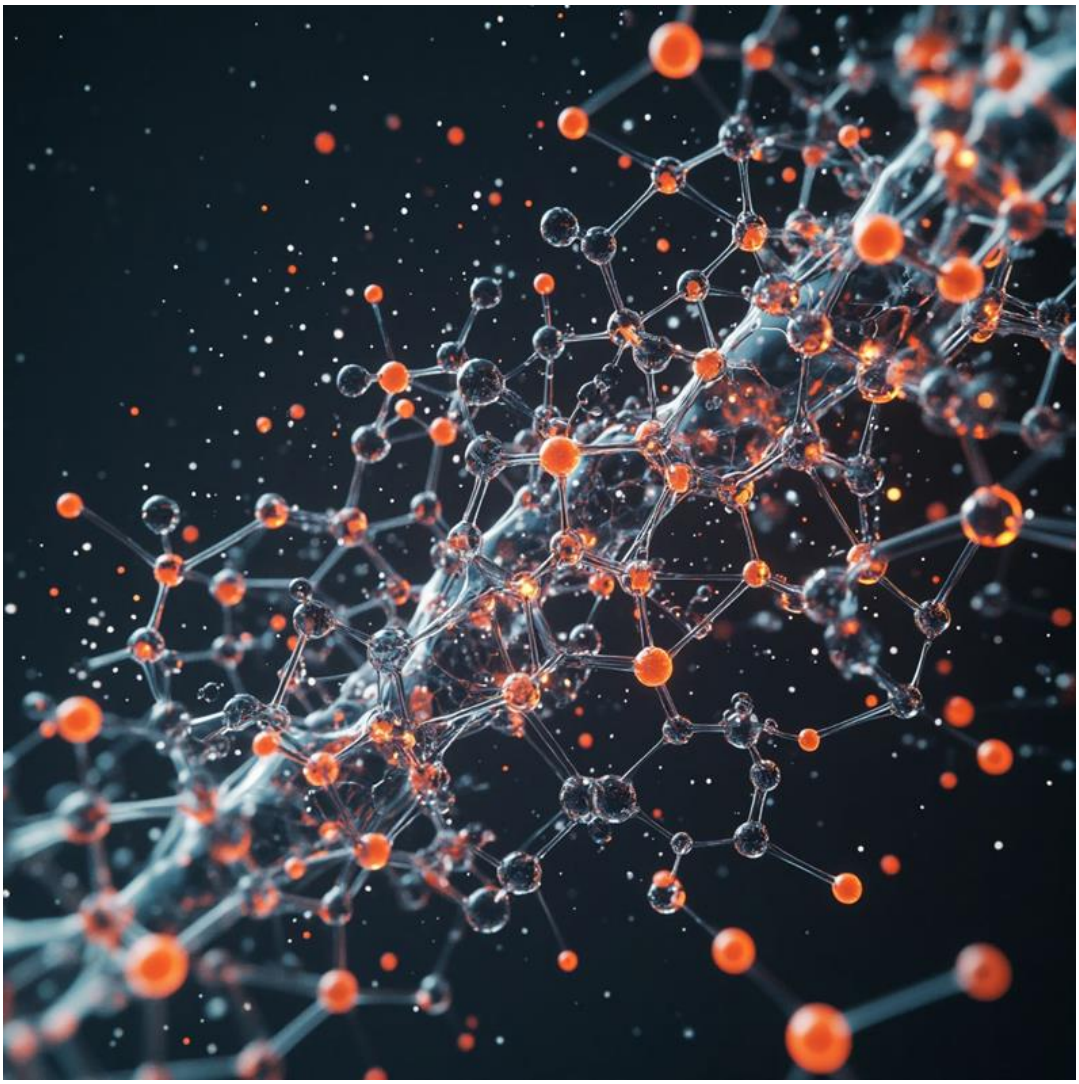
Д. Д. ЕФРЮШИН

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СОСТАВА ПОЛИМЕРОВ



Барнаул 2025

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

Д. Д. Ефрюшин

Физико-химические методы анализа состава полимеров

Учебное пособие

по дисциплинам «Структура и свойства полимерных материалов», «Химия и физика полимеров», «Приборы и методы определения химического состава веществ и материалов» для студентов направлений: 18.03.01 и 18.04.01 «Химическая технология»

ISBN 978-5-7568-1536-8

АлтГТУ

Барнаул 2025

© Д. Д. Ефрюшин, 2025
© Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, 2025

Об издании – 1, 2

УДК 542.8

Ефрюшин Д. Д. Физико-химические методы анализа состава полимеров : учебное пособие / Д. Д. Ефрюшин; Алт. гос. техн. ун-т им. И.И. Ползунова. – Барнаул : АлтГТУ, 2025. – 112 с. – URL : http://elib.altstu.ru/uploads/open_mat/2025/Efryushin_FHMASP_ump.pdf. – Текст: электронный.

ISBN 978-5-7568-1536-8

Настоящее учебно-методическое пособие представляет собой систематизированный обзор ключевых физико-химических методов анализа полимерных материалов, охватывающий как теоретические основы, так и практические аспекты их применения. Рассмотренные методы – спектроскопические (ИК-Фурье, ЯМР, ЭПР), хроматографические (ГХ, ВЭЖХ, ГПХ, ТСХ), гибридные (хромато-масс-спектрометрия), элементного анализа, рентгеноструктурного анализа и анализа влажности – образуют комплексный инструментарий, необходимый для всестороннего исследования полимеров на всех этапах их жизненного цикла.

Пособие состоит из шести параграфов, списка тем рефератов, вопросов для самоподготовки и контроля, тем практических работ и списка литературы.

Рекомендовано Алтайским государственным техническим университетом им. И. И. Ползунова в качестве учебного пособия для студентов обучающихся по направлениям подготовки 18.03.01 и 18.04.01 «Химическая технология» и может быть использовано в качестве дополнительной учебной литературы по дисциплинам «Структура и свойства полимерных материалов», «Химия и физика полимеров», «Приборы и методы определения химического состава веществ и материалов» (протокол № 5 от «17» декабря 2025 г.).

Рецензенты:

Затонская Л. В., к.х.н., доцент кафедры техносферной безопасности и аналитической химии ФГБОУ ВО АлтГУ

Учебное 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 16.01.2026. 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 978-5-7568-1536-8

© Д. Д. Ефрюшин, 2025
© Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, 2025

Вперед (к оглавлению)

Оглавление

Введение 4
Глава 1. Спектроскопические методы анализа 6
1.1 ИК-Фурье спектрометрия 7
1.2 Ядерный магнитный резонанс 33
1.3 Электронный парамагнитный резонанс 41
Глава 2. Хроматографические методы анализа 48
2.1 Газовая хроматография 49
2.2 Жидкостная хроматография 55
2.3 Тонкослойная хроматография 61
Глава 3. Гибридные методы на примере хромато-масс-спектрометрии 68
Глава 4. Методы элементного анализа (металлы, CHNSO) 74
Глава 5. Структурные методы на примере рентгеноструктурного анализа ... 81
Глава 6. Методы анализа влажности 87
Заключение 92
Примерные темы рефератов 93
Вопросы для самоподготовки и контроля 95
Темы практических работ 100
Литература 107

Введение

Современная промышленность и наука немыслимы без полимерных материалов, которые находят применение практически во всех сферах человеческой деятельности – от упаковки и медицины до аэрокосмической техники и электроники. Широкое разнообразие свойств полимеров, обусловленное их химическим составом, надмолекулярной структурой и наличием различных добавок, требует применения точных и надежных методов анализа для обеспечения контроля качества, прогнозирования эксплуатационных характеристик и решения технологических задач.

Эффективный контроль на всех этапах жизненного цикла полимерного материала – от входящего сырья до готовой продукции – является залогом его соответствия строгим требованиям стандартов, нормативных документов и специфическим запросам потребителей. Необходимость идентификации полимеров, определения их молекулярно-массового распределения, анализа состава сополимеров, обнаружения примесей и остаточных мономеров, исследования кинетики деградации и старения делает современную аналитическую химию полимеров неотъемлемой частью технологических процессов и научных исследований.

Данное учебно-методическое пособие посвящено подробному рассмотрению ключевых физико-химических методов анализа полимерных материалов. В нем систематизирована информация о теоретических основах, возможностях и практическом применении таких методов, как:

- Спектроскопические методы (ИК-Фурье спектроскопия, ЯМР, ЭПР), позволяющие изучать химический состав и молекулярную структуру;
- Хроматографические методы (ГХ, ВЭЖХ, ГПХ, ТСХ), предназначенные для разделения сложных смесей, анализа добавок и определения молекулярно-массового распределения;
- Гибридные методы (хромато-масс-спектрометрия), обеспечивающие беспрецедентную идентификацию компонентов;

- Методы элементного анализа (ICP, XRF, CHNS), необходимые для контроля содержания металлов, галогенов и других элементов;
- Структурные методы (рентгеноструктурный анализ), дающие информацию о кристалличности и фазовом составе;
- Методы анализа влажности, критически важные для обеспечения стабильности технологических процессов и предотвращения деградации материалов.

Целью пособия является формирование у студентов, целостного представления об арсенале аналитических средств, используемых в полимерной науке и промышленности. Изложение материала построено по единому принципу: от теоретических основ метода – к его конкретным применениям для решения практических задач, преимуществам и ограничениям, с приведением примеров и методик пробоподготовки.

