

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова
Институт биотехнологии, пищевой и химической инженерии
Кафедра «Химическая технология»

А. А. Беушев, Н. Г. Комарова

Определение состава пластмасс

Учебно-методическое пособие

по дисциплине «Структура и свойства полимерных материалов»
для студентов направления «Химическая технология»

ISBN 978-5-7568-1440-8



АлтГТУ

Барнаул • 2023

Об издании – [1](#), [2](#)

© Беушев А. А., Комарова Н. Г., 2023
© Алтайский государственный технический
университет им. И. И. Ползунова, 2023

УДК 541.6

Беушев, А. А. Определение состава пластмасс : учебно-методическое пособие / А. А. Беушев, Н. Г. Комарова ; Алт. гос. техн. ун-т им. И. И. Ползунова. – Барнаул : АлтГТУ, 2023. – 88 с. – URL : http://elib.altstu.ru/uploads/open_mat/2023/Beushev_OprSostPlast_ump.pdf. – Текст : электронный.

ISBN 978-5-7568-1440-8

Учебно-методическое пособие «Определение состава пластмасс» предназначено для углубленного изучения свойств синтетических и природных полимеров, их фазовом взаимодействии. В пособии представлены способы количественного и качественного анализа пластмасс, а также физико-химические основы обработки полимерных материалов с целью придания специальных свойств.

В пособии приводится классификация пластмасс, описание основных компонентов и их качественное и количественное определение, хроматографический анализ, методы ИК-спектроскопии и другие физико-химические методы анализа, как пластических масс, так и отдельных компонентов.

Пособие содержит необходимый справочный материал, схемы лабораторных установок для выполнения анализов, схемы химических реакций, протекающих в ходе анализа, вопросы для самостоятельной подготовки и обсуждения на практических занятиях.

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов направления 18.03.01 и 18.04.01 «Химическая технология» и может быть использовано в качестве дополнительной учебной литературы по дисциплине «Структура и свойства полимерных материалов» для выполнения лабораторных работ, при курсовом проектировании и выполнении бакалаврской выпускной работы, а также в качестве методического пособия при проведении научных исследований полимерных материалов и изделий – пластмасс, каучуков, резины.

Рецензент:

Новиковский Е. А., к.т.н., технолог-конструктор ООО «Конти»

Учебно-методическое пособие
Минимальные системные требования
Yandex (20.12.1) или Google Chrome (87.0.4280.141) и т. п.
скорость подключения - не менее 5 Мб/с, Adobe Reader и т. п.

Дата подписания к использованию 3.03.2023. Объем издания – 4 Мб.

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, 656038, г. Барнаул, пр-т Ленина, 46, <https://www.altstu.ru>.

ISBN 978-5-7568-1440-8

[вперед \(содержание\)](#)

© Беушев А. А., Комарова Н. Г., 2023
© Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, 2023

Содержание

1	Из истории развития промышленности пластических масс	6
2	Развитие производства пластических масс	9
3	Основные понятия технологии пластических масс.....	11
4	Классификация пластических масс.....	13
5	Количественное определение состава пластических масс	14
5.1	Выделение пластификатора.....	14
5.2	Выделение наполнителя.....	14
5.3	Выделение полимерного соединения	15
5.4	Идентификация пластификатора	16
5.5	Идентификация спирта, входящего в состав пластификатора, с помощью газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ)	16
5.5.1	Качественная и количественная оценка хроматограмм.....	18
5.5.2	Идентификация спирта, входившего в состав пластификатора	19
5.6	Гельпроникающая хроматография	20
5.7	Пиролитическая газовая хроматография	21
5.8	Тонкослойная хроматография (ТСХ)	22
5.9	Бумажная хроматография	26
6	Качественный анализ полимеров, выделенных из пластмасс	27
6.1	Реакции на хлор и бром.....	27
6.2	Определение поливинилиденхлорида и сополимеров винилиденхлорида с различными мономерами и поливинилхлорида.....	27
6.3	Реакции на фтор	27
6.4	Реакции на азот (реакция Лассеня).....	28
6.5	Реакции на серу	29
6.6	Реакции на фосфор	29
6.7	Реакции на кремний	30
6.8	Проба на присутствие в образце фенольных полимеров	31

6.9	Проба на присутствие в образце полимера фталатов	31
6.10	Качественный анализ поливинилового спирта (ПВС).....	32
7	Анализ состава полимера выделенного из пластмасс.....	33
7.1	Анализ полимеров, омыляющихся щелочью в обычных условиях	33
7.2	Полимеры, не омыляющиеся щелочью и образующие иодистоводородной кислотой иодистые алкилы.....	42
7.3	Полимерные соединения, при термической обработке и кислотном гидролизе которых выделяются альдегиды	43
7.4	Полимерные соединения, растворимые в воде, но нерастворимые в обычных органических растворителях	46
7.5	Полимерные соединения, деполимеризующиеся до мономеров.....	47
7.6	Полимерные соединения, выделяющие при термическом разложении фенолы и формальдегид	50
7.7	Другие ВМС	52
8	Анализ полимерных композиционных материалов методом ИК-спектроскопии.....	54
9	Физико-химические методы анализа	61
9.1	Определение желатинизации (жизнеспособности).....	61
9.2	Определение степени отверждения	63
9.3	Определение коксового числа.....	65
9.3.1	Термогравиметрическое определение коксового числа	65
9.3.2	Определение коксового числа методом сжигания образца в муфельной печи.....	66
9.4	Определение влажности.....	66
9.4.1	Определение влажности азеотропной дистилляцией	67
9.4.2	Определение влажности по методу Фишера.....	68
9.4.3	Определение влажности карбидным методом.....	70
9.4.4	Определение влажности гидридным методом.....	72
9.4.5	Определение влажности методом высушивания.....	74

9.4.6	Определение влажности методом ИК-облучения полимера.....	75
9.4.7	Определение влажности полиамидов манометрическим методом ..	76
9.5	Определение зольности.....	77
9.6	Измерение скоростей деструкции полимеров	78
9.6.1	Гравиметрический метод измерения скорости деструкции.	78
9.6.2	Метод определения летучих веществ.	78
9.7	Определение спирто-, бензо- и маслостойкости	80
9.8	Определение гигроскопичности.....	81
9.9	Определение водопоглощения	82
	Примерные темы практических занятий и рефератов	83
	Вопросы для самоподготовки и контроля	84
	Литература	86

1 Из истории развития промышленности пластических масс

Первым промышленным пластическим материалом, полученным в 1839 году Чарльзом Гульиrom вулканизацией натурального каучука серой, был эбонит, который стали применять для электроизоляции.

В 1862 году Александр Паркез получил новый синтетический материал путем смешения целлюлозы с азотной кислотой, которому дал название паркезин.

В 1868 году Джон Уэсли Хайд на основе нитратов целлюлозы получил целлулоид.

В 1897 году на основе казеина был получен галалит. Эти пластические массы использовали для замены слоновой кости, черепаховых панцирей и рога при изготовлении галантерейных изделий.

В 1884 году впервые были получены продукты поликонденсации карбамида с формальдегидом. Однако промышленное освоение этих продуктов началось в 1920 – 1921 годах в связи с разработкой промышленного метода синтеза мочевины.

Карбамидоформальдегидные полимеры выпускали сначала в виде литых прозрачных органических стекол, которые, однако, оказались недолговечными из-за растрескивания и недостаточной водостойкости.

Дальнейший рост производства карбамидных полимеров связан с применением их сначала в качестве клеев и пропиточных составов, а затем для получения аминопластов.

В 1929 году было начато производство пресс-порошков с использованием карбамидоформальдегидных олигомеров в качестве связующего, а в 1934 – 1936 годах – слоистых пластиков на основе этих олигомеров и бумаги. Несколько позднее были внедрены в производство меламиноформальдегидные олигомеры и полимеры. Неоценимы для полимерной промышленности труды С. В. Лебедева (1874-1934), который в 1908 году сделал сообщение о способности дивинила к полимеризации и о получении каучукоподобных веществ (бутадиенового каучука). В 1931 году на опытном заводе в Ленинграде был получен первый блок синтетического каучука массой 260 кг, а в 1932 году в СССР впервые в мире было запущено производство синтетического каучука, в основу которой положен способ, разработанный С.В. Лебедевым и его школой.

В начале XX века (1909 – 1912 гг.) благодаря работам Л. Бэкеленда и Г. С. Петрова было начато производство первых синтетических полимерных материалов на основе фенолоформальдегидных полимеров. Высокие механические и электрические свойства фенопластов и простота изготовления из них изделий обусловили широкое применение этих материалов в самых различных отраслях промышленности.

В 1921 году было освоено производство трехмерных полиэфиров (алкидных смол).

К 30-м годам относится начало производства полимеров, получаемых реакцией полимеризации.

Освоение промышленных методов получения мономерного стирола и разработка экономичных способов его полимеризации позволили в 1938 году организовать производство полистирола.

В 40 – 50-х годах происходит дальнейшее развитие производства полимеризационных пластмасс.

Следующим важным шагом явилась разработка и осуществление в промышленности суспензионной полимеризации винилхлорида, и в 1937 году началось промышленное производство поливинилхлорида.

Сравнительно недавно был освоен промышленный метод полимеризации винилхлорида в массе. Таким образом, в настоящее время имеются три способа крупнотоннажного промышленного производства поливинилхлорида.

Позже был освоен выпуск поливинилацетата, полиметилметакрилата, политетрафторэтилена, политрифторхлорэтилена и многих других полимеров.

В то же время появились новые поликонденсационные полимеры: кремнийорганические, полиамиды, полиэферы, полиуретаны.

В 1942 году было организовано производство полиэтилена высокого давления (низкой плотности).

В 1956 году началось производство полиэтилена полимеризацией этилена при низком давлении в присутствии катализаторов Циглера, представляющих собой комплекс триэтилалюминия с тетрахлоридом титана. Вслед за этим на основе работ итальянского ученого Натта был разработан технологический процесс получения полипропилена.

Начиная с 50-х годов разрабатываются методы получения пластмасс на основе эпоксидных смол, а также поропластов и пенопластов – газонаполненных синтетических материалов.

Быстрое развитие химии высокомолекулярных соединений (ВМС) привело к появлению ряда полимеров со специфическими свойствами. Это полифенилены, ароматические полисульфиды, полисульфоны, сложные полиэфиры, полиарилаты, полиимиды, различные полигетероарилены. С 60-х годов началось их промышленное производство.

В дальнейшем разработка новых полимерных материалов пошла по пути модифицирования существующих полимеров. Одним из доступных, эффективных и экономичных направлений явилось получение полимерных композиционных материалов.

2 Развитие производства пластических масс

В настоящее время производство пластических масс – одна из ведущих отраслей промышленности.

Решающим фактором быстрого развития производства пластических масс во всех индустриально развитых странах является наличие дешевой сырьевой базы и легкость переработки пластических масс в изделия.

Мощным источником сырья для производства полимерных синтетических материалов служат нефтепродукты и природные газы. В газах крекинга нефтепродуктов содержатся этилен и пропилен, на основе которых получают полиэтилен и полипропилен. Из этилена и бензола получают стирол – исходное вещество для производства полистирола. Этилен также является исходным веществом для производства поливинилхлорида.

Большое значение для производства пластических масс имеют природные газы. Основную часть природного газа составляет метан, из которого получают ацетилен, являющийся, в свою очередь, сырьем для производства поливинилхлорида и поливинилацетата. Из метана получают также формальдегид – основное сырье для производства фенопластов и аминопластов.

Фенол, получаемый из пропилена и бензола, служит сырьем для производства фенопластов.

Карбамид, синтезируемый из аммиака и диоксида углерода, является сырьем для получения карбамидных полимеров.

Следующим важнейшим фактором успешного развития полимерной отрасли в глобальном масштабе является тот факт, что технология полимерных материалов позволяет варьировать их состав и свойства, создавая пластмассы с комплексом требуемых и специфических характеристик, не встречающихся у традиционных природных материалов. Так, например, изменяя вид полимера, состав, морфологию и содержание наполнителей и различных целевых добавок, получают пластики, превосходящие по прочности металлы и их сплавы, обладающие теплоизолирующими и регулируемыми электропроводящими характеристиками и при этом легкие, коррозионностойкие и долговечные. Третья причина высоких темпов развития полимерной отрасли заключается в том, что технология синтеза полимеров и производства пластмасс не требует значительных затрат энергии, а строительство предприятий полимерной отрасли и их эксплуатация окупается значительно быстрее, чем, например, в металлургической, силикатной и других отраслях, производящих

материалы. Четвертый фактор успеха – пластмассы перерабатываются в изделия высокопроизводительными и рентабельными методами, что обеспечивает устойчивый рост спроса на полимерное сырье.

Так, если производство цветных металлов увеличилось с 1950 по 1980 года в 3,8 раза, каучуков – в 5,1 раза, всех видов волокон – в 2,8 раза, то производство пластических масс выросло в 31,1 раза. После глубокого, общего для РФ, спада промышленного производства в 1990-е годы выпуск полимерных материалов быстро восстанавливается с темпом прироста до 10 % в год.

Производство пластических масс основывается на полимерах. Применение различных наполнителей позволяет значительно варьировать свойства пластмасс. Например, стеклопластики, углепластики обладают высокой механической прочностью, в ряде случаев достигающей прочности стали. Пластмассы, наполненные азотом, воздухом и другими газами (газонаполненные пластики), сочетают в себе малую плотность, низкую теплопроводность, хорошие звукоизоляционные свойства.

К пластикам относятся различные пленочные материалы, широко применяемые в быту и технике для упаковки и гидроизоляции.

По масштабу производства пластмассы можно разбить на три основные группы:

1. Наиболее массовые полимеры, мировой объем производства которых исчисляется миллионами тонн. К ним относятся полиолефины, поливинилхлорид, полистирол, фенопласты и карбамидные полимеры.

2. Конструкционные полимеры. Их производство исчисляется тысячами и десятками тысяч тонн. Это полиамиды, полиэферы, полиуретаны, акриловые полимеры, поликарбонаты, эпоксидные полимеры, полиацетали, кремнийорганические полимеры.

3. Полимеры, обладающие специфическими свойствами, которые, несмотря на их высокую стоимость, не могут быть заменены другими полимерами. Объемы производства составляют десятки и сотни тонн. К этой группе относятся термостойкие полимеры, например полиимиды, полибензимидазолы, полифенилены, полиарилаты, полисульфоны, иониты, а также физиологически активные биополимеры.

3 Основные понятия технологии пластических масс

Полимеры (высокомолекулярные соединения – ВМС) являются основной частью пластических масс. Они связывают в единое целое другие компоненты и придают материалу определенные свойства. Таким образом, полимерное вещество служит *связующим*. В промышленности наряду с названием «полимер» иногда пользуются устаревшим термином «смола».

Кроме связующего в состав пластмасс могут входить наполнители, пластификаторы, отвердители, смазывающие вещества, красители, порообразователи и другие добавки.

Наполнители вводят для улучшения механических свойств пластмасс. Они уменьшают усадку во время отверждения, повышают стойкость к действию различных сред, снижают стоимость полимерных материалов. Наполнители являются инертными веществами. По своей природе наполнители делятся на органические и неорганические (минеральные). Каждая из этих групп подразделяется на дисперсные и волокнистые.

Органические дисперсные наполнители:

- технический углерод;
- древесная мука.

Органические волокнистые наполнители:

- хлопковый линт;
- целлюлоза;
- древесный шпон;
- текстильная крошка;
- бумага;
- хлопчатобумажная ткань;
- угольная ткань.

Минеральные дисперсные наполнители:

- молотая слюда;
- кварцевая мука;
- карбонат кальция;
- каолин;
- тальк.

Неорганические волокнистые наполнители:

- асбест;

- стеклянные волокна;
- борное волокно.

Пластификаторы повышают эластичность материалов, повышают морозостойкость, огнестойкость, устойчивость к действию ультрафиолета. Требования к пластификатору:

- должен совмещаться с полимером;
- быть химически стабильным;
- иметь малую летучесть.

Из химических соединений в качестве пластификаторов наиболее часто используют сложные эфиры различных кислот (дибутилфталат, трикрезилфосфат и другие) и низкомолекулярные полиэфиры.

Стабилизаторы повышают стойкость полимеров к действию тепла, света, кислорода воздуха. Это химические соединения, способствующие длительному сохранению свойств пластмасс в процессе их переработки и эксплуатации.

Стабилизаторы делят на:

- антиоксиданты – предотвращают термоокислительную деструкцию;
- светостабилизаторы – используют против фотолиза и фотоокисления.

Отвердители – это вещества, которые вводят для создания трехмерной структуры в полимере.

Смазывающие вещества – стеарин, олеиновая кислота – предотвращают прилипание материала к оборудованию в процессе его изготовления и переработки в изделие.

Для получения окрашенных пластмасс в полимер вводят органические **красители** и **пигменты**.

Порообразователи, или вспенивающие агенты – соединения, разлагающиеся при нагревании с выделением газообразных веществ. Их вводят в композиции при производстве газонаполненных пластмасс (пенопласты и поропласты).

4 Классификация пластических масс

В основу классификации пластмасс могут быть положены самые разнообразные признаки. Наиболее часто используют поведение полимеров при нагревании и способ синтеза.

Пластические массы при нагревании под давлением способны формоваться и затем устойчиво сохранять приданную им форму. В зависимости от поведения при нагревании полимеры делятся на термопластичные и терморезактивные.

Термопластичные полимеры, или термопласты, при нагревании размягчаются, а при охлаждении затвердевают. Этот процесс является обратимым. Полимеры при этом не претерпевают никаких химических изменений. Способность к формованию сохраняется у них и при повторных переработках в изделия.

Терморезактивные полимеры, или реактопласты, при нагревании структурируются и превращаются в твердые неплавкие и нерастворимые продукты, не способные к повторному формованию. Этот процесс является необратимым.

По способу синтеза полимеров и их происхождению пластмассы делятся на:

- пластмассы на основе полимеров, получаемых полимеризацией;
- пластмассы на основе полимеров, получаемых поликонденсацией;
- пластмассы на основе химически модифицированных полимеров.

5 Количественное определение состава пластических масс

Пластмассы, наряду с основным веществом – полимером (ВМС), содержат пластификатор, наполнитель, стабилизатор, краситель. Для количественного описания состава пластмассы необходимо извлечь и охарактеризовать каждый компонент смеси.

5.1 Выделение пластификатора

Образец пластмассы измельчают. Берут навеску массой 4 – 5 г, взвешенную с точностью до 0,01 г. Образец подвергают экстракции в аппарате Сокслета легколетучим растворителем. Он должен растворять пластификатор и не растворять полимер. В качестве растворителя чаще всего применяют диэтиловый или петролейный эфир. Экстракцию проводят на водяной бане в течение 20 – 50 часов в зависимости от вида и формы исследуемого полимера. Пленки достаточно экстрагировать 20 часов, твердые полимеры – до 50 часов. После окончания экстракции растворитель отгоняют, а остаток в колбе количественно переносят во взвешенный бюкс и высушивают до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу. Массу выделенного пластификатора рассчитывают в процентах к взятой навеске.

