления, но и дополнительный, значительно менее интенсивный пик в более высокой температурной области, который свидетельствует о переходе от изотропного расплава к анизотропному за счет параллелизации макроцепей. При дальнейшем нагревании из-за увеличения подвижности макромолекул вновь образуется изотропный расплав. Подобную картину можно наблюдать при нагревании поли-4-метилпентена-1. Его термограмма характеризуется двумя экзопиками. Первый – в температурной области 210-220 °С – соответствует плавлению кристаллитов и второй, при котором выделяется значительно меньшее количество тепла (около 5% относительно пика плавления), а в более высокой температурной об-

ласти (235-240 °С). Этот пик соответствует образованию жидкокристаллического состояния в поли-4-метилпентене-1.

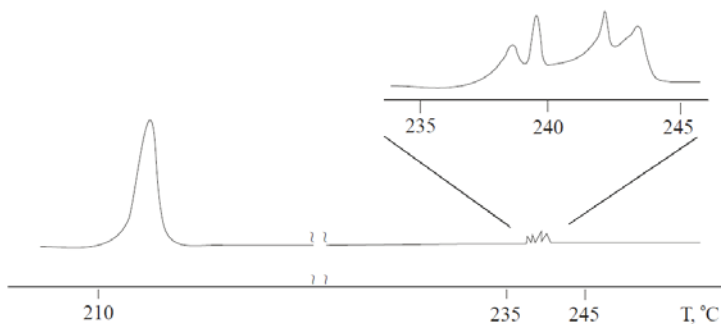


Рис. 4.37. ДСК - термограмма поли-4-метилпентена-1

Таким образом, методом ДСК можно не только определять состав веществ (точнее, чем другими термическими методами), но и измерять их тепловые характеристики. Поскольку любые химические реакции обычно сопровождаются значительными изменениями энтальпии, сфера применения метода очень широка: от проверки чистоты лекарственных препаратов до изучения процессов кристаллизации полимеров. С помощью ДСК можно определить следующие характеристики материалов: энтальпия, энергия плавления; удельная теплоемкость; температура стеклования; степень кристалличности; энтальпия химических реакций; термостабильность; устойчивость к окислению; старение материалов; чистота кристаллических веществ; фазовые переходы; температура эвтектики у сплавов; полиморфные превращения; идентификация продукта по его теплофизическим характеристикам.

4.6.4. Термомеханический анализ

Изменение свойств полимерных материалов при нагревании и охлаждении обусловлено двумя различными процессами. Первый сопровождается изменением деформации от действия напряжений, т.е. размягчением материала по мере повышения температуры. Второй процесс представляет собой необратимое термическое разложение полимера.

Термомеханический анализ основан на изучении деформирования полимеров в условиях меняющегося температурного поля.

По деформируемости полимеров оценивают их основные технологические и эксплуатационные свойства. Наиболее важное значение

метод ТМА имеет для установления температурных пределов существования стеклообразного, высокоэластического и вязкотекучего состояний в полимерах. Метод ТМА позволяет определить температуры кристаллизации и плавления, начала химического разложения, выяснить способность полимера к структурированию и разнообразным химическим превращениям. ТМА используется также для изучения влияния пластификаторов, наполнителей и других добавок на технологические свойства пластмасс, для оценки перерабатываемости полимеров.

Обычно термомеханические кривые получают при деформации одноосного сжатия, растяжения или сдвига.

При нагревании аморфного полимера на термомеханических кривых (рис. 4.38, кривая 1) можно выделить три физических состояния: стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее.

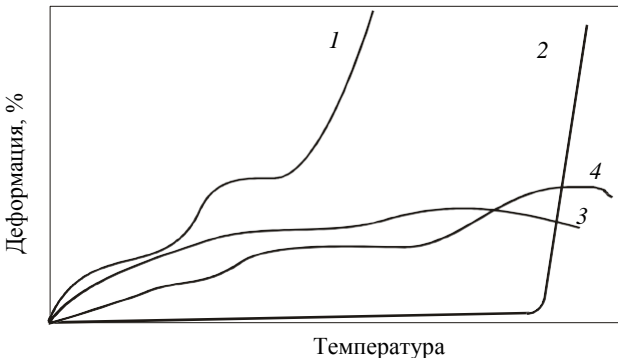


Рис. 4.38. Термомеханические кривые аморфных (1, 3, 4) и кристаллического (2) полимера

При температуре ниже температуры стеклования аморфные полимеры находятся в твердом агрегатном состоянии. Деформация полимера в этом интервале температур невелика и зависимость ее от напряжения почти пропорциональная. При температуре выше температуры стеклования (высокоэластическое состояние) молекулярная подвижность становится большей. При нагревании выше температуры текучести полимер переходит из высокоэластического состояния в вязкотекучее. В этом состоянии у полимеров под действием внешних сил развиваются в основном необходимые деформации, т.е. появляется истинное течение.

Иной вид имеют термомеханические кривые для кристаллических

полимеров (рис. 4.38, кривая 2). Кристаллизация полимеров приводит к такому их ожесточению, что при действии малых нагрузок в интервале температура стеклования температура текучести полимер практически не деформируется. Только при температуре плавления кристаллов в полимере начинается переход в вязкотекучее состояние. Если в полимере существуют поперечные связи, то перейти в вязкотекучее состояние он вообще не может. При нагревании таких полимеров вследствие увеличения густоты сетки, высокоэластическая деформация уменьшается и полимер переходит в стеклообразное состояние, область которого определяется границей химического разложения полимера (рис. 4.38, кривая 3). При сшивании, происходящем при температурах выше температуры текучести, полимер переходит в вязкотекучее состояние, но по мере образования поперечных химических связей деформация течения уменьшается (рис. 4.38, кривая 4).

Схема простейшего прибора для снятия термомеханических кривых представлена на рисунке 4.39.

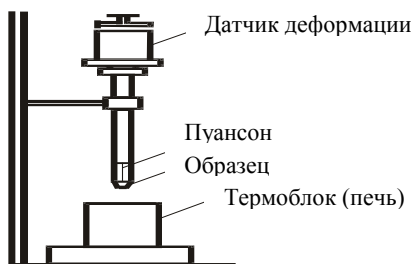


Рис. 4.39. Прибор для снятия термомеханических кривых

В настоящее время большее применение находит динамический термомеханический анализ (ДМА).

ДМА применяется для исследования зависимостей механических и вязкоупругих свойств материалов от температуры, времени и частоты при воздействии периодических нагрузок. Метод позволяет анализировать термопластичные и термореактивные полимеры, композитные материалы, эластомеры, керамику, металлы и другие материалы.

ДМА позволяет получать как количественную, так и качественную информацию полимерных материалов:

- модуль Юнга и модуль сдвига;
- характеристики демпфирования и вязкоупругие свойства;
- данные о структуре и морфологии полимеров;
- текучесть и релаксационные характеристики.

Г Л А В А 5

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

5.1. Технологические испытания

Технологические свойства полимерных материалов характеризуют их способность к переработке в изделия. Точное знание технологических показателей материала необходимо для наиболее рационального выбора технологического режима переработки и получения высококачественных изделий. Общими для большинства методов переработки пластмасс являются определение объемных характеристик, сыпучести, гранулометрического состава, содержание влаги и летучих веществ, а также определение температурных характеристик, текучести и усадки.

5.1.1. Определение объемных характеристик

Характеристики объемных свойств порошкообразных и гранулированных материалов важны для выполнения расчетов загрузочных камер пресс-форм; определения объемов бункеров перерабатывающего оборудования и емкостей, предназначенных для хранения и транспортировки сырья. Важнейшие показатели, характеризующие объемные свойства материалов: насыпная плотность, удельный объем, коэффициент уплотнения. Объемные характеристики порошкообразных и гранулированных полимерных материалов зависят от плотности и формы отдельных частиц, гранулометрического состава, влажности, а также условий транспортировки и продолжительности хранения сырья.

Насыпная плотность выражается массой единицы объема (кг/м^3) свободно насыпанного материала.

Удельный объем выражается объемом единицы массы ($\text{м}^3/\text{кг}$) свободно насыпанного материала. Эти две характеристики связаны между собой обратно пропорциональной зависимостью.

Согласно ГОСТ 11035-64 испытуемый порошкообразный или гранулированный материал засыпают из конической воронки, укрепленной на штативе над измерительным цилиндром на расстоянии 20-30 мм. Объем измерительного цилиндра 100 см^3 , внутренний диаметр 45 мм. Цилиндр и воронку изготавливают из стекла или металла. Диаметр нижнего отверстия воронки 35 мм.

Удельный объем порошков и гранул вычисляют по формуле

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

где V – объем измерительного цилиндра, см^3 ; m – масса порошка в объеме сосуда, г.

Насыпную плотность ρ_n вычисляют по формуле

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

Коэффициент уплотнения характеризует изменение объема формовочной массы, происходящее в процессе ее формования, и представляет собой отношение плотности материала в отформованном виде к насыпной плотности сырья.

Согласно ГОСТ 11234-91 коэффициент уплотнения $K_{\text{уп}}$ полимерных композиций вычисляют по формуле

$$K_{\text{уп}} = \frac{\rho}{\rho_n},$$

где ρ_n – насыпная плотность сырья, определенная по ГОСТ 11035-64; ρ – плотность материала в отформованном изделии.

Плотность отформованного изделия определяют методом гидростатического взвешивания.

5.1.2. Определение степени дисперсности и однородности (гранулометрического состава) полимерных материалов

Гранулометрический состав полимерных материалов характеризуется наличием частиц разных размеров, т. е. дисперсностью и степенью дисперсности. Величину частиц гранулированных и порошкообразных материалов измеряют в миллиметрах или микронах. *Степень дисперсности* (в %) показывает наличие частиц определенного размера в данном количестве порошка. Однородность порошка (по крупности частиц) характеризуется разницей размеров отдельных частиц. Чем меньше разница, тем однороднее материал и наиболее пригоден для переработки его в изделия. От степени дисперсности и однородности полимерного материала зависят удельный объем, сыпучесть и физико-механические показатели. Степень дисперсности определяют обычно ситовым анализом. Величину частиц можно определить микрометрическим методом.

Ситовый анализ заключается в разделении пробы материала по фракциям путем просева через набор сит с различными ячейками и определении остатка на каждом сите.

Сыпучесть характеризуется способностью полимерного материала равномерно истекать через отверстие заданного диаметра. На сыпучесть существенное влияние оказывают плотность, влажность, гранулометрический состав, а также форма частиц, величина внутреннего трения в материале, величина электростатического заряда. Порошкообразные и гранулированные материалы, обладающие плохой сыпучестью, при хранении быстро слеживаются и застревают на стенках бункеров перерабатывающего оборудования, в результате чего нарушается равномерность его питания.

Сыпучесть x_1 в граммах на секунду рассчитывают по формуле

$$x_1 = \frac{m}{t}$$

где m – масса навески, г; t – время высыпания навески, с.

5.1.3. Определение водопоглощения

Водопоглощение – это количество воды, поглощенной образцом в результате пребывания его в холодной или кипящей воде в течение точно установленного времени при определенной температуре. Водопоглощение выражают в миллиграммах или процентах, оно может быть определено для всех видов пластических масс (ГОСТ 4650-80).

За показатель водопоглощения принимают массу поглощенной воды в мг

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

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

Показатель относительного водопоглощения B_0 (%) оценивают по формуле

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

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

5.1.4. Определение текучести

Текучесть характеризует способность материала к переработке, т. е. способность пластмасс при определенных температуре и давлении заполнять все полости пресс формы. Текучесть – условный показатель и для его определения могут быть применены различные методы.

Существующие методы определения текучести реактопластов, основанные на продавливании при заданной температуре пресс-материала в специальную пресс-форму, позволяют определять текучесть при постоянном давлении или при постоянной скорости продавливания. При постоянном давлении текучесть реактопластов определяется методами Рашига, Цвика и формования стандартной детали (стаканчика).

Метод определения текучести по Рашигу основан на прессовании в специальной пресс-форме стержня с постепенно уменьшающимся поперечным сечением (рис. 5.1). Пресс-форма состоит из обоймы, в которую помещают два вкладыша, которые соединяются с помощью штифтов. Они образуют загрузочную камеру и измерительный канал. Давление на полимер создается пуансоном. Обойма пресс-формы обогревается электронагревателем. По длине отпрессованного стержня определяется текучесть материала.

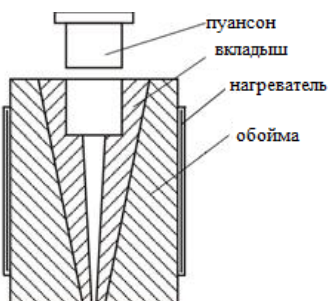


Рис. 5.1. Схема формы Рашига

Метод определения текучести по Цвику практически не отличается от метода определения текучести по Рашигу; дополнительно он дает возможность записывать диаграмму длина образца (текучесть) - время.

Метод определения текучести по стаканчику, основанный на фиксации времени замыкания пресс-формы при компрессионном прессовании высокого (до 100 мм) тонкостенного изделия в форме,

стаканчика, является качественным методом. Достоинством его является достаточно близкое соответствие условий формования стаканчика реальным условиям компрессионного прессования.

Определение показателя текучести расплава термопластов ведут по ГОСТ 11645-73. Показатель текучести расплава определяют как скоростью течения (индекс расплава). Его определяют как массу вещества в граммах, проходящую через стандартное сопло в течении 10 мин при определенной температуре и давлении. Скорость выражается в г/10 мин.

На основании данных о текучести материалов определяют удельное давление при прессовании или литье изделий. Применяемое удельное давление обратно пропорционально текучести: чем выше текучесть, тем меньше должно быть удельное давление, и наоборот. Низкая текучесть дает недооформленное изделие, а чрезмерно высокая текучесть приводит к вытеканию массы из пресс-формы. Из материала с высокой текучестью формируют изделия сложной конфигурации и с арматурой.

Текучесть пластических масс зависит от природы полимера, вида и качества наполнителя, присутствия пластификатора, смазывающих веществ и других добавок. С увеличением содержания наполнителей, особенно крупнозернистых и длинноволокнистых, уменьшается текучесть пластмассы пропорционально содержанию наполнителей. Для повышения текучести наполненных пластмасс в них добавляют смазывающие вещества (стеарин, олеиновую кислоту и др.).

5.1.5. Определение усадки

Усадкой называют уменьшение размеров отформованного изделия при его охлаждении. Усадка обуславливается изменением структуры пластмассы за счет углубления реакции поликонденсации, выделения влаги и летучих веществ в окружающую среду после съема изделия за счет разницы температурных коэффициентов расширения пластмасс и металла формы.

Расчетную усадку учитывают при конструировании изделий и пресс-форм. Ее определяют (ГОСТ 18616-80), сравнивая при температуре 20°C размер отформованного образца – диска или бруска – с размером пресс-формы. Режим формования образца, требования к его внешнему виду указывается в ГОСТ и ТУ на материал. Испытания образцов должны проводиться не ранее чем через 16 ч с момента их изготовления.

Усадку x (%) вычисляют по формуле

$$x = \frac{l - l_1}{l} \cdot 100,$$

где l – размер матрицы пресс-формы, мм; l_1 – размер отформованного образца, мм.

5.1.6. Определение скорости отверждения или времени выдержки

Отверждение характерно только для термореактивных материалов и связано с переходом полимера в неплавкое и нерастворимое состояние под влиянием температуры. Скорость отверждения зависит как от природы и свойств материала, так и от многих технологических факторов (предварительного подогрева, подпрессовок и т. д.). Скорость отверждения определяют по опытной запрессовке конусного стаканчика в пресс-форме при режимах, указанных в ГОСТе на соответствующие пресс-материалы.

Отсчет времени выдержки ведут с момента смыкания пресс-формы до момента ее размыкания по окончании прессования. Минимальное время, совпадающее для трех образцов, в течение которого будут получены качественные стаканчики (без вздутий на боковой поверхности и на дне, а также без недопрессовок), отнесенное к толщине образца, считается скоростью отверждения и выражается в с/мм.

5.2. Физико-механические испытания полимеров

Физико-механические свойства полимеров зависят от их природы (соединений, на основе которых они получены, строения и структуры соответствующих макромолекул) и условий синтеза. Поэтому целесообразно проводить исследование различных полимеров в соответствии с их свойствами.