Пособие призвано стать надежным руководством для овладения навыками выбора и применения оптимальных аналитических методик, что является основой для успешной работы в области химии, технологии и исследования полимерных материалов.

Глава 1. Спектроскопические методы анализа

Спектроскопические методы занимают центральное место в арсенале аналитических инструментов для исследования полимерных материалов. Их уникальность заключается в способности предоставлять информацию о химическом составе, молекулярной структуре, динамике и взаимодействиях на атомном и молекулярном уровне.

В данном разделе рассматриваются три ключевых спектроскопических метода, наиболее востребованных в анализе полимеров:

1 ИК-Фурье спектроскопия – метод, основанный на поглощении инфракрасного излучения химическими связями. Он обеспечивает быстрое и надежное определение функциональных групп, идентификацию полимеров, изучение кинетики химических реакций (например, отверждения, окисления, гидролиза), а также количественный анализ добавок и наполнителей. Современные технологии, такие как спектроскопия ослабленного полного внутреннего отражения (ATR), сделали метод еще более доступным и удобным для анализа поверхностей и твердых образцов;

2 Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) – мощный инструмент для детального изучения химической структуры полимеров. В отличие от ИК-спектроскопии, ЯМР позволяет не только идентифицировать функциональные группы, но и определить их ближайшее окружение, конформацию макромолекул, тактичность, состав и последовательность мономерных звеньев в сополимерах. Метод обеспечивает как качественный, так и количественный анализ, а также возможность исследования процессов в реальном времени;

3 Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) – специализированный метод, применяемый для обнаружения и изучения неспаренных электронов в полимерных системах. Он незаменим для исследования радикальных процессов, таких как инициирование полимеризации, окисление, деструкция и старение материалов. С помощью спиновых зондов и меток ЭПР также

позволяет изучать микровязкость, подвижность сегментов полимерных цепей и фазовые переходы.

Каждый из этих методов обладает своей областью применения, преимуществами и ограничениями. Их комплексное использование позволяет получить всестороннюю характеристику полимерного материала – от его химического состава и надмолекулярной организации до динамических свойств и механизмов превращений.

1.1 ИК-Фурье спектрометрия

Метод ИК-Фурье спектрометрии (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) является одним из самых мощных и распространенных инструментов для анализа полимеров. Его универсальность, скорость и информативность делают его незаменимым как в научных исследованиях, так и в промышленном контроле качества.

Любая молекула находится в постоянном колебательном движении. Ковалентные связи в ней можно представить как пружинки, которые могут растягиваться и сгибаться. ИК-спектроскопия основана на поглощении инфракрасного излучения молекулой, когда частота этого излучения совпадает с частотой собственных колебаний связей в молекуле.

Энергия поглощения соответствует среднему ИК-диапазону (4000 – 400 $см^{-1}$, где $см^{-1}$ – это единица измерения волнового числа, обратно пропорциональная длине волны).

При поглощении фотона амплитуда колебания связи увеличивается. Разные типы химических связей (C-H, C=O, C-O, O-H, N-H и т.д.) поглощают на характерных для них частотах, создавая своеобразные "отпечатки пальцев" функциональных групп.

В отличие от старых дисперсионных спектрометров, которые измеряли поглощение по одной длине волны за раз, Фурье-спектрометр (рисунок 1) регистрирует интерферограмму – сложный сигнал, содержащий информацию

обо всех длинах волн одновременно. С помощью математического алгоритма (обратного Фурье-преобразования) эта интерферограмма преобразуется в привычный спектр поглощения.

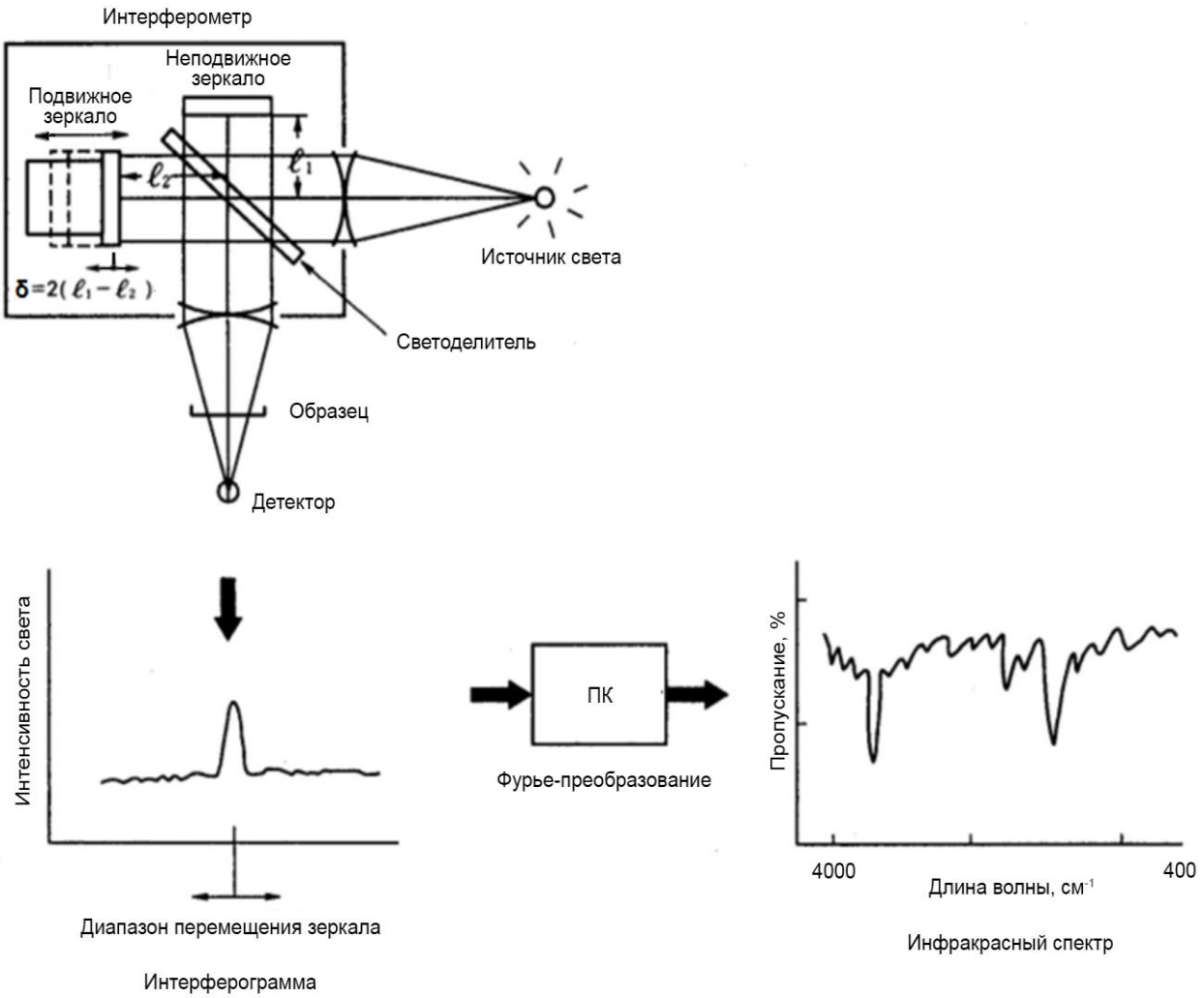


Рисунок 1 – Схема ИК-Фурье спектрометра

Ключевые преимущества ИК-Фурье спектрометрии перед классической ИК-спектроскопией:

- Высокая скорость – снятие одного спектра занимает секунды;
- Высокая чувствительность и отношение сигнал/шум;
- Высокое спектральное разрешение;
- Многоканальность.

Основные области применения ИК-Фурье спектрометрии для анализа полимеров:

1 Идентификация и установление структуры полимера. Это самое простое и распространенное применение. Каждый полимер имеет уникальный ИК-спектр, позволяющий его идентифицировать, например:

- Полиэтилен (PE): характерные интенсивные полосы асимметричных и симметричных валентных колебаний C-H в области ~2920 и ~2850 $см^{-1}$, а также деформационные колебания C-H в области ~1470 и ~720 $см^{-1}$;
- Полипропилен (PP): кроме полос C-H, появляются полосы, связанные с колебаниями CH- и CH_2-групп в изопропильном фрагменте, что позволяет отличить его от полиэтилена;
- Поливинилхлорид (PVC): характерная полоса C-Cl в области 600-700 $см^{-1}$;
- Полиэтилентерефталат (PET): интенсивные полосы карбонильной группы C=O ~1720 $см^{-1}$ и сложноэфирной связи C-O ~1250 и ~1100 $см^{-1}$;
- Полиамиды: полосы амидной группы: C=O (~1640 $см^{-1}$, амид I) и N-H (~3300 $см^{-1}$ и ~1540 $см^{-1}$, амид II).

Для идентификации используются библиотеки спектров, с которыми компьютерная программа сравнивает спектр неизвестного образца.

2 Изучение кинетики и механизма химических реакций: ИК-Фурье спектрометрия идеально подходит для мониторинга химических превращений в полимерах в реальном времени, например:

- Отверждение эпоксидных смол: можно наблюдать за уменьшением интенсивности полосы эпоксидной группы (~915 $см^{-1}$) и появлением полос гидроксильных групп по мере прохождения реакции;
- Окисление и деструкция: при старении полиолефинов (ПЭ, ПП) под действием тепла и УФ-излучения появляются полосы карбонильных групп (C=O, 1700-1750 $см^{-1}$) и гидроксильных групп (O-H, ~3400 $см^{-1}$), что позволяет оценить степень деградации;

- Гидролиз: например, гидролиз ПЭТФ приводит к уменьшению полосы сложноэфирной связи и появлению полос карбоксильных и гидроксильных групп.