Второй метод выделения пластификатора – переосаждение полимерного соединения. Полимер растворяют. Пластификатор из него переходит в раствор. Осадителем выделяют полимер и вместе с наполнителем отфильтровывают. В фильтрате одновременно с пластификатором останутся и другие добавки: стабилизаторы, воск, красители. Растворитель отгоняют. Когда большая его часть отгонится, остаток количественно переносят во взвешенный бюкс, высушивают в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Массу выделенного вещества рассчитывают в процентах к взятой навеске.

5.2 Выделение наполнителя

После отделения пластификатора навеску тонкоизмельченного анализируемого полимера (1-2 г), взвешенную с точностью до 0,0002 г, обрабатывают растворителем (50 – 100 мл). Растворителем может быть дихлорэтан, тетрагидрофуран, ацетон, метиленхлорид. Растворение проводят при комнатной температуре или нагревании на водяной бане.

Полученный раствор вместе с осадком (наполнителем) количественно переносят во взвешенный стаканчик для центрифугирования и центрифугируют до полного просветления раствора. Раствор осторожно сливают с наполнителя. Наполнитель несколько раз промывают растворителем; после каждой промывки центрифугируют, а прозрачный промывной раствор приливают к основному раствору. Отмытый от полимерного соединения наполнитель высушивают до постоянной массы в сушильном шкафу при 80 °С и рассчитывают в процентах к взятой навеске.

5.3 Выделение полимерного соединения

После отделения наполнителя, пластификатора и некоторых других добавок (красителя, стабилизатора и других) полученный раствор полимера по каплям выливают в осадитель, например, в этанол, диэтиловый или петролейный эфир, воду. Растворитель и осадитель предварительно подбирают. Для лучшего осаждения полимера берут 5 – 6 кратное количество осадителя по отношению к растворителю. Высадившийся полимер отфильтровывают через воронку Бюхнера, промывают несколько раз осадителем, высушивают до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу или в сушильном при 80 °С, взвешивают и рассчитывают в процентах к взятой навеске.

В тех случаях, когда исследуемое полимерное соединение находится в растворе (водном или органическом – эмульсии, клеи, лаки и другие композиции), его выделяют следующими способами:

1. Отгонка растворителя. В этом случае остаток будет содержать полимер, пластификатор, наполнитель и другие добавки. Если требуется идентифицировать примененный растворитель, его определяют в отгоне по температуре кипения, плотности, показателю преломления, элементному составу, а также используют спектральные, хроматографические и другие методы.

2. Метод осаждения полимера. Полимер осаждают путем добавления осадителя, в котором исследуемый полимер нерастворим, а растворитель смешивается. Пластификатор и другие добавки, растворимые в растворителе и осадителе, перейдут в раствор, а наполнитель останется в полимере.

3. Метод высушивания. Высушивание производят обычными методами (на воздухе, в сушильном шкафу и под ИК-лампой). Пластификатор и другие добавки остаются в полимере.

5.4 Идентификация пластификатора

Выделенный пластификатор идентифицируют:

- по внешнему виду;
- показателю преломления;
- плотности;
- проводят качественные реакции на содержание в нем:
 - хлора;
 - азота;
 - серы;
 - фосфора;
 - фенола;
 - фталатов;
 - себацинатов;
 - адипатов;
- определяют число омыления;
- проводят анализ на содержание в нем кислоты;
- анализируют на содержащиеся в нем спирты;
- проводят количественный элементный анализ;
- изучают инфракрасные и ультрафиолетовые спектры.

На основании полученных результатов, пользуясь справочными данными, устанавливают химическую природу пластификатора.

5.5 Идентификация спирта, входящего в состав пластификатора, с помощью газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ)

Метод газо-жидкостной хроматографии заключается в разделении компонентов исследуемой смеси за счет распределения их между неподвижной жидкой фазой, нанесенной на твердый носитель, и подвижной – газом-носителем. Твердый носитель должен обладать как можно большей поверхностью на единицу объема. Кроме того, разделяемые вещества не должны адсорбироваться носителем через пленку жидкости, т. е. **твердый носитель** не должен быть хорошим адсорбентом. Этим требованиям в основном удовлетворяют:

- кизельгур;
- диатомитовый кирпич;

- огнеупорный кирпич С-22;
- фторопласт – 4;
- хлорид натрия;
- кварц;
- стекло и другие.

Жидкая фаза наносится на твердый носитель в виде тонкой пленки. Количество жидкости должно быть выбрано так, чтобы поверхность твердого носителя была покрыта равномерной жидкой пленкой и часть жидкости не отрывалась от него при прохождении газа-носителя или под действием силы тяжести. При пропитке (в зависимости от поверхности твердого носителя) применяют 15 – 50 % неподвижной фазы (по массе).

Для приготовления высокоэффективных колонок в некоторых случаях применяется 5 % и менее неподвижной фазы. В качестве неподвижных фаз для газовой хроматографии используются высококипящие вещества:

- сложные эфиры;
- полиэфиры;
- полигликоли;
- силиконовые смазки;
- различные масла с низким давлением пара;
- углеводороды и другие.

Для достижения наиболее эффективного разделения вещества очень важен соответствующий выбор неподвижной фазы. Неподвижная фаза является селективной, когда два вещества, принадлежащие к различным классам или различным гомологическим группам, но обладающие одинаковой температурой кипения, обнаруживают на ней максимальное в данных условиях различие в удерживаемых объемах.

Подвижные фазы (газы-носители), применяемые в ГЖХ, должны быть инертными и практически не должны растворяться в неподвижной фазе. В качестве газов-носителей используют гелий, аргон, азот, водород, диоксид углерода. Выбор газа-носителя прежде всего зависит от применяемого детектора.

Чаще всего используют водород, азот и гелий, так как они обеспечивают наибольшую чувствительность прибора для определения плотности газа, пламенных и ионизационных детекторов и катарометров. Водород и гелий

обладают более высокой теплопроводностью, по сравнению с органическими соединениями, поэтому их используют в качестве подвижных фаз при дифференциальном методе измерения теплопроводности. Существует закономерность: чем больше различие в теплопроводности, тем больше изменение температуры и, следовательно, сопротивление и тем больше чувствительность измерительного прибора. Обычно при ГЖХ применяют скорости потока газа-носителя порядка 10 – 100 мл/мин.

5.5.1 Качественная и количественная оценка хроматограмм

Качественный анализ компонентов смеси проводят путем сравнения положения пика неизвестного компонента с положением пика, полученного при проведении опыта на той же колонке с известным компонентом. Таким образом, компонент идентифицируется по его удерживаемому объему или времени удерживания при постоянной скорости потока газа-носителя. Удерживаемые объемы чрезвычайно чувствительны к колебаниям температуры колонки. Изменение температуры колонки на 1 градус вызывает изменение удерживаемого объема примерно на 5 %.

Отрезок времени, соответствующий появлению пика, или соответствующий этому отрезку времени объем газа, называется временем удерживания, или удерживаемым объемом.

Метод количественной оценки хроматограмм основывается на измерении высоты или площади пика компонента. Применение последней величины, как правило, дает более точные результаты. Высота пика очень чувствительна к колебаниям рабочих условий, особенно температуры; площадь пика в основном чувствительна к изменениям скорости потока газа-носителя.

Площадь пиков можно определять различными способами: вырезать пик с ленты и взвесить его; измерить при помощи планиметра; применить в самопишущем приборе какое-либо интегрирующее приспособление; определить как произведение высоты пика на его ширину (на расстоянии, равном половине высоты от основания); определить как площадь треугольника с основанием, полученным на нулевой линии между касательными, проведенными в точках перегиба пика.

Если компоненты смеси не сильно отличаются друг от друга по типу, то, используя гелий или водород в качестве газа-носителя, можно рассчитать

состав, сложив площади всех пиков и определив долю каждого пика по отношению к суммарной площади. В некоторых случаях для вычисления состава смеси площади пиков нельзя непосредственно использовать: сначала необходимо площадь каждого пика умножить на поправочный коэффициент чувствительности компонента.

Если компоненты смеси сильно отличаются друг от друга по типу, то необходима предварительная калибровка; она сводится к построению градуировочного графика, пользуясь которым можно определить количественный состав смеси.

5.5.2 Идентификация спирта, входившего в состав пластификатора

После определения числа омыления пластификатора остается нейтральный раствор. Его слегка подщелачивают раствором КОН (NaOH) и разбавляют равным объемом воды. Затем к этому раствору добавляют петролейный эфир, встряхивают. В эфир переходят не растворяющиеся в воде спирты. Петролейный эфир отгоняют, а выделенный спирт идентифицируют по температуре кипения, по температуре плавления после перекристаллизации (если спирт твердый), показателю преломления и элементному количественному составу.

Присутствие водорастворимых спиртов ($C_1 - C_8$) может быть доказано методом ГЖХ.

Неподвижной фазой для разделения спиртов $C_1 - C_8$ служит силикон Е301, нанесенный на твердый носитель Целит 545 в соотношении 3:10 (по массе). Скорость потока газа-носителя (азота) – 1 л/ч. Объем анализируемой пробы 0,03 – 0,05 мл. Пробу в хроматографическую колонку вводят с помощью микрошприца. Скорость движения диаграммной ленты – 5 мм/мин, сила тока – 100 мА.

Хроматографирование спиртов $C_1 - C_4$ проводят при 50 °С, а спиртов $C_5 - C_8$ – при 130 °С, при давлении на выходе 65 мм рт. ст. Используют колонки длиной 175 см, диаметром 6 мм.

Спирты $C_1 - C_4$ элюируют из колонки в следующем порядке: метиловый, этиловый, изопропиловый, пропиловый, втор-бутиловый, изобутиловый, н-бутиловый.

Спирты $C_5 - C_8$ элюируют из колонки в следующем порядке: изоамиловый, амиловый, гексиловый, гептиловый, октиловый.

Количественный состав смеси рассчитывают в массовых процентах по площадям пиков.

Широкий выбор жидких фаз с рабочими температурами до 400 °С при использовании достаточно длинной колонки делает этот метод наиболее селективным, эффективным и широко применяемым. В анализе полимеров этот метод нашел применение в основном для определения примесей мономеров, анализа растворителей, пластификаторов, исходного сырья, контроля технологического процесса.

5.6 Гельпроникающая хроматография

Данный метод хроматографических исследований является одним из наиболее распространенных методов определения молекулярно-массового распределения (ММР).

При гельпроникающей хроматографии раствор полимера вводят в жидкость (элюент), которая движется через колонку, заполненную сорбентом. На выходе из колонки раствор разделяется на фракции (зоны) в соответствии с размером макромолекул. Время, прошедшее от момента ввода раствора в элюент до момента выхода из колонки данной зоны, называют временем удерживания, а объем элюента, прошедшего через колонку за это время, — удерживаемым объемом.

Для количественного анализа определяют зависимость концентрации раствора от удерживаемого объема. Эту кривую называют кривой удерживания, элюиционной кривой или хроматограммой.

Работу необходимо начинать с калибровки хроматографической колонки, т. е. получить зависимость удерживаемого объема от молекулярной массы. Для этого используют фракционированные полимерные образцы, молекулярные массы которых определены другими методами, или полидисперсный образец полимера с известным молекулярно-массовым распределением. С помощью калибровочной кривой определяют ММР исследуемого образца полимера.

Для полимеров низкой и средней молекулярной массы разрешение этого метода значительно выше достигаемого другими методами, а для высокомолекулярных полимеров – не ниже, чем при седиментационном анализе.

Преимуществом гелепроникающей хроматографии является высокая скорость анализа и его пригодность для всех растворимых полимеров, возможность полной автоматизации метода, относительно низкая стоимость прибора.

5.7 Пиролитическая газовая хроматография

Данный вид хроматографии является косвенным методом исследования полимеров. Объектом исследования являются летучие продукты пиролиза полимера. Пиролиз полимера проводится в приставке, подсоединенной непосредственно к хроматографу.

Анализируя качественный состав продуктов пиролиза, можно сделать заключение о строении и составе исходной полимерной системы.

Для анализа летучих соединений газовая хроматография является более селективным методом, чем спектроскопия, и более простым, чем масс-спектроскопия. К достоинствам газовой хроматографии относятся также возможность использования для анализа небольшой массы полимера (миллиграмм или несколько десятков миллиграммов); высокая эффективность разделения на колонках с насадкой или на капиллярных колонках; небольшая продолжительность анализа.

Применение пиролитической газовой хроматографии ограничивается сложностью химических реакций при пиролизе. Кроме того, состав продуктов пиролиза зависит от условий его проведения: температуры, продолжительности, размера образца, скорости газа-носителя и других.

Для получения воспроизводимых результатов анализа условия испытаний должны быть строго стандартизированы. Термическая деструкция полимера чувствительна даже к небольшим изменениям условий пиролиза. Определяющими параметрами процесса являются величина и геометрическая форма пиролизуемого образца, температурный режим и продолжительность пиролиза, а также условия хроматографического разделения.

5.8 Тонкослойная хроматография (ТСХ)

В анализе полимеров ТСХ применяется для определения примесей мономеров, пластификаторов и других добавок с целью оценки качества готовых продуктов и технологического контроля.

Метод ТСХ является одним из видов жидкостной хроматографии, но отличается простотой выполнения, экспрессивностью и большим разнообразием практических приемов. Распределение и разделение веществ происходит в слое тонкодисперсного сорбента, нанесенного на пластинки из стекла или алюминиевой фольги. Чаще всего используется непрерывный проточный метод разделения на пластинке с помощью восходящих потоков жидкой фазы (восходящая ТСХ).

Для характеристики положения пятна на хроматограмме в ТСХ используют величину R_f , равную отношению расстояния, пройденного веществом от точки старта (L_s), к расстоянию, пройденному фронтом подвижной фазы за это же время (L_m):

$$R_f = \frac{L_s}{L_m} .$$

Величины R_f необходимы для качественного определения веществ с использованием «свидетелей».

Важной характеристикой в ТСХ является число разделений, которое определяется числом веществ, полностью разделенных в пределах $R_f=0\div 1$ при постоянных условиях разделения.

Количественный анализ в ТСХ состоит из нескольких этапов: подготовка и нанесение пробы на тонкослойную пластинку, разделение (хроматографирование) и проявление компонентов смеси на тонком слое сорбента, качественная и количественная оценка результатов анализа.

Количественное определение вещества в пятне может быть одностадийным (по величине пятен с помощью оптических, электрохимических или ядерно-физических методов) и двухстадийным (вещества сначала отделяют от слоя сорбента извлечением растворителями или переводят в газовую фазу, а затем определяют различными методами).

Адсорбционными материалами в тонкослойной хроматографии могут быть силикагель, оксид алюминия, диатомиты и измельченная до пудры целлюлоза. Тонкослойную пластинку изготавливают распылением водной сус-

пензии сорбента по поверхности пластинки или наносят на стеклянные пластинки, предварительно обезжиренные хромовой смесью, промытые и высушенные. Пластинки высушивают, иногда при нагревании в сушильном шкафу в течение нескольких часов. Готовые пластины есть в продаже в специализированных магазинах.

Вид равновесия, устанавливающегося на пластинке, зависит от состава слоя и способа его приготовления. Если силикагель наносится в виде водного раствора при комнатной температуре, то частицы будут покрыты тонкой пленкой воды, и тогда разделение на нем веществ проходит по механизму распределения в системе жидкость-жидкость. Если же пленку силикагеля сушат нагреванием, то распределение идет между жидкостью и твердым веществом. Для устранения возможного влияния мешающих веществ иногда применяют промывание пластинок соответствующими растворителями, удаляющими влияющие вещества, или подвижной фазой, применяемой в конкретном случае.

Воспроизводимость разделений достигается при постоянном составе адсорбента и постоянной толщине слоя. Поэтому лучше применять стандартные пластинки с одним и тем же адсорбентом, например «Силуфол», покрытые слоем силикагеля.

Нанесение пробы

Точность нанесения пробы в большей степени определяет точность конечных результатов. Поэтому пробу в количественной ТСХ наносят с помощью капилляров или микрошприцев высокой степени точности. Проба должна быть оптимального объема, обеспечивающего полное разделение и низкий предел обнаружения. Техника нанесения должна обеспечивать отсутствие растекания капли по поверхности сорбента, зависание капли на кончике иглы, разбрызгивание раствора по сорбенту. Диаметр пятна должен быть наименьшим и равномерным. Условия нанесения должны быть стандартными. Лучшие результаты получаются при использовании одной и той же пипетки, капилляра, шприца при проведении одних и тех же анализов.

Разделение (хроматографирование)

В качестве подвижной фазы для разделения обычно используют смеси растворителей высокой чистоты. Хроматографирование проводят в закрытом

сосуде (обычно в прямоугольной камере с крышкой), насыщенном парами растворителей.

Предварительное насыщение камеры устраняет частичную ассоциацию веществ со смешанными растворителями, устраняет «краевой эффект» (испарение растворителя больше у краев пластинки, чем в середине) и способствует образованию круглых, четких, без размытых краев пятен на одной линии по поверхности пластинки. Насыщение камеры проводят обычно путем наложения на стенки фильтровальной бумаги, насыщенной смесью растворителей подвижной фазы. Камеру насыщают непосредственно перед разделением 0,5 – 2 часа. Для получения компактных пятен необходимо применять растворители с низкой $t_{\text{кип}}$. Пластинку ставят в камеру, погружая в растворитель примерно на 1 см, и выдерживают до подъема фронта растворителя нужной высоты, обычно не выше 10 см.

Выбор растворителя проводят по принципу адсорбционной хроматографии: полярный растворитель обеспечивает большую скорость перемещения (имеет большую величину R_f), чем неполярный; полярный растворитель разделяет вещества так, что большую скорость перемещения имеет менее полярное вещество. Введение CH_2 -группы увеличивает R_f , а введение полярных групп уменьшает в следующем порядке: -OR, -CO, - NH_2 , -OH, -COOH, - SO_3H .

По возрастанию полярности растворители можно расположить в ряд: н-гексан, циклогексан, тетрахлорид углерода, бензол, хлороформ, диэтиловый эфир, этилацетат, пиридин, ацетон, бутанол, пропанол, этанол, метанол, вода.

Часто применяют смеси, состоящие из неполярного растворителя с добавками полярных. В некоторых случаях добавляют органические кислоты или аммиак.