Для качественного и количественного описания механических свойств полимеров пользуются теми же понятиями и характеристиками, что и для описания механических свойств неполимерных материалов. Вместе с тем особенности поведения полимеров требуют введения новых понятий, а иногда и некоторого изменения смысла принятых.

Механические испытания полимеров – это экспериментальное определение свойств полимеров, позволяющее оценить поведение материала в поле механических сил. В узком смысле под механическим испытанием полимеров понимают проводимые по унифицированным

методикам испытания, результаты которых позволяют сравнить поведение различных полимеров в одинаковых условиях.

Испытания различаются типом деформации:

- одноосное и двухосное растяжение и сжатие,
- всестороннее сжатие,
- изгиб,
- сдвиг,
- кручение,
- вдавливание и др.

и режимом нагружения (статистический или динамический):

- постоянная нагрузка,
- нагрузка, обеспечивающая линейный рост деформации или ее постоянство,
- удар и др.

Выбор метода испытаний определяется как их целями, так и типом исследуемого материала. В техническом анализе механические испытания проводят на прочность и деформируемость при растяжении, сжатии, изгибе, срезе.

5.2.2. Определение прочности

К прочностным свойствам полимеров относятся: прочность, долговечность, хрупкость, ударная вязкость, твердость, усталостная прочность (выносливость).

Прочность полимеров – это свойство твердого тела сохранять целостность при действии нагрузок. Как правило, прочностные свойства материалов характеризуют пределом прочности (или просто прочностью) – величиной напряжения, при котором происходит разрушение тела в условиях нагружения, ведущегося в определенном режиме роста деформации и обычно продолжающегося не более нескольких минут. При более длительных воздействиях разрушение происходит и при напряжениях, значительно меньших предела прочности.

Прочность полимерного материала зависит, прежде всего, от физического состояния, в котором находится полимер, а также от развития в нем тех или иных надмолекулярных структур. В практике большое значение имеет разрушение тел, происходящее в тех случаях, когда действие внешней силы превосходит предел прочности данного материала.

Усталостная прочность (или выносливость) – это свойство полимерного тела выдерживать, не разрушаясь, многократные нагрузки.

Для проведения механических испытаний статической нагрузкой служат разрывные или универсальные машины, которые путем замены рабочих органов приспособливают для разнотипных испытаний. Эти машины состоят из следующих основных узлов: станины, захватно-упорных приспособлений, в которых устанавливается образец; наружного механизма, осуществляющего приложение статически возрастающего усилия на образец; силоизмерительного механизма, указывающего величину усилия, приложенного к образцу в каждый данный момент; регистрирующего механизма, осуществляющего запись изменения усилия или деформации во времени, и привода с широкой вариацией (1 :500) скоростей движения рабочих органов,

Долговечность полимеров – это прочностное свойство, характеризующее продолжительность времени от момента нагружения до разрушения полимерного тела при сохранении постоянного напряжения. Долговечность резко уменьшается при увеличении напряжения и температуры.

Твердость – свойство твердого тела противодействовать внедрению в него другого тела. При вдавливании предмета в материал возникают местные пластические и квазипластические деформации, сопровождающиеся при дальнейшем увеличении давления локальным разрушением.

Хрупкость полимеров – это свойство твердого тела разрушаться при малых упругих деформациях. Проявление хрупкости или пластичности определяется не только свойствами самого полимерного тела, но и временем воздействия: тела, разрушающиеся хрупко при больших кратковременных воздействиях, могут пластически деформироваться до разрушения при более слабых длительных воздействиях.

Ударная вязкость – свойство тел сопротивляться кратковременным ударным воздействиям. Это свойство, в известной мере, противоположно хрупкости. При переходе от хрупкого разрушения к пластическому ударная вязкость возрастает.

Рассмотрим определение прочности полимеров на примере **определения ударной вязкости по Шарпи.**

Испытание материалов под динамической нагрузкой, т. е. определение ударной вязкости, производят на маятниковом копре (рис. 5.2), основной частью которого является тяжелый маятник, имеющий боек в виде клина с углом при вершине 45° , закругленного радиусом в 3 мм. Центр тяжести маятника совпадает с серединой бойка. Маятник поднимается в исходное положение и удерживается фиксатором. В нижней части траектории маятника на опоры кладется образец испытуемого материала.

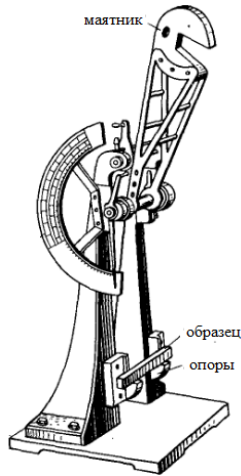


Рис. 5.2. Маятниковый копер для определения ударной вязкости

Образцы из листов, плит, стержней и других подобных материалов изготавливают механической обработкой из порошкообразных и других сыпучих материалов – прессованием или литьем под давлением. Механической обработкой и прессованием образцы изготавливают в виде брусков прямоугольного сечения размером $(10 \pm 3) \times (15 \pm 0,5) \times (120 \pm 1)$ мм. При изготовлении образцов из литевых материалов, имеющих толщину менее 10 мм, толщина образца остается равной толщине листа. При изготовлении из плит толщиной более 10 мм плита срезается с одной стороны до толщины 10 мм. Образцы, изготовленные методом литья, под давлением должны иметь форму бруска прямоугольного сечения размером $(6 \pm 2) \times (4 \pm 0,2) \times (50 \pm 1)$ мм.

Ударная вязкость P , определенная на стандартных образцах, выражается в джоулях на квадратный сантиметр ($\text{Дж}/\text{см}^2$) и рассчитывается по формуле

$$P = \frac{A}{S},$$

где A – работа, необходимая для разрушения образца, Дж; S – площадь поперечного сечения образца, см^2 .

Стандартные образцы могут быть изготовлены с надрезом, и тогда ударная вязкость будет характеризоваться работой, затраченной на разрушение образца с надрезом, отнесенной к площади его поперечного сечения в месте надреза, что позволяет получить дополнительную

информацию о поведении полимера под воздействием механической нагрузки. На основании определения ударной вязкости на образцах с надрезом и без него вычисляют коэффициент колебаний ударной вязкости, который характеризуется отношением ударной вязкости образца с надрезом к ударной вязкости без надреза. Надрез располагают в середине образца. Глубина надреза $(5 \pm 0,3)$ мм.

5.2.1. Определение деформируемости

К деформационным свойствам полимеров относятся: упругость и высокоэластичность (эластичность), жесткость и мягкость, вынужденная высокоэластичность (квазипластичность), пластичность, ползучесть (крип), вязкость полимеров, внутреннее трение полимеров.

Упругость и *высокоэластичность (эластичность)* – свойства тела восстанавливать свою форму и размеры после прекращения действия внешних сил. В узком смысле под «упругими» часто имеют в виду только мгновенно-упругие (точнее, происходящие со скоростью звука) деформации, которым отвечают модули упругости – модуль Юнга порядка 10^3 - 10^5 МН/м² (10^3 - 10^5 МПа). Для запаздывающих механически обратимых деформаций, которым соответствуют существенно меньшие модули упругости (1-10 МН/м² – для наполненных резин, 0,1-10 МН/м² – для типичных «мягких» резин, 10^{-4} МН/м² – для пластифицированных резин и гелей), обычно употребляют термин «высокоэластические», относя его к малым деформациям этих тел.

Жесткость полимерных материалов – это качественная характеристика деформируемости твердых тел. Жесткими обычно называют полимерные материалы, имеющие модуль Юнга выше 10^3 Мн/м² (10^2 кгс/мм²), а мягкими – менее 10^2 Мн/м² (10 кгс/мм²). Сущность метода определения пласто-эластических свойств каучуков и резиновых смесей по показателям жесткости и эластического восстановления пластометром заключается в осевом сжатии образца предварительно нагретого образца до заданной температуры при выбранной нагрузке и в последующем измерении высоты после снятия нагрузки.

Вынужденная высокоэластичность (квазипластичность) полимеров – свойство твердых полимерных тел испытывать большие деформации, имеющие тот же механизм, что и высокоэластические деформации, но после снятия напряжения восстанавливающиеся только при повышении температуры образца (отжиге) или его набухании.

Пластичность – свойство твердых тел развивать необратимые (истинно остаточные) деформации. Необратимые деформации жидких тел (вязкое течение) развиваются при любом напряжении. Для твердых

тел осуществление деформации требует достижения некоторого наименьшего напряжения, называемого пределом текучести. Практически за предел текучести принимают значение напряжения, при котором на кривой зависимости напряжения от деформации наблюдается точка максимума или выход на постоянное напряжение. Пределом текучести часто называют предел вынужденной высокоэластичности.

Ползучесть (крип) – свойство твердых тел медленно накапливать деформации при воздействии постоянных напряжений. Ползучесть обусловлена развитием как пластической, так и квазипластической деформации. Сущность метода определения ползучести пластмасс при растяжении по ГОСТ 18197-82 заключается в приложении к испытываемому образцу постоянной растягивающейся нагрузки в течение длительного времени в условиях постоянной температуры и влажности. Поведение пластмасс будет характеризовать их прочность при долговременном воздействии статистической нагрузки. Результаты испытаний из пластмасс (их деформацию и разрушение) в случае одинаковых условий применения пластмасс.

Вязкость полимеров – это свойство жидких полимерных тел сопротивляться необратимому изменению формы. Вязкое сопротивление приводит к необратимому выделению тепла при деформации. Скорость сдвиговой деформации идеальной вязкой жидкости пропорциональна приложенному напряжению сдвига:

$$\dot{\gamma} = \tau / \eta,$$

где η – коэффициент вязкости, или просто вязкость. Величину, обратную вязкости, называют текучестью.

Внутреннее трение полимеров – это свойство твердого полимерного тела, характеризующее рассеяние в нем энергии при упругих и высокоэластических деформациях. Это свойство обуславливает релаксационный характер развития этих деформаций. Если упругое твердое тело имеет внутреннее трение, оно называется вязкоупругим. При линейном вязкоупругом поведении соблюдается пропорциональность деформации напряжению в каждый момент времени. Полимерные жидкости, проявляющие наряду с текучестью упругость формы, называются упруговязкими.

5.3. Теплофизические испытания пластмасс

Наиболее важными теплофизическими характеристиками полимерных материалов являются тепло- и морозостойкость. Они опре-

деляют верхнюю и нижнюю допустимые температуры применения того или иного материала. От температурных условий зависят физико-механические свойства полимеров: при высокой температуре полимер переходит в высокоэластичное или вязкотекучее состояние, а при переохлаждении – в стеклообразное. Таким образом, при испытаниях на теплостойкость и морозостойкость определяют температуру перехода полимерного материала из высокоэластического состояния в вязкотекучее и стеклообразное.

Для испытания теплостойкости чаще используют методы Мартеса и Вика. Этими методами теплостойкость определяют как способность полимерного материала противостоять механическим воздействиям при повышенных температурах.

Теплостойкость по методу Вика. Сущность способа по ГОСТ 15065-69 состоит в определении температуры, при которой наконечник прибора, имеющий цилиндрическую форму, вдавливается в образец на глубину 1 мм под действием постоянной нагрузки. Испытания проводят на приборе Вика, схема которого приведена на рис. 5.3.

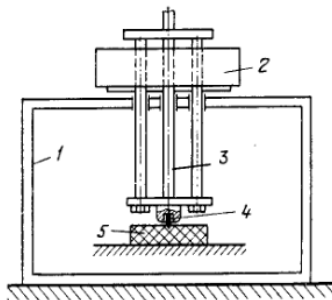


Рис. 5.3. Прибор Вика для испытания пластмасс на теплостойкость:
1 – корпус прибора; 2 – нагружающее приспособление; 3 – стержень; 4 – наконечник;
5 – образец

Прибор состоит из стержня 3 с наконечником 4, нагружающего приспособления 2 со сменным грузом и указателя деформации. Величину нагрузки подбирают в соответствии с ГОСТ на испытуемый материал.

Для испытания применяют образцы толщиной не менее 3 мм. Образцы с меньшей толщиной складывают вместе для достижения указанной толщины, причем верхняя пластинка, соприкасающаяся с наконечником прибора, должна быть не тоньше 1,5 мм.

Теплостойкость по Мартенсу. Сущность способа по ГОСТ 21341-75 состоит в том, что испытуемый образец подвергается дей-

ствию изгибающего усилия 5 МПа при постепенном и медленном нагревании. Температуру, при которой испытуемый образец согнется на определенную величину (6 мм по шкале прибора) или сломается, фиксируют как теплостойкость данного материала. Теплостойкость по Мартенсу показывает, при какой максимальной температуре могут эксплуатироваться изделия, выполненные из испытуемого материала, без существенного изменения их физико-механических свойств.

Образцы для испытаний на теплостойкость имеют форму и размеры стандартных брусков $(120\pm 2) \times (15\pm 0,2) \times (10\pm 0,2)$ мм, которые изготавливают формованием или механической обработкой.

Горючесть пластмасс. Горючесть пластмасс по ГОСТ 1788-71 определяется способностью гореть после пребывания образца в течение 1 мин в пламени. Пластмассы органического происхождения в большинстве случаев горючи, но имеют различную температуру воспламенения и интенсивность сгорания.

Степень горючести материала характеризуется тремя показателями: 1) образец не загорается в пламени горелки; 2) образец горит менее $\frac{1}{4}$ мин; 3) образец горит более $\frac{1}{4}$ мин.

Испытания на горючесть производят на стандартных брусках размером $120 \times 15 \times 10$ мм.

Жаростойкость терморезистивных пластмасс. Жаростойкостью условно называют способность материала противостоять действию нагретого до 950°C силитового стержня, который соприкасается с испытуемым материалом в течение 3 мин. Сущность способа по ГОСТ 10456-80 состоит в определении длины обуглившейся части и потери массы образца в результате соприкосновения его с поверхностью нагретого силитового стержня.

Температура хрупкости (морозоустойчивости). Морозоустойчивость определяют на приборе ПХП-1 (изготавливает Ивановский ЗИП). Конструкцией прибора предусмотрено два метода испытания: раздавливание образца, сложенного петлей (ГОСТ 16783-71), и изгиб консольно закрепленного образца (ГОСТ 16782-83) в камере, охлаждаемой парами жидкого азота.

За температуру хрупкости принимают температуру, при которой 50% испытуемых образцов становятся хрупкими, разрушаясь при заданной деформации в установленных условиях механического воздействия.

Испытание состоит из ряда опытов, которые производят при различных температурах, применяя в каждом из них одинаковое количество образцов. После каждого опыта производят осмотр и отбирают разрушенные образцы.

Г Л А В А 6 ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЫРЬЯ И ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ

6.1. Анализ отдельных видов сырья

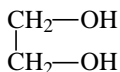
В промышленности пластмасс применяют такие многоатомные спирты, как гликоли, глицерин, пентаэритрит. Их используют в качестве мономеров при производстве полиэфирных и других смол.

В промышленности полимеров наибольшее значение имеют адипиновая, себациновая, акриловая, метакриловая кислоты и их эфиры, а также фталевый и малеиновый ангидриды. Из эфиров еще следует назвать винилацетат и диметиловый эфир терефталевой кислоты (диметилтерефталат).

В промышленности пластмасс нашли применение различные производные бензола: фенолы, анилин, стирол. Поскольку эти соединения содержат различные функциональные группы, для их количественного определения предложено множество способов.

Из азотсодержащих соединений в промышленности пластмасс для синтеза полимеров и смол используют мочевины (карбамид), меламин, гексаметилендиамин, гексаметиленetetрамин (уротропин), акрилонитрил, толуиленидиизоцианат. Значение перечисленных соединений велико в производстве мочевино-альдегидных смол и пластических масс на их основе, в производстве полиамидов и полиуретанов.

6.1.1. Этиленгликоль



Этиленгликоль представляет собой бесцветную сиропообразную жидкость, сладкую на вкус, без запаха. Смешивается с водой, ацетоном, низшими спиртами, глицерином; не смешивается с углеводородами, в частности с бензином. Ядовит. Основные технические требования к этиленгликолю приведены в табл. 6.1.