3 Количественный анализ – интенсивность полосы поглощения в ИК-спектре подчиняется Закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l, \quad (1)$$

где A – оптическая плотность,

ε – коэффициент молярного поглощения,

c – концентрация,

l – толщина образца.

Это позволяет получить следующие данные:

- Определять концентрацию добавок (пластификаторов, антиоксидантов, стабилизаторов) в полимерной матрице;
- Измерять степень кристалличности: например, для полиэтилена полосы 730 $см^{-1}$ и 720 $см^{-1}$ соответствуют кристаллической и аморфной фазам. Отношение их интенсивностей коррелирует со степенью кристалличности;
- Определять состав сополимеров: например, в этилен-пропиленовом каучуке (EPDM) можно определить соотношение мономеров по интенсивности характерных полос.

4 Исследование поверхности и границ раздела: с помощью специальных методов можно анализировать не весь объем образца, а только его тонкий поверхностный слой.

- Спектроскопия ослабленного полного внутреннего отражения (ATR) – это самый популярный метод для анализа полимеров. Он не требует подготовки образца – его просто прижимают к специальному кристаллу (из алмаза, ZnSe, Ge). ИК-луч проникает в образец на глубину от 0,5 до 5 мкм, что идеально для анализа поверхности, покрытий, загрязнений;

- Спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (FTIR-MIRES) – используется для изучения тонких пленок на поверхности жидкостей или твердых тел;
- Диффузное отражение (DRIFTS): применяется для анализа порошков и волокон.

5 Анализ ориентации макромолекул: с использованием поляризованного ИК-излучения можно изучать ориентацию полимерных цепей в растянутых пленках или волокнах.

Поглощение ИК-излучения максимально, когда вектор электрического поля излучения параллелен вектору дипольного момента колеблющейся связи.

Натягивая пленку, мы ориентируем макромолекулы. Снимая спектры с параллельной и перпендикулярной поляризацией, можно определить, как ориентированы те или иные функциональные группы относительно направления растяжения. Это важно для понимания структуры и свойств волокон и упаковочных пленок.

6 Термический анализ в сочетании с ИК-Фурье спектрометрией (TGA-FTIR) – это гибридный метод, где термогравиметрический анализатор (TGA) соединен с ИК-Фурье-спектрометром. При нагревании полимера в TGA он разлагается, и выделяющиеся летучие продукты по газовой линии напрямую подаются в специальную газовую ячейку ИК-Фурье-спектрометра.

В результате можно точно определить, какие именно продукты выделяются при каждой стадии термического разложения. Это бесценно для изучения механизма деструкции, оценки огнестойкости и идентификации полимеров в сложных смесях.

Подготовка образцов полимеров для ИК-Фурье спектрометрии

Метод подготовки зависит от агрегатного состояния и цели анализа. Для проведения анализа используют:

1 Тонкие пленки – самый простой способ. Полимер расплавляют и прессуют между двумя горячими плитами в тонкую пленку (толщиной ~10-100 мкм);

2 Таблетки с KBr – небольшое количество полимера (1-2 мг) тщательно растирают с 100-200 мг бромида калия (KBr) и прессуют в прозрачную таблетку под высоким давлением;

3 Суспензии в масле – полимер растирают с вазелиновым маслом и наносят суспензию между двумя пластинами KBr. Используется, когда полимер взаимодействует с KBr;

4 Растворы – полимер растворяют в подходящем растворителе (не поглощающем в интересующей области) и помещают в жидкостную кювету;

5 Метод ATR (Attenuated Total Reflectance) – наиболее популярный метод сегодня, не требует практически никакой подготовки. Образец просто плотно прижимается к измерительной кристаллической призме.

Пример практического применения

Перед исследователем стоит задача определить, произошла ли деградация полипропиленового изделия после длительной эксплуатации на солнце.

В ходе анализа производятся следующие операции:

1 Снимается спектр ATR с поверхности нового (эталонного) изделия;

2 Снимается спектр ATR с поверхности старого изделия;

3 Спектры сравниваются. В спектре старого образца наблюдается:

- Появление широкой полосы в области 3200-3600 см$^{-1}$ (валентные колебания O-H групп);
- Появление интенсивной полосы в области ~1715 см$^{-1}$ (валентные колебания C=O карбонильных групп, продуктов окисления);

- Уменьшение интенсивности полос, характерных для исходного ПП.

В результате работы исследователь ставит следующий вывод: полипропилен подвергся фотоокислительной деструкции, что привело к образованию карбонильных и гидроксильных соединений на его поверхности.

Таким образом, ИК-Фурье спектрометрия – это незаменимый "рабочий инструмент" в арсенале любого химика-технолога или исследователя, работающего с полимерами. Его универсальность, от идентификации материала до глубокого изучения кинетики реакций, структуры и деградации, делает его одним из столпов современной полимерной науки и технологии.

ИК-спектры некоторых полимерных материалов

Полиэтилен

Полиэтилен (ПЭ, PE) – это простейший синтетический полимер с химической формулой $-(CH_2-CH_2)_n-$.

Основные характеристические полосы полиэтилена и их интерпретация (рисунок 2):

- ~2915-2920 см$^{-1}$: асимметричное валентное колебание $-CH_2-$ групп. Очень интенсивная полоса, одна из самых сильных в спектре;
- ~2848-2850 см$^{-1}$: симметричное валентное колебание $-CH_2-$ групп. Также очень интенсивная полоса;
- ~2950 см$^{-1}$ (слабое плечо): асимметричное колебание $-CH_3$ групп. Обычно появляется из-за концевых групп цепи или небольших разветвлений;
- ~2870 см$^{-1}$ (слабая): симметричное колебание $-CH_3$ групп;
- ~1465-1470 см$^{-1}$: деформационное колебание (ножничное) $-CH_2-$ групп;
- ~1375 см$^{-1}$: симметричное деформационное колебание $-CH_3$ групп. Слабая полоса, также указывающая на концевые группы или разветвления;

- ~720-730 см$^{-1}$: раскачивающее колебание -CH_2- групп. В спектре аморфного полиэтилена или в растянутом состоянии это одиночная полоса;
- Двойная полоса при ~720 и ~730 см$^{-1}$: характерна для кристаллической фазы полиэтилена. Расщепление происходит из-за взаимодействия колебаний соседних цепей в упорядоченной кристаллической решетке. Чем выше степень кристалличности, тем более выражено это расщепление;
- ~1368-1370 см$^{-1}$: деформационное колебание -CH_2-. Иногда проявляется как серия слабых полос;
- ~1894 см$^{-1}$ и ~909 см$^{-1}$: это полосы обертонов и комбинационных частей. Они не являются фундаментальными колебаниями, но всегда присутствуют в спектре полиэтилена и служат дополнительным подтверждением идентификации.

Анализ ИК-спектра позволяет не только идентифицировать полиэтилен, но и оценить:

- Степень кристалличности по форме полосы раскачивания ~720 см$^{-1}$;
- Наличие окисления: при старении или деградации появляются полосы карбонильной группы C=O (~1715 см$^{-1}$) и гидроксильной группы -OH (~3400 см$^{-1}$).

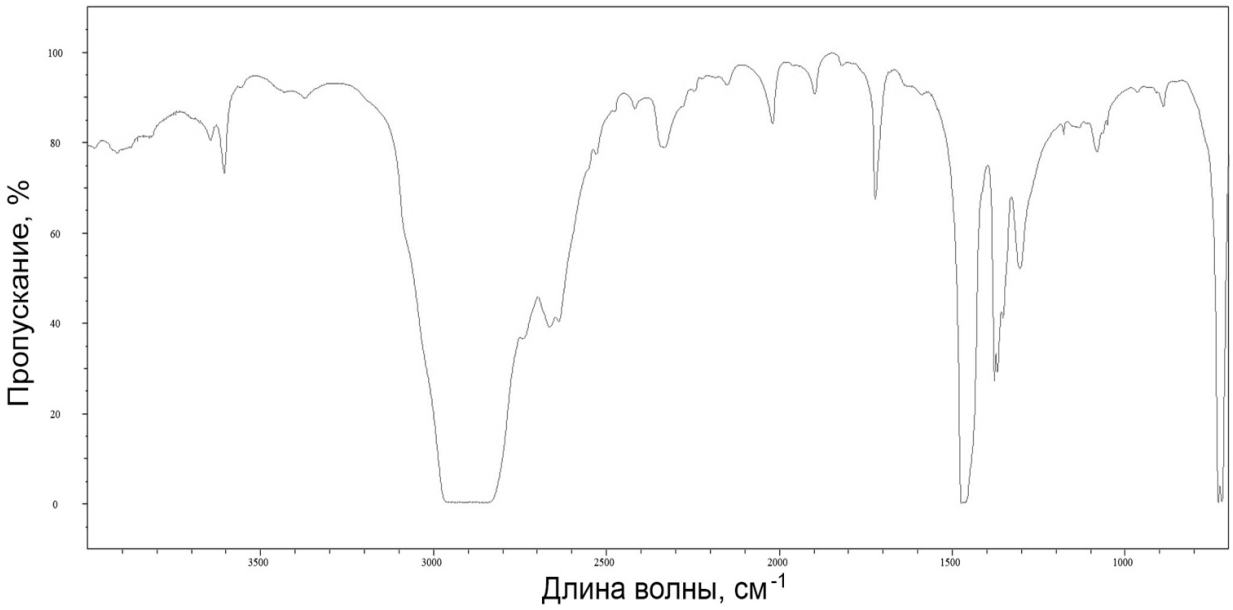


Рисунок 2 – ИК-спектр полиэтилена высокого давления

Полипропилен

Полипропилен (ПП, PP) имеет более сложную структуру по сравнению с полиэтиленом, поскольку в его повторяющемся звене есть метильная группа, что создает хиральный центр и приводит к различным тактикам (изо-, синдио-, атактический). Это разнообразие отражается в его ИК-спектре, делая его более информативным.