Проявление

После разделения пластинки сушат, исключая подвижный ток воздуха. Затем пятна разделенных веществ проявляют разными способами:

- помещают под лампу с УФ-излучением ($\lambda=254$ и 365 нм);
- если пластинка содержит флуоресцирующие вещества, опрыскивают растворами реагентов, окрашивающих пятна (для опрыскивания используют

пульверизаторы и устройства, обеспечивающие равномерную, одинаковую по объему подачу раствора реагента);

- помещают в пары иода, дающего коричневые или желтые пятна разделенных веществ.

Детектирование и количественное определение

Обнаружение и идентификацию веществ по пятнам обычно проводят методом нанесения на ту же пластинку растворов веществ «свидетелей», приготовленных в той же концентрации, что и исследуемая проба. По величине R_f и окрашенным пятнам соответствующими реагентами идентифицируют вещество.

Количественное определение веществ в пятнах осуществляют непосредственно на пластинке или после снятия их с сорбента.

Определение на пластинке проводят:

- 1) по площади пятна, пропорциональной содержанию вещества в пятне;
- 2) по интенсивности окраски пятен;
- 3) по отражению света пятнами непосредственно на пластинке с помощью денситометров.

Определение веществ после их удаления с ТСХ-пластинки можно проводить различными физико-химическими методами. Удалять вещества с ТСХ-пластинки можно несколькими способами. Чаще всего их извлекают подходящими растворителями, собирая сначала вместе с сорбентом или элюируя непосредственно со слоя сорбента, закрепленного на подложке, прикрепляя ячейку для элюирования и прокачивая через нее соответствующую смесь растворителей.

Все виды определения предполагают использование стандартных растворов для построения градуировочных графиков путем нанесения пятен обязательно на той же самой пластинке, что и проба. Предварительное построение градуировочных графиков на других пластинках не рекомендуется.

Концентрация стандартных растворов подбирается максимально близкой к концентрации в пробе.

Основным требованием является полнота извлечения определяемых веществ со слоя сорбента, отсутствие потерь во время операции снятия.

Определение вещества в элюате проводят спектрофотометрическим, хроматографическим или кулонометрическим методами.

5.9 Бумажная хроматография

В анализе полимеров бумажную хроматографию применяют для качественного обнаружения и идентификации примесей.

Бумажная хроматография – разновидность хроматографического метода, где роль колонки, заполненной сорбентом, выполняет фильтровальная бумага. Движение растворителя обусловлено капиллярными силами. Когда поток движется вниз – нисходящая хроматография, когда вверх – восходящая; в радиальной хроматографии движение начинается от пятна – места нанесения капли.

Выполнение анализа

Хроматографическую бумагу нарезают полосами длиной 15 – 30 см и шириной в несколько сантиметров. Наносят каплю пробы и отмечают карандашом место нанесения пробы. Испаряют растворитель из пробы, затем опускают конец бумаги в растворитель, находящийся в сосуде с крышкой. После прохождения фронтом растворителя всей длины полосы бумагу вынимают и сушат. Затем опрыскивают различными реагентами и обнаруживают вещества по соответствующим пятнам. Для обнаружения веществ можно воспользоваться их поглощением УФ-излучения, флуоресценцией, радиоактивностью и другими.

6 Качественный анализ полимеров, выделенных из пластмасс

Полимеры, выделенные из пластмасс, подвергают качественному анализу на содержание различных элементов и групп.

6.1 Реакции на хлор и бром

1 Реакция Бейльштейна. Небольшое количество анализируемого полимера сплавляют в ушке тщательно прокаленной медной проволоки. При наличии галогена пламя окрашивается в зеленый цвет, который обусловлен образованием летучего галогенида меди.

2 Небольшой кусочек анализируемого полимера помещают в пробирку с кристалликом AgNO_3 , приливают 1-2 мл концентрированной HNO_3 и одну каплю концентрированной H_2SO_4 . Смесь нагревают до кипения. После полного разложения образца содержимое пробирки разбавляют дистиллированной водой. В присутствии галогенов образуется осадок серебряных солей, которые отличаются друг от друга различной растворимостью в аммиаке: AgCl полностью растворяется в аммиаке с образованием комплексного соединения и снова выпадает в виде осадка от прибавления HNO_3 , AgBr частично растворяется в аммиаке.

6.2 Определение поливинилиденхлорида и сополимеров винилиденхлорида с различными мономерами и поливинилхлорида

Нагревают 20 мг тонкоизмельченного образца с 1 мл свежеперегнанного пиридина; после охлаждения раствора добавляют 0,5 мл насыщенного раствора KOH в метиловом спирте и наблюдают окраску. *Поливинилиденхлорид* и сополимеры винилиденхлорида дают темно-коричневое, а иногда черное окрашивание; *поливинилхлорид* приобретает более слабую окраску.

6.3 Реакции на фтор

В пробирку вносят кусочек металлического натрия и небольшое количество полимера. Смесь нагревают до полного сплавления и начала выделения паров натрия, после чего прибавляют еще небольшое количество поли-

мера и продолжают нагревание. Затем еще раз добавляют полимер и нагревают дно пробирки до красного каления.

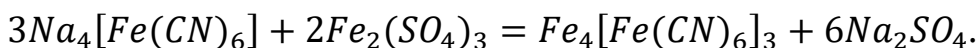
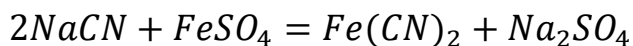
Пробирке дают остыть, приливают 1 мл этилового спирта для растворения остатка металлического натрия, после чего вновь нагревают, осторожно опускают в стаканчик с 10 мл дистиллированной воды и раствор фильтруют. С фильтратом, который должен быть бесцветным, проводят следующие реакции.

1 Часть полученного раствора (4 мл) подкисляют уксусной кислотой, нагревают до кипения, охлаждают и прибавляют 2-5 капель насыщенного раствора CaCl_2 , после чего раствор оставляют на несколько часов; при наличии фтора образуется студенистый осадок CaF_2 .

2 Около 2 мл раствора подкисляют уксусной кислотой, нагревают до кипения и охлаждают. Одну каплю этого раствора переносят на полоску реактивной циркониевоализариновой бумаги. Образование желтого пятна на красной бумаге указывает на присутствие фторсодержащего соединения. Реактивную бумагу готовят, погружая полоску фильтровальной бумаги в раствор, полученный смешением 3 мл 1%-го спиртового раствора ализарина и 2 мл 0,4%-го раствора хлорида или нитрата циркония. Окрасившуюся в красный цвет фильтровальную бумагу высушивают и перед самым употреблением смачивают каплей 50%-го раствора уксусной кислоты.

6.4 Реакции на азот (реакция Лассеня)

Реакции протекают по следующим уравнениям:



В сухой пробирке сплавляют на открытом пламени равные количества ($\sim 0,1$ г) исследуемого полимера и металлического натрия (калия) до получения однородного сплава. При этом происходит разложение полимера и образование NaCN (KCN), который легко обнаружить по образованию берлинской лазури.

Смесь нагревают осторожно, с тем, чтобы образующиеся продукты разложения полимера успевали конденсироваться и стекать обратно на расплавленный натрий (калий), а затем, когда вещество начнет обугливаться,

нагревают пробирку до темно-красного каления. Раскаленную пробирку опускают в чашку или стаканчик с ~ 10 мл холодной дистиллированной воды, пробирка растрескивается, и избыток натрия (калия) вступает в реакцию с водой. Эту операцию проводят осторожно, в защитных очках, в вытяжном шкафу, так как при взаимодействии металлического натрия (калия) с водой может произойти взрыв. Полученный водный раствор фильтруют для удаления кусочков стекла и угля. Фильтрат смешивают с 0,5 мл свеженасыщенного на холоду раствора FeSO_4 (последний всегда содержит следы Fe^{3+}). Смесь кипятят 30 секунд, быстро охлаждают и прибавляют по каплям концентрированную HCl до исчезновения осадка.

Если полимер содержит азот, образуется синий осадок берлинской лазури; при малом содержании азота раствор окрашивается в синевато-зеленый цвет.

6.5 Реакции на серу

При сплавлении полимера, содержащего серу, с металлическим натрием (калием) сера переходит в Na_2S (K_2S), который обнаруживают в профильтрованной водной вытяжке сплава следующими реакциями.

1. При добавлении нескольких капель раствора ацетата свинца в присутствии серы образуется осадок сульфита свинца.

2. При добавлении нескольких капель свежеперегнанного раствора нитропруссиды натрия в присутствии серы образуется быстро исчезающее красно-фиолетовое окрашивание.

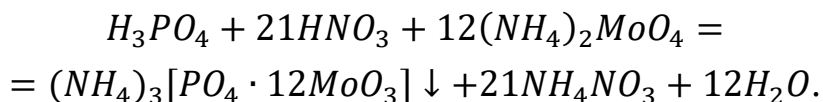
3. При нанесении нескольких капель профильтрованной водной вытяжки на серебряную пластинку в присутствии серы образуется темное пятно.

6.6 Реакции на фосфор

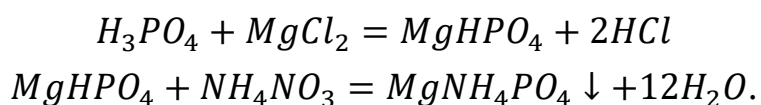
Для обнаружения фосфора необходимо произвести полное разложение исследуемого вещества, чтобы фосфор перешел в фосфорную кислоту, которую определяют реакциями с молибдатом аммония или магниезальной смесью.

В сухой пробирке сплавляют на открытом пламени равные количества ($\sim 0,1$ г) исследуемого полимера и металлического натрия (калия) до получения однородного сплава. Полученный сплав растворяют в воде, раствор

фильтруют, фильтрат подкисляют ~ 20 мл HNO_3 (плотность 1,153 г/см³), 30 мл HNO_3 34%-го водного раствора NH_4NO_3 , нагревают до кипения. Одновременно в другом стакане нагревают до кипения 120 мл 3%-го водного раствора молибденовокислого аммония, и этот раствор тонкой струйкой вливают при постоянном взбалтывании в стакан с пробой. Выделение желтого осадка указывает на наличие фосфора:



Хлористый магний выделяет в присутствии NH_4Cl и NH_4OH белый кристаллический осадок фосфорнокислой аммонийно-магниевои соли:



К щелочному раствору сплава прибавляют до кислой реакции HCl , большой избыток магниевой смеси, ~ 20 мл насыщенного раствора NH_4Cl и нагревают до кипения. После этого медленно приливают при постоянном помешивании 2,5%-ый раствор NH_4OH до выделения белого осадка и избыток его до появления запаха в жидкости.

6.7 Реакции на кремний

Анализируемое полимерное соединение сплавляют с углекислыми солями щелочных металлов в платиновом тигле или со смесью углекислых солей щелочных металлов и перекиси натрия в никелевом тигле. Небольшое количество исследуемого полимера смешивают с 5-6-кратным количеством солей и нагревают в тигле сначала на маленьком пламени горелки, а затем пламя увеличивают и продолжают нагрев до получения однородного сплава. Сплав обрабатывают раствором HCl (1:1).

Полученный раствор переносят в фарфоровую чашку и выпаривают досуха. Затем к остатку в чашке прибавляют несколько мл разбавленной HCl . Нерастворившийся остаток отфильтровывают, промывают 1-2 раза дистиллированной водой, обливают на фильтре 0,1%-ым раствором метиленового голубого в 10%-ом растворе уксусной кислоты и затем снова промывают 1-2 раза водой. Вследствие адсорбции красителя остаток на фильтре окрашивается в интенсивно синий цвет. Это служит доказательством присутствия

кремневой кислоты. Вместо метиленового голубого можно применять малахитовый зеленый или сафранин.

6.8 Проба на присутствие в образце фенольных полимеров

Аппаратура и реактивы:

- 1 Фталевый ангидрид.
- 2 Неизвестный полимер.
- 3 Серная кислота, концентрированная.
- 4 Гидроксид натрия, 10%-ый водный раствор.
- 5 Пробирка.
- 6 Спиртовка.

Выполнение анализа

К смеси примерно 0,1 г исследуемого полимера и 0,1 г фталевого ангидрида в пробирке добавляют 2 капли концентрированной серной кислоты. Затем осторожно нагревают над пламенем до образования темно-коричневого плава. После чего плав охлаждают, растворяют в воде и подщелачивают 10%-ым водным раствором гидроксида натрия.

Появление красного окрашивания указывает на присутствие фенолов (образуется фенолфталеин).

Сравнивают результаты двух опытов.

Замечание: при темном цвете пробы добавляют воду, а затем концентрированную серную кислоту.

Положительную реакцию показывают все фенольные полимеры, кроме модифицированных маслами.

6.9 Проба на присутствие в образце полимера фталатов

Аппаратура и реактивы:

- 1 Фенол.
- 2 Неизвестный полимер.
- 3 Серная кислота, концентрированная.
- 4 Гидроксид натрия, 10%-ый водный раствор.
- 5 Пробирка.
- 6 Спиртовка.

Выполнение анализа

К смеси примерно 0,1 г исследуемого полимера и 0,1 г фенола в пробирке добавляют 3 капли концентрированной серной кислоты. Затем осторожно нагревают над пламенем до образования расплава оранжевого или коричневого цвета. После чего расплав охлаждают, погружают в холодную воду и подщелачивают 10%-ым водным раствором гидроксида натрия.

Появление красного окрашивания указывает на присутствие фталатов (образуется фенолфталейн).

Сравнивают результаты двух опытов.

6.10 Качественный анализ поливинилового спирта (ПВС)

6.10.1 Окрашивание пламени

На конец предварительно прокаленной медной проволоки помещают крупинку ПВС и вносят в пламя горелки. ПВС окрашивает пламя горелки в синеватый цвет.

6.10.2 Образование пены

Крупинку ПВС помещают в пробирку, приливают 4-5 мл дистиллированной воды, закрыв пальцем, пробирку энергично встряхивают. Водный раствор ПВС при сильном встряхивании образует устойчивую пену.

6.10.3 Цветная реакция с раствором иода в KI

Крупинку ПВС помещают в пробирку, приливают 4-5 мл дистиллированной воды. К полученному раствору приливают 5 мл спиртового раствора иода в водном растворе KI и подкисляют соляной кислотой. Появляется синее окрашивание, постепенно темнеющее при стоянии. При нагревании окраска исчезает. В отсутствии соляной кислоты окраска зелёная.

6.10.4 Реакция с о-нитробензальдегидом в щелочной среде

0,2 мг исследуемого образца помещают в пробирку из тугоплавкого стекла и нагревают на пламени до 400 °С. Над пробиркой держат фильтровальную бумагу, смоченную насыщенным раствором о-нитробензальдегида в 2 н растворе NaOH. При пиролизе ПВС выделяется ацетальдегид, который окрашивает фильтровальную бумагу в синий цвет.

7 Анализ состава полимера, выделенного из пластмасс

Выделенные из пластмасс полимеры анализировали на химическую и термическую стойкость. Все полимеры по отношению к химическому и термическому воздействию можно разделить на несколько групп:

- 1) Омыляющиеся щелочью в обычных условиях;
- 2) Не омыляющиеся щелочью и образующие с иодистоводородной кислотой алкилиодиды;
- 3) При термической обработке и кислотном гидролизе выделяющие альдегиды;
- 4) Растворимые в воде, но нерастворимые в обычных органических растворителях;
- 5) Деполимеризующиеся до мономеров;
- 6) Выделяющие при термическом разложении фенолы и формальдегид;
- 7) Другие ВМС.

7.1 Анализ полимеров, омыляющихся щелочью в обычных условиях

Все полимеры этой группы делят на три подгруппы:

I подгруппа:

- Поливинилформиат, поливинилацетат, поливинилпропионат, поливинилбутират, поливинилстеарат;
- Сополимеры винилацетата с винилпропианатом или винилбутиратом;
- Сополимер винилпропионата с винилбутиратом.

Схема анализа:

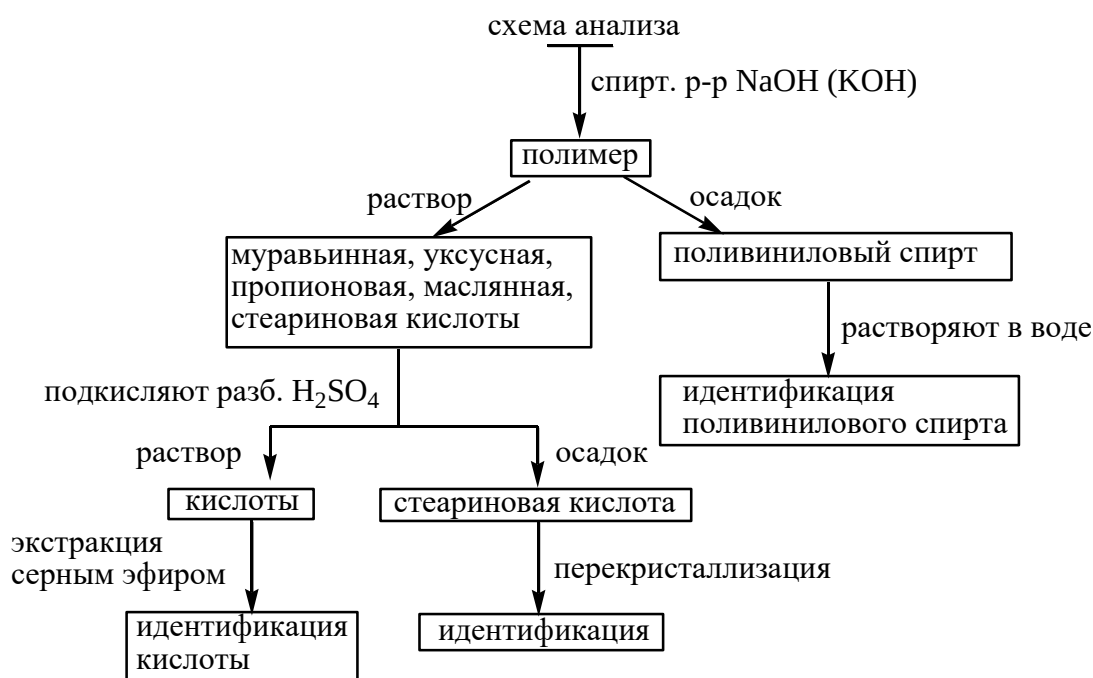


Рисунок 1 – Схема анализа

Анализ кислот

Муравьиная кислота

1) Реакция с резорцином (*м*-дигидроксибензолом – $C_6H_4(OH)_2$) и H_2SO_4 .

К пробе добавляют небольшое количество воды и примерно 0,2 г резорцина, слегка подкисляют H_2SO_4 и выливают в другую пробирку, содержащую концентрированную H_2SO_4 . На поверхности, разделяющей слои, одновременно с выделением окиси появляется расширяющаяся полоса, окрашенная в оранжевый цвет.

2) Реакция с анилином.

К экстракту серного эфира добавляют двойное количество петралеинового эфира и в избытке анилина.