В заводской практике наиболее распространенные методы определения массовой доли многоатомных спиртов – рефрактометрический (см.п.4.2) и на основе реакции окисления (см.п.3.1). Массовые доли диэтиленгликоля и триэтиленгликоля определяют методом газовой хроматографии.

Массовая доля золы (*зольность*) – показатель, характеризующий содержание минеральных веществ, определяют по массе остатка после

прокаливания в муфельной печи при 800-1000°C. Выражают зольность (в %) в виде отношения массы остатка к массе исходного вещества.

Таблица 6.1

**Основные технические требования к этиленгликолю
(ГОСТ 19710-83)**

| Наименование показателя | Норма для марки и сорта | |
|--|-------------------------|-------------------------------|
| | Высший сорт | 1-й сорт |
| Массовая доля этиленгликоля, %, не менее | 99,8 | 99,5 |
| Массовая доля диэтиленгликоля, %, не более | 0,05 | 1,0 |
| Цвет в единицах Хазена, не более: – в обычном состоянии – после кипячения с соляной кислотой | 5 20 | 20 Не нормируется |
| Массовая доля золы (остатка после прокаливания), %, не более | 0,001 | 0,002 |
| Массовая доля железа (Fe), %, не более | 0,00001 | 0,00005 |
| Массовая доля воды, %, не более | 0,1 | 0,5 |
| Массовая доля кислот в пересчете на уксусную, %, не более | 0,0006 | 0,005 |
| Показатель преломления при 20 °С | 1,431-1,432 | 1,430-1,432 |
| Пропускание в ультрафиолетовой области спектра, %, не менее, при длинах волн, нм: 220 275 350 | 75 95 100 | Не нормируется То же >> |

Этиленгликоль горюч. Температура вспышки паров 120 °С. Температура самовоспламенения 380 °С. Температурные пределы воспламенения паров в воздухе, °С: нижний 112, верхний 124. Пределы воспламенения паров в воздухе, % (по объему): нижний 3,8, верхний 6,4.

Цветность после кипячения с соляной кислотой определяют только для этиленгликоля, предназначенного для производства синтетических волокон и смол для пленок.

Массовую долю железа определяют по ГОСТ 10555 фотометриче-

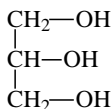
ски сульфосалициловым методом.

Определение массовой доли воды проводят по ГОСТ 14870 реактивом Фишера визуальным или электрометрическим титрованием.

Показатель преломления изготовитель определяет по требованию потребителя.

Пропускание в ультрафиолетовой области спектра определяют только в этиленгликоле, предназначенном для экспорта.

6.1.2. Глицерин



Глицерин — бесцветная вязкая жидкость, сладкая на вкус, без запаха. Смешивается с водой и спиртом в любых соотношениях. Основные технические требования к глицерину приведены в табл. 6.2.

Таблица 6.2

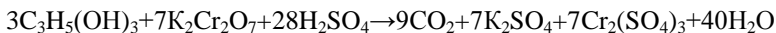
Основные технические требования к глицерину (ГОСТ 6824-96)

| Наименование показателя | Норма для марок | | | |
|---|-----------------|--------|--------|--------|
| | Д-98 | ПК-94 | Т-94 | Т-88 |
| Относительная плотность при 20 °С по отношению к воде этой же температуры, не менее | 1,2584 | 1,2481 | 1,2481 | 1,2322 |
| Плотность ρ при 20 °С, г/см ³ , не менее | 1,255 | 1,244 | 1,244 | - |
| Массовая доля чистого глицерина, %, не менее | 98 | 94 | 94 | 88 |
| Массовая доля золы, %, не более | 0,14 | 0,01 | 0,02 | 0,25 |
| Число омыления (сложные эфиры), мг КОН на 1 г глицерина, не более | 0,7 | 0,7 | 2,0 | - |

Определение относительной плотности проводят пикнометром (см.п.2.1.2).

Определение плотности ρ денсиметром (ареометром) (см.п.2.1.1).

Определение массовой доли глицерина окислением бихроматом калия в кислой среде основано на окислении глицерина до диоксида углерода



и относится к методу обратного титрования. Окислитель берут в избытке. Количество оставшегося бихромата калия определяют иодометрически. Метод дает точные результаты, только если в анализируемом продукте отсутствуют примесные вещества, способные окисляться (жирные кислоты). После нейтрализации раствора глицерина жирные кислоты осаждают раствором ацетата свинца.

6.1.3. Формальдегид



Формальдегид (муравьиный альдегид) – бесцветный газ с резким характерным запахом. Температура кипения -19°C , хорошо растворим в воде. В промышленности его получают каталитическим окислением метилового спирта или неполным окислением метана. В промышленности пластмасс формалин применяют в производстве фенолоформальдегидных, мочевино-формальдегидных смол и полиформальдегида. Основные технические требования к формалину приведены в табл. 6.3.

Таблица 6.3

Основные технические требования к формалину (ГОСТ 1625-75)

| Показатель | Норма | |
|---|--|----------------|
| | Высший сорт | I сорт |
| Внешний вид | Бесцветная прозрачная жидкость, при хранении допускается образование мути или белого осадка, растворимого при температуре не выше 40°C | |
| Массовая доля формальдегида, % | $37,0 \pm 0,5$ | $37,0 \pm 0,5$ |
| метилового спирта, % | 5,0-8,0 | Не более 11,0 |
| кислот в пересчете на муравьиную кислоту, %, не более | 0,02 | 0,0005 |
| железа, г/100 мл, не более | 0,0001 | 0,0005 |
| Массовая доля остатка после прокаливании, %, не более | 0,008 | 0,008 |

Водные растворы формальдегида, известные под названием фор-

малина, могут содержать до 55% формальдегида и различное количество метилового спирта. Формальдегид смешивается со спиртом в любых отношениях. При хранении формальдегид в формалине переходит в аморфный полимер формальдегида – параформальдегид $(\text{CH}_2\text{O})_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$. В формалине всегда содержится примесь метилового спирта, который предохраняет формальдегид от перехода в параформальдегид, небольшие количества муравьиной кислоты и другие примеси.

Определение массовой доли формальдегида в формалине можно проводить разными методами: методом окисления, сульфитным методом и др. (см. п. 3.3).

Определение массовой доли метилового спирта основано на реакции окисления метилового спирта раствором бихромата калия в кислой среде. Одновременно со спиртом окислению подвергается и формальдегид:



Поэтому при расчете содержания метилового спирта необходимо из полученного результата вычесть содержание формальдегида в пересчете на метиловый спирт.

Бихромат калия (окислитель), взятый в избытке, реагирует с иодидом калия, выделяя йод, который оттитровывают тиосульфатом натрия:

Содержание метилового спирта рассчитывают на основе сопоставления веществ, участвующих в реакциях:



Массовую долю железа определяют спектроскопическим методом.

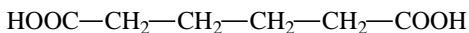
Массовая доля остатка после прокаливании рассчитывают в виде отношения массы остатка к массе исходного вещества. Прокаливание проводят в муфельной печи при температуре 700-800 °С до постоянной массы (не менее 1-2 ч).

Технический формалин – горючая жидкость, пары его с воздухом и кислородом образуют взрывчатые смеси. Температура вспышки технического формалина с массовой долей формальдегида около 37% в зависит от массовой доли метанола.

| | | | | |
|---------------------------|-----|-----|-----|------|
| Массовая доля метанола, % | 0,5 | 4,1 | 8,0 | 10,1 |
| Температура вспышки, °С | 85 | 75 | 67 | 64 |

Температурные пределы воспламенения технического формалина 62-80 °С.

6.1.4. Адипиновая кислота



Белый кристаллический порошок, хорошо растворим в спиртах, в воде практически не растворим. Основные требования к ее качеству приведены в табл. 6.4. Адипиновую кислоту применяют в производстве полиамидов, полиэфигов, полиуретанов, для синтеза пластификаторов и др.

Таблица 6.4

Основные технические требования к качеству адипиновой кислоты (ГОСТ 10558–80)

| Показатель | Норма | |
|--|-------------|--------|
| | высший сорт | сорт I |
| Массовая доля, % адипиновой кислоты не менее | 99,7 | 99,6 |
| воды не более | 0,27 | 0,3 |
| щавелевой кислоты не более | 0,006 | 0,007 |
| азотной кислоты не более | 0,001 | — |
| зола не более | 0,003 | 0,005 |
| железа не более | 0,0001 | 0,0003 |
| Температура плавления не ниже, °С | 151,5 | 151,0 |

Массовую долю адипиновой кислоты определяют методом ацидиметрии, который позволяет определять содержание кислот в растворах. Метод основан на нейтрализации кислоты щелочью.

Массовую долю воды определяют методом Фишера (см.п.1.9.3) или высушиванием (см. п.1.9.1).

Определение массовой доли зола проводят прокаливанием в муфельной печи при температуре 500-600°С до постоянной массы. Потом рассчитывают в виде отношения массы остатка к массе исходного вещества в процентах.

Массовую долю азотной кислоты определяют по нитрат-иону фотометрическим методом.

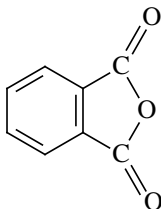
Определение массовой доли железа определяют по ГОСТ 10555

роданидным методом фотоколориметрически с предварительным окислением железа азотной кислотой. Железо определяют из золы, полученной после прокаливания, и растворенной в соляной кислоте.

Определение массовой доли окисляемых веществ в пересчете на щавелевую кислоту основано на титровании перманганатом калия.

Температуру плавления определяют методом, описанным в п.2.3.

6.1.5. Фталевый ангидрид



Белые кристаллы в виде длинных игл, в воде не растворим, растворим во многих органических растворителях. Применяется в производстве полиэфирных смол и пластификаторов. Фталевый ангидрид раздражает кожу, слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. При попадании на кожу следует смыть водой с мылом.

Основные технические требования к фталевому ангидриду приведены в табл. 6.5.

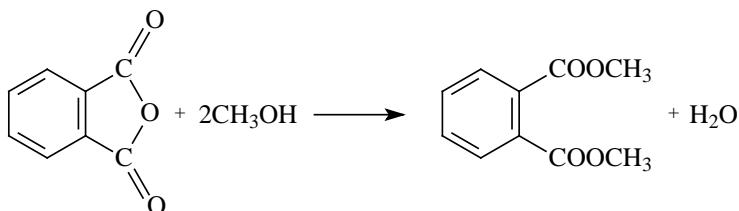
Таблица 6. 5

Основные технические требования к качеству фталевого ангидрида (ГОСТ 7119–77)

| Показатель | Норма | | | |
|--|-------------|----------------|-------------|--------|
| | Марка А | | Марка Б | |
| | высший сорт | сорт I | высший сорт | сорт I |
| Массовая доля фталевого ангидрида, %, не менее | 99,9 | 99,7 | 99,8 | 99,7 |
| Температура кристаллизации, °С, не ниже | 130,9 | 130,6 | 130,8 | 130,6 |
| Массовая доля железа, %, не более | 0,0002 | 0,003 | 0,0005 | 0,003 |
| Содержание фталевой кислоты | отсутствует | Не нормируется | | |
| Массовая доля золы, %, не более | 0,002 | Не нормируется | | |

В зависимости от применяемого сырья фталевый ангидрид выпускают двух марок А и Б.

Определение массовой доли фталевого ангидрида основано на реакции этерификации с образованием диметилового эфира фталевой кислоты:



Так как технический продукт содержит некоторое количество фталевой кислоты, то для определения истинного содержания фталевого ангидрида в испытуемом образце проводят два титрования. Титрованием до этерификации определяют объем раствора гидроксида натрия, израсходованного на фталевый ангидрид и фталевую кислоту, после этерификации – только на фталевую кислоту.

Чтобы определить расход раствора гидроксида натрия на фталевый ангидрид, необходимо пересчитать объем титрованного раствора гидроксида натрия в обоих случаях на 1 г взятого для анализа вещества. Затем по разности величин определяют фактическую массовую долю фталевого ангидрида.

Молярная масса эквивалента C₃H₄O₃ равна 1/2 его молярной массы.

Температуру кристаллизации определяют методом, описанным в п.2.4.

Массовую долю железа определяют фотометрическим методом.

Определение массовой доли золы проводят прокаливанием в муфельной печи до постоянной массы. Потом рассчитывают в виде отношения массы остатка к массе исходного вещества в процентах.

6.1.6. Эфиры акриловой и метакриловой кислот

Прозрачные бесцветные жидкости с резким характерным запахом. Хорошо растворимы во многих органических растворителях. В воде практически не растворимы. Основные технические требования приведены в табл. 6.6.

При хранении без ингибитора полимеризуются. В промышленности пластмасс находят самое широкое применение для производства

гомополимеров и сополимеров. Обладают наркотическим и общеядовитым действием.

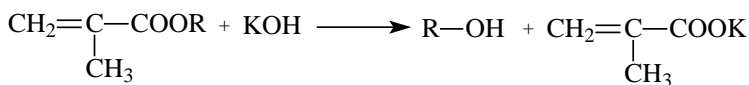
Таблица 6.6

Технические требования к качеству некоторых эфиров акриловой и метакриловой кислот

| Эфир | ГОСТ | Массовая доля основного вещества не менее, % | Массовая доля кислот, % | Плотность, г/см ³ |
|--|----------|--|-------------------------|---------------------------------------|
| Метилметакрилат C ₄ H ₈ O ₂ | 15811-74 | Сорт I 99,3 | 0,01 | (ρ ₄ ²⁵) 0,948 |
| | | Сорт II 98,5 | 0,025 | 0,951 |
| Метилметакрилат C ₅ H ₈ O | 20370-74 | 99,8 | 0,004 | (ρ ₄ ²⁰) 0,942 |
| Бутилметакрилат C ₈ H ₁₄ O ₂ | 16756-71 | Сорт I 99,0 | 0,02 | — |
| | | Сорт II 95,5 | 0,04 | — |

Определение массовой доли свободных (акриловой и метакриловой) кислот в эфире определяют прямым титрованием щелочью в присутствии фенолфталеина.

Определение массовой доли эфиров акриловой и метакриловой кислот методом щелочного омыления основано на омылении эфира спиртовым раствором гидроксида калия:

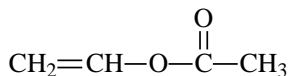


Избыток щелочи оттитровывают соляной кислотой (титрование обратное).

Молярная масса эквивалента эфира равна его молярной массе.

Методы определения плотности рассмотрены в п. 2.1.

6.1.7. Винацетат



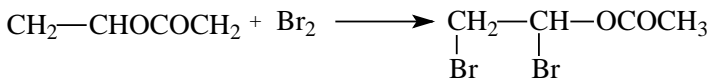
Винилацетат – бесцветная легкоподвижная жидкость с эфирным запахом. Температура кипения 73°C; $\rho_4^{30}=0,9342$. В воде растворяется плохо, хорошо растворим во многих органических растворителях. В промышленности его получают синтезом из уксусной кислоты и ацетилена. Применяется в качестве исходного мономера в производстве поливинилацетата, поливинилового спирта и поливинилацеталей. Основные технические требования приведены в табл. 6.7. Марка «АС» применяется для получения поливинилового спирта, поливинилацеталей и сополимеров с винилхлоридом. Марка «АД» – для получения поливинилацетата, сополимеров с этиленом и другими непредельными соединениями.

Таблица 6.7

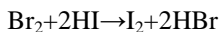
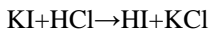
**Основные технические требования к качеству
винилацетата-ректификата (ТУ У 24.1-33270581-011:2007)**

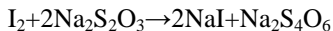
| Наименование показателя | Норма | |
|--|----------------------------|------------|
| | Марка «АС» | Марка «АД» |
| Массовая доля винилацетата, %, не менее | 99,9 | |
| Массовая доля ацетальдегида, %, не более | 0,025 | 0,045 |
| Массовая доля кротонового альдегида %, не более | Отсутствие | |
| Массовая доля кислоты в пересчёте на уксусную кислоту, %, не более | 0,005 | 0,006 |
| Массовая доля воды, %, не более | 0,05 | |
| Проба на поливинилацетат | Должна выдержать испытание | |

Определение содержания винилацетата проводят методом бромирования. Метод основан на способности винилацетата присоединять бром по месту разрыва двойной связи. В качестве бромлирующего агента применяют бромную воду:



Бромную воду приливают в реакционную смесь в избытке. По разности между взятым количеством брома и избыточным определяют массу брома, израсходованную на бромирование винилацетата. Избыток брома определяют иодометрически:





Молярная масса эквивалента винилацетата равна 1/2 его молярной массы.