Основные характеристические полосы полипропилена и их интерпретация (рисунок 3):

- ~2950-2955 см$^{-1}$: асимметричное валентное колебание -CH_3 групп. Очень интенсивная полоса;
- ~2915-2920 см$^{-1}$: асимметричное валентное колебание -CH_2- групп. Интенсивная;
- ~2870-2875 см$^{-1}$: симметричное валентное колебание -CH_3 групп. Средней интенсивности;
- ~2835-2845 см$^{-1}$: симметричное валентное колебание -CH_2- групп. Средней интенсивности;

- ~1450-1460 см$^{-1}$: комбинация деформационных колебаний (асимметричное изгибание) -CH_3 и ножничного колебания -CH_2- групп. Сильная и широкая полоса;
- ~1375-1380 см$^{-1}$: симметричное деформационное колебание -CH_3 групп. Это одна из самых характерных полос для полипропилена. Для изотактического ПП эта полоса часто расщепляется на дублет (~1375 и ~1385 см$^{-1}$). Это явление является прямым следствием высокой стереорегулярности и кристалличности изотактической формы. Для атактического ПП эта полоса обычно выглядит как одиночный пик;
- ~1165-1170 см$^{-1}$: относится к колебаниям скелета цепи и колебаниям CH_3 на третичном атоме углерода. Интенсивность этой полосы сильно коррелирует со степенью изотактичности и кристалличности. В изотактическом ПП она очень интенсивна, в атактическом – слаба;
- ~997 см$^{-1}$: еще одна очень важная полоса, характерная для изотактического полипропилена. Ее интенсивность также напрямую связана со степенью кристалличности;
- ~972 см$^{-1}$: скелетная полоса, связанная с кристаллическими фазами полипропилена;
- ~899-841 см$^{-1}$: область, содержащая несколько полос (например, ~899, ~841 см$^{-1}$), которые характерны для атактического полипропилена. Их наличие и интенсивность используются для количественной оценки содержания атактической фракции;
- ~808 см$^{-1}$: раскачивающее колебание -CH_3 групп;
- ~1155, 1103, 1045, 998, 940 см$^{-1}$: серия полос в области 1150-900 см$^{-1}$, связанная с различными деформационными и скелетными колебаниями, которые образуют характерный "пальцевый отпечаток" полипропилена.

Анализ ИК-спектра позволяет не только идентифицировать полипропилен, но и с высокой точностью оценить:

- Тип тактики (изо-, синдио-, атактический): по наличию/отсутствию и интенсивности полос в области 1380 см$^{-1}$ (дублет), 997 см$^{-1}$, 1165 см$^{-1}$ и 840 см$^{-1}$;
- Степень кристалличности: интенсивность полос 997, 972 и 1165 см$^{-1}$ прямо пропорциональна содержанию кристаллической фазы;
- Наличие окисления: как и для полиэтилена, при старении появляются полосы карбонильной группы C=O (~1715 см$^{-1}$);
- Наличие добавок или других полимеров в композиции.

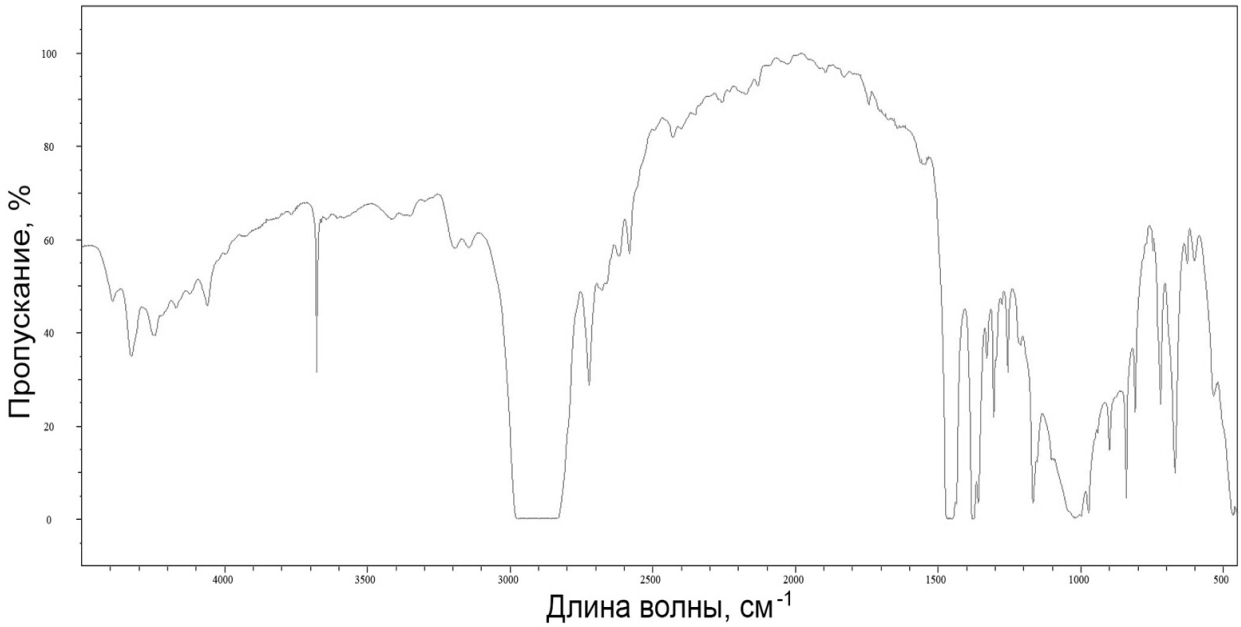


Рисунок 3 – ИК-спектр изотактического полипропилена

Полистирол

Полистирол – это полимер с повторяющимся звеном -[CH_2-$CH(C_6H_5)$]$_n$-. Его ИК-спектр является одним из самых узнаваемых и часто используется как эталонный благодаря характерным полосам ароматического кольца.

Основные характеристические полосы полистирола и их интерпретация (рисунок 4):

- ~3025-3030 см$^{-1}$: слабая полоса. Валентные колебания =C-H ароматического кольца;

- ~1600-1605 см$^{-1}$: средняя, острая полоса. Скелетные колебания ароматического кольца (C=C);
- ~1492-1495 см$^{-1}$: средняя, острая полоса. Скелетные колебания ароматического кольца (C=C);
- ~1450-1455 см$^{-1}$: средняя полоса. Скелетные колебания ароматического кольца (C=C), часто перекрывающаяся с деформационным колебанием -CH_2- групп. "Бензольный дублет" 1600/1495 см$^{-1}$ является ключевым признаком ароматической системы.
- ~758-760 см$^{-1}$: очень сильная, острая полоса. ~698-700 см$^{-1}$: очень сильная, широкая полоса. Эта пара сильных полос является отличительной черной монозамещенного бензольного кольца и однозначно указывает на полистирол. Полоса ~700 см$^{-1}$ особенно характерна;
- ~1940-2000 см$^{-1}$: серия из 4-5 слабых полосок (так называемый "обертонный квартет"). Этот узор характерен именно для монозамещенного бензола*
- ~1865-1870 см$^{-1}$: слабая полоса. Обертон;
- ~1800-1810 см$^{-1}$: слабая полоса. Обертон;
- ~2922-2925 см$^{-1}$: средняя полоса. Асимметричное валентное колебание -CH_2- групп;
- ~2848-2850 см$^{-1}$: слабая полоса. Симметричное валентное колебание -CH_2- групп;
- ~1445-1450 см$^{-1}$ (плечо): деформационное колебание -CH_2- групп (перекрывается с ароматической полосой);
- ~1360-1370 см$^{-1}$: слабая полоса. Деформационное колебание >CH- групп.