В присутствии муравьиной кислоты выпадает белый кристаллический формиат анилина (температура плавления $64\text{ }^{\circ}C$), растворимый в воде, постепенно превращающийся в форманилид, окрашенный в красноватый цвет.

3) Реакция с гидросульфитом натрия.

Муравьиная кислота дает с $NaHSO_3$ желто-красную окраску вследствие образования гидросернистой кислоты:



Полученная гидросернистая кислота обесцвечивает водный раствор метиленового голубого (1 : 5000).

К пробе прибавляют небольшое количество дистиллированной воды и 5 капель метиленового голубого, нагревают до кипения и вливают тотчас же несколько миллилитров 40%-го раствора гидросульфита натрия. При встряхивании раствор обесцвечивается, и тем скорее, чем выше содержание муравьиной кислоты.

Уксусная кислота

1) Образование какодила $(\text{CH})_3\text{AsOAs}(\text{CH}_3)_2$.

Пробу нейтрализуют карбонатом натрия и выпаривают досуха. Остаток смешивают в трубке для прокаливания с мышьяковистым ангидридом и нагревают. Появляется отвратительный запах какодила. Эту реакцию дают также гомологи уксусной кислоты.

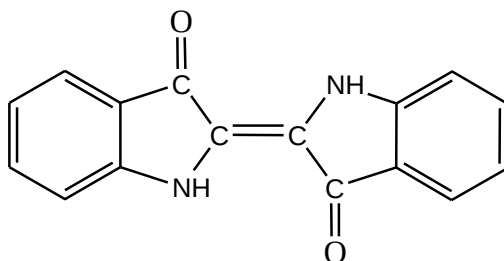
2) Реакция с хлорным железом (хлорид железа (III)).

FeCl_3 дает с нейтральными растворами ацетатов темно-красную окраску в результате образования ацетата железа.

В отличие от роданида железа при встряхивании с эфиром окраска в эфирный слой не переходит.

При нагревании раствора, содержащего ацетат, до кипения выпадает объемистый красно-коричневый осадок основного ацетата железа.

3) Реакция образования индиго (2, 2^I – бис-индолиндиго).



Пробу смешивают в пробирке с прокаленной известью, отверстие пробирки закрывают кусочком фильтровальной бумаги, смоченной раствором

o-нитробензальдегида. При нагревании смеси бумажка окрашивается парами выделяющегося ацетона в синий цвет индиго.

4) Образование амилацетата.

Пробу нагревают с несколькими кристаллами *n* – толуолсульфокислоты и каплей амилового спирта. Появляется характерный запах амилацетата, заметный особенно отчетливо после выливания пробы в воду.

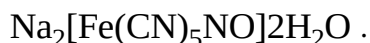
Пропионовая кислота

Подобно уксусной кислоте образует какодил.

Масляная кислота

1) Масляную кислоту обнаруживают по запаху даже при разбавлении 1:12500.

2) Масляную кислоту окисляют H_2O_2 в присутствии солей железа (катализатор) до ацетоуксусной кислоты; последнюю можно обнаружить при помощи цветной реакции с нитропруссидом натрия (реактив Легалья):



Выполнение анализа

К пробе добавляют небольшое количество воды и 0,01%-го раствора H_2O_2 и на каждые 0,01 г масляной кислоты – 1 мл раствора соли Мора (железо (II) – аммоний сульфат; $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$). Раствор соли Мора готовят следующим образом: к 5,0 г сульфата аммония – железа (II) добавляют 10 мл 10%-го раствора H_2SO_4 . Пробу нагревают на водяной бане в течение 5 минут до 70 °С, прибавляют 6 капель раствора гидроксида натрия, после полного охлаждения фильтруют и к 5 мл фильтрата добавляют 3 капли раствора гидроксида натрия и 3 капли свежеприготовленного 5%-го раствора нитропрусида натрия. После перемешивания раствор подкисляют уксусной кислотой. В зависимости от содержания масляной кислоты появляется окраска от розовой до интенсивно-красной.

Стеариновая кислота

Идентифицируют по температуре плавления ($t_{пл.} = 69,6$ °С), кислотному числу (197 мгКОН/г) и элементному составу: С = 76,0 %, Н = 12,6 %, О = 11,4 %.

Анализ поливинилового спирта

- 1) Водный кислый раствор поливинилового спирта дает синюю окраску с раствором иода;
- 2) Из водного раствора поливинилового спирта осаждается спиртом, ацетоном и пиридином;
- 3) Водный раствор поливинилового спирта при сильном встряхивании образует устойчивую пену.

При термическом разложении полимеров этой группы образуется нелетучий остаток, и отгоняются пары, имеющие запах муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной и стеариновой кислот и показывающие кислую реакцию на лакмус (красный).

II подгруппа

Ацетаты, пропионаты, бутираты, смешанные эфиры целлюлозы

При омылении этих полимеров образуется осадок целлюлозы, нерастворимый в воде.

Идентификация целлюлозы:

- 1) Она не растворяется в воде и обычных органических растворителях.
- 2) Растворяется в реактиве Швейцера ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})$).
- 3) С реактивом Фелинга ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{CuSO}_4$) образует красный осадок Cu_2O .

При термическом разложении полимеров этой группы ощущается запах соответствующих жирных кислот и жженой бумаги.

Образующиеся после омыления кислоты можно выделить и идентифицировать цветными реакциями или хроматографически.

III подгруппа

Полиэфиры на основе фталевого ангидрида, фталевой и адипиновой кислот и многоатомных спиртов (этиленгликоля, глицерина, пентаэритрита)

Выделение фталевого ангидрида, фталевой и адипиновой кислот

Их можно выделить из раствора после омыления пробы.

Раствор после омыления слабо подщелачивают и выпаривают досуха, после чего подкисляют 0,5 н раствором серной кислоты и снова выпаривают

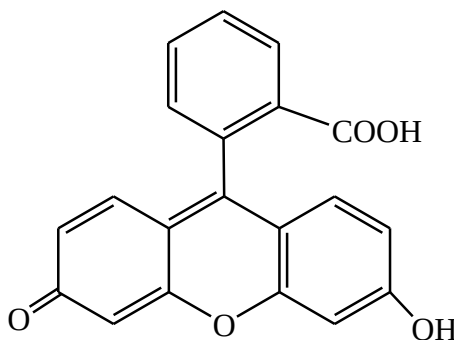
досуха. Из сухого остатка получают возгон (фталевый ангидрид, фталевую и адипиновую кислоты), который идентифицируют по температуре плавления, кислотному числу и элементному составу.

Таблица 1 – Параметры возгона для идентификации кислот

Вещество	Элементарный состав, %			Т _{пл} , °С	Кислотное число, мгКОН/г	Примечания
	С	Н	О			
Фталевый ангидрид	64,8	2,7	32,5	131	759	Возгоняется в виде белых пушистых иголочек.
Фталевая кислота	57,8	3,6	38,6		674	<i>м</i> -Фталевая кислота возгоняется в виде очень тонких игл с Т _{пл} ,= 348,5 °С; <i>п</i> -фталевая кислота возгоняется в виде белого аморфного порошка, не плавится.
Адипиновая кислота	49,3	6,8	43,9	151-153	767	Возгоняется в виде белых кристаллов.
Себациновая кислота	59,4	8,9	31,7	134,5	554	Не возгоняется.
Стеариновая кислота	76,0	12,6	11,4	69,6	197	Не возгоняется.

Идентификация фталатов

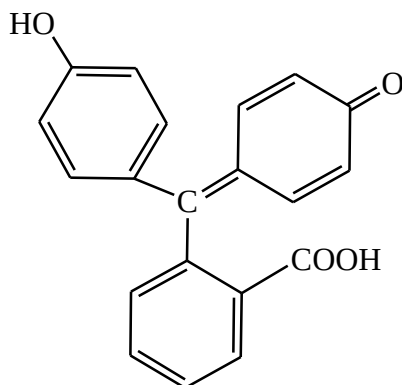
1) Образование флуоресцеина:



Кусочек полимера или несколько кристалликов возгона осторожно сплавляют в пробирке на открытом пламени с примерно двойным количеством резорцина (*м*-дигидроксибензол) и 2 – 3 каплями концентрированной серной кислоты. Сплав обрабатывают горячей водой, фильтруют и прибав-

ляют 0,5 н водный раствор гидроксида натрия до щелочной реакции. В присутствии фталатов наблюдается интенсивное флуоресцирующее зеленое окрашивание, вызванное образованием флуоресцеина.

2) Образование фенолфталеина:



Небольшой кусочек полимера или несколько кристалликов возгона, примерно 0,5 г фенола (х.ч.) и 3 – 5 капель концентрированной серной кислоты нагревают в пробирке на открытом пламени до тех пор, пока сплав не окрасится в оранжевый или коричневый цвет. После охлаждения сплав растворяют в кипящей воде при энергичном перемешивании и обрабатывают водным раствором гидроксида натрия до слабощелочной реакции. При наличии фталатов наблюдается фиолетово-розовое окрашивание вследствие образования фенолфталеина.

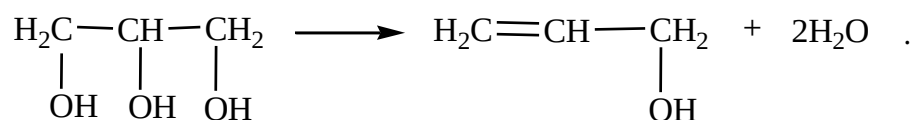
Идентификация адипатов

Реакция на адипаты с резорцином и серной кислотой производится так же, как и с фталатами, но после подщелачивания появляется вишнево-красная окраска.

Полиэфирные смолы можно идентифицировать по спирту, входящему в состав смолы. Пробу после омыления полиэфира и удаления кислот выпаривают, остаток извлекают спиртом. Спиртовой раствор выпаривают и в полученном остатке определяют присутствие глицерина или этиленгликоля.

Глицерин

1) Специфической реакцией как на свободный, так и на связанный глицерин является образование акролеина при действии водоотнимающих средств:



В пробирку помещают примерно 0,5 г безводного сульфата магния и небольшое количество выделенного глицерина. Пробирку закрывают пробкой с длинной узкой отводной трубкой.

Смесь нагревают сначала осторожно, а потом сильнее; выделяющиеся пары акролеина улавливают в другой пробирке, содержащей дистиллированную воду.

Акролеин получается также при нагревании глицерина с концентрированной фосфорной кислотой.

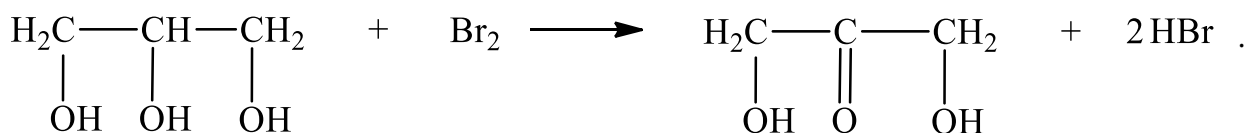
Акролеин устанавливают:

- по слезоточивому действию;
- восстановлению аммиачного раствора нитрата серебра;
- появлению синей окраски при прибавлении нитропруссид натрия и пиперидина;
- по синему окрашиванию с реактивом Шиффа.

Приготовление реактива Шиффа: к 150 мл раствора кислотного фуксина (1 г в 1 л воды) добавляют 100 мл 31,7 %-го раствора NaHSO_3 и встряхивают. Затем приливают 1 л воды и 15 мл концентрированной серной кислоты. Готовый реактив хранят в темной склянке с пришлифованной пробкой.

2) Реакция Дениже

Реакция основана на окислении глицерина бромной водой до диоксиацетона:



Для обнаружения глицерина пробу не более 0,1 г нагревают с 10 мл свежеприготовленной бромной воды (0,3 мл брома в 100 мл воды) в течение 20 минут и удаляют затем остаток брома кипячением. Полученный диоксиацетон восстанавливает реактив Несслера и раствор Фелинга.

Приготовление реактива Несслера: к 45,5 г MgI_2 добавляют 34,9 г KI (в небольшом количестве воды), добавляют 146 мл гидроксида калия (50 %), разбавляют до 1 л; хранят в темной склянке.

Диоксиацетон дает с кодеином, тимолом, резорцином, β – нафтолом, салициловой и галловой кислотами и гваяколом характерные окраски. В присутствии KBr реакции более отчетливы.

А) Смесь 0,1 мл 4%-го раствора KBr, 0,4 мл водного раствора диоксиацетона (с содержанием не больше 1 %) и 2 мл концентрированной серной кислоты нагревают при встряхивании с 0,1 мл 5%-го спиртового раствора гваякола на водяной бане в течение 2 минут. Раствор приобретет сине-фиолетовую окраску.

Б) Салициловая кислота при такой обработке дает розово-красную окраску.

В) Галловая кислота ведет себя аналогично гваяколу, но фиолетовая окраска менее интенсивна.

3) Особенно чувствительной реакцией считается окисление перекисью водорода до эпигидринного альдегида, который обнаруживают по характерной красной окраске при действии флороглюцина и HCl.

4) Реакция с HI и $AgNO_3$. Глицерин превращается в изопропилиодид, его отгоняют, добавляют раствор $AgNO_3$. Раствор мутнеет, так как образуется двойное кристаллическое соединение иодистого и азотнокислого серебра. Это вещество при разбавлении водой, подкисленной азотной кислотой, и нагревании распадается с образованием желтого осадка AgI. Определение проводят в аппарате Цейделя.

Этиленгликоль

1) К пробе прибавляют примерно 20 мг кодеина, 4 капли концентрированной серной кислоты и осторожно нагревают. В присутствии этиленгликоля смесь окрашивается в краснофиолетовый цвет (глицерин дает коричневое окрашивание);

2) 1 мл пробы встряхивают с небольшим количеством генцианового фиолетового; гликоль окрашивается в синий цвет; в глицерине этот краситель нерастворим.

К полимерным соединениям, которые омыляются щелочью и *при термическом разложении* не сублимируются, относятся полиэферы на основе себаценовой кислоты и многоатомных спиртов.

Себаценовая кислота (декандиовая $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$)

Себаценовая кислота выделяется из раствора в результате омыления пробы. При подкислении 0,5 н раствором серной кислоты остатка, полученного выпариванием раствора после омыления, выпадает белый творожистый осадок себаценовой кислоты, которую извлекают диэтиловым эфиром.

Раствор диэтилового эфира, содержащий себаценовую кислоту, промывают водой до нейтральной реакции на серную кислоту и после испарения эфира полученную себаценовую кислоту идентифицируют по кислотному числу, температуре плавления, элементному составу.

7.2 Полимеры, не омыляющиеся щелочью и образующие иодистоводородной кислотой иодистые алкилы

Это простые эфиры целлюлозы: метил-, этил-, бутил- и бензилцеллюлоза, оксиметилэтилцеллюлоза.

Идентифицируют:

- 1) Реакция с HI и AgNO_3 ;
- 2) Реакция с HI и $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

Выполнение анализа

В две пробирки наливают по 1 – 1,5 мл HI ($\rho = 1,7$). В одну из пробирок прибавляют кусочек исследуемого вещества и содержимое пробирки перемешивают стеклянной палочкой. Другая пробирка служит для контрольного опыта. Пробирки накрывают сверху кусочками фильтровальной бумаги, смоченной концентрированным раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, сильно подкисленным HNO_3 , и погружают на 1 – 2 см в глицериновую баню. Затем баню медленно нагревают, опустив в нее предварительно термометр.

При определенной температуре бани, зависящей от того, какие алкоксильные группы содержит исследуемое вещество, бумажка над пробиркой с полимерным соединением окрашивается в желтый цвет, который тот-

час же или очень медленно переходит в красный. Бумажка над контрольной пробиркой остается бесцветной.

Вещества, содержащие метоксильные группы, дают почти сразу красную окраску при 100 – 105 °С.

Этоксильные группы дают красную окраску при 120 – 125 °С, причем сначала появляется желтая окраска, почти моментально переходящая в красную. Другие алкоксильные группы реагируют при более высоких температурах, вызывая сначала желтую окраску, постепенно переходящую в красную.

Бутоксильные группы реагируют при 140 – 150 °С.

Раздельное определение метоксильных и этоксильных групп

Если они одновременно присутствуют, то под действием иодоводородной кислоты образуют смесь CH_3I и $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$.

К смеси прибавляют триметиламин и получают иодистый тетраметиламмоний и иодистый триметилэтиламмоний. Они отличаются по растворимости в абсолютном спирте.

Иодистый тетраметиламмоний очень плохо растворим (при нагревании 1 г растворяется в 1 кг абсолютного спирта); иодистый триметилэтиламмоний легко растворим даже в холодном абсолютном спирте (при нагревании 1 г растворяется в 1,22 г спирта).

Для поглощения иодидов применяют 10%-й раствор триметиламина в абсолютном спирте.

Осадок укажет на наличие метоксильных групп. Его отделяют. Фильтрат обрабатывают спиртовым раствором нитрата серебра, и, если присутствуют этоксильные группы, выпадает осадок AgI .

7.3 Полимерные соединения, при термической обработке и кислотном гидролизе которых выделяются альдегиды

К этой группе относятся поливинилацетали: поливинилформаль, поливинилэтиаль, поливинилбутираль, поливинилфурфураль, поливинилформальэтиаль, поливинилформальфурфураль, поливинилбутиральфурфураль и т. д.

Для идентификации поливинилацеталей проводят кислотный гидролиз: к анализируемому поливинилацеталю добавляют небольшое количество 20%-го раствора серной кислоты и смесь кипятят. Выделяющиеся альдегиды

собирают в приемник, охлажденный льдом, и в отгоне определяют альдегиды следующими реакциями.

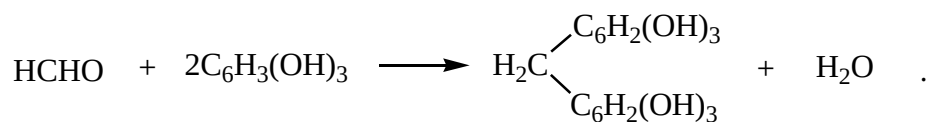
Формальдегид

1) 1 *мл* отгона смешивают с 1 каплей 0,5%-го раствора резорцина и эту смесь выливают по стенке в наклоненную пробирку, содержащую 2–3 *мл* концентрированной серной кислоты. На поверхности раздела двух жидкостей сначала появляется красновато-фиолетовое кольцо, а через некоторое время в водном слое над кольцом образуется белый осадок, переходящий в красно-фиолетовый. Реакция дает возможность обнаруживать формальдегид в сильно разбавленных растворах (примерно 1:500).

2) Реакция с пирогаллолом.

К 1 – 2 каплям отгона прибавляют 1 *мл* 1%-го раствора пирогаллола и 2 *мл* концентрированной HCl. В присутствии формальдегида в течение нескольких минут образуется белый осадок, который быстро краснеет и, наконец, становится пурпурным.