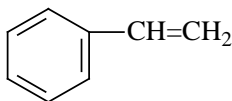
Содержание уксусной кислоты (кислотное число) определяют методом прямого титрования щелочью в присутствии фенолфталеина.

Определение содержания ацетальдегида определяют по изменению окраски специального реактива, приготовленного путем растворения 1 г солянокислого гидроксилamina в 200 мл этилового спирта в присутствии метилового оранжевого. Цвет реактива доводят до оранжевого путем добавления по каплям раствора соляной кислоты. При содержании в пробе винилацетата 0,05% и более альдегида реактив краснеет.

Качественное определение наличия поливинилацетата в пробе:

- 1) с монохлоруксусной кислотой поливинилацетат дает красно - фиолетовую окраску; с дихлоруксусной кислотой – сине-фиолетовую;
- 2) при обработке спиртового раствора поливинилацетата спиртовым раствором щелочи появляется белый осадок поливинилового спирта.

6.1.8. Стирол



Бесцветная прозрачная жидкость со специфическим запахом. Растворяется во многих органических растворителях, в воде практически не растворим. Технические требования к качеству стирола приведены в табл. 6.8.

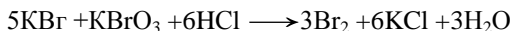
Таблица 6.8

Технические требования к качеству стирола (ГОСТ 10003–81)

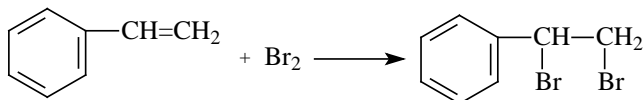
| Показатель | Норма | |
|--|-------------|------------|
| | высший сорт | I сорт |
| Массовая доля стирола, не менее, % | 99,8 | 99,6 |
| Наличие полимера | Отсутствие | Отсутствие |
| Массовая доля пероксидных соединений, не более, % | 0,003 | 0,003 |
| Массовая доля карбонильных соединений в пересчете на бензальдегид, не более, % | 0,01 | 0,02 |

В промышленности стирол получают дегидрированием этилбензола, применяется для получения гомополимера и сополимеров стирола. Стирол легко воспламеняется. Пары стирола действуют на нервную систему, раздражают слизистые оболочки.

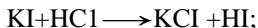
Для определения массовой доли стирола в заводском аналитическом контроле часто используют метод бромирования. Бромируют стирол в кислой среде бромид-броматным раствором. В кислой среде бромид-броматная смесь выделяет свободный бром по уравнению реакции



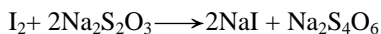
Бром присоединяется по месту разрыва двойных связей:



Избыток брома, не вступивший в реакцию со стиролом, реагирует с иодистоводородной кислотой с выделением свободного иода. Иодистоводородная кислота выделяется из иодида калия в кислой среде:



Иод титруют тиосульфатом натрия:

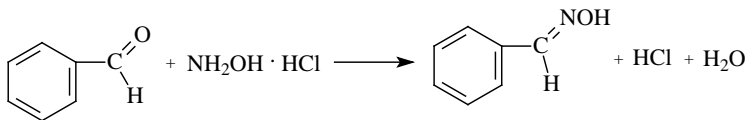


Молярная масса эквивалента стирола равна 1/2 его молярной массы. Данный метод не совсем точен, так как могут бромироваться примеси непредельных соединений, находящиеся в продукте.

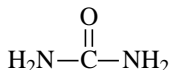
Полимер в стироле определяют добавлением к стиролу пятикратного объема этилового спирта (осадитель). В присутствии полимера происходит помутнение раствора. Количественное содержание полимера можно определить рефрактометрическим методом.

Определение массовой доли пероксидных соединений основано на способности пероксида в кислой среде выделять йод из иодида калия. Выделяющийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия.

Определение массовой доли карбонильных соединений основано на определении массовой доли альдегидов гидроксилановым методом (см. п. 3.3). Расчет ведут на бензальдегид:



6.1.9. Мочевина (карбамид)



Мочевина (карбамид) представляет собой белые кристаллы или гранулы. Растворяется в воде, метиловом спирте. В промышленности мочевины получают синтезом из аммиака и диоксида углерода.

Количественное определение мочевины сводится к определению азота по Кьельдалю. Сущность метода состоит в том, что азот органического вещества при нагревании с концентрированной серной кислотой образует сульфат аммония. При действии концентрированного раствора щелочи из сульфата аммония выделяется аммиак, который поглощается определенным количеством титрованного раствора кислоты, а затем избыток кислоты титруют раствором щелочи.

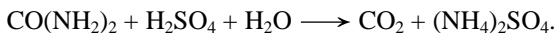
Технические требования к качеству мочевины приведены в табл. 6.9.

Таблица 6.9

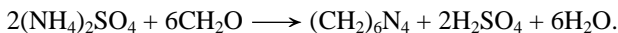
Технические требования к качеству карбамида (ГОСТ 2081-2010)

| Показатель | Норма | |
|--|-------------|--------|
| | высший сорт | 1 сорт |
| Массовая доля азот в пересчете на сухое вещество, не менее, % | 46,3 | 46,2 |
| Массовая доля свободного аммиака, не более, % | 0,01 | 0,01 |
| Массовая доля железа в пересчете на оксид Fe ₂ O ₃ , не более, % | 0,0005 | 0,001 |
| Массовая доля воды, не более, % | 0,2 | 0,3 |

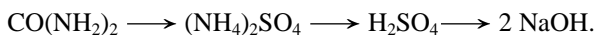
Определение массовой доли азота основано на расчете по азоту аммонийной соли, которая образуется в результате гидролиза мочевины



Массовую долю аммонийной соли определяют по методу Крапивина. Для этого к раствору прибавляют формалин. Образующееся при этом слабое органическое основание – гексаметилентетрамин – не реагирует на индикатор и позволяет оттитровать выделившуюся по реакции кислоту



Согласно соотношению веществ, участвующих в реакциях



Молярная масса эквивалента азота равна 1/2 его молярной массы.

Свободный аммиак в навеске мочевины определяют прямым титрованием раствором соляной кислоты в присутствии индикатора метилового оранжевого.

Определение массовой доли железа в мочеvine проводят колориметрическим методом (методом стандартов). Определение заключается в том, что готовят два раствора – испытуемый и стандартный, который имеет точно известную концентрацию определяемого компонента. Fe^{3+} образует окрашенное комплексное соединение с роданидом аммония, которое хорошо растворимо в изоамиловом спирте, чем и пользуются для того, чтобы его выделить, так как в присутствии ряда посторонних ионов он разрушается.

Определение массовой доли воды чаще всего определяют ускоренным методом – облучением мочевины инфракрасными лучами.

6.1.10. Инициаторы

В качестве инициаторов радикальной полимеризации применяют перекисные соединения, такие, как пероксида бензоила и водорода, персульфаты и др. При нагревании пероксиды разлагаются с образованием свободных радикалов, которые становятся источником роста полимерной цепи.

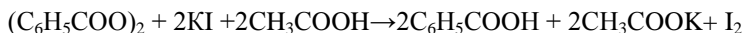
Пероксид бензоила $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ представляет собой белые кристаллы без запаха, не растворимы в воде, в спирте, растворимы во многих органических растворителях, мономерах. Обладает токсическим действием общего и местного характера. При попадании на кожу и слизистые оболочки вызывает ожоги. Технические требования к качеству пероксида бензоила приведены в табл. 6.10.

**Технические требования к качеству пероксида бензоила
(ГОСТ 14888-78)**

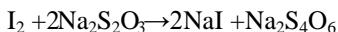
| Наименование показателя | Норма | |
|---|--|--|
| | Марка А | Марка Б |
| Внешний вид | Белые гранулы размером до 5 мм без механических примесей | Белые или слегка желтоватые гранулы размером до 5 мм без механических примесей |
| Массовая доля воды, % | 27±2 | 27±2 |
| Массовая доля перекиси бензоила в сухом продукте, %, не менее | 98,2 | 96,0 |
| Массовая доля общего хлора, %, не более | 0,3 | 0,3 |
| в том числе ионов хлора, %, не более | 0,25 | 0,25 |

Массовую долю воды определяют методом высушиванием (см. п.1.9.1) в сушильном шкафу до постоянной массы при 30-35 °С.

Количественное определение массовой доли пероксида бензоила основано на способности пероксида бензоила в кислой среде выделять йод из иодида калия:



Выделяющийся в результате реакции йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия:



Молярная масса эквивалента пероксида бензоила равна 1/2 молярной массе.

Определение массовой доли общего хлора заключается в том, что в спиртовой раствор пероксида бензоила добавляют щелочь, колбу присоединяют к холодильнику, медленно доводят до кипения и кипятят в течение 1 ч. Раствор охлаждают, добавляют азотную кислоты и снова охлаждают. Затем добавляют азотнокислого серебра, квасцов и титруют раствором роданистого аммония.

6.1.11. Пластификаторы

В промышленности пластических масс применяют многие пла-

стификаторы, принадлежащие к различным классам органических соединений. Наиболее распространены пластификаторы эфирного типа: эфиры многоосновных кислот и одноатомных спиртов, эфиры одноосновных кислот и многоатомных спиртов, эфиры жирных кислот.

В качестве пластификаторов часто применяют производные фосфорной кислоты – ее эфиры с низшими спиртами, хлорпроизводные эфиров, эфиры с фенолами, а также азотсодержащие соединения (производные мочевины), хлорпроизводные (хлорированные дифенилы, хлорированные парафины), камфару, ацетофенон и др.

Жидкие пластификаторы (ГОСТ 8728-77) характеризуют по плотности, температуре вспышки, кислотному числу, числу омыления. Твердые пластификаторы характеризуют по плотности, температуре плавления, растворимости.

6.1.12. Техническая вода

В зависимости от использования воды к ней предъявляют требования, которые устанавливаются государственными стандартами (ГОСТ). Если вода, поступающая из водисточника, не удовлетворяет требованиям соответствующего ГОСТа, проводят водоподготовку.

Воду широко применяют во всех отраслях промышленности для самых различных целей: как теплоноситель – для подачи тепла и отвода его; в качестве рабочего тела для передачи работы в гидропрессах; для транспортировки полупродуктов химических производств; как технологический компонент в различных производственных процессах.

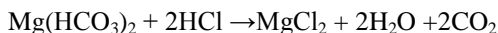
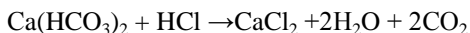
Требования к качеству воды для разных отраслей промышленности сводятся в основном к условию: примеси не должны вредить ее производственному использованию. Вода не должна вызывать коррозию котлов, аппаратуры, труб; она не должна содержать избытка взвешенных веществ, забивающих трубки охлаждающей системы, засорять и истирать детали прессов. Соли, вызывающие жесткость воды, и другие примеси образуют на рабочих поверхностях теплосиловых установок низкотеплопроводные отложения (накипи). При этом ухудшается теплообмен в аппаратах, происходит перерасход топлива, повреждается поверхность металла.

Вода, поступающая из водисточников, подвергается анализу до и после водоподготовки. При полном анализе определяют содержание взвешенных веществ, сухой остаток, жесткость, окисляемость, щелочность, кислотность, содержание различных ионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , HCO^- , и др.).

Определение сухого остатка воды (ГОСТ 18164-72). Твердые вещества, остающиеся после упаривания воды, называют сухим остатком. Следует обратить внимание, что цвет сухого остатка должен быть чисто-белым. Воды, содержащие органические загрязнения, дают темный сухой остаток. Если сухой остаток обугливается, вода сильно загрязнена. Обычно в воде общее количество растворенных веществ не превышает 500 мг/л. Содержание сухого остатка в исследуемой воде выражают в миллиграммах на литр воды.

Определение общей жесткости воды комплексометрическим методом (ГОСТ 4151-72). Комплексометрический метод основан на способности ряда катионов образовывать достаточно прочные растворимые внутрикомплексные соединения с комплексонами – органическими веществами, являющимися производными иминодиуксусной кислоты $\text{NH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$.

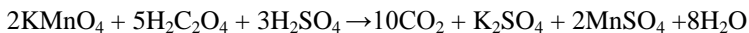
Определение карбонатной, устранимой и некарбонатной жесткости. Карбонатную жесткость $J_{\text{к}}$, обусловленную присутствием в воде растворимых бикарбонатов кальция и магния, определяют титрованием пробы воды соляной кислотой в присутствии метилового оранжевого:



Устранимую жесткость определяют по разности содержания ионов HCO_3^- до и после кипячения пробы воды, некарбонатную – по разности между общей жесткостью и карбонатной.

Определение окисляемости воды. Косвенным показателем содержания в сточной воде органических веществ является ее окисляемость, показывающая расход кислорода (или перманганата калия) на окисление органических веществ в воде.

Принцип метода основан на том, что кислый или щелочной раствор перманганата способен отдавать кислород в присутствии окисляющихся веществ. С целью учета вошедшего в реакцию кислорода избыток перманганата восстанавливается щавелевой кислотой:

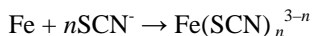


Окисляемость выражают в миллиграммах кислорода или перманганата калия на 1 л воды.

Определение содержания железа. В природных водах железо со-

держится в небольших количествах, в основном в виде гидрокарбоната $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. В результате действия кислорода часть Fe^{2+} переходит в Fe^{3+} .

Железо определяют колориметрическими методами, например роданидным методом. В основе роданидного метода лежит свойство иона железа Fe^{3+} образовывать с ионами роданида в зависимости от концентрации последних ряд комплексных ионов кроваво-красного цвета, обуславливающих различную интенсивность окраски раствора:



где n – число ионов роданида, связанных в тиоционатный комплекс (n может меняться от 1 до 6).

Определению железа в виде роданида мешают ионы, образующие комплексные соединения с ионами Fe^{3+} ; восстановители, восстанавливающие Fe^{3+} до Fe^{2+} ; окислители, разрушающие роданид-ион. Данным методом можно определить содержание только Fe^{3+} , так как Fe^{2+} с роданидом не дает окрашенных соединений. Для определения общего содержания железа ионы Fe^{2+} предварительно окисляют в ионы Fe^{3+} .

6.2. Технический анализ отдельных видов полимеров

6.2.1. Полиолефины

Полиолефины представляют собой продукты полимеризации непредельных углеводородов. Основные показатели базовых марок полиолефинов приведены в соответствующих ГОСТ и ТУ.

В лаборатории технического анализа рекомендуется исследовать полиолефины по следующим показателям: плотность, показатель текучести расплава, массовая доля летучих веществ, предел текучести при растяжении, прочность при разрыве и диэлектрические показатели.

Полиэтилен в промышленности получают полимеризацией этилена тремя основными способами – при высоком, среднем и низком давлении. Полученный разными способами полиэтилен различается по плотности, молекулярной массе, степени кристалличности, разветвленности макромолекул.

Пример показателей норм базовых марок представлены в табл. 6.11-6.12.

Полиэтилен высокого давления получают при давлении 100-350 МПа в присутствии инициаторов и выпускают в виде различных базовых марок. Его называют полиэтиленом низкой плотности.

В зависимости от свойств и назначения установлены базовые марки полиэтилена. Композиции выпускают на основе базовых марок полиэтилена с различными добавками. Базовые марки и марки композиций устанавливаю по ГОСТ.