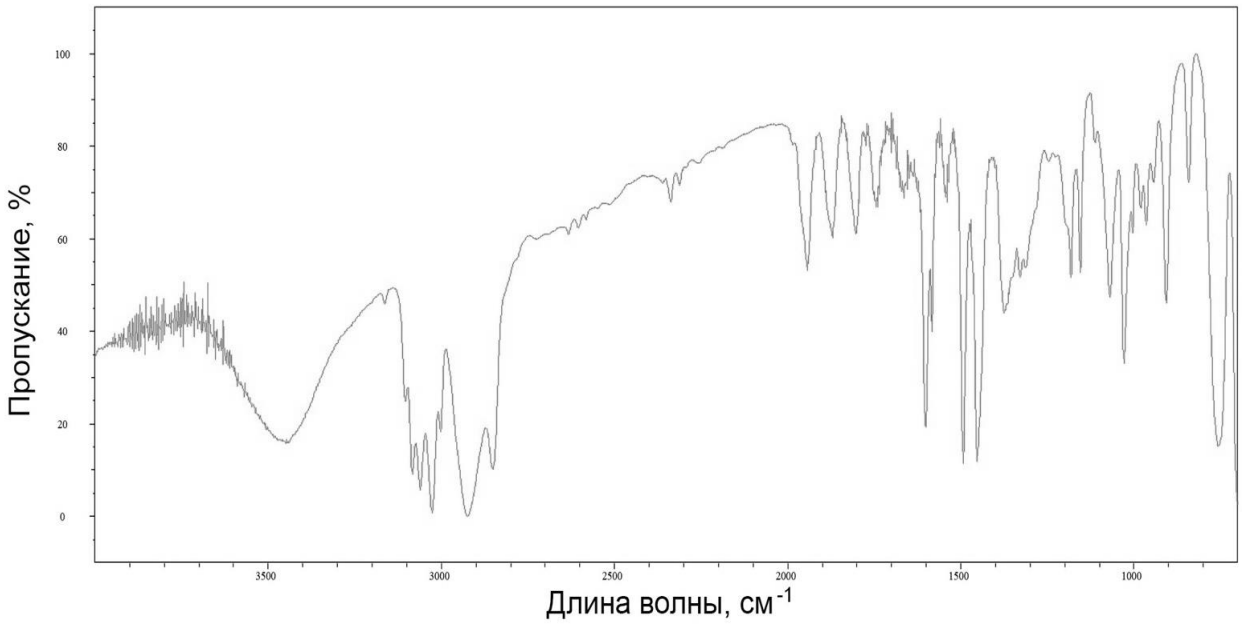


Рисунок 4 – ИК-спектр полистирола

Полиоксиметилен

Полиоксиметилен (полиацеталь, ПОМ, POM) – это полимер с химической формулой $-[CH_2-O]_n-$.

Основные характеристические полосы полиоксиметилена и их интерпретация (рисунок 5):

- ~935-940 см$^{-1}$: очень сильная полоса. Валентное колебание связи C-O-C в сочетании с деформационными колебаниями CH_2. Это самая интенсивная полоса в спектре, ключевой признак для идентификации ПОМ;
- ~1090-1100 см$^{-1}$: очень сильная полоса. Валентное колебание связи C-O. Часто сливается с полосой при ~935 см$^{-1}$, образуя характерный двойной пик или широкий профиль с двумя максимумами в области 1100-900 см$^{-1}$;
- ~1235-1240 см$^{-1}$: средняя по интенсивности полоса. Еще одно валентное колебание связи C-O-C (асимметричное);
- ~2780-2790 см$^{-1}$: слабая полоса. Это обертон от сильной полосы при ~1390 см$^{-1}$. Ее наличие в такой низкочастотной для C-H колебаний области является характерной чертой ПОМ;

- ~2940 см$^{-1}$: средняя по интенсивности полоса. Асимметричное валентное колебание -CH_2- групп;
- ~2910 см$^{-1}$: слабая полоса (плечо). Может проявляться как плечо на основной полосе;
- ~1390-1395 см$^{-1}$: средняя по интенсивности полоса. Симметричное деформационное колебание (ножничное) -CH_2- групп. Эта полоса важна, так как ее обертон дает характерную полосу в области 2790 см$^{-1}$;
- ~1340-1345 см$^{-1}$: средняя по интенсивности полоса. Деформационное колебание -CH_2- групп. Хорошо различима и характерна для ПОМ;
- ~1235-1240 см$^{-1}$: средняя полоса. Как упомянуто выше, это также валентное колебание C-O-C;
- ~1470-1480 см$^{-1}$: слабая полоса. Асимметричное деформационное колебание -CH_2- групп. Обычно маскируется или сильно ослаблена по сравнению с другими полимерами (например, полиэтиленом);
- ~900-910 см$^{-1}$: слабая полоса. Деформационное колебание скелета цепи;
- ~630-640 см$^{-1}$: средняя полоса. Колебание скелета цепи (C-O-C).

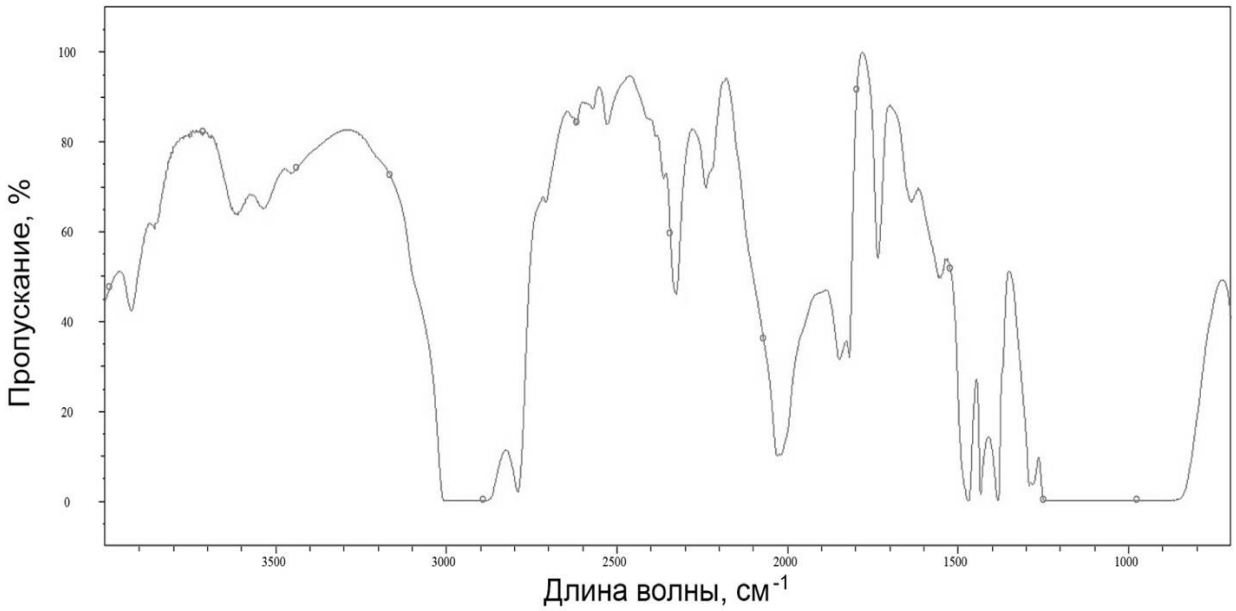


Рисунок 5 – ИК-спектр полиоксиметилена

Полиметилметакрилат

Полиметилметакрилат (ПММА, оргстекло) – это полимер с повторяющимся звеном $–[CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)]_n-$. Его структура содержит сложноэфирную группу, которая доминирует в ИК-спектре, а также метильные и метиленовые группы (рисунок 6).

- ~1725-1730 см$^{-1}$: сильная полоса. Валентное колебание карбонильной группы C=O сложного эфира;
- ~1140-1150 см$^{-1}$: очень сильная, широкая полоса. Валентное колебание связи C-O-C (асимметричное) сложноэфирной группы. Часто это самая сильная полоса в спектре после C=O;
- ~1190-1200 см$^{-1}$: сильная полоса. Валентное колебание связи C-O-C. Часто наблюдается как плечо или отдельный пик на широкой полосе ~1150 см$^{-1}$;
- ~1240-1270 см$^{-1}$: сильная полоса. Валентное колебание связи C-O-C (асимметричное) в сочетании с деформационными колебаниями O-CH_3;
- ~2950-2955 см$^{-1}$: средняя полоса. Асимметричное валентное колебание -CH_3 групп;
- ~2845-2850 см$^{-1}$: слабая полоса. Симметричное валентное колебание -CH_3 групп;
- ~2995-3000 см$^{-1}$: слабая полоса. Валентное колебание -CH_2- групп;
- ~1380-1385 см$^{-1}$: средняя полоса. Симметричное деформационное колебание α-метильной группы -$C(CH_3)$-. Эта полоса характерна для полимеров с разветвленной цепью;
- ~1445-1450 см$^{-1}$: средняя полоса. Асимметричное деформационное колебание -CH_3 и -CH_2- групп;
- ~985-995 см$^{-1}$: слабая полоса. Колебания скелета цепи;
- ~750-755 см$^{-1}$: средняя полоса. Раскачивающее колебание -CH_2- групп.