Белый осадок состоит из бис-(триоксифенил)-метана, а окрашенное вещество является продуктом его окисления:



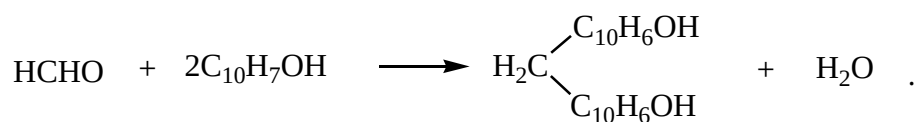
3) Реакция с β-нафтолом.

В пробирку помещают 1-2 *мл* отгона, 3 *мл* водного раствора этилового спирта (1:2), 0,05 г β-нафтола и 3-5 капель концентрированной HCl, после чего смесь осторожного нагревают.

При наличии формальдегида через несколько секунд выпадают кристаллы, имеющие вид белых игл.

Осадок отфильтровывают, промывают, перекристаллизовывают из водно-спиртового раствора и определяют температуру плавления (188 °С) с разложением.

Продукт – бис-(оксинафтил)-метан:



4) Образование производного димедона (5,5-диметилциклогександион-1,3)

К 2-3 мл отгона добавляют избыток 2%-го раствора димедона в 50%-ом этиловом спирте. Смесь нагревают почти до кипения и оставляют для кристаллизации на 2-3 часа. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из водно-спиртового раствора.

Производные димедона различаются по форме кристаллов и температуре плавления.

Таблица 2 – Свойства димедоновых производных альдегидов

Продукт конденсации	Форма кристаллов	Т _{пл.} , °С
формальдимедон	иглы	189-191
ацетальдимедон	кристаллы с матовым блеском, часто в форме листа папоротника	139
пропиональдимедон	призматические листочки	154-156
бутиральдимедон	призматические листочки	134
кротональдимедон	продолговатые призмы	183
бензальдимедон	призматические таблички	193
фурфуральдимедон	иглы	160

5) Реакция с хромотроповой кислотой (1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота). В пробирку помещают небольшой кусочек полимера, 2 мл 72%-го раствора серной кислоты и несколько кристалликов хромотроповой кислоты; смесь нагревают в течение 10 минут на водяной бане. В присутствии формальдегида появляется фиолетовое окрашивание.

Ацетальдегид

1. К смеси из 10 мл насыщенного раствора нитропруссид натрия и 3 капель пиперидина прибавляют при помешивании отгон. В присутствии ацетальдегида образуется голубое окрашивание.

2. К 2 мл 0,1%-го раствора резорцина прибавляют равный объем отгона и приливают по стенке 2 мл концентрированной серной кислоты. В присутствии ацетальдегида образуется ярко-зеленое кольцо.

3. Реакция образования производного димедона (ацетальдимедон – матовые кристаллы в форме листа папоротника с температурой плавления 139 °С).

4. Ацетальдегид окрашивает в синий цвет фильтровальную бумагу, смоченную насыщенным раствором *о*-нитробензальдегида в 2 *н* растворе гидроксида натрия.

Масляный альдегид

К смеси солянокислого семикарбозида и ацетата калия прибавляют отгон и затем приливают этиловый спирт до тех пор, пока раствор не станет прозрачным, после чего смесь взбалтывают в течение нескольких минут.

При стоянии или нагревании смеси на водяной бане выделяется семикарбазон, который очищают перекристаллизацией из растворителя (из метанола или этанола).

Температура плавления семикарбазона *н* – масляного и изомасляного альдегида 104 и 125 °С соответственно.

Бензальдегид

1) При смешивании равных объемов отгона и 0,1 % раствора резорцина и при осторожном добавлении по стенкам пробирки концентрированной серной кислоты в присутствии бензальдегида появляется желтое кольцо.

2) При встряхивании 5 – 10 *мл* отгона с 1 – 2 каплями дымящей азотной кислоты в течение 1 – 2 минут, добавлении 1 *мл* ацетона и подщелачивании раствором гидроксида натрия или гидроксидом калия появляется синий осадок, который извлекают хлороформом.

Фурфурол

1) К смеси из 1 *мл* свежеперегнанного анилина и 1 *мл* 80%-го раствора уксусной кислоты приливают отгон. В присутствии фурфурола появляется красное или розовое окрашивание.

2) Растворяют 0,02 *г* орцина (5-метил-резорцина) в 5 *мл* концентрированной соляной кислоты и добавляют отгон.

В присутствии фурфурола появляется голубое или зеленое окрашивание.

7.4 Полимерные соединения, растворимые в воде, но нерастворимые в обычных органических растворителях

К таким веществам относится поливиниловый спирт.

Анализ (смотри выше).

7.5 Полимерные соединения, деполимеризующиеся до мономеров

Это полистирол; сополимеры стирола с другими мономерами; полиметакриловые эфиры; полиэтилен; полипропилен; сополимер этилена с пропиленом; полиизобутилен; натуральный каучук и др.

Деполимеризация проводится следующим образом: около 1 г полимера загружают в маленькую реторту, которую соединяют с приемником, погруженным в баню со льдом. Реторту нагревают на пламени горелки, вначале осторожно, а затем сильнее, до полного разложения полимера.

Для очистки полученный деполимеризат подвергают разгонке, после чего определяют внешний вид и запах, температуру кипения, показатель преломления, плотность, наличие двойной связи, число омыления, элементарный состав и проводят специфические реакции.

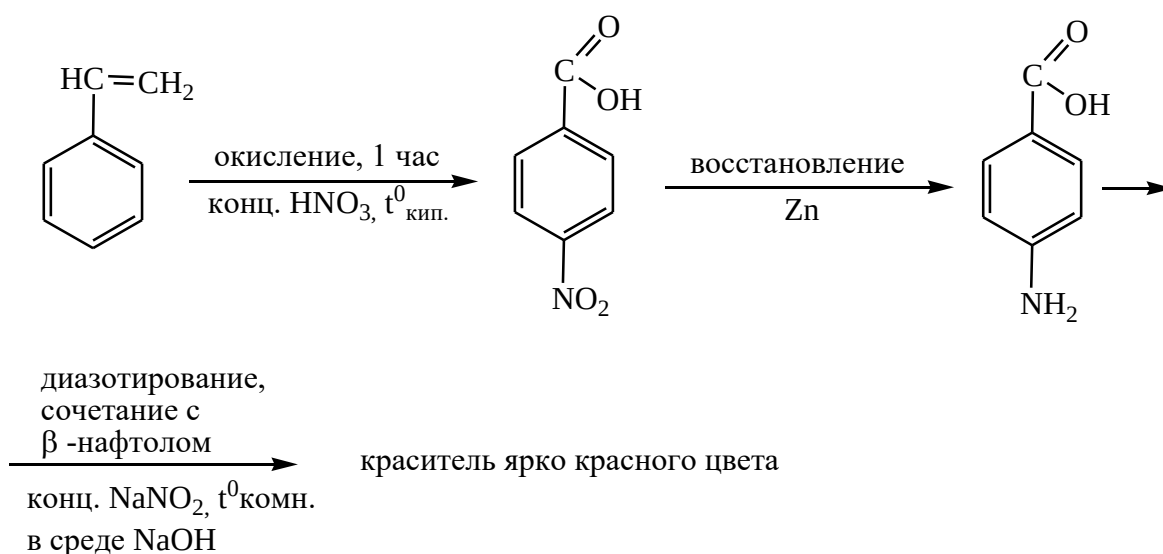
Полистирол

При деполимеризации образуется мономер – стирол (винилбензол) с характерным запахом.

Таблица 3 – Свойства стирола

Температура кипения, °С	145 – 146
Показатель преломления, n_D^{20}	1,5449
Плотность, г/см ³	0,907
Содержание С, %	92,3
Содержание Н, %	7,69

Идентификация стирола



Выполнение анализа

В коническую колбу, присоединенную к шариковому холодильнику, помещают 0,1 – 0,2 г деполимеризата, вливают 5 мл концентрированной азотной кислоты и нагревают при температуре кипения в течение 1 часа. К раствору прибавляют 20 мл воды, переносят в делительную воронку и экстрагируют 3 раза эфиром (по 10 мл).

Экстракты соединяют и дважды промывают 10 мл воды; промывные воды отбрасывают. Эфирные вытяжки обрабатывают 3 раза 5%-м раствором гидроксида натрия, используя каждый раз по 5 мл раствора щелочи и 1 раз 10 мл воды. Эфирный слой отбрасывают. Щелочные экстракты и промывную воду соединяют, нейтрализуют концентрированной соляной кислотой и прибавляют еще 5 мл соляной кислоты. Раствор нагревают на водяной бане и вносят 1 г гранулированного цинка для восстановления нитробензойной кислоты.

После того, как цинк растворится, жидкость нейтрализуют 20%-м раствором гидроксида натрия, прибавляют избыток его для растворения гидроксида цинка и экстрагируют эфиром; эфирный слой отбрасывают.

Щелочной раствор подкисляют концентрированной соляной кислотой, охлаждают до комнатной температуры и приливают 1 мл 0,5 н раствора NaNO_2 . Раствор вливают в избыток насыщенного раствора β -нафтола в 5%-м растворе гидроксида натрия. Появление ярко-красного окрашивания, усиливающегося от прибавления 20%-го раствора гидроксида натрия, указывает на присутствие стирола.

Сополимер стирола с β -винилнафталином

Идентифицируют полярографически $E_{1/2}$ стирола – 2,34 В; $E_{1/2}$ винилнафталина – 2,15 В (зависимость силы тока (I) от напряжения поляризации (E): I – f(E) – вольтамперограммы).

Сополимеры стирола с метилметакрилатом или метилакрилатом

Идентифицируют реакцией с HI и AgNO_3 , а также полярографически.

Сополимер стирола с α -метилстиролом

Идентифицируют спектральными методами.

Полиакриловые и полиметакриловые эфиры

И образующиеся при деполимеризации мономеры идентифицируют реакцией с HI и AgNO₃.

Деполимеризаты идентифицируют по температуре кипения, показателю преломления и эфирному числу.

Полиэтилен, полипропилен и сополимеры этилена с пропиленом

Идентифицируют по поведению в органических растворителях, а также спектроскопическим методом.

Полиизобутилен

При деполимеризации образуются жидкие и газообразные продукты, при улавливании которых водным раствором ацетата ртути выпадает желтый осадок метоксиизобутилацетата ртути.

Выполнение анализа

Около 0,5 г измельченного полимера помещают в пробирку (1). В склянку Дрекселя (2) помещают 0,5 г ацетата ртути, растворенного в 10 – 15 мл CH₃ОН. Пробирку (1) осторожно нагревают до полного разложения полимера, жидкость, сконденсированную в склянке Дрекселя (2), отбрасывают. Метиловый спирт в склянке Дрекселя (3) осторожно выпаривают на водяной бане досуха. К остатку приливают 25 мл петролейного эфира, кипятят на водяной бане и фильтруют.

Фильтрат упаривают до небольшого объема, охлаждают льдом, и для ускорения кристаллизации потирают стеклянной палочкой стенки пробирки. Полученное ртутное производное отфильтровывают, подсушивают и определяют его температуру плавления. Метоксиизобутилацетат ртути имеет температуру плавления 55 °С.

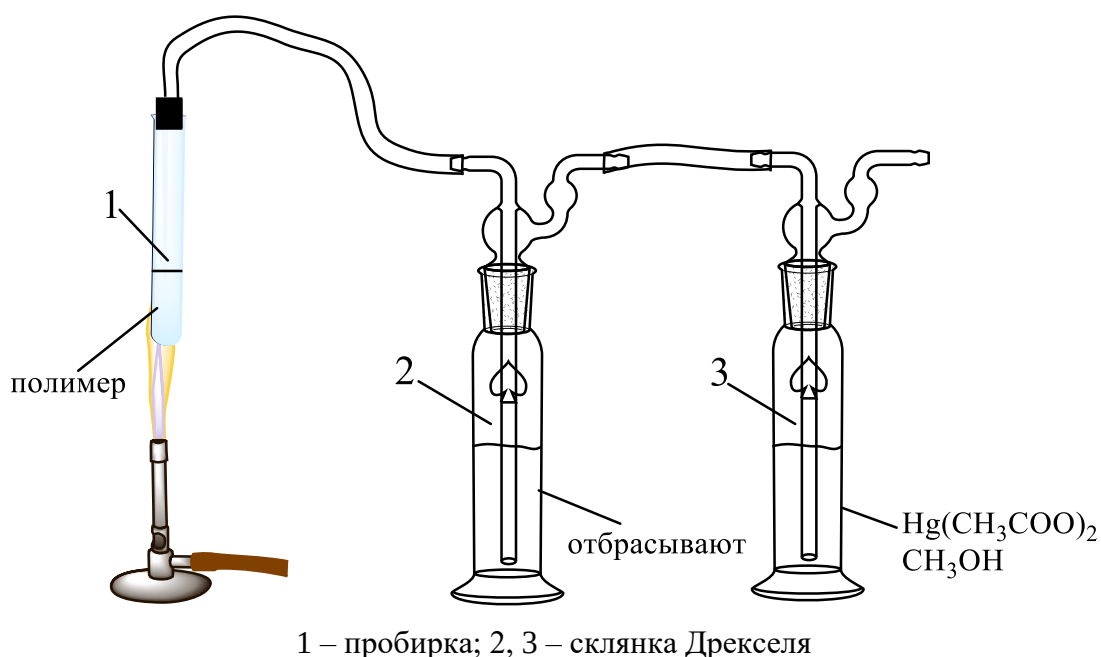


Рисунок 2 – Схема установки деполимеризации полиизобутилена

Натуральный каучук

При сухой перегонке дает смесь сложных углеводов и изопрен, который способен присоединять бром.

Обнаружение натурального каучука

Несколько *мг* вещества помещают в фарфоровую чашечку, заливают небольшим количеством CCl_4 и оставляют на 2 часа для набухания. Затем приливают несколько капель брома и через 2 минуты добавляют примерно 1 *г* фенола. Смесь нагревают на водяной бане для удаления CCl_4 . Появление синего или красно-фиолетового окрашивания указывает на присутствие натурального каучука.

7.6 Полимерные соединения, выделяющие при термическом разложении фенолы и формальдегид

Это феноло-формальдегидные смолы. Идентификация заключается в обнаружении фенола и формальдегида.

Фенол

1) Реакция диазотирования. Приблизительно 0,1 – 0,2 *г* смолы экстрагируют 30 *мл* этилового спирта. 1 – 2 *мл* спиртового экстракта подщелачивают 2 – 3 каплями 10%-го раствора гидроксида натрия, затем добавляют

3 капли диазотирующей смеси. При наличии фенола или крезола через 20 минут появляется красно-фиолетовое окрашивание.

Приготовление диазотирующей смеси

0,5 г *n*-нитроанилина растворяют в 10 мл 10%-го раствора соляной кислоты, нагревают и прибавляют 80 мл дистиллированной воды, охлаждают до 0 °С и быстро прибавляют 10 мл 2,5%-го раствора NaNO₂. Растворы *n*-нитроанилина в HCl и NaNO₂ хранят отдельно и смешивают только перед проведением реакции.

2) Реакция образования фенолфталеина (см. выше «Фталаты», только вместо фенола добавляют 0,5 г фталевой кислоты или фталевого ангидрида).

3) Индофеноловая реакция. Испытания проводят с продуктами сплавления NaOH со смолой или с продуктами деструктивной перегонки в водном растворе. 2-3 капли 1%-го раствора 2,6-дибромхинонхлоримида прибавляют к 10 мл исследуемого водного раствора, по каплям приливают 0,1 н раствор NaOH до pH≈9,4. В присутствии фенола получается интенсивная синяя окраска.

4) Реакция с реактивом Милона.

Кусочек смолы или 2-3 мл водного раствора продуктов разложения смолы нагревают с 1 мл прозрачного реактива Милона и кипятят около 2 минут. Появление красной окраски указывает на наличие фенольных смол.

Приготовления реактива Милона

10 г ртути растворяют в 10 г дымящей азотной кислоты без нагревания, после чего раствор разбавляют двойным объемом воды и отфильтровывают или отстаивают для удаления возможного осадка.

5) Реакция образования трибромфенола. К водному раствору продуктов деструктивной перегонки добавляют бромную воду. В присутствии фенола выпадает объемистый осадок трибромфенола.

6) Реакция образования фенолята железа. К водному раствору продуктов деструктивной перегонки добавляют раствор FeCl₃. В присутствии фенола раствор окрашивается в фиолетовый цвет.

Реакции на формальдегид

Смотри выше в III подгруппе полимеров (п. 7.3): 1 – с резорцином; 2 – с пирогаллолом; 3 – с β -нафтолом; 4 – образование димедона; 5 – с хромотроповой кислотой.

7.7 Другие ВМС

Канифоль (гарпиус) – смесь смоляных кислот с общей формулой $C_{19}H_{29}COOH$.

Идентифицируют:

- 1) по растворимости;
- 2) кислотному числу (140 – 171);
- 3) числу омыления (158 – 179);
- 4) иодному числу (144 – 204);
- 5) качественным реакциям (смотри ниже).

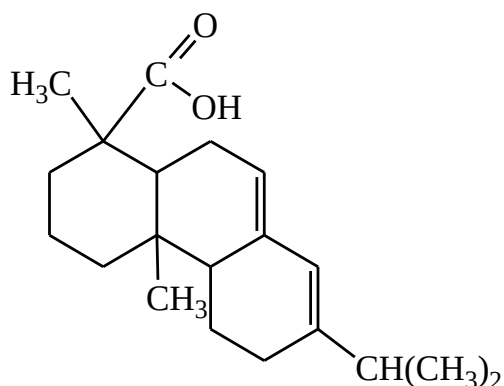
1 Реакция Либермана – Шторха

Небольшое количество смолы растворяют при температуре в уксусном ангидриде, охлаждают и к раствору по стенкам пробирки осторожно спускают одну каплю концентрированной серной кислоты. В присутствии канифоли раствор тотчас же приобретает быстро исчезающую интенсивную фиолетовую окраску.

Эту реакцию дают и другие смолы, например: красную окраску – кумарон и производные канифоли; красновато-розовую, переходящую в грязно-оранжевую – смолы на основе циклогексанона; сине-зеленую – некоторые виниловые смолы; зеленую – шеллак.

2 Небольшое количество смолы растворяют в 3 мл спирта, прибавляют 3 мл бензина и энергично встряхивают. Пробирку наполняют водой до краёв, 3 раза переворачивают, не встряхивая. Когда бензин отстоится, его осторожно сливают в другую пробирку, куда прибавляют несколько капель 3%-го раствора уксуснокислой меди (II) и энергично встряхивают. В присутствии канифоли раствор окрашивается в зеленый цвет. Если окрашивание появляется медленно, то прибавляют тройной объем воды и вновь энергично встряхивают содержимое пробирки.