Таблица 6.11

**Технические показатели норм полиэтилена высокого давления
базовой марки 10204-003 (ГОСТ 16337-77)**

| Наименование показателя | Высший сорт | Первый сорт | Второй сорт |
|--|---------------------------|-------------|-------------|
| Плотность, г/см ³ | 0,9230 ± 0,001 | | |
| Показатель текучести расплава (номинальное значение) с допуском, %, г/10 мин | 0,3 ± 15 | 0,3 ± 20 | |
| Разброс показателей текучести расплава в пределах партии, %, не более | ±5 | ±8 | ±10 |
| Количество включений, шт., не более | 2 | 5 | 10 |
| Массовая доля экстрагируемых веществ, %, не более: | 1,4 | 1,7 | 1,7 |
| Технологическая проба на внешний вид пленки | С | | |
| Стойкость к растрескиванию, ч, не менее | 500 | | |
| Предел текучести при растяжении, Па (кгс/см ²), не менее | 113·10 ⁵ (115) | | |
| Прочность при разрыве, Па (кгс/см ²), не менее | 147·10 ⁵ (150) | | |
| Относительное удлинение при разрыве, %, не менее | 600 | | |
| Запах и привкус водных вытяжек, балл, не выше | 1 | | |

Таблица 6.12

**Технические показатели норм полиэтилена низкого давления
базовой марки 20108-001 (ГОСТ 16338-85)**

| Наименование показателя | Первый сорт | Второй сорт |
|--|--------------|--------------|
| Плотность, г/см ³ | 0,949-0,953 | |
| Показатель текучести расплава, г/10 мин | До 0,1 | |
| Разброс показателя текучести расплава в пределах партии, %, не более | Не нормируют | |
| Количество включений, шт., не более | 50 | Не нормируют |
| Массовая доля золы, %, не более | 0,025 | 0,050 |
| Массовая доля летучих веществ, %, не более | 0,15 | 0,25 |
| Стойкость к термоокислительному старению, ч, не менее (для композиций суспензионного полиэтилена с добавками рецептур) | 6 | |
| Содержание сажи, %, с допуском (для композиций суспензионного полиэтилена с добавками рецептур 03) | 1,50±0,225 | |
| Тип распределения сажи (для композиций суспензионного полиэтилена с добавками рецептур 03, 11, 12, 20) | I-II | |
| Стойкость к растрескиванию, ч, не менее | 500 | |

Полиэтилен низкого давления получают при давлении 0,35 МПа на комплексных металлорганических катализаторах. Полиэтилен, полученный при низком давлении, называют полиэтиленом высокой плотности. Базовые марки полиэтилена производят высшей и первой категории качества. Полиэтилен, получаемый суспензионным методом (суспензионный полиэтилен), выпускают без добавок (базовые марки) и в виде композиций на их основе со стабилизаторами, красителями и другими добавками. Полиэтилен, получаемый газофазным методом (газофазный полиэтилен), выпускают в виде композиций со стабилизаторами.

Полипропилен получают полимеризацией пропилена в присутствии металлорганических катализаторов при низком и среднем давлениях. Полипропилен отличается более высокой теплостойкостью, химической стойкостью, водостойкостью, чем полиэтилен. Марки полипропилена и сополимеров пропилена устанавливаются в зависимости от способа их получения, свойств и назначения по ГОСТ (табл. 6.13).

Таблица 6.13

Показатели качества полипропилена низкого давления марки 21007 (ГОСТ 26996-86)

| | Высший сорт | 1-й сорт | 2-й сорт |
|---|-------------|-----------|-----------|
| Показатель текучести расплава, г/ 10 мин | 0,51-0,90 | 0,51-0,90 | 0,51-0,90 |
| Разброс значений показателя текучести расплава в пределах партии, %, не более | ±15 | ±20 | ±25 |
| Насыпная плотность, кг/м ³ , не менее | | | |
| Количество включений, шт., не более | 3 | 10 | 20 |
| Массовая доля золы, %, не более | 0,035 | 0,045 | 0,060 |
| Массовая доля летучих веществ, %, не более | 0,09 | 0,12 | 0,15 |
| Массовая доля атактической фракции, %, не более | 1,0 | 2 | 3 |
| Массовая доля изотактической фракции, %, не менее | 96 | 95 | 95 |

6.2.2. Полистирол

Полистирол – продукт полимеризации стирола. В промышленности его полимеризацию осуществляют в массе (блочным), эмульсионным и суспензионным методами. Обладает высокими диэлектрическими свойствами, химически стоек и абсолютно водостоек. Отличается высокой радиационной стойкостью и высоким коэффициентом преломления. Недостаток полистирола – хрупкость, низкая теп-

лостойкость и ударная вязкость. Для устранения этих недостатков на основе полистирола выпускают различные сополимеры.

Полистирол общего назначения (табл. 6.14) выпускают следующих марок: суспензионный – ПСС; блочный – ПСМ; эмульсионный ПСЭ-2 и ПСЭ-1 (для получения пенопластов).

Таблица 6.14

**Показатели качества полистирол общего назначения
(ГОСТ 20282-86)**

| Наименование показателя | Норма для марки ПСМ-151 | |
|--|--|-------------|
| | Высший сорт | Первый сорт |
| Внешний вид | Гранулы размером от 2 до 5 мм. Допускается наличие гранул размером от 5 до 8 мм массовой долей до 1% | |
| Массовая доля остаточного мономера (стирола), %, не более | 0,10 | 0,15 |
| Массовая доля воды, %, не более | 0,1 | 0,1 |
| Температура размягчения по Вика, °С, не ниже | 95 | 90 |
| Показатель текучести расплава, г/10 мин | 2±10% | 1,5-3,0 |
| Разброс показателя текучести расплава в пределах одной партии, %, не более | - | ±10 |
| Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 1 МГц, не более | 0,0002 | 0,0003 |
| Диэлектрическая проницаемость при частоте 1 МГц, не более | 2,6 | 2,6 |
| Прочность при разрыве, МПа (кгс/см ²), не менее | 49,0 (500) | 44,1 (450) |
| Коэффициент интегрального светопропускания, %, не менее | 89 | 89 |

Полистирол ударопрочный (ГОСТ 605400-75) – продукт сополимеризации стирола с каучуком. В зависимости от назначения, способа получения и значения ударной вязкости выпускают три группы марок: высокой, средней и низкой ударопрочности.

Акрилонитрилбутадиенстирольные пластики – АБС-пластинки (ТУ 6-05-1587–74) получают сополимеризацией стирола и акрилонитрила в присутствии бутадиенового каучука. Пластики отличаются высокими прочностными свойствами, теплостойкостью, химической стойкостью. Выпускают четыре группы марок АБС-пластика: средней, повышенной и высокой ударной вязкости и группа повышенной теплостойкости.

Основные показатели полистирола и его сополимеров приведены в

соответствующей нормативной документации. Рекомендуемые показатели для анализа полистиролов в курсе технического анализа: массовая доля остаточного мономера, показатель текучести расплава, прочность при растяжении, температура размягчения по Вика и диэлектрические показатели.

6.2.3. Поливиниловый спирт, его сложные эфиры и поливинилацетаты

Поливиниловый спирт представляет собой белый порошок, растворимый в воде и нерастворимый в органических растворителях. Это единственный полимер, который нельзя получить полимеризацией мономера, так как виниловый спирт в свободном состоянии не существует, а изомеризуется в ацетальдегид. В технике поливиниловый спирт получают омылением спиртового раствора поливинилацетата в кислой или щелочной среде. Основные нормируемые технические показатели представлены в табл. 6.15

Таблица 6.15

Основные показатели качества поливинилового спирта (ГОСТ 10779-78)

| Наименование показателей | Нормы | |
|--|---|-------------|
| | Первый сорт | Высший сорт |
| Внешний вид и цвет | Порошок или крупинки белого или желтоватого цвета | |
| Остаток после просева на сите с сеткой 10-2,0 | Отсутствие | |
| Массовая доля летучих веществ, %, не более | 5 | 4 |
| Динамическая вязкость 4%-го раствора, Па·с·10 ³ | 9-14 | 10-12 |
| Массовая доля ацетатных групп, % | 0,5-4 | 1,1-1,9 |
| Массовая доля ацетата натрия в сухом продукте, %, не более | 0,5 | 0,2 |
| Показатель концентрации водородных ионов (рН) 4%-го раствора | 5-8 | 5-7 |
| Растворимость в воде, %, не менее | 99,5 | 99,8 |
| Прозрачность 4%-го раствора, %, не менее | 80 | 85 |

Поливинилацетат – прозрачное бесцветное вещество плотностью 1,19 г/см³, растворим во многих органических растворителях: спиртах,

ацетоне, ароматических углеводородах, четыреххлористом углероде. Получают поливинилацетат полимеризацией винилацетата.

Поливинилацетали (производные поливинилового спирта) – важные технические продукты, получаемые в результате конденсации поливинилового спирта с альдегидами. Технические поливинилацетали всегда содержат кроме ацетальных групп незамещенные гидроксильные группы и некоторое количество ацетатных групп. Наличие небольшого количества ацетатных групп обусловлено присутствием этих групп в техническом поливинилово спирте. Максимальная степень замещения гидроксильных групп составляет 86,47 мол. долей, %, поэтому поливинилацетали всегда содержат не менее 13,53 мол. долей, %, свободных гидроксильных групп.

Промышленное применение получили ацетали формальдегида (ГОСТ 10758-75), ацетальдегида, масляного альдегида (ГОСТ 9439-85) и смешанные поливинилацетали.

6.2.4. Фенолоальдегидные смолы

Фенолоальдегидные смолы представляют собой твердые (ГОСТ 18694-80) или жидкие продукты от светло-желтого до темного цвета. Плотность 1,1-1,27 г/см³. Растворимы во многих органических растворителях: этиловом спирте, ацетоне, пиридине и др. Получают смолы конденсацией различных фенолов с альдегидами в кислой или щелочной среде. В зависимости от соотношения фенола и альдегида и от pH среды образуются смолы двух типов: 1) новолачные, термопластичные и 2) резольные, термореактивные.

Новолачные смолы получают конденсацией альдегидов с избытком фенола в присутствии кислых катализаторов. Эти смолы сохраняют плавкость и растворимость при длительном хранении, а также при нагревании до 200-250°C. Они могут превращаться в неплавкие продукты после дополнительной обработки формальдегидом или гексаметилентетрамином.

Резольные смолы получают конденсацией фенола с избытком альдегида в присутствии главным образом щелочных катализаторов. Эти смолы при длительном хранении, нагревании или на холоду переходят в неплавкое и нерастворимое состояние,

При нагревании фенолоальдегидных смол до температуры 300°C происходит их разложение.

Технический анализ фенолоформальдегидных смол состоит в определении массовой доли свободного фенола (см. п.3.4), альдегида (см. п.3.3) и определении бромного числа (см. п.3.2), вязкости (см.

п.2.2), температуры каплепадения (см. п.2.5), времени желатинизации (см. п.2.9).

Для определения метилольных групп в фенолоформальдегидных резольных смолах используют щелочное иодирование фенолоформальдегидного полимера с последующим подкислением раствора избытком HCl и потенциометрическим титрованием смеси хлористоводородной, иодистоводородной и муравьиной кислот. В этом случае количество образовавшейся муравьиной кислоты эквивалентно содержанию метилольных групп в образце.

6.2.5. Фенопласты

Фенопласты представляют собой пластические массы на основе новолачных или резольных фенолоальдегидных смол. В зависимости от характера наполнителя фенопласты могут быть порошкообразными, волокнистыми или слоистыми.

Новолачные фенопласты имеют высокую теплостойкость, прочность. Резольные фенопласты обладают лучшими диэлектрическими свойствами, химической стойкостью. В зависимости от состава исходной смолы, наполнителя и других добавок свойства фенопластов могут изменяться в широких пределах. Фенопласты в зависимости от состава и физико-механических требований к изделиям, изготовленным из них, подразделяются на типы, группы и марки.

Испытания фенопластов (ГОСТ 5689-79) состоят в определении теплостойкости по Мартенсу (см. п.5.3), прочностных (см. п.5.2.2) и диэлектрических показателей, текучести по Рашигу (см. п.3.2), усадки (см. п.5.1.5). Контроль производства пресс материалов предусматривает определение массовых долей: свободного фенола, гексаметилентетрамина (уротропина) для новолачных пресс-порошков, смолы и наполнителя, воды. Свободный фенол в пресс-порошках определяют методом бромирования, аналогично определению его в смоле (см. п.3.4). Воду в пресс-порошках определяют по методу Дина и Старка (см. п.2.9.4).

6.3. Методы идентификации полимерных материалов

Изделия из пластмасс производятся из различных материалов, используя разнообразные технологии. Практически невозможно идентифицировать материал на основе визуальной оценки или данных простых механических испытаний. При этом существует множество причин, которые побуждают идентифицировать полимер. Одна из наиболее

лее часто встречающихся – это желание установить, из какого материала сделано конкурирующее изделие. Кроме того, дефектные изделия, возвращаемые изготовителю, часто требуют надежного определения их происхождения. Иногда бывает необходимо проверить, действительно ли заявленный материал был использован. Производитель материалов из вторичного сырья также испытывает необходимость определить, какой материал он получает из различных источников. Довольно часто к переработчику попадают большие количества сырья с утерянной идентификационной маркой, или же на складе хранится материал без надлежащей этикетки. Во всех этих случаях даже начальные знания о методике идентификации полимеров помогут сэкономить время и деньги.

Иногда и у потребителя готовых изделий может возникнуть желание проверить, отвечает ли использованный материал заявленному типу полимера, и в этом случае можно провести простейшую идентификацию материала. Создание новых материалов также требует развития методов идентификации.

Существуют два подхода к идентификации полимерных материалов. Первый из них достаточно прост, выполняется быстро и недорого. Он требует очень простого инструментария и совсем небольшого объема знаний о полимерах. Второй метод основан на выполнении систематического химического и термического анализа. В этом случае используется сложная экспериментальная техника; этот подход требует больших затрат времени и денег, а интерпретация получаемых результатов доступна только профессионалу, хорошо знакомому с химией полимеров.

Полимерные материалы часто представляют собой сополимеры, смеси, а их свойства модифицируются использованием различных добавок или смешением с такими компонентами, как огнезащитные добавки, пенообразователи, смазки и стабилизаторы. В этих случаях простейшие методы идентификации не дадут удовлетворительных результатов. Единственный путь к получению правильных результатов состоит в использовании сложных химических и термических методов анализа.

Первый из указанных подходов основан на использовании последовательного исключения возможных вариантов с помощью простейших испытаний. Он представлен в Системе Идентификации полимеров (Plastics Identification Chart), показанной в прил. 1.

Существуют несколько основных указаний, которыми следует руководствоваться для того, чтобы упростить идентификацию полимера.

Прежде всего, следует установить, является ли испытуемый полимер термопластом или относится к классу термореактивных смол. Это разделение на основные типы полимеров достаточно просто осуществить, приложив к образцу нагретый паяльник или горячую палочку при температуре порядка 500 °F. Если при этом материал размягчится, то это – термопласт. Если нет, то – реактопласт (термореактивная смола).

Следующий шаг – это испытание на горение. Для поджигания образцов желательно использовать бунзеновскую горелку, дающую бесцветное пламя. Вместо нее можно использовать просто зажигалку. Однако следует разделять запах от горящего газа в горелке и запах, образующийся при горении полимера. Прежде чем начинать испытания на горение рекомендуется приготовить следующий вопросник, на который надо будет отвечать по результатам испытаний.

- Горит ли материал?
- Каков цвет пламени?
- Как пахнет горящий материал?
- Образуются ли капли при горении материала?
- Тип и цвет образующегося дыма?
- Образуется ли копоть в процессе горения?
- Является ли материал самозатухающим или продолжает гореть после удаления источника пламени?
- Происходит ли горение быстро или медленно?

Для того чтобы идентифицировать материал, сравните ваши наблюдения с оценками, приведенными в Системе идентификации полимеров. Надежность полученных результатов может быть существенно улучшена, если провести параллельные испытания известного материала. При осуществлении процедуры идентификации полимеров не следует забывать о соблюдении правил техники безопасности. Капли, падающие с горящего образца, могут быть очень горячими и легко прилипнуть к любой поверхности. После того как образец потухнет, очень осторожно удалите дым. Некоторые пластмассы, например полиацетали, при горении образуют токсичный формальдегид, который, попадая в дыхательные пути, вызывает ощущение жжения.

Результаты описанных выше простых тестов на идентификацию полимера должны быть в дальнейшем подтверждены следующими испытаниями:

- определением точки плавления;
- оценкой растворимости;
- испытанием медной проволокой;
- измерением удельного веса.

Определение точки плавления. Известен ряд методов определения температуры плавления полимеров. В первом из них используется прибор Фишера-Джонса. Этот метод наиболее широко используется в настоящее время.