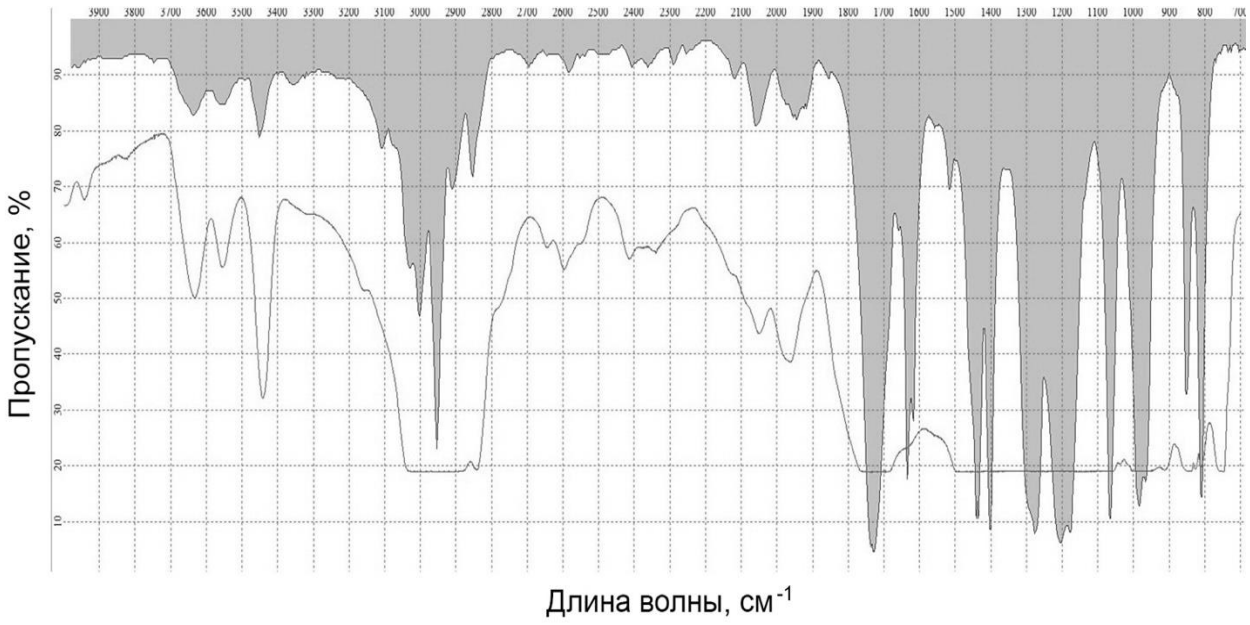


Рисунок 6 – ИК-спектр полиметилметакрилата

Полиамид-6

Полиамид-6 – это полимер с повторяющимся звеном -[NH-$(CH_2)_5$-CO_n-. Его структура содержит амидные группы (-CO-NH-), которые являются ключевыми для ИК-спектра, а также метиленовые последовательности -$(CH_2)_5$-.

Основные характеристические полосы полиамида-6 и их интерпретация (рисунок 7):

- Амид I: ~1630-1645 см$^{-1}$. Очень сильная полоса. В основном представляет собой валентное колебание карбонильной группы C=O (примерно 80% вклада). Это самая интенсивная полоса в спектре полиамида. Ее точное положение чувствительно к водородным связям. В кристаллическом состоянии, где образуются прочные водородные связи между цепями (C=O···H-N), полоса смещается в область ~1635 см$^{-1}$;
- Амид II: ~1540-1555 см$^{-1}$. Очень сильная полоса. Представляет собой сложное колебание, сочетающее деформационное колебание связи N-H (~40-60% вклада) и валентное колебание связи C-N (~40% вклада). Эта полоса

также чувствительна к водородным связям и является обязательным спутником полосы "Амид I";

- Амид III: ~1200-1300 $см^{-1}$. Слабая или средняя полоса. Это сложное колебание, включающее вклады валентных колебаний C-N и деформационных N-H. Обычно проявляется как несколько полос в этой области.
- ~3290-3300 $см^{-1}$: Сильная, широкая полоса. Валентное колебание связи N-H. Ширина и положение этой полосы — прямое следствие сильных межмолекулярных водородных связей между карбонильной и амидной группами соседних цепей (C=O···H-N). В не связанном состоянии (например, в растворе) эта полоса была бы острой и располагалась бы около ~3450 $см^{-1}$;
- ~2920 $см^{-1}$: асимметричное валентное колебание $-CH_2-$ групп;
- ~2850 $см^{-1}$: симметричное валентное колебание $-CH_2-$ групп;
- ~1460-1470 $см^{-1}$: ножничное деформационное колебание $-CH_2-$ групп;
- ~3060-3080 $см^{-1}$: слабая полоса. Обертон полосы Амид II. Ее наличие подтверждает амидную структуру;
- ~690 $см^{-1}$: средняя полоса. Непланарные деформационные колебания связи N-H (внеплоскостное). Характерна для амидов;
- ~580 $см^{-1}$: слабая полоса. Колебание карбонильной группы C=O (внеплоскостное).

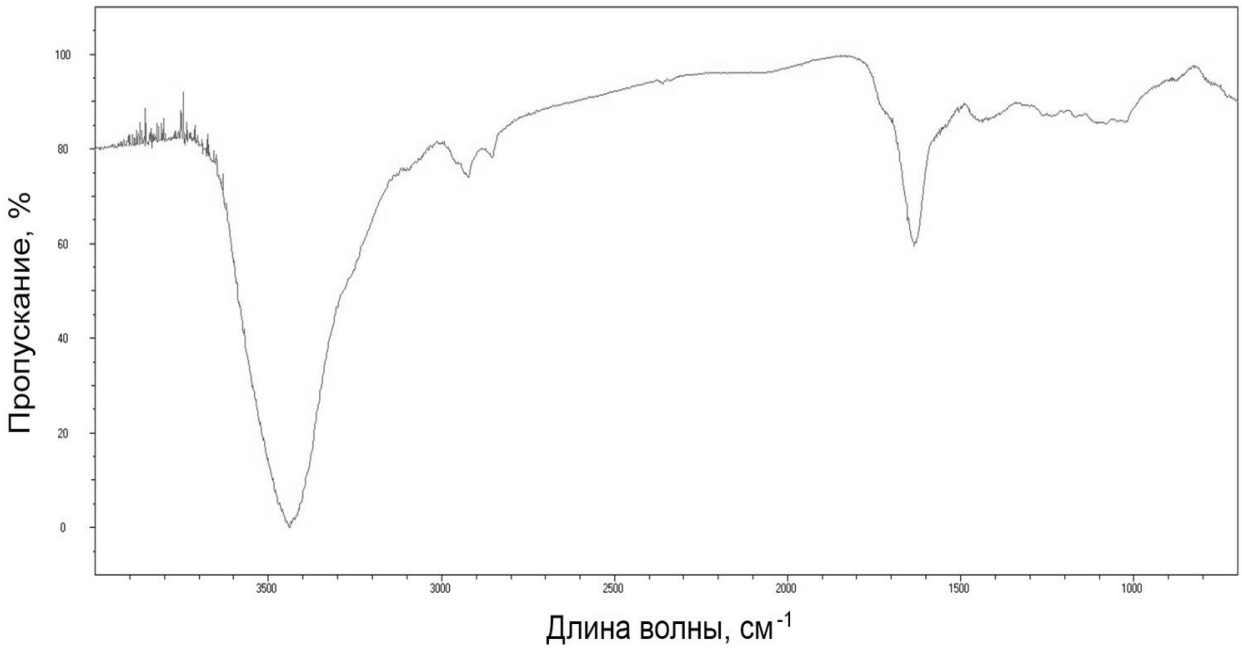


Рисунок 7 – ИК-спектр полиамида-6

Полиэтилентерефталат

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) – это сложный полиэфир, его повторяющееся звено имеет формулу $-[CO-C_6H_4-CO-O-CH_2-CH_2-O]_n-$.

Основные характеристические полосы ПЭТФ и их интерпретация (рисунок 8):

- ~1710-1725 см$^{-1}$: очень сильная и острая полоса. Валентное колебание карбонильной группы C=O сложного эфира. Это одна из самых интенсивных полос в спектре и ключевой диагностический признак ПЭТФ. Точное положение может незначительно меняться в зависимости от кристалличности и степени ориентации;
- ~1265-1270 см$^{-1}$: сильная полоса. Асимметричное валентное колебание связи C-O-C в сложноэфирной группе;
- ~1100-1120 см$^{-1}$: сильная и широкая полоса. Симметричное валентное колебание связи C-O-C в сочетании с колебаниями этиленгликолевого фрагмента $-O-CH_2-CH_2-O-$;

- ~1020-1040 см$^{-1}$: средняя по интенсивности полоса. Деформационные колебания связей С-Н в этиленгликолевом фрагменте (-О-CH_2-CH_2-О-);
- ~3070-3080 см$^{-1}$: слабая полоса. Валентные колебания =С-Н ароматического кольца;
- ~1575-1580 см$^{-1}$ и ~1505-1510 см$^{-1}$: средние по интенсивности, острые полосы. Скелетные колебания ароматического кольца (С=С). Это так называемые "бензольные дублеты", которые являются четким индикатором ароматической системы. Полоса ~1505 см$^{-1}$ особенно чувствительна к заместителям;
- ~1450-1460 см$^{-1}$: средняя полоса. Ножничные деформационные колебания -CH_2- групп (этиленгликолевый фрагмент);
- ~725-730 см$^{-1}$: средняя по интенсивности полоса. Внеплоскостные деформационные колебания С-Н ароматического кольца. Для пара-замещенных бензолов (как в ПЭТФ) характерна одна сильная полоса;
- ~875 см$^{-1}$: слабая/средняя полоса. Еще одно внеплоскостное деформационное колебание С-Н ароматического кольца, характерное для пара-замещения;
- ~1015-1020 см$^{-1}$: слабая полоса. Деформационное колебание С-Н ароматического кольца;
- ~2950 см$^{-1}$: слабая полоса. Асимметричное валентное колебание -CH_2- групп;
- ~2905 см$^{-1}$: очень слабая полоса. Симметричное валентное колебание -CH_2- групп.