3 Раствор смолы в петролейном эфире встряхивают с 1 – 2 каплями NH_4OH . При наличии канифоли выделяется студенистый абиеат аммония. Если концентрация не слишком мала, то весь раствор затвердевает.



Абиетиновая кислота – одна из основных смоляных кислот. Ее соли и эфиры – абиеаты применяются (чаще в составе канифоли) в производстве эмульгаторов, лакокрасочных материалов.

Наличие канифоли следует считать доказанным лишь в том случае, если все 3 реакции дают положительный результат.

Кумароно-инденовые смолы

Идентифицируют так: к 0,1 – 0,5 г смолы в 10 мл CHCl_3 добавляют 1 мл ледяной уксусной кислоты и 1 мл 10%-го раствора Br_2 в CHCl_3 и оставляют на 16 – 20 часов. Красный цвет хлороформенного слоя указывает на присутствие кумароно-инденовых смол. Одновременно ставят контрольный опыт.

Целлюлоза, целлофан

Не растворяются в воде и в обычных органических растворителях, растворяются в реактиве Швейцера; с реактивом Фелинга образуют красный осадок Cu_2O .

Глицерин, которым пластифицируется целлофан, извлекают водой. В полученном водном экстракте его обнаруживают реакциями, которые описаны выше.

8 Анализ полимерных композиционных материалов методом ИК-спектроскопии

Основы ИК-спектроскопии

Метод инфракрасной (ИК) спектроскопии в настоящее время является одним из самых распространенных методов идентификации полимеров и полимерных композиционных материалов и их структурного анализа. Широкое распространение этого метода по сравнению с другими современными физико-химическими и химическими методами обусловлено доступностью и надежностью современных серийных ИК-спектрометров, высокой скоростью выполнения анализа, высоким уровнем экспериментальной техники спектрального исследования полимерных систем. Важно также, что в процессе анализа полимер не подвергается химическому изменению. Все это дает возможность довольно легко получать ИК-спектры образцов полимеров в виде волокон, пленок, растворов, порошков. Для образца полимера, не содержащего примесей, методом ИК-спектроскопии с высокой степенью надежности можно установить не только структуру полимерной цепи, но и некоторые особенности состава и структуры полимера, обусловленные способом его получения или переработки.

Метод ИК-спектроскопии, позволяющий получать колебательные спектры молекул, основан на взаимодействии вещества с полем электромагнитного излучения в инфракрасной области энергетического спектра, т. е. в области длин волн $\lambda = 2,5\text{-}25 \text{ мкм}$ ($4000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$). Эта область носит название средней ИК-области. Область $400\text{-}10 \text{ см}^{-1}$ относится к дальней, а область $12500\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$ – к ближней ИК-области. Такое условное подразделение связано со свойствами оптических материалов (прозрачностью и линейной дисперсией), используемых в ИК-спектрометрах.

Для характеристики положения полос поглощения в ИК-спектре используют либо длину волны λ , либо величину, называемую волновым числом $\nu = 1/\lambda$. Ее размерность – см^{-1} . Волновое число представляет собой число длин волн, укладывающихся на отрезке 1 см.

Длину волны, измеренную в микрометрах, можно перевести в волновое число по формуле: $[\text{см}^{-1}] = 10^4 [\text{мкм}^{-1}]$.

Спектральные кривые представляют собой зависимость величины пропускания или поглощения (в %) либо зависимость оптической плотности от длины волны или волнового числа.

ИК-спектры связаны с переходами между колебательными энергетическими состояниями или, в классической интерпретации, с колебаниями атомных ядер относительно равновесных положений. С точки зрения формы колебаний различают:

- валентные колебания (ν), которые происходят в направлении химических связей и при которых изменяются межатомные расстояния;
- деформационные колебания (δ), при которых изменяются валентные углы, а межатомные расстояния остаются постоянными.

Все колебания, в процессе которых дипольный момент не изменяется, в ИК-спектрах не проявляются.

При поглощении инфракрасного излучения возбуждаются только те колебания, которые связаны с изменением дипольного момента μ молекулы.

Широкое применение метода ИК-спектроскопии в анализе химических соединений объясняется тем, что колебательные спектры являются специфическими и чувствительными характеристиками молекул и их качественная интерпретация достаточно проста. Качественный анализ по колебательным спектрам основан на концепции так называемых групповых или характеристических частот. Для колебаний, локализованных на отдельных связях, структурных фрагментах или группах атомов, характерны свои более или менее узкие интервалы частот в ИК-спектре независимо от того, какому классу соединений они принадлежат. В общем случае для разных классов соединений, содержащих какую-то группу, интервал частот достаточно широк, но при рассмотрении отдельных классов соединений, с учетом окружения данной группы, характерные для них интервалы частот сужаются. Колебательные спектры являются физической характеристикой вещества. Каждому соединению соответствует свой спектр, и нет двух веществ, которые имели бы одинаковые спектры.

При интерпретации колебательных спектров полимеров, так же как и для низкомолекулярных соединений, очень важным приближением является анализ характеристических колебаний, которые можно отнести к колебаниям определенной группы атомов независимо от того, какой молекуле эта группа

принадлежит. Характеристические частоты приводятся в справочниках, атласах ИК-спектров и корреляционных таблицах в соответствии с классом соединений.

Использование в анализе полимеров характеристических частот позволяет определить химическое строение макромолекул; пространственное расположение атомов и функциональных групп в полимерах различных классов; количество концевых групп в полимерном образце; наличие и тип разветвления; насыщенность; тип и регулярность присоединения звеньев в макромолекуле.

В настоящее время в ИК-спектроскопии полимеров наиболее исследованной является средняя ИК-область ($4000 - 400 \text{ см}^{-1}$). Дальняя ИК-область ($200 - 10 \text{ см}^{-1}$) менее изучена. Полосы поглощения в этой области связаны с валентными и деформационными колебаниями тяжелых атомов. В дальней ИК-области лежат колебания кристаллической решетки.

В ближней ИК-области ($13000 - 4000 \text{ см}^{-1}$) наблюдаются полосы обертонов и комбинированных колебаний, особенно с участием $N-H$, $C-H$, $O-H$ связей. Ближняя ИК-область применяется в количественном анализе.

Таблица 4 – Характеристические частоты колебаний связей отдельных групп атомов в полимерах и сополимерах

Полоса Поглощения см^{-1}	Вид колебания, связь	Полимеры, сополимеры
1205	валентные, $-C-Cl$	каучук гидрохлорид
1250	валентные, $-C-Cl$	сополимеры винилхлорида с изобутиловым эфиром
1600	валентные, $-C-Cl$	полимонохлорстирол, сополимеры стирола с 2,5-дихлорстиролом
1670	валентные, $-C-Cl$	полихлоропрен
1205, 1250	валентные, $-C-Cl$	полиэтилен низкохлорированный
1600, 1670	валентные, $-C=C-$	
1724	обертон деформационные $=C-H$	

Продолжение таблицы 4

Полоса Поглощения $см^{-1}$	Вид колебания, связь	Полимеры, сополимеры
1724	валентные, $-C-Cl$	сополимер винилхлорида с винилацетатом, с эфирами акриловой и метакриловой кислот, полиметил- α -хлоракрил
980	валентные, $-C-F$	сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом; сополимеры винилиденфторида с гексафторпропиленом
1250		полиуретаны
1545	деформационные $-N-H$	полиамиды
1550	деформационные $-N-H$	
1640	валентные, $-C=O$	
2900	валентные, $-C-H$	
3280	валентные, $-N-H$	
2273	валентные, $-C\equiv N$	полиакрилонитрил, сополимеры акрилонитрила
840	деформационные, $=C-H$	нитрат целлюлозы
1053	валентные, $-C-O-$	
1640	валентные, $-NO_2$	
1250	$-C-N-$	полиуретаны на основе простого эфира
1540	деформационные, $-N-H$	
1695	валентные, $-C=O$	
1540	деформационные, $-N-H$	полиимиды
1550	валентные, $-C-N=$	

Продолжение таблицы 4

Полоса Поглощения $см^{-1}$	Вид колебания, связь	Полимеры, сополимеры
1640	валентные, —C=O	
2900	валентные, —C—H	
3280	валентные, —N—H	
819	деформационные, —C—H	анилиноформальдегидные смолы
1515	деформационные, —N—H	
3333	валентные, —N—H	
813	деформационные, —C—H	карбамидо-, меламиноформальдегидные полимеры
1010	валентные, —C—N=	
3330	валентные, —N—H	
1042	валентные, —C—O—	эпоксидные полимеры
>4000	валентные, —O—H	
760	деформационные, =C—H	смесь фенолформальдегидного и эпоксидного полимера
830	деформационные, =C—H	
3330	валентные, —N—H	
>4000	валентные, —O—H	
760, 830	деформационные, =C—H	поликарбонаты, полисульфонаты
1042	валентные, —C—O—	
>4000	валентные, —O—H	

Продолжение таблицы 4

Полоса Поглощения <i>см⁻¹</i>	Вид колебания, связь	Полимеры, сополимеры
700, 750	деформационные, =C–H	сополимеры на основе эфиров акриловой и метакриловой кислот
2230	валентные, –C≡N	
интенсивные при 750-670	деформационные, –C–H	сополимеры стирола с бутадиеном
970	деформационные, =C–H	
интенсивные при 750-670	деформационные, –C–H =C–H	полистирол, сополимеры стирола с α-метилстиролом, β-винилнафталином, с ацетилнафтиленом
Узкие 900, 850	валентные, –CH=CH–	
интенсивные при 750-670	деформационные, –C–H	поли-α-метилстирол
интенсивные при 2940	валентные, –C–H	полиэтилен
1470	валентные, –CH ₂ –	
1350	деформационные, –CH ₃	
715	деформационные, –C–H	
четкие средней интенсивности 1160	деформационные, –CH ₃	
1000	деформационные, –C–H	
970	валентные, C–C	
840	деформационные, –CH ₃	
интенсивные при 1370	деформационные, –CH ₂ –	
слабые в области 1330-770		

Продолжение таблицы 4

Полоса Поглощения см^{-1}	Вид колебания, связь	Полимеры, сополимеры
720	деформационные, —C—H	сополимером этилена с пропиленом
1150	деформационные, =C—H	
интенсивные средней ши- рины при 950	валентные, C—C	полиизобутилен, бутилкаучук
1000 (дублет) 1235	деформационные, —C—H	
1370 (дублет)	деформационные, —CH ₂ —	
1390	деформационные, —CH ₃	
широкие сред- ней интенсив- ности 830	деформационные, —C—H	полиизопрен
средняя 1370	деформационные, —CH ₂ —	
970	валентные, C—C	транс-1,4-полибутадиен
960	валентные, C—C	1,2-полибутадиен
735	деформационные, —C—H	цис-1,4-полибутадиен

9 Физико-химические методы анализа

9.1 Определение желатинизации (жизнеспособности)

Желатинизация (жизнеспособность) – переход жидких (легкоподвижных и вязкотекучих) микрогетерогенных или гомогенных систем в твердообразное состояние геля, то есть в объёме жидкой системы возникает пространственная или молекулярная сетка (каркас).

Эта сетка лишает систему текучести и придает ей некоторые свойства твердого тела (эластичность, пластичность, хрупкость).

Желатинизация = гелеобразование (желирование, студнеобразование, застудневание, желатинирование).

Множество терминов объясняется:

- 1) разнообразием областей производственной практики и науки;
- 2) разногласиями во взглядах на физическую природу.

В химии и технологии полимеров гелеобразованием принято называть превращения реакционной смеси в процессе полифункциональной поликонденсации из вязкой жидкости в неплавкий и нерастворимый студнеобразный продукт.

Момент, когда система внезапно теряет текучесть, называют точкой гелеобразования.

При этом происходит сшивка растущих полимерных цепей и возникает трехмерная молекулярная сетка, пронизывающая весь объем смеси. В точке гелеобразования среднечисловая молекулярная масса весьма мала, тогда как $\bar{M}$ массовая становится бесконечно большой.

Жизнеспособность отверждающихся (термореактивных) полимеров – время, в течение которого полимеры сохраняют способность к переработке в вязкотекучем (пластическом) состоянии после введения в них соединений, вызывающих отверждение (инициаторов, катализаторов).

Жизнеспособность определяется химическим составом и агрегатным состоянием полимера, температурой среды, давлением (при формовании), количеством и природой отвердителей, ингибиторов, пластификаторов, наполнителей и других ингредиентов. Обычно желатинизация уменьшается при увеличении температуры и с увеличением содержания отвердителей.

Для жидких полимеров, олигомеров и их растворов (например, полиэфирных и эпоксидных смол) желатинизацию характеризуют временем гелеобразования (желатинизации). Период времени от момента введения инициатора до начала резкого повышения температуры испытуемого образца или до того момента, когда температура образца превысит температуру бани на $2 - 6\text{ }^{\circ}\text{C}$, принимают за время гелеобразования.

Желатинизацию полимеров определяют несколькими способами:

1. *Визуально* – как время до того момента, когда полимер утрачивает текучесть.

2. *Вискозиметрически* – как время достижения такой вязкости, при которой ещё возможно формирование полимера, или время до начала резкого нарастания вязкости.

3. *Механическими методами* – в момент образования геля прекращается возвратно-поступательное движение рабочего тела при вращении.

4. Метод, основанный на *регистрации повышения температуры* полимера при отверждении.

Визуальный – наиболее простой метод. Время желатинизации определяют на предварительно нагретой металлической плитке и выражают промежутком времени (в секундах) от начала нагрева образца до момента обрыва образующихся нитей.

Аппаратура

1. Прибор для определения времени желатинизации – стальная плитка размером $160 \times 160 \times 20\text{ мм}$, горизонтально укрепленная на электронагревательном приборе мощностью 600 Вт . Стальная плитка имеет в боковой грани отверстие для термометра, доходящее до ее центра. На центральной части очерчен квадрат размером $50 \times 50\text{ мм}$ (площадь распределения образца).

2. Амперметр.

3. Секундомер.

4. Фарфоровый тигель № 2 (8 мл).

5. Трехсторонний экран из листовой стали.

Подготовка к испытанию

Прибор защищают экраном от охлаждения. Нагревательный прибор включен в сеть через автотрансформатор и, регулируя напряжение по термо-

метру, вставленному в боковое отверстие плиты, устанавливают температуру 150 °С.

Выполнение анализа

Около 2 г полимера, взвешенного в тигле с погрешностью не более 0,01 г, наносят на центральную часть плиты, включают секундомер и определяют время желатинизации при 150 ± 2 °С. Стеклой палочкой полимер равномерно распределяют в пределах площади, ограниченной квадратом, и непрерывно перемешивают; когда полимер начнет густеть, не прекращая перемешивания, из него периодически вытягивают нити на высоту не более 2 см. При дальнейшем нагревании полимер теряет пластичность, и нити обрываются. В этот момент секундомер останавливают. Время (в секундах), прошедшее с момента нанесения испытуемого образца на плиту до момента обрыва нити, принимают за время желатинизации.

За результат испытания принимают среднее арифметическое трех определений. Расхождения не должны превышать 5 секунд.

Примечание: для очистки плит рекомендуется применять парафин, который наносят тонким слоем на горячую поверхность. Затем снимают его вместе с остатками полимера латунным скребком, после чего плиту протирают чистой тканью.

9.2 Определение степени отверждения

Отверждение – процесс, при котором жидкие (или используемые в виде расплавов и растворов) реакционноспособные олигомеры необратимо превращаются в твердые, нерастворимые и неплавкие трехмерные полимеры.

Отверждение происходит в результате взаимодействия реакционноспособных групп олигомеров между собой или со специально добавляемыми реагентами (отвердителями) под действием тепла, УФ-света, излучений высокой энергии или катализатора.

Отверждение, протекающее по механизму поликонденсации, сопровождается выделением низкомолекулярных продуктов (отверждение фенолоформальдегидных, карбамидных олигомеров) или идет без выделения продуктов отверждения эпоксидных олигомеров первичными аминами.

В отдельных случаях в одном процессе могут сочетаться полимеризационные и поликонденсационные механизмы отверждения (отверждение

эпоксидных смол ангидридами кислот в присутствии катализаторов – третичных аминов).

В процессе отверждения можно выделить две стадии:

1. *Начальная* – до момента возникновения трехмерной сетки и потери текучести и растворимости. Это точка гелеобразования.

2. *Конечная* – после точки гелеобразования до предельных стадий отверждения.

Отверждение протекает с постепенным нарастанием вязкости до точки гелеобразования.

Скорость отверждения контролируют:

1. Методом торсионного маятника. Суть: фиксируют изменения жесткости нити, пропитанной исследуемым материалом;

2. Визуально;

3. Вискозиметрически;

4. С помощью дифференциального термического анализа (ДТА) – используется, когда отверждение сопровождается заметным экзотермическим эффектом – определяют выделенное тепло;

5. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии;

6. По степени конверсии реакционноспособных групп олигомеров;

7. По частоте сетки образующегося трехмерного полимера;

8. Методом, основанным на определении содержания веществ, экстрагируемых растворителями, например ацетоном.

При этом находят содержание трехмерного продукта (гель-фракция) и мономеров и низкомолекулярных веществ (золь-фракция).

Выполнение анализа

Навеску измельченного полимера 6 – 10 г помещают в экстрактор аппарата Сокслета, колба которого предварительно взвешена. Затем в колбу вливают ацетон. Нагревают на водяной бане 6 часов. По истечении разбирают прибор, колбу соединяют с холодильником, отгоняют ацетон на водяной бане, высушивают остаток в колбе до постоянной массы при 80 °С и взвешивают.

Расчёт:

Степень отверждения x (в %):

$$x = 100 - \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

m_1 – масса остатка в колбе, г;

m – навеска образца, г.

9.3 Определение коксового числа

Коксовое число – показатель, характеризующий выход (в % по массе) нелетучего остатка (кокса) при нагревании полимера при 800–950 °С в течение нескольких минут.

В сочетании с данными о содержании углерода в остатке коксовое число позволяет оценивать способность полимеров к карбонизации.

Этот показатель предложено использовать как критерий термостойкости полимеров. Термин введен Г. С. Петровым.

В зависимости от условий определения:

- массы образца;
- среды;
- температуры;
- скорости ее подъема;
- времени выдержки

коксовые числа одних и тех же полимеров могут различаться на 5 – 20 %, что в некоторой степени связано с различными условиями диффузии летучих продуктов деструкции, обуславливающих протекание вторичных пиролизических реакций.

Используют два метода.