Прибор состоит из нагревательного блока, температура в котором контролируется реостатом, термометра и увеличительной линзы. Небольшая гранула или щепотка полимера помещается в электрически обогреваемый блок вместе с несколькими каплями силиконовой жидкости. Образец накрывается покровным стеклом, и температура постепенно поднимается до тех пор, пока полимер не расплавится или не размягчится достаточно, чтобы он мог легко деформироваться.

Мениск, образованный силиконовой жидкостью, хорошо виден через увеличительное стекло. Температура, при которой происходит смещение мениска, принимается за температуру плавления. Ожидаемая точность метода составляет $\pm 5^\circ\text{F}$ по сравнению с литературными данными.

Этот метод применим как к кристаллическим, так и к аморфным полимерам. Для любых кристаллических полимеров точка плавления выражена достаточно резко, так что переход фиксируется очень легко. Аморфные полимеры, напротив, размягчаются в широком диапазоне температур, что затрудняет определение их точки плавления.

Второй метод, известный под названием метода Кофлера, используется только для частично кристаллических полимеров. В этом методе образец помещается на нагреваемый предметный столик микроскопа, а полимер рассматривается через скрещенные поляриды. Когда полимер плавится, исчезает характерное двойное лучепреломление, обусловленное присутствием кристаллических образований. Температура, при которой двойное лучепреломление (обычно в виде всех цветов радуги) полностью исчезает, принимается за температуру плавления.

Определение растворимости. Отношение полимера к тому или иному растворителю часто указывает на тип материала. Данные по растворимости, которые можно найти в литературе, имеют слишком общий характер, и, следовательно, их довольно трудно применить в конкретных условиях. Частичная растворимость некоторых полимеров в различных растворителях, а также высокая концентрация различных добавок, таких как пластификаторы, также затрудняют идентификацию полимера по его растворимости. Тем не менее тест на растворимость может оказаться очень полезным для установления разницы между различными производными одного и того же базового полимера.

Например, этим методом можно отличить ацетат целлюлозы от ацетат бутирата целлюлозы, поскольку ацетат полностью растворим в фурфуроловом спирте, а бутират растворим лишь частично. Аналогичным образом можно идентифицировать различные типы полиамидов и полистиролов.

Тест на растворимость наиболее удобно проводить, поместив маленькое количество полимера в трубочку. Затем в эту трубочку добавляется растворитель и трубочка встряхивается. Для полного растворения иногда требуется довольно значительное время.

Испытания медной проволокой. Наличие хлора в полимере, как, например, в поливинилхлориде, может быть легко установлено с помощью медной проволоки. Кончик проволоки нагревается в пламени до красного цвета. Проводя нагретой проволокой по поверхности образца, можно захватить небольшое количество полимера. Далее кончик проволоки с полимером вновь помещается в пламя. Если при этом пламя окрасится в зеленый цвет, то это свидетельствует о присутствии атомов хлора в материале.

Аналогичным образом доказывается наличие атомов фтора во фторированных углеводородах.

Современные методы идентификации. Как было сказано ранее, полная и надежная идентификация полимерного материала – это сложная и комплексная задача, требующая длительного времени и основанная на глубоком понимании аналитической химии, опыте и использовании современного оборудования. Полимерные материалы часто представляют собой сополимеры, смеси и содержат различные добавки. Модификация материала изменяет его фундаментальные характеристики, используемые для идентификации, такие как цвет дыма и запах, что делает неприменимыми простые методы идентификации. Более того, часто доступны очень малые количества материала, так что идентификация полимера становится возможной только на основе использования современных методов, описанных ниже в настоящей главе. Всего несколько миллиграммов вещества нужно для того, чтобы выполнить исследования методами спектроскопии, термического анализа, микроскопии или хроматографии.

Для идентификации полимеров и добавок, содержащихся в композициях на их основе, используют следующие современные аналитические методы:

- фурье-инфракрасную и инфракрасную спектроскопию в ближней области спектра (Ф-ИКС, Б-ИКС);
- термогравиметрический анализ (ТГФ);
- дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК);

- термомеханический анализ (ТМА);
- ядерную магнитно-резонансную спектроскопию (ЯМР);
- хроматографию;
- масс-спектрографию;
- рентгеноструктурный анализ;
- микроскопию.

Список современных методов, используемых для идентификации полимеров и содержащихся в них добавок, приведен в табл. 6.16

Таблица 6.16

**Список современных методов,
используемых для идентификации полимеров**

| Метод | Области применения |
|--------------------------------|--|
| Жидкостная хроматография | Распределение макромолекул по размерам |
| Гель-проникающая хроматография | Исследования смесей, фосфоритов, пластификаторов, лубрикантов |
| Газовая хроматография | Остаточные мономеры Неполимерные компоненты Пластификаторы |
| Инфракрасная спектроскопия | Тип полимера Природы добавок |
| Термический анализ | Наполнители Лубриканты Молекулярный вес полимера |
| Рентгеноструктурный анализ | Наполнители Огнезащитные добавки Стабилизаторы |
| Ядерный магнитный резонанс | Полиэфиры Кремнийорганические соединения Фенольные смолы |
| Химический анализ | Лубриканты Огнезащитные добавки Катализаторы |

Фурье-инфракрасная спектроскопия (см. п.4.1). Анализ, основанный на использовании Фурье-преобразования инфракрасного спектра, в настоящее время является одним из наиболее широко применяемых как практиками, так и учеными, методов идентификации полимеров. Испытания состоят в том, что поток инфракрасного излучения направляется на образец, где он частично поглощается, а частично проходит через материал. Получающийся инфракрасный спектр явля-

ется таким же индивидуальным отражением полимера как отпечатки пальцев. Результаты анализа отображаются в графической форме на дисплее. Поскольку никакие две индивидуальные структуры не дают совершенно идентичные спектры, полученный спектр сравнивается с известными эталонами для ранее исследовавшихся материалов, что позволяет однозначно идентифицировать анализируемый полимер.

Быстрая инфракрасная спектроскопия в ближней области спектра стала особенно популярной за последнее время. Образец подвергается облучению в ближней инфракрасной области, лежащей в диапазоне длин волн от 800 до 200 нм. Макромолекулы поглощают радиацию различным образом, что в итоге дает уникальный спектр, позволяющий идентифицировать исследуемый полимер. Технология измерения спектра в ближней инфракрасной области представляет собой недорогой высокоскоростной метод, который стал альтернативной методу Фурье-инфракрасной спектроскопии.

Термогравиметрический анализ (см. п.4.6.2). Метод термогравиметрического анализа состоит в измерении потерь веса образцом по мере его непрерывного нагревания. Используемая для реализации этого метода техника довольно проста. Типичная аппаратура состоит из аналитических весов, программируемой электрически нагреваемой печи и записывающего устройства. Этот метод очень полезен для исследования полимеров с различными добавками и наполнителями, содержание которых определяется по весу. Так, например, содержание стеклянных волокон и минеральных наполнителей в полимере может быть определено путем полного сжигания полимера в инертной атмосфере. Несгоревший остаток содержит только стекло и инертные наполнители.

Метод термогравиметрического анализа также используется для идентификации ингредиентов в смесях, которые различаются по относительной стабильности индивидуальных компонент.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (см. п.4.6.3). Согласно методу дифференциальной сканирующей калориметрии измеряется количество энергии, поглощенной образцом или выделившейся из образца при непрерывном повышении или понижении температуры или при выдержке материала при постоянной температуре. Этот метод является одним из наиболее эффективных способов исследования плавления, включая определение области стеклования, значения температур плавления и кристаллизации, а также температуры термической деструкции. Этот метод также дает полезную информацию, позволяющую определить степень кристалличности полимера и кинетику кристаллизации. Применение метода дифференциальной

сканирующей калориметрии также позволяет судить о наличии или отсутствии антиоксиданта в полимере, поскольку это влияет на окислительную стабильность материала. Метод также может использоваться для определения относительного содержания компонент в смесях, блок- и статистических сополимерах, которое сказывается на характеристиках полимера в области плавления.

Использование техники дифференциального термического анализа также дает количественную информацию о содержании в композиции самых различных добавок, таких как сказок, способствующих отделению изделия от формы. Антистатиков, поглотителей ультрафиолетового излучения, модификаторов ударной прочности материала.

Рассмотрение типичных термограмм позволяет судить о поведении материала во всем температурном диапазоне от температуры стеклования до области деструкции, а также об изменениях, происходящих между этими двумя крайними точками.

Термомеханический анализ (см. п.4.6.4). Термомеханический анализ предназначен для определения температурной зависимости расширения или сжатия материала, а также для измерений температурных зависимостей модуля упругости и вязкости полимеров. Этот метод позволяет найти точку размягчения и охарактеризовать вязкоупругие свойства материала во всем температурном диапазоне.

Реализация метода термомеханического анализа очень проста: он осуществляется путем приложения постоянной нагрузки и измерения изменений размеров образца в вертикальном направлении, причем эксперимент может проводиться как в отсутствие внешней нагрузки, так и при приложении силы. Метод термомеханического анализа очень полезен для характеристики полимеров: он позволяет достаточно точно определить такие физические свойства материала, как точку плавления, температуру стеклования, плотность поперечных сшивок, степень кристалличности и коэффициент термического расширения.

Ядерный магнитный резонанс. Метод ядерно-магнитной спектроскопии является мощным аналитическим способом идентификации органических молекул и определения их структуры. Ядра некоторых атомов в молекуле могут находиться в различных положениях в отношении ориентации их спина. Если на такое ядро наложить магнитное поле, то различие в спинах приводит к расщеплению энергетических уровней. Далее на молекулу дополнительно воздействуют слабым осциллирующим магнитным полем. При некоторых конкретных и точно определенных частотах наступает резонанс колебаний и этот эффект регистрируется и усиливается.

Метод ядерного магнитного резонанса дает полную характеристи-

ку структуры химического соединения, а также надежную идентификацию ингредиентов в смесях. Этот метод позволяет определить структуру функциональных групп, которая не может быть установлена другими аналитическими методами.

При исследовании полимеров атомы C^{13} наиболее часто используются для идентификации материала. Определение низкомолекулярных соединений, таких как пластификаторы, стабилизаторы, лубриканты, очень легко и непосредственно устанавливаются по их ЯМР-спектрам.

Хроматография (см. п.4.3). Хроматография представляет собой аналитический метод, основанный на разделении компонент смеси, которые проходят с различными скоростями через колонку, заполненную одной и той же разделяющей средой. Фиксированный материал, через который проходит смесь, называется стационарной фазой и обычно представляет собой твердое тело или гель. Движущаяся среда (обычно это жидкость, а иногда газ) называется подвижной фазой. Смесь растворяется в растворителе, называемом элюентом, и продавливается через колонку или набор колонок. Разделение компонент происходит из-за различий сил межатомных взаимодействий между молекулами стационарной фазы, различных разделяемых компонент подвижной фазы и элюента. В результате отдельные компоненты смеси идентифицируются, а в отдельных случаях могут определяться количественно.

Как жидкостная, так и газовая хроматография используются для идентификации веществ. Однако в промышленности полимерных материалов наибольшее распространение получила гель-проникающая хроматография.

Масс-спектроскопия. Масс-спектроскопия представляется очень полезным инструментом для получения детальной информации о строении полимера, причем в этом методе используются очень маленькие количества вещества. Молекулярный вес полимера и атомная структура соединений могут быть определены с использованием спектрального анализа. В сочетании с газовой хроматографией масс-спектроскопия, называемая в этом случае хромато-масс-спектроскопией, предоставляет даже большие возможности идентификации, чем собственно масс-спектроскопия. Процедура анализа состоит в том, что исследуемое вещество нагревается и помещается в вакуумную камеру. На пары воздействует электронный пучок, который ионизирует либо молекулу в целом, либо ее фрагменты. Образовавшиеся ионы ускоряются в электрическом поле, а при прохождении через магнитное поле линии их движения искривляются, так что направле-

ние движения зависит от скорости и отношения массы к заряду. Это в итоге приводит к разделению по массе (электромагнитное разделение). Благодаря тому что кинетическая энергия более крупных ионов больше, они движутся по более длинной дуге по сравнению с легкими ионами, и это служит основой для идентификации вещества. По выходе из магнитного поля ионы собираются в ловушки.

Рентгеновский анализ (см. п.4.5). Рентгеноструктурный анализ используется, прежде всего, для качественной и количественной идентификации добавок, которые присутствуют в большинстве полимерных композиций, определения присутствия загрязнений, а также оценки следовых количеств различных элементов в полимерах и мономерах.

Для осуществления рентгеновского анализа используют инструменты двух типов – спектроскопию излучения по длине волн и по их энергии.

Микроскопия. Оптическая микроскопия предоставляет выдающие возможности получения информации о поверхностной морфологии образцов, включая идентификацию загрязнений и анализа структуры смесей и сплавов. Эта техника исключительно полезна для исследования структуры тонких пленок.

Методы оптической микроскопии включают в себя два класса исследований – сканирующая электронная микроскопия и просвечивающая электронная микроскопия. В последнем случае достигается большая разрешающая способность. Изображение может получаться с увеличением более 100 000 по сравнению с оригиналом.

Использование сканирующей электронной микроскопии основано на том, что хорошо сфокусированный луч перемещается по поверхности, а изображение с высокой степенью разрешения создается вследствие рассеяния вторичных электронов от исследуемой поверхности образца. При просвечивающей электронной микроскопии изображение получается при прохождении электронов через специально подготовленный образец.

В современных случаях могут также использоваться наиболее современные варианты микроскопии, в частности атомно-силовая микроскопия.

6.4. Анализ полимерных композиционных материалов

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) представляют собой многокомпонентные системы, которые содержат, наряду с полимерной основой, широкий набор целевых компонентов (ингредиен-

тов): стабилизаторы, пластификаторы, наполнители, поверхностно-активные вещества, антипирены, красители, антистатик др. Их массовая доля в композиции может составлять от сотых долей до десятков процентов. В полимерной матрице также в небольших количествах (от десятых до тысячных долей процента) могут содержаться вещества, участвующие непосредственно в синтезе полимера (остатки мономеров, каталитических и иницирующих систем, ускорителей, регуляторов молекулярной массы и др.).

Химическая структура и свойства целевых компонентов в ПКМ очень разнообразны и поэтому их количественное определение являются сложной аналитической задачей, имеющей значение для выбора оптимального содержания ингредиента при разработке полимерных композиций, установления состава полимерного материала и контроля его качества. Анализ добавок и примесей в полимерных материалах необходим также для контроля содержания компонентов, способных расходоваться в процессе полимеризации и переработки полимера, и примесей, влияющих на свойства полимера и его перерабатываемость; для изучения превращений целевых добавок в полимерных композициях в процессе их производства и эксплуатации.

Определение химического строения и содержания целевых компонентов и примесей в ПКМ необходимо и для обеспечения их экологической надежности при использовании человеком. Это связано с тем, что многие компоненты ПКМ являются низкомолекулярными органическими веществами. Поэтому производство ПКМ и их применение в условиях воздействия повышенных температур, жидких сред, радиации, механической нагрузки и других факторов может быть осложнено процессом выделения из них вредных летучих органических соединений. Ими могут быть остаточные мономеры, растворители, пластификаторы, катализаторы, стабилизаторы и другие целевые компоненты, а также продукты деструкции, гидролиза, образующиеся в процессе переработки и эксплуатации. Низкомолекулярные органические вещества, постепенно мигрируя из ПКМ, загрязняют атмосферный воздух, воздух рабочей зоны или контактирующие с полимерным материалом среды и, следовательно, представляют потенциальную опасность для здоровья человека и окружающей среды. В соответствии с принятыми в РФ санитарно-гигиеническими требованиями к ПКМ экологическая безопасность композиций определяется качественным и количественным составом выделяющихся из них низкомолекулярных веществ и их токсичностью.

Задачи качественного и количественного определения ингредиентов и примесей в полимерном композиционном материале с высоким

содержанием органических и неорганических добавок и наполнителей могут быть решены либо путем *прямого анализа* полимера или его раствора, либо с *предварительным отделением добавок* от полимерной части образца. Метод прямого анализа имеет ограниченную применимость часто из-за сложности рецептуры современных ПКМ.