Анализ ИК-спектра позволяет для ПЭТФ определить:

- Идентификацию полимера – комбинация сильной сложноэфирной С=О полосы и полос пара-замещенного ароматического кольца однозначно указывает на ПЭТФ;
- Степень кристалличности по соотношению интенсивностей определенных полос;

- При термоокислительной деструкции может появляться широкая полоса гидроксильной группы -OH (~3400 см$^{-1}$) и изменяться форма карбонильной полосы из-за образования новых кислородсодержащих групп (кислот, альдегидов);
- Наличие примесей или других полимеров.

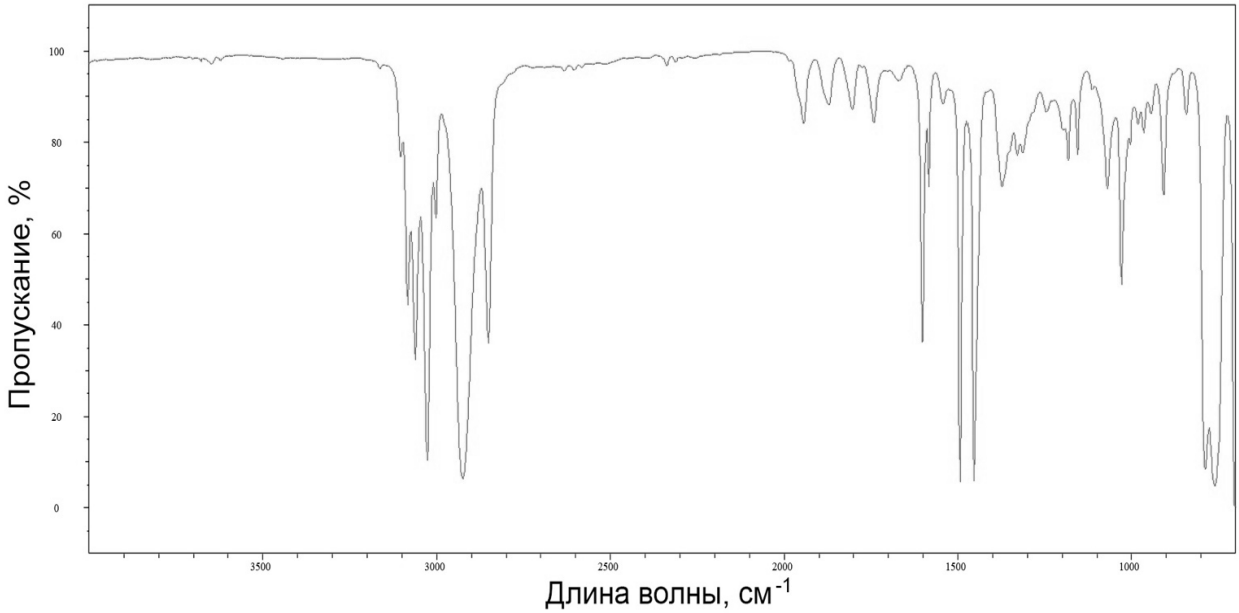


Рисунок 8 – ИК-спектр полиэтилентерефталата

Полиэфирэфиркетон

Полиэфирэфиркетон – это высокоэффективный термопласт, чья повторяющаяся единица содержит как кетонные (>C=O), так и эфирные (-O-) функциональные группы, соединенные ароматическими кольцами. Его химическая структура выглядит примерно следующим образом:

$$–[–C_6H_4–O–C_6H_4–O–C_6H_4–C(=O)–C_6H_4]_n–$$

Основные характеристические полосы полиэфирэфиркетона и их интерпретация (рисунок 9):

- ~1645-1655 см$^{-1}$: сильная, острая полоса. Валентное колебание кетонной группы C=O. Эта полоса находится при значительно более низких волновых числах, чем у алифатических кетонов (~1715 см$^{-1}$). Такой сдвиг вниз

является прямым следствием сопряжения карбонильной группы с двумя ароматическими ядрами. Это ключевая отличительная черта ПЭЭК;

- ~1585-1595 см$^{-1}$: средняя полоса. Скелетное колебание ароматического кольца (C=C). Очень характерна для ароматических систем;
- ~1485-1490 см$^{-1}$: сильная полоса. Скелетное колебание ароматического кольца (C=C). Эта полоса часто является одной из самых интенсивных в спектре после полосы C=O;
- ~1220-1240 см$^{-1}$: очень сильная, острая полоса. Асимметричное валентное колебание ароматического эфира C-O-C (Ar–O–Ar). Это одна из самых интенсивных полос и ключевой признак ПЭЭК;
- ~1155-1165 см$^{-1}$: средняя полоса. Также относится к валентным колебаниям C-O-C;
- ~1010-1020 см$^{-1}$: слабая полоса. Симметричное валентное колебание ароматического эфира C-O-C;
- ~835-845 см$^{-1}$: сильная полоса. Внеплоскостное деформационное колебание C-H ароматического кольца. Характерна для пара-замещенных бензольных колец;
- ~860-870 см$^{-1}$: слабая/средняя полоса. Может проявляться для определенного типа замещения;
- ~3060-3070 см$^{-1}$: слабая полоса. Валентное колебание =C-H ароматического кольца.

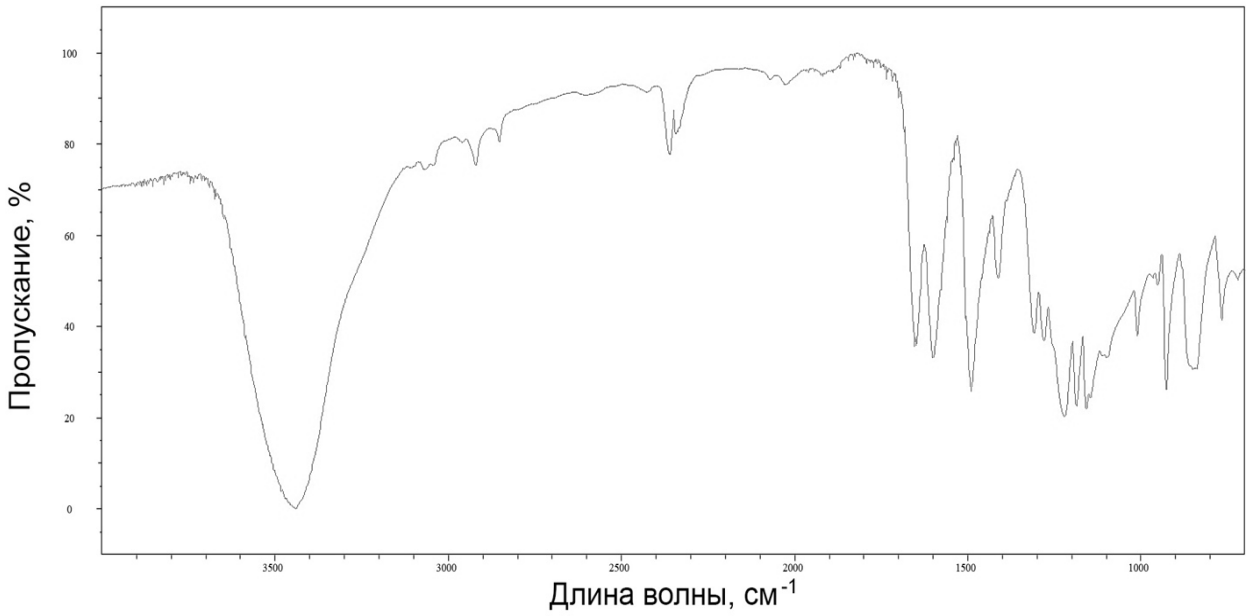


Рисунок 9 – ИК-спектр полиэфирэфиркетона

Пластик ABS (АБС)

ABS-пластик (акрилонитрил-бутадиен-стирол) – это термопластичный сополимер, состоящий из трех мономеров:

- Акрилонитрил (A): -[CH_2-CH(CN)]- ;
- Бутадиен (B): -[CH_2-CH=CH-CH_2]- (полибутадиеновый каучук) ;
- Стирол (S): -[CH_2-CH(C_6H_5)]-.

Его ИК-спектр является композицией спектров всех трех компонентов, что делает его очень характерным (рисунок 10):

- ~2237-2240 $см^{-1}$: средняя, очень острая полоса. Валентное колебание нитрильной группы (-C≡N). Это ключевая полоса для идентификации ABS. Ее наличие однозначно указывает на акрилонитрильный компонент. В чистом полиакрилонитриле она очень сильная, но в ABS ее интенсивность зависит от содержания акрилонитрила;
- ~1440-1470 $см^{-1}$: средняя полоса. Деформационные колебания -CH_2- групп в акрилонитрильном сегменте;
- ~3025-3030 $см^{-1}$: слабая полоса. Валентные колебания =C-H ароматического кольца;

- ~1600-1605 $см^{-1}$ и ~1490-1495 $см^{-1}$: средние, острые полосы. Скелетные колебания ароматического кольца (C=C). Эти "бензольные дублеты" являются четким индикатором стирольного компонента;
- ~758 и ~698 $см^{-1}$: сильные, острые полосы. Внеплоскостные деформационные колебания C-H ароматического кольца. Эта пара полос является характернейшим признаком монозамещенного бензольного кольца (как в полистироле). Полоса ~698 $см^{-1}$ особенно сильная и широкая;
- ~964-967 $см^{-1}$: сильная полоса. Внеплоскостное деформационное колебание =C-H транс-изомеров двойной связи -CH=CH-. Это вторая ключевая полоса для идентификации ABS, прямо указывающая на полибутадиеновый каучук;
- ~911-914 $см^{-1}$: средняя полоса. Внеплоскостное деформационное колебание =C-H винильной группы $-CH=CH_2$;
- ~1640-1650 $см^{-1}$: слабая полоса. Валентное колебание двойной связи C=C. Обычно маскируется или перекрывается с другими полосами, но может быть заметна;
- ~2920-2930 $см^{-1}$: очень сильная. Асимметричное валентное колебание $-CH_2-$ групп;
- ~2850-2855 $см^{-1}$: сильная. Симметричное валентное колебание $-CH_2-$ групп;
- ~1450-1460 $см^{-1}$: сильная. Ножничное деформационное колебание $-CH_2-$ групп.