9.3.1 Термогравиметрическое определение коксового числа

Выполнение анализа

Навеску полимера 0,05 – 0,5 г, взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г, нагревают в тигле с заданной скоростью в инертной атмосфере или вакууме до 800 – 900 °С. После охлаждения в эксикаторе тигель взвешивают.

Расчет:

Коксовое число (в %) вычисляют по формуле:

$$x = \frac{m_1 \cdot 100}{m} ,$$

m_1 – масса остатка, г;

m – навеска образца, г.

9.3.2 Определение коксового числа методом сжигания образца в муфельной печи

Метод основан на сжигании образца в муфельной печи при температуре 850 °С в течение не более 7 минут.

Аппаратура

Муфельная печь с терморегулятором. Платиновый или фарфоровый тигель высотой 40 мм; верхний диаметр – 35 мм, диаметр дна – 22 мм с крышкой.

Выполнение анализа

Навеску исследуемого образца около 1 г, взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г, помещают платиновый тигель, предварительно прокаленный, и, открыв крышку, выдерживают в термощкафу 2 часа при температуре 105 °С. Затем тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Закрытый крышкой тигель помещают в муфельную печь, нагретую до 850 °С и выдерживают 7 минут. При этом через отверстие в дверце муфельной печи наблюдают вспышку и сгорание вещества до исчезновения следов сажи на внешних стенках тигля и крышки и до исчезновения синего пламени. Тигель вынимают из печи, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Расчет коксового числа аналогичен первому методу.

9.4 Определение влажности

Влажность полимера – содержание в нем свободной влаги, выраженное в процентах по отношению к его массе.

Влага поглощается полимером в результате сорбции. Поэтому влажность полимеров определяется относительной влажностью среды, продолжительностью пребывания полимеров во влажной атмосфере и размерами его частиц.

На влажность полимеров влияет химический состав и строение макромолекул, упорядоченность структуры полимера. Способность полимерного материала поглощать влагу зависит также от типа применявшихся при получении полимера эмульгаторов и катализаторов, полноты их отмывки, режима сушки полимера.

Существует несколько способов.

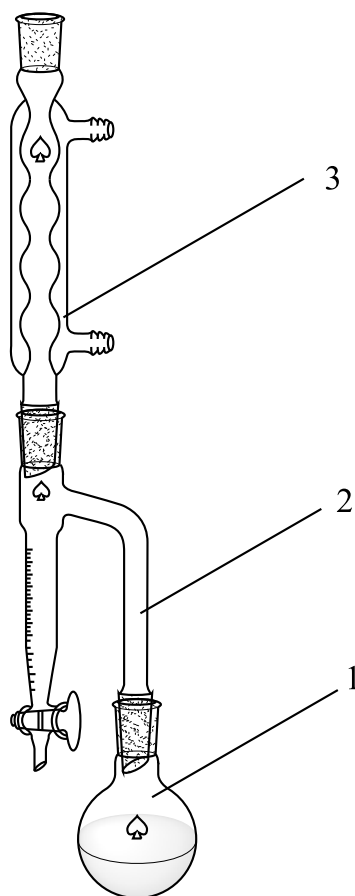
9.4.1 Определение влажности азеотропной дистилляцией

Используют для жидких полимеров с невысокой молекулярной массой.

Вода, содержащаяся в полимере, отгоняется вместе с растворителем в градуированный приемник и замеряется.

Аппаратура реактивы:

1. Прибор Дина-Старка.
2. Песчаная баня.
3. Трикрезол, х.ч.
4. Бензол или толуол, х.ч.



1 – перегоночная колба, 2 – приемник-насадка, 3 – обратный холодильник

Рисунок 3 – Прибор Дина-Старка

Выполнение анализа

В круглодонную колбу вместимостью 300 мл помещают образец испытуемого полимера около 10 г, взвешенного с погрешностью до 0,01 г, растворяют в 30 – 50 г обезвоженного трикрезола и переливают 100 мл бензола (или

толуола). После этого колбу соединяют с холодильником и приемником и нагревают на песчаной бане.

Вода отгоняется вместе с растворителем в градуированный приемник прибора. Отгонку продолжают до прекращения увеличения высоты водного слоя.

После часового отстаивания рассчитывают объем воды (в мл) в приемнике.

Расчет:

Содержание воды в полимере (в %) вычисляют по формуле:

$$[H_2O] = \frac{V \cdot 100}{m}$$

V – объем воды в приемнике, мл;

m – навеска образца, г.

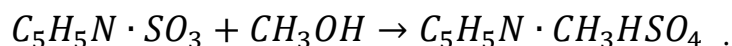
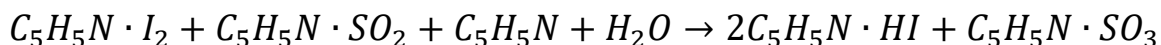
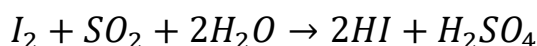
9.4.2 Определение влажности по методу Фишера

Наиболее точный метод.

Метод неприменим при наличии в полимере меркаптанов, пероксидов, карбоновых кислот, тиосульфатов.

Метод основан на взаимодействии воды, находящейся в испытуемом образце, с реактивом Фишера, представляющим собой раствор иода, диоксида серы и пиридина в метаноле.

Реакция протекает по схеме:



Таким образом, метан не только является растворителем, но и вступает в химическую реакцию.

Пиридин необходим, чтобы связать образующую при реакции кислоту и сдвинуть равновесие вправо.

Титрование проводят электрометрически в закрытом сосуде, снабженном магнитной мешалкой и платиновыми электродами, на которые подается напряжение от сухого элемента через потенциометр. Силу тока цепи измеряют микроамперметром. Титрование реактивом Фишера проводят до тех

пор, пока стрелка микроамперметра не остановится на каком-то определенном делении шкалы и не продержится в течение 30 с.

Аппаратура реактивы:

1. Прибор для определения воды реактивом Фишера.
2. Магнитная мешалка.
3. Микробюретка (10 мл).
4. Пипетка (10 мл).
5. Капельница с дистиллированной водой.
6. Реактив Фишера.
7. Метанол.

Выполнение анализа

В сухую колбу от прибора для определения воды вносят пипеткой 10 мл метанола и, соединив колбу с прибором через электроды, титруют реактивом Фишера при постоянном перемешивании на магнитной мешалке до точки эквивалентности. Затем в колбу с оттитрованным метанолом помещают 0,3 – 0,5 г полимера, взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, и титруют реактивом Фишера при постоянном перемешивании на магнитной мешалке до точки эквивалентности.

Расчёт:

Содержание воды в полимере (в %) вычисляют по формуле:

$$[H_2O] = \frac{V \cdot T \cdot 100}{m},$$

где V – объем реактива Фишера, пошедший на титрование воды в образце, мл;

T – титр¹ реактива Фишера, г H_2O /мл;

m – навеска образца, г.

Приготовление реактива Фишера

Готовится в сухой посуде с применением обезвоженных растворов:

¹Титр – масса вещества в миллиграммах в 1 мл раствора.

Связь между нормальностью и титром T : $T = N \cdot \mathcal{E}$

$\mathcal{E}$ – эквивалентная масса растворенного вещества.

$\mathcal{E}$ равен частному от деления молярной массы M на заряд обменивающихся ионов.

85 г воды растворяют в 270 мл пиридина, добавляют, 670 мл CH_3OH (полученный раствор долго сохраняется).

К этому раствору, охлажденному в воде со льдом, осторожно добавляют 45 мл осушенного жидкого SO_2 (мерный цилиндр охлаждают смесью сухого CO_2 с ацетоном ($t = -86^\circ\text{C}$)); перед определением титра выдерживают несколько дней.

Реактив Фишера выпускается промышленностью в виде растворов I и II которые перед употреблением смешивают.

Установление титра реактива Фишера

В сухую колбу от прибора вносят пипеткой 10 мл метанола и, соединив колбу с прибором через электроды, титруют реактивом Фишера при постоянном перемешивании.

Затем в колбу с оттитрованным метанолом вносят из капельницы 0,03 – 0,04 г (одну каплю) дистиллированной воды, взвешенной с погрешностью до 0,0002 г, и титруют реактивом Фишера при постоянном перемешивании. Для повторных титрований можно использовать оттитрованный раствор.

Расчет:

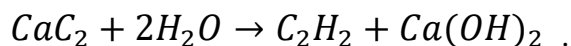
Титр T (в г $\text{H}_2\text{O}/\text{мл}$) реактива Фишера вычисляют по формуле:

$$T = \frac{m}{V} ,$$

где V – объем реактива Фишера, пошедший на титрование массы воды, мл;
 m – масса воды, взятой для титрования, г.

9.4.3 Определение влажности карбидным методом

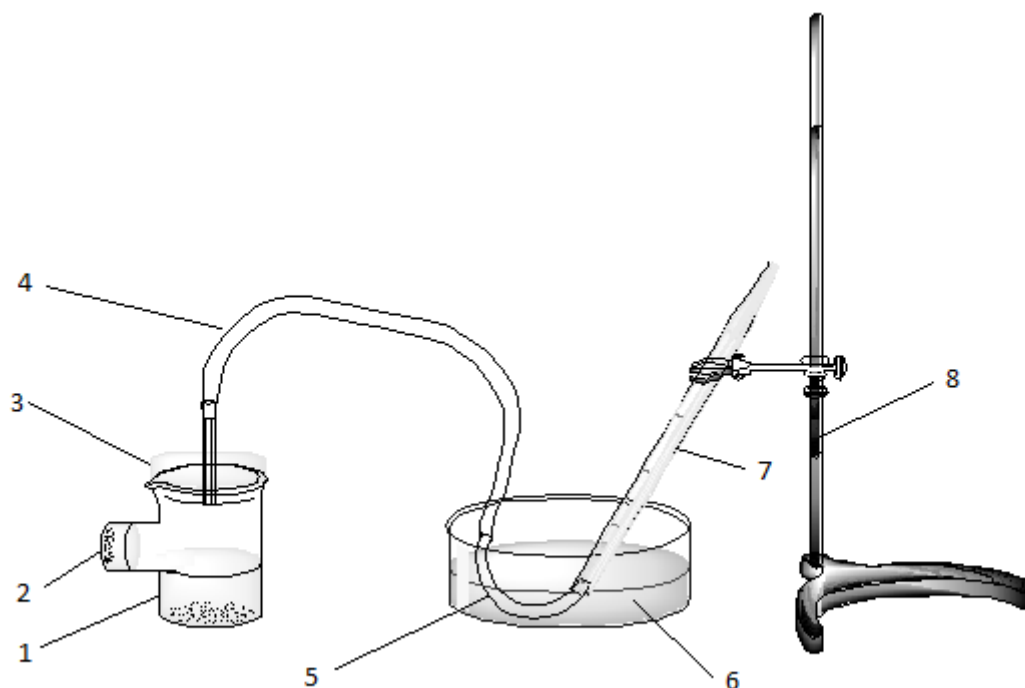
Метод основан на взаимодействии влаги полимера с карбидом кальция и выделением эквивалентного количества ацетилена.



Выделяющийся ацетилен собирают в измерительный сосуд и по объёму газа, приведенному к нормальным условиям ($t = 20^\circ\text{C}$, атмосферное давление), определяют содержание воды в веществе.

Аппаратура и реактивы:

1. Установка для определения влаги карбидным методом.
2. Кристаллизатор.
3. Карбид кальция.
4. Дистиллированная вода, насыщенная ацетиленом.



- 1 – стакан-реактор; 2 – штуцер; 3 – резиновая пробка с отверстием; 4 – резиновая трубка;
 5 – U-образная стеклянная трубка; 6 – кристаллизатор с водой;
 7 – измерительный цилиндр, заполненный водой; 8 – штатив

Рисунок 4 – Установка для определения влаги карбидным методом

Подготовка к испытанию

Приготовление воды, насыщенной ацетиленом. В стеклянный стакан-реактор наливают дистиллированную воду и вносят карбид кальция (на 500–1000 мл воды берут 3–6 г карбида кальция). Когда выделение ацетилена прекратится, выливают воду без осадка в кристаллизатор и наполняют ею измерительный цилиндр. Опускают цилиндр открытым концом в кристаллизатор, следя за тем, чтобы в цилиндр не попали пузырьки воздуха, и закрепляют цилиндр в таком положении.

Выполнение анализа

Навеску анализируемого вещества от 0,005 до 2 г (в зависимости от содержания влаги от 50 до 0,2 %), взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г, помещают на дно стакана-реактора. Насыпают в штуцер тонко измельченный карбид кальция (около 5 г), тщательно следя за тем, чтобы карбид кальция не попал в навеску. Закрывают стакан резиновой пробкой, к ко-

торой присоединена резиновая трубка со стеклянным изогнутым U-образным концом. Осторожно под водой вводят стеклянный конец трубки в цилиндр, прикрыв отверстие пальцем и не допуская при этом попадания в цилиндр пузырьков воздуха. Затем встряхиванием высыпают карбид кальция из бокового штуцера в стакан с навеской и энергично перемешивают. Выделяющийся при этом ацетилен из стакана через резиновую трубку поступает в измерительный цилиндр, вытесняя из него воду. Когда увеличение объема ацетилена в измерительном цилиндре прекратится, опыт заканчивают и отмечают объем выделенного газа.

Расчет:

Содержание воды в полимере (в %) при 20 °С и атмосферном давлении вычисляют по формуле:

$$[H_2O] = \frac{V \cdot 100}{667,8 \cdot m} = 0,1497 \frac{V}{m} ,$$

где V – объем ацетилена, мл;

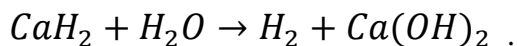
m – навеска образца, г;

667,8 – объем ацетилена, выделенного из 1 г воды при 20 °С и нормальном давлении.

Для определения содержания воды необходимо привести объем ацетилена к нормальным условиям на основании истинных температуры и давления в помещении.

9.4.4 Определение влажности гидридным методом

Метод основан на реакции взаимодействия воды, находящейся в исследуемом полимере, с гидридом кальция и измерении объема выделяющегося водорода:



Описание установки

Газовая бюретка (50–100 мл) с двухходовым краном и уравнильной трубкой. К уравнильной трубке прикреплен термометр. Газовая бюретка и уравнильная трубка заключены в стеклянную муфту, наполненную водой. В нижней части бюретка и уравнильная трубка соединены между собой и с общей напорной грушей при помощи тройника. В качестве запирающей

жидкости используют раствор хлорида натрия, насыщенный водородом. Кран от газовой бюретки имеет два отростка: один заканчивается воронкой, другой соединяет кран через хлоркальциевую трубку с колбой-реактором.

Выполнение анализа

В колбу-реактор вместимостью 25 мл вносят навеску полимера от 0,5 до 5 г в зависимости от предполагаемого содержания влаги, взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г. В отросток реактора через воронку с изогнутым концом всыпают около 1 г тонко измельченного и высушенного в эксикаторе над CaCl_2 гидрида кальция. Реактор быстро присоединяют к прибору и помещают в баню с водой комнатной температуры.

Поворотом крана соединяют реактор с газовой бюреткой и уравнивают давление в приборе, приводя к одному уровню жидкости в газовой бюретке и уравнивательной трубке. Поворачивают кран так, чтобы бюретка соединилась с атмосферой. Поднятием напорной груши вытесняют газ из бюретки. Закрывают кран и, опустив напорную грушу примерно до середины бюретки, поворотом крана соединяют бюретку с реактором.

Реактор вынимают из бани и, наклонив его, постепенно пересыпают гидрид кальция из отростка в навеску. Когда выделение водорода прекратится после тщательного перемешивания содержимого реактора, его погружают на 5 минут в баню с водой, нагретой до 35 – 40 °С (при анализе спиртоводных продуктов) или до 80 – 90 °С (при анализе продуктов с высокой температурой кипения). По мере выделения водорода напорную грушу следует опускать ниже уровня жидкости в газовой бюретке, чтобы в приборе поддерживалось небольшое разрежение. Затем реактор помещают в баню с водой, имеющей температуру воды в муфте, и выдерживают реактор при этой температуре 15 – 20 минут.

Когда в газовой бюретке установится постоянный уровень, измеряют объем выделившегося водорода и отмечают температуру.

Расчет:

Содержание воды в полимере (в %) вычисляют по формуле:

$$[H_2O] = \frac{V \cdot 273,2 \cdot (p - p_1) \cdot 0,000804 \cdot 100}{760 \cdot (273,2 + t) \cdot m},$$

где V – объем выделенного при анализе водорода при температуре и давлении во время анализа, $мл$;

p – атмосферное давление во время анализа, $мм\ рт.\ ст.$;

p_1 – давление паров над водой или раствором $NaCl$ при температуре анализа, $мм\ рт.\ ст.$;

t – температура опыта, $^{\circ}C$;

m – навеска образца, $г$;

0,000804 – коэффициент для пересчета объема водорода (в $мл$), приведенного к $0^{\circ}C$ и атмосферному давлению, на массу воды ($г$), взят в справочнике Лурье Ю. Ю.

9.4.5 Определение влажности методом высушивания

Метод заключается в высушивании образца полимера до постоянной массы и определении уменьшения массы образца. Метод пригоден для полимеров, не выделяющих при нагревании летучих продуктов.

Аппаратура:

1. Термошкаф, поддерживающий температуру $105 - 110^{\circ}C$.
2. Бюкс низкий, широкий.
3. Эксикатор, заполненный прокалённым хлоридом кальция.

Выполнение анализа

Навеску полимера $1 - 2\ г$, взвешенную с погрешностью не более $0,0002\ г$, помещают в предварительно высушенный до постоянной массы и взвешенный бюкс. Приоткрыв крышку, бюкс ставят в термошкаф, нагретый до температуры $105 \pm 2^{\circ}C$, и сушат до постоянной массы.

В зависимости от свойств анализируемого продукта температура термошкафа может быть другой и время выдержки указывается особо. Затем бюкс закрывают крышкой и помещают в эксикатор на 30 минут и взвешивают.

Расчет:

Содержание воды в полимере (в %) вычисляют по формуле:

$$[H_2O] = \frac{m_1 - m_2}{m},$$

где m_1 и m_2 – массы бюкса с образцом до и после высушивания соответственно, г;

m – навеска образца, г.

9.4.6 Определение влажности методом ИК-облучения полимера

Метод заключается в нагревании полимера ИК-лампой с последующим определением потери в массе образца.

Для каждого образца опытным путем устанавливают наиболее благоприятные условия высушивания: навеску, продолжительность облучения, расстояние от поверхности лампы от образца.

ИК-лампу (500 Вт) закрепляют на штативе так, чтобы расстояние от стола до купола лампы было 5 см. На стол кладут кусок асбеста, на котором при включении лампы образуется освещенный круг. В центр круга помещают анализируемое вещество, находящееся в чашке Петри (диаметром 70 – 90 мм с высотой бортика 8 мм) или в алюминиевом бюксе.