Отделение органических добавок и наполнителей от полимерной части образца может быть осуществлено различными способами: методом экстракции (в том числе вакуум-термической экстракции, газовой экстракции, основанной на вытеснении летучих соединений из нагретой пробы потоком инертного газа), ультрацентрифугирования, жидкостной хроматографии.

Наиболее распространенным методом выделения органических добавок для их идентификации является экстракция органическим растворителем. На практике часто проводят последовательное выделение добавок различными растворителями. Возможен и другой путь выделения добавок – растворение полимера и пересаживание последнего для отделения от оставшихся в растворе компонентов. После отделения полимера и наполнителя из маточного раствора, в котором растворены добавки в растворителе - осадителе, отгонкой удаляют большую часть растворителя.

Отделенные от полимера добавки и примеси можно анализировать непосредственно, или предварительно разделив низкомолекулярные вещества.

Идентификацию выделенных добавок проводят в соответствии с руководствами по органическому и функциональному анализу. Широкое использование для идентификации выделенных веществ находят методы ИК и ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии, газожидкостной и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) Эффективно сочетание различных физических методов исследования. Теоретические основы и возможности современных физических и физико-химических методов были даны в ранее прослушанных студентами общих курсах «Аналитическая химия» и «Физические методы анализа».

Наличие в ПКМ некоторых добавок затрудняет идентификацию его полимерной основы. В частности, это относится к техническому углероду. При содержании в ПКМ более 1% технического углерода для идентификации полимера применяется метод пиролитической газовой хроматографии или ИК-спектроскопии пиролизатов. Многие добавки органической или неорганической природы при наличии их в ПКМ до 5% не затрудняют идентификацию полимерной матрицы методами ИК- и ЯМР- спектроскопии, но их возможное влияние на спек-

тры необходимо учитывать.

Неорганические наполнители и добавки выявляют путем определения зольности полимерного материала. Информацию о качественном и количественном составе зольного остатка можно получить, анализируя его атомно-адсорбционным, рентгено-флуоресцентным, эмиссионным и другими спектральными методами. Отдельные металлы и другие элементы, входящие в состав наполнителя, можно определить спектрофотометрическим методом, а также с использованием электрохимических методов.

Низкомолекулярные компоненты ПКМ могут быть идентифицированы с помощью методики экологической диагностики полимерных материалов на базе метода ИК спектроскопии с использованием термовакуумной камеры. Методика позволяет *in situ* исследовать кинетику процесса выделения (миграции) низкомолекулярных веществ из ПКМ в воздушную среду при условии их принудительного удаления с поверхности исследуемых образцов, определять качественный и количественный состав мигрантов и на основании спектроскопических данных рассчитывать коэффициенты диффузии низкомолекулярных компонентов. Методика может быть адаптирована к технологическому процессу производства и условиям эксплуатации конкретного ПК, так как позволяет варьировать температуру, статическое или динамическое воздействие вакуума, отношение поверхности материала и его массы к объему или массе контактирующей поверхности, продолжительность контакта и др. Идентификацию низкомолекулярных веществ осуществляют по атласам ИК спектров ингредиентов ПКМ и спектральным библиотекам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В решении крупнейших общечеловеческих проблем (проблема сырья, продовольствия, атомной энергетики, космонавтики, полупроводниковой и лазерной техники) ведущее место принадлежит аналитической химии.

Основой экологического мониторинга является совокупность различных химических наук, каждая из которых нуждается в результатах химического анализа, поскольку химическое загрязнение – основной фактор неблагоприятного антропогенного воздействия на природу. Целью аналитической химии становится определение концентрации загрязняющих веществ в различных природных объектах. Ими являются природные и сточные воды различного состава, донные отложения, атмосферные осадки, воздух, почвы, биологические объекты и т.д.

Широкое внедрение высокоэффективных мер контроля над состоянием окружающей природной среды, не ликвидируя болезнь в корне, очень важно для диагностики. Эффект в этом случае может быть получен намного быстрее и с наименьшими затратами. Система контроля дает возможность вовремя обнаружить вредные примеси и локализовать источник загрязнения. Вот почему роль аналитической химии в охране окружающей среды приобретает все большее значение.

Аналитическая химия базируется на знаниях, полученных при изучении курсов неорганической, органической, физической химии, физики и математики.

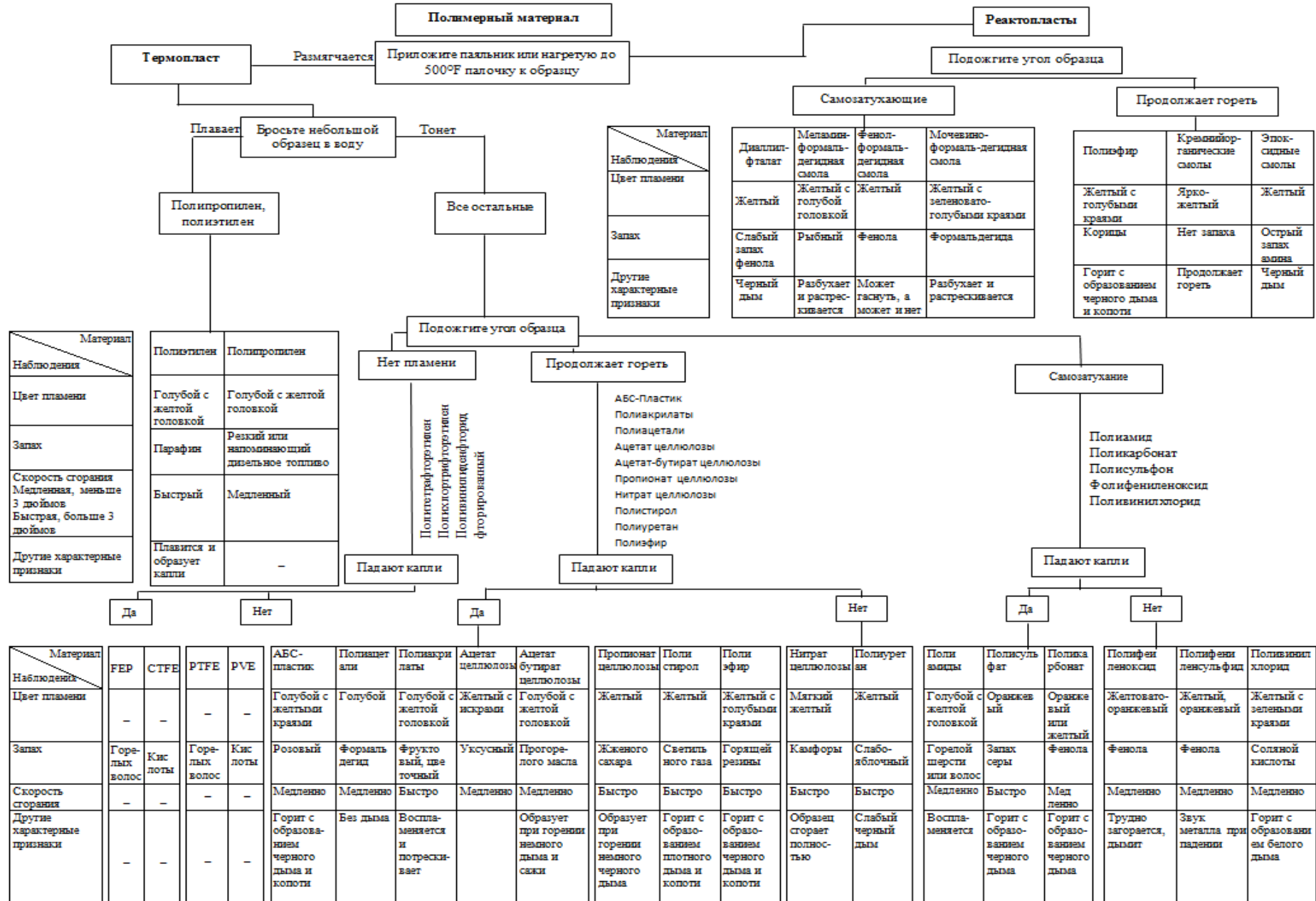
Цель изучения аналитической химии – освоение современных методов анализа веществ и их применение для решения народнохозяйственных задач. Тщательный и постоянный контроль производства и объектов окружающей среды основан на достижениях аналитической химии.

В. Оствальд писал: «Аналитическая химия, или искусство распознавать вещества или их составные части, занимает среди приложений научной химии особое место, так как вопросы, на которые она дает возможность ответить, возникают всегда при попытке воспроизвести химические процессы для научных или технических целей. Благодаря такому своему значению аналитическая химия с давних пор встречает постоянную заботу о себе...».

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Схема идентификации полимеров



Название полимера и его формула, формулы исходного мономера, условия синтеза и области применения крупнотоннажных полимеров

| Название полимера и формула | Название и формула исходного мономера | Условия синтеза полимера | Область применения полимера |
|---|---|--|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Карбоцепные полимеры | | | |
| Полиэтилен $[-CH_2-CH_2-]_n$ | Этилен $CH_2=CH_2$ | Радикальная полимеризация при высоком давлении (при 125...С) или ионная полимеризация при небольшом давлении в присутствии катализаторов | Пленки, трубы, облицовочный материал, оболочки кабелей, шланги, емкости для агрессивных жидкостей, предметы ширпотреба |
| Полипропилен $[-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-]_n$ | Пропилен $CH_3-CH=CH_2$ | Полимеризация в растворе в присутствии катализаторов | Упаковочные пленки, посуда, электроизоляционные покрытия, трубы, большие емкости, детали для холодильников и радиоприемников. Синтетические волокна |
| Полиизобутилен $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ [-CH_2-C-]_n \\ \\ CH_3 \end{array}$ | Изобутилен $\begin{array}{c} CH_2=C-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$ | Ионная полимеризация в растворе в присутствии катализаторов | Электроизоляционные покрытия. Антикоррозионный материал |
| Полибутадиен (1,4-дис-) $[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n$ | Бутадиен-1,3 (дивинил) $CH_2=CH-CH=CH_2$ | Радикальная полимеризация в присутствии пероксидных инициаторов (ROOH, ROOR) | Автомобильные шины, резиновая обувь и другие резиновые изделия |
| Полиизопрен (1,4-дис-) $[-CH_2-C=CH-CH_2-]_n$ $\begin{array}{c} \\ CH_2 \end{array}$ | Изопрен $\begin{array}{c} CH_2=C-CH=CH_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$ | Стереоспецифическая полимеризация в растворе в присутствии пероксидных инициаторов | Технические резиновые изделия (шины для автомобилей и самолетов и т.д.) |
| Полистирол $[-CH_2-CH-]_n$ $\begin{array}{c} \\ C_6H_5 \end{array}$ | Стирол (винилбензол) $CH_2=CH-C_6H_5$ | Радикальная полимеризация блочным или эмульсионным методом в присутствии пероксидных инициаторов | Электроизоляционный материал, пенопласты, емкости для агрессивных жидкостей. Сополимер с бутадиеном |
| Повинилхлорид (ПВХ) $[-CH_2-CH-]_n$ $\begin{array}{c} \\ Cl \end{array}$ | Хлористый винил (винилхлорид) $CH_2=CH-Cl$ | Эмульсионная или суспензионная полимеризация в присутствии пероксидных инициаторов | Листовые и пленочные материалы, покрытия, кабельная изоляция, электролитические ванны, трубы, шланги |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|--|---|---|---|
| Политетрафторэтилен $[-CF_2-CF_2-]_n$ | Тетрафторэтилен $CF_2=CF_2$ | Эмульсионная полимеризация в присутствии пероксидных инициаторов | Электро- и радиотехнические изделия, детали химической аппаратуры, электроизолирующие пленки и волокна |
| Полихлоропрен (1,4-цис-) $[-CH_2-C=CH-CH_2-]_n$ Cl | Хлоропрен (2-хлорбутадиен-1,3) $CH_2=C-CH=CH_2$ Cl | Полимеризация в присутствии пероксидных инициаторов | Бензостойкие шланги, транспортные ленты, ремни, электроизоляция для кабелей |
| Поливиниловый спирт $[-CH_2-CH-]_n$ OH | Винилацетат $CH_2=CH-OCOCH_3$ | Кислотный или щелочной гидролиз поливинилацетата | Эмульгатор водных эмульсий в пищевой и фармацевтической промышленности. Для производства гибких труб, устойчивых к действию масел и бен- зина |
| Поливинилацетат $[-CH_2-CH-]_n$ OCOCH ₃ | Винилацетат $CH_2=CH-OCOCH_3$ | Радикальная полимеризация при нагревании в присутствии пероксидных инициаторов | Для покрытия дерева, ткани, бумаги (моющиеся обои). Для изготовления водоэмульсионных красок. |
| Полиметилметакрилат CH ₃ $[-CH_2-C-]_n$ COOCH ₃ | Метилметакрилат $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ | Радикальная полимеризация при нагревании в присутствии пероксидных инициаторов | Декоративные плитки, остекление средств транспорта, в строительстве |
| Полиакрилонитрил (ПАН) $[-CH_2-CH-]_n$ CN | Акрилонитрил $CH_2=CH-CN$ | Эмульсионная радикальная полимеризация при нагревании в присутствии пероксидных инициаторов | Для изготовления волокна "нитрон". Добавка в шерсть для изготовления одежды, искусственного меха |
| Фенолформальдегидные полимеры | Фенол C_6H_5OH Формальдегид CH_2O | Поликонденсация при нагревании в присутствии кислот или оснований | Электроаппаратура, бытовые приборы, химическая аппаратура, в строительстве, изготовление лаков, пресс-порошков, клея |
| Гетероцепные полимеры | | | |
| Полиформальдегид $[-CH_2-O-]_n$ | Формальдегид CH_2O | Полимеризация абсолютно сухого формальдегида в безводной среде в присутствии третичных аминов | Детали приборов, механизмов, лаки для производства синтетических волокон |
| Карбамидоформальдегидные полимеры $H[-NH-CONH-CH_2-]_nOH$ | Карбамид $O=C(NH_2)_2$ Формальдегид CH_2O | Поликонденсация при нагревании в присутствии кислот или оснований | Декоративные отделочные материалы, используемые в качестве тепло- и звукоизоляции в строительстве |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|--|---|--|--|
| Полиорганоциклоксаны $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ [-\text{Si}-\text{O}-]_n \\ \\ \text{R} \end{array}$ | Силандиолы $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$ | Поликонденсация при нагревании | Каучук для изготовления электроизоляционных материалов, уплотняющих прокладок и т.п. |
| Полигексаметилендиамид (анид; полиамид-6,6) $\text{H}[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-]_n\text{OH}$ | Адипиновая кислота $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ Гексаметилендиамин $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ | Поликонденсация с использованием кислотных и дегидратирующих катализаторов | Волокна для изделий ширпотреба и для кордной ткани. Пластмассы для технических изделий |
| Поли-ε-капроамид (полиамид-6; капрон) $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-]$ | Капролактам $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{CO} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH} \end{array}$ | Полимеризация в присутствии воды (активатор) | Волокно «капрон» (для изготовления обычных и кордных тканей) |

Свойства, способы переработки, ассортимент изделий из пластмасс (термопласты и реактопласты)

| Полимеры | Свойства | Изделия | Способы обработки и переработки | Примечания |
|--------------------|--|--|---|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Термопласты | | | | |
| Полиэтилен (ПЭ) | <p>ПЭ высокого давления (низкой плотности): $T_{\text{размягчения}} = 105-110^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{хрупкости}} = -70^{\circ}\text{C}$, удлиняется при разрыве на 150-600 %. ПЭ низкого давления (высокой плотности): $T_{\text{плавления}} = 120-129^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{хрупкости}} = -60^{\circ}\text{C}$, удлиняется при разрыве на 200-900 %. При комнатной температуре ПЭ нерастворим в органических растворителях, устойчив к действию кислот, включая и плавиковую, щелочей, воды, спирта, ацетона. При 70°C начинает набухать и растворяется в ксилоле, бензоле, четыреххлористом углероде, минеральных маслах. Малопроницаем для воды и других полярных жидкостей. Диэлектрик.</p> | <p>Тазы, ведра, хлебницы, мусоросборники, корзины для бумаг, канистры, крышки для банок, вешалки, шланги поливочные, прищепки для белья, бутылки, фляги для туристов, мыльницы, щетки туалетные, футляры для чертежей, обручи гимнастические, парники, мешочки, сумочки, папки для бумаг</p> | <p>Литье под давлением, экструзия; детали из ПЭ прочно свариваются при 250°C горячим воздухом, горячим металлическим предметом</p> | <p>Технологические добавки к ПЭ: амины, фенолы, предотвращающие окисление полимера при переработке (антиоксиданты), сажа и оксид цинка, замедляющие фотостарение</p> |
| Полипропилен (ПП) | <p>$T_{\text{плавления}} = 160-170^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{хрупкости}} = -10^{\circ}\text{C}$, удлиняется при разрыве на 200-700 %. При продолжительном воздействии бензина и бензола набухает, а при 100°C растворяется в ароматических углеводородах, бензоле, толуоле</p> | <p>Тазы, вешалки, ведра, корзины, гребни, расчески, мыльницы, фляги, бутылки, флаконы, абажуры, детали машин</p> | <p>Литье под давлением, экструзия, вакуумформование</p> | <p>Флаконы, бутылки из ПП стерилизуются в кипящей воде без деформации. Изделие из ПП нельзя эксплуатировать при температуре ниже минус 5°C, а так-же нельзя длительное время хранить органические растворители. Поверхность изделий из ПП блестящая в отличие от ПЭ</p> |
| Полистирол | <p>При $80-85^{\circ}\text{C}$ размягчается, при 150°C переходит в высокоэластическое состояние. Растворим в ароматических углеводородах, алифатических кетонах, эфирах, нерастворим в спиртах, насыщенных углеводородах, растительных маслах. Стоек к кислотам и щелочам, набухает в ледяной уксусной кислоте. Хрупок, прозрачен, горит коптящим пламенем</p> | <p>Лабораторная посуда, бытовая под хрусталь, лотстры, фотокассеты, оптические детали, ведра, лейки, вешалки, подставки для яиц, сиденья для унитазов, раковины, детские ванночки, умывальники, хозяйственные шкафчики, аптечки, облицовочные плитки, светильники, туалетные приборы, расчески, шкатулки, приборы для бритья</p> | <p>Литье под давлением, экструзия, механическая обработка (резка, сверление)</p> | <p>Нельзя использовать посуду из полистирола для жидких и горячих продуктов – остатки стирола в полимере ядовиты. Нельзя мыть изделия из полистирола органическими растворителями: только водой с моющими средствами</p> |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|--|---|---|---|
| Ударопрочные полистиролы: полистирол + 10-15 % синтетического каучука (УП), полистирол + нитрильный каучук (СНП), сополимер стирола с акрилонитрилом (СИ), с метил- метакрилатом (МС), с бутадиеном (АБС) | Прочнее полистирола, менее хрупок, однако химическая стойкость ниже | Тара, облицовочные материалы, фотопринадлежности, корпуса авторучек. Из полимеров МС и АБС–спидометры, стрелки, шкалы, подфарники, козырьки, приборные щитки, линейки, лекала, детали сантехники, мебели. Из сополимеров СН и МСН–корпуса телефонов, фото киноаппаратуры, радиоприемников и магнитофонов, авторучки | | |
| Политетрафторэтилен (тефлон, фторопласт-4) | $T_{\text{размягчения}} = 327 \dots \text{C}$, $T_{\text{разложения}} = 415 \dots \text{C}$. Детали из тефлона могут работать при 250°C и выше. По химической стойкости превосходят все известные материалы. Мягко, коэффициент трения мал | Узлы трения в радиотехнике и холодильной промышленности. В быту антиадгезионные покрытия на сковородах, кастрюлях, утюгах, лыжах | Спекание. Механическая обработка – резка, сверление | |
| Этролы (ацетилцеллюлозные, ацетибутиратцеллюлозные) | $T_{\text{размягчения}} = 100-110 \dots \text{C}$, $T_{\text{разложения}} = 230 \dots \text{C}$. Стойки к действию растительных и минеральных масел. Не горят, мало электризуются, светостойки | Штурвалы, приборные щитки в автомобилях, кораблях, самолетах, ручки, оправы для очков, радиодетали, телефонная аппаратура, пуговицы | Литье под давлением, прессование. Экструзия, горячее штампование. Полируются, склеиваются | Технологические добавки – пластификаторы, эфиры фталевой и фосфорной кислот, стабилизаторы, красители, наполнители. Легко окрашивается, имитируют слоновую кость, перламутр, бронзу |
| Полиформальдегид (полиоксиметилен) | $T_{\text{размягчения}} = 150^\circ\text{C}$, $T_{\text{плавления}} = 175-180^\circ\text{C}$. Стабилизированный полиформальдегид выдерживает до 250°C . Стоек к алифатическим, ароматическим и галогенсодержащим углеводородам, спиртам, эфирам, превосходит в этом отношении ПЭ. Разрушается лишь в сильных кислотах и щелочах. Материал цвета слоновой кости, малый коэффициент трения, большая ударная прочность и износостойкость | Перспективный конструкционный материал для многих бытовых приборов, небьющейся посуды, авторучек, дверных ручек | Литье под давлением, экструзия | Изделия эксплуатировать до $120 \dots \text{C}$. Техно- логические добавки антиоксиданты, предотвращающие термooкислительное разложение и мочевины, поглощающая остатки мономера формальдегида |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|--|---|---|--|
| Поликарбонаты (дифлон, лексен, магралон) | Т размягчения > 150°C, некоторые виды > 300°C. Стойки к воде, разбавленным кислотам и щелочам, окислителям, алифатическим углеводородам, жирам и минеральным маслам. В спиртах и ацетоне набухают, в хлорбензоле и дихлорэтано растворяются, в крепких щелочах разрушаются. Хорошие механические и диэлектрические свойства, высокая стойкость к старению даже в кипящей воде. Начинают гореть при высоких температурах и сами гасятся. Прозрачны. | Важнейший перспективный полимер для товаров народного потребления: корпуса радиоаппаратуры, футляры для инструментов, шестерни, болты, гайки, детали машин, трубы, краны, насосы, тара для перевозки пищевых продуктов, посуда для горячей пищи | Все виды пластической деформации литье под давлением | |
| Реактопласты | | | | |
| Фенопласт (на основе фенол-формальдегидной смолы) | Трудногорючи, выдерживают без изменений длительное воздействие 125°C. При 250°C и выше обугливаются. Стойки к воде, растворам кислот и солей, органических растворителей, масел, бензина, коррозионностоек. Не подвержены старению, устойчивы к действию плесени, обладают фунгицидными свойствами так же, как и фенол. Отличные диэлектрические и физико-механические свойства | Электротехнические изделия (выключатели, розетки), корпуса электроустановочной аппаратуры | Горячее прессование. Механическая обработка – резка, сверление, склепка клеями для пластмасс | Изделия из фенопластов окрашены в коричневый и черный цвет. Наполнители – древесная мука, тальк, каолин, очесы, ас-бест, графит до 50–70%. Избегать контакта с пищей – остатки формальдегида ядовиты |
| Аминопласты (на основе аминокформальдегидных, меламиноформальдегидных смол, мочевиноформальдегидных смол) | Бесцветный светостойкий материал. Большая твердость, высокая тепло-стойкость и механическая прочность. Устойчивы к действию воды, слабых кислот и щелочей, нефтепродуктов и растворителей. Относительно устойчивы к действию плесневых грибов, так как формальдегид является фунгицидом. Разрушаются сильными кислотами и щелочами. Не горят, но при 200°C и выше разрушаются, обугливаются, выделяя аммиак, амины, формальдегид и др. Хорошо окрашиваются. Хорошие диэлектрики. | Посуда, галантерейные изделия, колпачки и абажуры для ламп, кнопки, корпуса штепселей и выключателей, детали радиотелевизионной и телефонной аппаратуры. Слоистые пластмассы на основе бумаги, ткани, древесной шпонки, идут на отделку мебели, особенно кухонной | Горячее прессование. Механическая обработка – сверление, резка, склеивание клеями для пластмасс | Изделия из аминопластов ярко окрашены. Наполнители – сульфитная целлюлоза, хлопковые очесы, древесная мука, асбест. Мелалит нельзя использовать для горячей пищи. |

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Методические указания по осуществлению государственного санитарного надзора за производством и применением полимерных материалов класса полиолефинов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами /Документы СССР. – Электрон. ресурс <http://www.bestpravo.ru/sss/gn-dokumenty/r4v.htm>.
2. Методическое пособие к задаче спецпрактикума «Жидкостная хроматография полимеров» / Благодатских И.В. М.: 2010. с.19.
3. «Справочное руководство по испытанию пластмасс и анализу причин их разрушения», издательство НОТ.
4. Термический анализ полимеров / Казан. гос. технол. ун- т; Сост.: А.М. Кочнев и др. Казань, 2007, 37 с.
5. Энциклопедия полимеров / под ред. Каргина В.А.: Изд-во: М.: Советская Энциклопедия, 1972.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----------|
| ВВЕДЕНИЕ | 3 |
| Г Л А В А 1. ОРГАНИЗАЦИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ И ТЕХНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА | 4 |
| 1.1. Задачи службы технического контроля на производстве | 5 |
| 1.2. Технический анализ и его значение | 6 |
| 1.3. Виды технического анализа | 7 |
| 1.4. Методы технического анализа | 8 |
| 1.5. Основные этапы анализа | 9 |
| 1.5.1. Выбор метода анализа | 9 |
| 1.5.2. Отбор и приготовление проб для анализа | 11 |
| 1.5.3. Разложение или растворение пробы | 16 |
| 1.5.4. Методы разделения и концентрирования | 16 |
| 1.5.5. Расчеты в техническом анализе | 17 |
| 1.5.6. Обработка результатов анализа | 23 |
| 1.5.7. Графическое изображение результатов опыта | 26 |
| 1.6. Метрологическая организация лабораторий технического анализа. Применение ЭВМ | 27 |
| 1.7. Пример осуществления санитарного технического контроля и анализа в производстве полимерных материалов | 29 |
| Г Л А В А 2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СЫРЬЯ, МАТЕРИАЛОВ И ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ | 34 |
| 2.1. Методы определения плотности | 34 |
| 2.1.1. Определение плотности жидкостей с помощью денсиметра | 35 |
| 2.1.2. Определение плотности при помощи пикнометра | 36 |
| 2.1.3. Определение плотности гидростатическим взвешиванием | 37 |
| 2.2. Определение вязкости | 38 |
| 2.3. Определение температуры плавления | 41 |

| | |
|---|----|
| 2.4. Определение температуры кристаллизации | 41 |
| 2.5. Определение температуры каплепадения смол..... | 42 |
| 2.6. Температура размягчения смол | 43 |
| 2.7. Желатинизация и жизнеспособность полимерных смол..... | 43 |
| 2.8. Определение температуры кипения | 44 |
| 2.9. Определение температуры вспышки и воспламенения..... | 45 |
| 2.10. Методы определения влажности материалов..... | 46 |
| 2.10.1. Определение влаги высушиванием..... | 47 |
| 2.10.2. Определение влаги ускоренным методом при облучении инфракрасными лучами | 47 |
| 2.10.3. Определение влаги по Фишеру | 48 |
| 2.10.4. Определение воды по методу Дина и Старка | 49 |
| 2.11. Методы определения молекулярной массы и молекулярно-массового распределения | 49 |
| 2.11.1. Криоскопический метод..... | 51 |
| 2.11.2. Вискозиметрический метод..... | 53 |
| 2.11.3. Оптический метод | 57 |
| Г Л А В А 3. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В МОНОМЕРАХ И ПОЛИМЕРАХ..... | |
| 3.1. Определение гидроксильных групп | 59 |
| 3.2. Определение функциональных групп карбоновых кислот, ангидридов и сложных эфиров | 60 |
| 3.3. Определение содержания ненасыщенных соединений | 61 |
| 3.4. Определение альдегидной и кетонной групп | 62 |
| 3.5. Определение производных бензола..... | 63 |
| Г Л А В А 4. ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ТЕХНИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ | |
| 4.1. Молекулярная абсорбционная спектроскопия | 66 |
| 4.1.1. Инфракрасная спектроскопия полимеров..... | 72 |

| | |
|--|-----|
| 4.1.2. Аппаратурное оформление молекулярной абсорбционной спектроскопии | 76 |
| 4.1.3. Возможности абсорбционной спектроскопии в исследовании полимеров | 78 |
| 4.2. Рефрактометрический метод анализа | 82 |
| 4.2.1. Аппаратурное оформление рефрактометрического анализа | 84 |
| 4.3. Хроматографические методы анализа | 87 |
| 4.3.1. Газовая хроматография | 88 |
| 4.3.2. Аппаратурное оформление газовой хроматографии | 89 |
| 4.3.3. Метод пиролитической газовой хроматографии | 92 |
| 4.3.4. Жидкостная хроматография | 93 |
| 4.3.5. Особенности жидкостных хроматографов | 93 |
| 4.3.6. Движущие силы и режимы хроматографии полимеров .. | 95 |
| 4.3.7. Метод эксклюзионной (гель-проникающей) хроматографии | 98 |
| 4.4. Электрохимические методы анализа | 101 |
| 4.4.1. Потенциометрический анализ | 102 |
| 4.4.2. Кондуктометрический анализ | 105 |
| 4.4.3. Полярографический анализ (вольтамперометрия) | 110 |
| 4.5. Рентгеноструктурный анализ | 116 |
| 4.5.1. Формы представления результатов рентгеноструктурного анализа | 118 |
| 4.5.2. Использование результатов рентгеноструктурного анализа для решения проблем в технологии полимеров | 119 |
| 4.5.3. Функциональная схема прибора и принцип формирования сигнала | 120 |
| 4.5.4. Расшифровка дифрактограмм и обработка результатов анализа | 121 |
| 4.6. Термический анализ | 124 |
| 4.6.1. Дифференциальный термический анализ | 127 |
| 4.6.2. Термогравиметрический анализ | 133 |

- 4.6.3. Дифференциальная сканирующая калориметрия..... 135
 4.6.4. Термомеханический анализ..... 141

Г Л А В А 5. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ 144

- 5.1. Технологические испытания 144
 5.1.1. Определение объемных характеристик..... 144
 5.1.2. Определение степени дисперсности и однородности
 (гранулометрического состава) полимерных
 материалов 145
 5.1.3. Определение водопоглощения 146
 5.1.4. Определение текучести..... 147
 5.1.5. Определение усадки..... 148
 5.1.6. Определение скорости отверждения или времени
 выдержки 149
 5.2. Физико-механические испытания полимеров 149
 5.2.2. Определение прочности 150
 5.2.1. Определение деформируемости..... 153
 5.3. Теплофизические испытания пластмасс 154

Г Л А В А 6. ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЫРЬЯ И ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ 157

- 6.1. Анализ отдельных видов сырья 157
 6.1.1. Этиленгликоль..... 157
 6.1.2. Глицерин 159
 6.1.3. Формальдегид 160
 6.1.4. Адипиновая кислота 162
 6.1.5. Фталевый ангидрид..... 163
 6.1.6. Эфиры акриловой и метакриловой кислот..... 164
 6.1.7. Винацетат..... 165
 6.1.8. Стирол 167
 6.1.9. Мочевина (карбамид)..... 169
 6.1.10. Инициаторы 170

| | |
|---|-----|
| 6.1.11. Пластификаторы..... | 171 |
| 6.1.12. Техническая вода | 172 |
| 6.2. Технический анализ отдельных видов полимеров..... | 174 |
| 6.2.1. Полиолефины | 174 |
| 6.2.2. Полистирол..... | 176 |
| 6.2.3. Поливиниловый спирт, его сложные эфиры и поливинилацетаты | 178 |
| 6.2.4. Фенолоальдегидные смолы | 179 |
| 6.2.5. Фенопласты..... | 180 |
| 6.3. Методы идентификации полимерных материалов | 180 |
| 6.4. Анализ полимерных композиционных материалов | 189 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... | 193 |
| ПРИЛОЖЕНИЯ | 194 |
| БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК | 201 |
| ОГЛАВЛЕНИЕ | 202 |

Учебное издание

Полужктова Валентина Анатольевна
Мухачева Валентина Дмитриевна

ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ

Учебное пособие

Подписано в печать 15.09.16. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 11,3. Уч.-изд. л. 12,1.
Тираж 100 экз. Заказ Цена

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