Выполнение анализа

Навеску исследуемого полимера 1 – 5 г, взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в бюкс или в чашку Петри, ставят в центр освещенного лампой круга и выдерживают в течение установленного предварительно экспериментальным путем времени, обычно от 3 до 10 минут. Затем чашку или бюкс с веществом помещают в эксикатор с хлористым кальцием для охлаждения до комнатной температуры (в течение 20 – 30 минут), после чего взвешивают.

Расчет:

Содержание воды в полимере (в %) вычисляют по формуле:

$$[H_2O] = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m},$$

где m_1 и m_2 – массы чашки с образцом до и после высушивания соответственно, г;

m – навеска образца, г.

9.4.7 Определение влажности полиамидов манометрическим методом

Метод основан на измерении давления паров воды, выделяющихся из образца при нагревании под вакуумом. Давление паров воды прямо пропорционально содержанию влаги в образце.

Выполнение анализа

Навеску полиамида от 0,2 до 3 г (в зависимости от содержания влажности от 1 до 0,05 %) взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в пробирку и присоединяют к прибору, состоящему из вакуумного насоса с ртутным манометром, масляного манометра, печи для нагрева и силиконовой бани. Прибор вакуумируют до 4 мм рт. ст. при закрытом кране на пробирке с пробой. После этого кран открывают. Уровни жидкости в масляном манометре при этом меняются. Когда уровни жидкости вновь станут одинаковыми, медленно, не допуская резкого скачка ртути в манометре насоса, отсоединяют прибор от вакуума и соединяют насос с воздухом, а затем отключают.

Под пробирку подводят печь с масляной (силиконовой) баней, нагретой до заданной температуры. Следят за разностью уровней жидкости в масляном манометре. Когда разность уровней, измеряемая с точностью до 1 мм, не будет изменяться в течение 10 минут (станет постоянной), испытание заканчивают.

Сначала убирают печь. Затем медленно соединяют прибор с атмосферой, отсоединяют пробирку от прибора.

Расчет:

Содержание воды в полиамиде (в %) вычисляют по формуле:

$$[H_2O] = \frac{K \cdot p \cdot 100}{m},$$

где K – коэффициент пропорциональности, г H_2O /мм масляного столба;
 p – разность уровней жидкости в масляном манометре прибора, мм;
 m – навеска образца, г.

Определение коэффициента пропорциональности прибора

Помещают в пробирку от прибора 0,03 – 0,04 г дигидрата молибдата натрия, взвешенного с погрешностью до 0,0002 г, и проводят процедуру, аналогичную определению влаги в полиамиде.

Коэффициент пропорциональности K (в $\text{гH}_2\text{O}/1 \text{ мм}$) рассчитывают по формуле:

$$K = \frac{m_1 \cdot W}{p_1},$$

где m_1 – масса дигидрата молибдата натрия, г;

W – масса воды, содержащейся в 1 г дигидрата (Na_2MoO_4), г;

p_1 – разность уровней жидкости в масляном манометре прибора, мм.

9.5 Определение зольности

Зольность полимера – показатель, характеризующий содержание в полимере минеральных веществ.

Зольность определяют по массе остатка от термического разложения полимера на воздухе (после прокаливания остатка в муфельной печи при $800 - 1000^\circ\text{C}$).

Выражают зольность в виде отношения (в %) массы остатка к массе исходного полимера.

Выполнение анализа

Навеску образца ($50 \pm 0,01 \text{ г}$) вносят порциями по $15 - 20 \text{ г}$ в предварительно прокалённую до 800°C и взвешенную с погрешностью не более $0,2 \text{ мг}$ платиновую чашку и нагревают на электрической плите. Когда образец расплавится, чашку помещают в пламя горелки. После выгорания образца в чашку помещают новую порцию полимера и операцию повторяют. После сжигания всей навески остаток прокаливают при температуре $800 \pm 50^\circ\text{C}$ в течение $15 - 20$ минут, охлаждают чашку в эксикаторе и взвешивают.

Вместо газовой горелки можно использовать муфельную печь. В этом случае всю навеску образца полимера помещают в платиновый (или фарфоровый) тигель. Иногда тигель с образцом необходимо закрывать крышкой, во избежание разлетаания образца в процессе сжигания. Тигель с образцом помещают в муфельную печь и нагревают до температуры $800 \pm 50^\circ\text{C}$ (иногда до 1100°C) и прокаливают при этой температуре в течение часа. Тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Расчет:

Содержание зольности x (в %) вычисляют по формуле:

$$x = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где m_1 – масса остатка после прокаливания, г;
 m – навеска образца, г.

9.6 Измерение скоростей деструкции полимеров

Устойчивость полимеров, выделенных из пластмасс, при повышенных температурах – важнейшая характеристика.

Изучают устойчивость путем измерения скоростей деструкции.

Существует два основных метода измерения скоростей деструкции:

I Измерение потери массы образца – гравиметрический метод.

II Измерение количества образовавшихся паров.

9.6.1 Гравиметрический метод измерения скорости деструкции

Суть: образец массой 1 – 10 г периодически нагревают в токе инертного газа или вакууме и периодически взвешивают после охлаждения до комнатной температуры.

Для взвешивания удобнее применять пружинные весы, позволяющие проводить непрерывное взвешивание полимера, подвергаемого пиролизу в вакууме.

Сейчас для работы в вакууме используют самопишущие микровесы вместо пружинных, то есть прибор стал автоматическим.

9.6.2 Метод определения летучих веществ

Метод основан на измерении количества выделяющегося газообразного мономера или других газообразных продуктов.

В полимерах, подвергаемых переработке в изделия прессованием, литьем под давлением и другими методами, важно содержание летучих веществ, так как они вызывают появление волнистости и разводов, образование вздутий, пузырей, трещин и коробления изделий.

Способы определения:

1) Газообразные продукты непрерывно собирают в замкнутый сосуд и измеряют повышение давления в нем.

2) На линии, по которой откачивают продукты пиролиза, ставят диафрагму с относительно малым отверстием. Если откачивающая система поддерживает постоянство вакуума за диафрагмой, то давление перед диафрагмой пропорционально скорости пиролиза.

Описание установки

Обогреваемая вакуумная камера; стеклянный стаканчик, который можно опустить в печь, не нарушая вакуума; термопарный манометр; отверстие, обеспечивающие создание измеряемого давления при малой скорости пиролиза.

Принцип работы установки

Установившееся давление в объеме слева от отверстия определяется скоростью образования летучего вещества. Если при пиролизе образуется преимущественно только мономер, то скорость испарения по существу эквивалентна массовой потере.

Установку калибруют при испарении мономера с постоянной скоростью из калиброванного капилляра. Таким образом, получают калибровочный график скорости прохождения мономера через систему (в $\text{м}^3/\text{мин}$).

Выполнение анализа

Образец полимера массой 12 – 120 мг помещают в стаканчик и растворяют в растворителе. После испарения растворителя при комнатной температуре образующуюся пленку нагревают в приборе приблизительно 20 минут при температуре выше температуры кипения растворителя. При этом из образца удаляются остатки растворителя, а молекулярная масса полимера не изменяется. Затем печь нагревают до температуры пиролиза, стаканчик опускают в печь и исследуют процесс пиролиза полимера.

3) По убыли массы образца полимера при прогреве в термошкафу.

Выполнение анализа

В бюксе диаметром 40 мм взвешивают около 5 г (с точностью до 0,001 г) испытуемого полимера и помещают в термошкаф при 103 – 105 °С на 30 минут. Затем открытый бюкс охлаждают в эксикаторе, закрывают крышкой и вновь взвешивают.

Расчет:

Для расчета берут среднее из двух определений. Содержание летучих веществ x (в %):

$$x = \frac{(a - b) \cdot 100}{a - c},$$

где a – масса бюкса с навеской до сушки, г;

b – масса бюкса с навеской после сушки, г;

c – масса пустого бюкса, г.

9.7 Определение спирто-, бензо- и маслостойкости

Спирто-, бензо- и маслостойкостью называется способность полимера сохранять физико-механические свойства при воздействии этих жидкостей.

Она характеризуется увеличением (или уменьшением) массы образца, погруженного в одну из указанных жидкостей на 24 часа при комнатной температуре, и выражается в %.

Выполнение анализа

Стандартные бруски размером $120 \pm 2 \times 15 \pm 0,2 \times 10 \pm 0,2$ мм взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г и помещают в широкогорлые банки с притертыми пробками, в которые налиты спирт, бензин или масло при температуре 20 ± 2 °С. Образцы в банках не должны соприкасаться друг с другом. Через 24 часа образцы пинцетом вынимают из банок, вытирают досуха фильтровальной бумагой и взвешивают с точностью до 0,0001 г.

Время с момента извлечения образца из жидкости до момента взвешивания не должно превышать 5 минут. Изменение массы образца выражается в %.

Расчет:

а) В случае увеличения массы образца после испытания расчет ведут так:

$$x = \frac{(b - a) \cdot 100}{a},$$

где x – спирто-, бензо- или маслостойкость, %;

a – масса образца до испытания, г;

b – масса образца после испытания, г.

б) Если масса образца после пребывания в жидкости уменьшается, расчет следующий (результат пишется со знаком минус):

$$x = \frac{(a - b) \cdot 100}{a} .$$

Производят три параллельных определения и выводят среднее арифметическое.

Устойчивость к агрессивным средам определяют аналогично. После выдержки в кислоте или щелочи образец промывают, обтирают и взвешивают.

9.8 Определение гигроскопичности

Гигроскопичностью называется способность материала поглощать влагу при выдерживании его в 97%-й относительной влажности.

Выполнение анализа

Отпрессованные диски диаметром 100 и толщиной 4 мм или стандартные бруски размером 120×15×10 мм вначале высушивают в течение 7 часов при 60±2 °С, затем охлаждают в эксикаторе, взвешивают с точностью до 0,001 г и ставят на ребро на решетку в другой эксикатор вместимостью 10–15 л, в котором находится 500 мл 3%-го водного раствора CaCl₂.

Раствор CaCl₂ такой концентрации создает внутри эксикатора 97%-ю относительную влажность. Внутри эксикатора не должна образовываться роса.

Образцы выдерживают в эксикаторе при 20±5 °С в течение 48 ч. Затем образцы вынимают из эксикатора и немедленно взвешивают.

Гигроскопичность материала рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{(b - a) \cdot 100}{a} ,$$

где a – масса образца до испытания, г;

b – масса образца после испытания, г.

Производят три параллельных определения и берут среднее значение.

9.9 Определение водопоглощения

Водопоглощением или *водостойкостью* называется способность материала поглощать воду при погружении в нее.

Водопоглощение определяется увеличением массы образца после 24 часов пребывания в дистиллированной воде и выражается в мг или %.

Образцы для испытаний в виде дисков диаметром 50 ± 1 мм и толщиной $3 \pm 0,6$ мм изготавливают прессованием или литьём под давлением.

Если для испытаний предназначается листовый, пленочный или слоистый материал, то из него вырезают образцы в виде квадрата размером $50 \pm 1 \times 50 \pm 1$ мм. Толщина образца не регламентируется и равна толщине листа или плиты испытываемого материала.

Выполнение анализа

Перед проведением анализа образцы высушивают в термощкафу при 50 ± 3 °С в течение 24 часов. Высушенные образцы охлаждают в эксикаторе, заполненном CaCl_2 , взвешивают с точностью до 0,001 г и помещают в дистиллированную воду при 20 ± 2 °С. Через 24 часа образцы вынимают из воды, вытирают досуха фильтровальной бумагой и немедленно взвешивают.

Расчеты:

а) Водопоглощение материала x_1 (мг) рассчитывают по формуле:

$$x_1 = b - a ,$$

где a – масса образца до испытания, мг;

b – масса образца после испытания, мг.

б) Водопоглощение x_2 (%):

$$x_2 = \frac{(b - a) \cdot 100}{a} .$$

Делают три параллельных определения и выводят среднее значение.

Примерные темы практических занятий и рефератов

1. Современные тенденции развития промышленности пластических масс.
2. Факторы успешного развития промышленности пластических масс.
3. Основные группы пластмасс с точки зрения объемов производства и их стоимости. Приведите примеры полимеров, используемых при получении таких пластмасс.
4. Основные компоненты пластических масс.
5. Классификация пластмасс по поведению при нагревании и способу синтеза полимера.
6. Количественное определение состава пластмасс: разделение на компоненты.
7. Идентификация пластификатора, примеры пластификаторов.
8. Применение газо-жидкостной хроматографии в анализе пластмасс: качественная и количественная оценка хроматограмм, идентификация спирта, входившего в состав пластификатора.
9. Гельпроникающая хроматография в анализе молекулярно-массового распределения.
10. Применение пиролитической газовой хроматографии для установления строения и состава полимерной системы.
11. Применение тонкослойной хроматографии для оценки качества готовой полимерной продукции и технологического контроля.
12. Применение бумажной хроматографии в анализе полимеров.
13. Применение ИК-спектроскопии в анализе полимерных композиционных материалов.
14. Определение жизнестойкости полимеров.

Вопросы для самоподготовки и контроля

1. Качественный анализ полимера, выделенного из пластмасс, на содержание хлора, брома, фтора.
2. Качественный анализ полимера, выделенного из пластмасс, на содержание азота.
3. Качественный анализ полимера, выделенного из пластмасс, на содержание серы.
4. Качественный анализ полимера, выделенного из пластмасс, на содержание фосфора.
5. Качественный анализ полимера, выделенного из пластмасс, на содержание кремния.
6. Проба на присутствие в образце фенольных полимеров.
7. Проба на присутствие в образце фталатов.
8. Качественный анализ поливинилового спирта.
9. Классификация полимеров по отношению к химическому и термическому воздействию.
10. Анализ полимеров, омыляющихся в обычных условиях:
 - а) схема анализа;
 - б) подгруппы полимеров;
 - в) идентификация кислот;
 - г) идентификация поливинилового спирта;
 - д) идентификация целлюлозы;
 - е) идентификация фталатов;
 - ж) идентификация адипатов;
 - з) идентификация глицерина;
 - и) идентификация этиленгликоля;
 - к) идентификация себациновой кислоты.
11. Анализ полимеров, не омыляющихся щелочью и образующих с иодистоводородной кислотой иодистые алкилы.
12. Анализ полимеров, при термической обработке и кислотном гидролизе которых выделяются альдегиды:
 - а) идентификация формальдегида;
 - б) идентификация ацетальдегида;
 - в) идентификация масляного альдегида;

- г) идентификация бензальдегида;
 - д) идентификация фурфурола.
13. Анализ полимерных соединений, деполимеризующихся до мономеров:
- а) идентификация полистирола;
 - б) идентификация сополимеров стирола с метилметакрилатом, или с метилакрилатом, или с α -метилстиролом;
 - в) идентификация полиакриловых и полиметакриловых эфиров;
 - г) идентификация полиэтилена;
 - д) идентификация полипропилена;
 - е) идентификация сополимеров этилена с пропиленом;
 - ж) идентификация полиизобутилена;
 - з) идентификация натурального каучука.
14. Анализ полимерных соединений, выделяющих при термическом разложении фенолы и формальдегид:
- а) идентификация фенола;
 - б) идентификация формальдегида.
15. Идентификация канифоли.
16. Идентификация кумарон-инденовых смол.
17. Идентификация целлюлозы и целлофана.
18. Определение степени отверждения.
19. Определение коксового числа.
20. Определение влажности полимера:
- а) азеотропной дистилляцией;
 - б) по методу Фишера;
 - в) карбидным методом;
 - г) гидридным методом;
 - д) методом высушивания;
 - е) методом ИК-облучения.
21. Определение влажности полиамидов манометрическим методом.
22. Определение зольности полимера.
23. Измерение скорости деструкции полимеров.
24. Определение спирто-, бензо- и маслостойкости полимеров.
25. Определение гигроскопичности материала.
26. Определение водопоглощения материала.

Литература

1. Технология пластических масс / Под ред. В.В. Коршака. – М.: Химия, 1985 – 560 с.
2. Шур, А.М. Высокомолекулярные соединения: учебник для университетов. – Высшая школа, 1981. – 656 с.
3. Григорьев, А.П. Лабораторный практикум по технологии пластических масс: учебное пособие для химико-технологических вузов / А. П. Григорьев, О. Я. Федотова / Под ред. В.В. Коршака. – М.: Высшая школа, 1986. – 495 с.
4. Анализ полимеризационных пластмасс: практическое руководство / В.А. Баландина, Д.Б. Гурвич, М.С. Клещева, А.П. Николаева, В.А. Безуглого – М. – Л.: Химия, 1965. – 512 с.
5. Анализ конденсационных полимеров / Л.С. Калинина, М.А. Моторина, Н.И. Никитина, Н.А. Хачапуридзе. – М.: Химия, 1984. – 296 с.
6. Идентификация органических соединений: Пер. с англ. / Р. Шнайдер, Р. Фьюзон, Д. Кертин, Т. Моррил. – М.: Мир, 1983. – 704 с.
7. Мальцев, А.А. Молекулярная спектроскопия. – М.: Издательство МГУ, 1980. – 272 с.
8. Миронов, В.А. Спектроскопия в органической химии. Сборник задач: учебное пособие для вузов / В.А. Миронов, С.А. Янковский. – М.: Химия, 1985. – 232 с.
9. Татурина, Л.И. Спектральный анализ полимеров / Л.И. Татурина, Ф.О. Позднякова. – Л.: Химия, 1986. – 248 с.
10. Казицына, Л.А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии: учебное пособие для вузов / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.
11. Лирова, Б.И. Анализ полимерных композиционных материалов: учебное пособие / Б.И. Лирова, Е.В. Русинова. – Екатеринбург: Издательство уральского университета, 2008. – 187 с.
12. Мельникова, М.А. Полимерные материалы: свойства, практическое применение: учебное пособие / М.А. Мельникова. – Благовещенск: Амурский государственный университет, 2013. – 86 с.
13. Кленин, В. И. Высокомолекулярные соединения: учебник / В.И. Клеин, И.В. Федусеенко. – СПб.: Лань, 2013. – 512 с.

14. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнеv. – М.: Колос, 2007. – 367 с.
15. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров: учебное пособие для химических факультетов / А.А. Тагер; под ред. А.А. Аскадского. – М.: Научный мир, 2007. – 573 с.
16. Михайлин, Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. – СПб.: НОТ, 2008. – 822 с.

Учебное издание

Александр Анатольевич Беушев,
Наталья Геннадьевна Комарова

Определение состава пластмасс

Учебно-методическое пособие
по дисциплине «Структура и свойства полимерных материалов»
для студентов направления «Химическая технология»

Технический редактор А. А. Гребенькова

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Алтайский государственный
технический университет им. И.И. Ползунова»,
656038, г. Барнаул, пр-т Ленина, 46

[В начало](#)