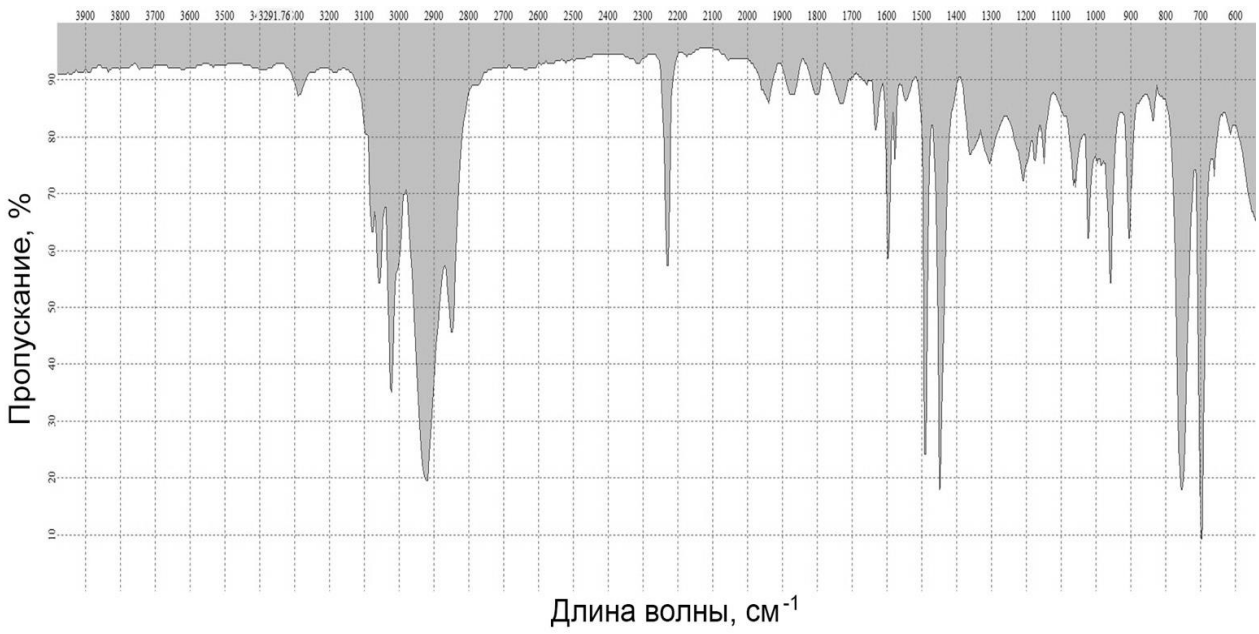


Рисунок 10 – ИК-спектр пластика ABS

Поливинилхлорид

Поливинилхлорид – это синтетический полимер с повторяющимся звеном -[CH_2-CHCl]$_n$-. Наличие атома хлора, сильного электроноакцептора, придает связям в молекуле уникальные свойства, что четко отражается в ИК-спектре.

Основные характеристические полосы ПВХ и их интерпретация (рисунок 11):

- ~2910-2930 см$^{-1}$: средняя полоса. Асимметричное валентное колебание -CH_2- групп;
- ~2845-2860 см$^{-1}$: средняя полоса. Симметричное валентное колебание -CH_2- групп;
- ~2960-2970 см$^{-1}$: слабая полоса. Асимметричное валентное колебание -CH- групп;
- ~1420-1430 см$^{-1}$: средняя полоса. Деформационное колебание (ножничное) -CH_2- групп;
- ~1250-1260 см$^{-1}$: средняя полоса. Деформационное колебание связи C-H в группе -CHCl-. Эта полоса очень характерна для ПВХ;

- ~1095-1105 см$^{-1}$: средняя полоса. Валентное колебание связи C-C скелета цепи, усиленное присутствием атома хлора;
- ~960-970 см$^{-1}$: средняя полоса. Валентное колебание связи C-C и деформационное колебание C-H;
- ~690-700 см$^{-1}$: сильная полоса. Валентное колебание связи C-Cl. Это одна из самых интенсивных и характерных полос в спектре ПВХ;
- ~615-630 см$^{-1}$: сильная полоса. Валентное колебание связи C-Cl. Часто наблюдается как вторая сильная полоса в этой области, образуя характерный дублет с полосой ~690 см$^{-1}$.

Особенности и практическое значение:

- Отсутствие сильных полос в области 1700-1800 см$^{-1}$: в чистом ПВХ отсутствуют полосы карбонильной группы (C=O). Их появление в спектре обычно свидетельствует о термоокислительной деструкции полимера. При деструкции ПВХ может выделять HCl, что приводит к образованию ненасыщенных связей и последующему окислению;
- ПВХ редко используется без добавок. Чаще всего в его состав вводят пластификаторы (например, фталаты). В этом случае в спектре появятся дополнительные полосы: сильная полоса C=O сложного эфира около 1725 см$^{-1}$; полосы ароматического кольца (если используется фталатный пластификатор) около 1600, 1580 и 745 см$^{-1}$.

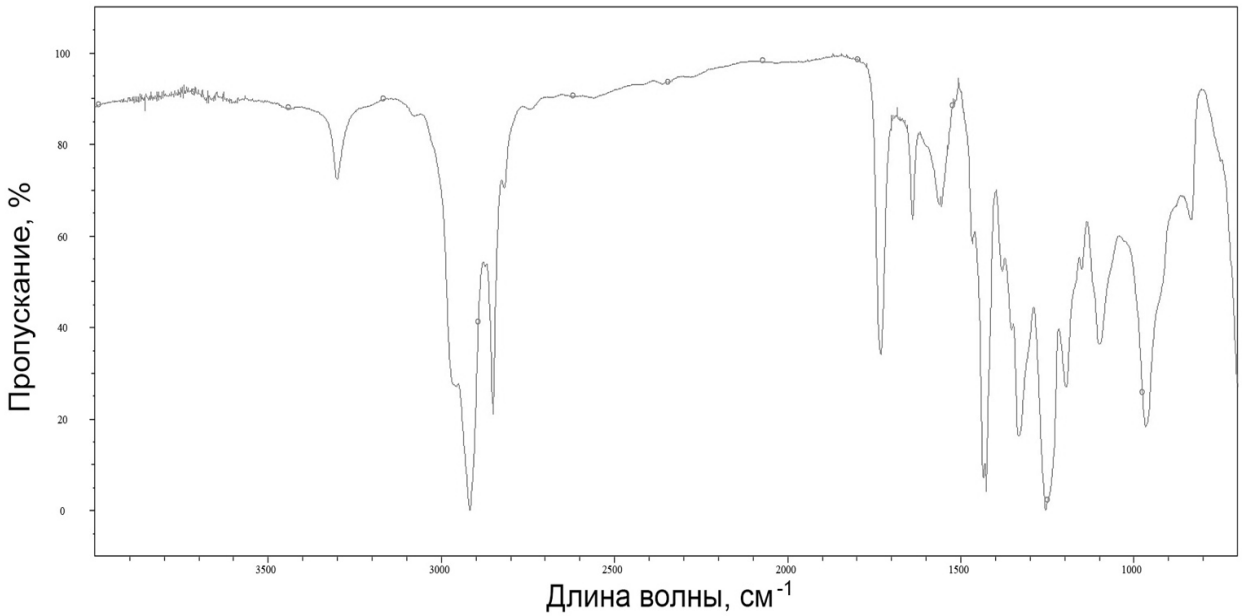


Рисунок 11 – ИК-спектр поливинилхлорида

Фторопласт-4

Фторопласт-4 (Ф-4) – это политетрафторэтилен (ПТФЭ, PTFE) с химической формулой $-[CF_2-CF_2]_n-$. Спектр ПТФЭ характеризуется отсутствием сильных полос в области 4000-1300 см$^{-1}$ (за исключением нескольких слабых обертонов). Все характеристические полосы сосредоточены в низкочастотной области (1300-400 см$^{-1}$). Это связано с очень большими массами атомов фтора и высокой прочностью связей C-F.

Основные характеристические полосы фторопласта-4 и их интерпретация (рисунок 12):

~1150-1250 см$^{-1}$: очень сильные, широкие полосы. Асимметричные и симметричные валентные колебания связей C-F. Эта область часто выглядит как один очень интенсивный, широкий и сложный профиль с максимумами около ~1200 см$^{-1}$ и ~1150 см$^{-1}$. Это самая заметная часть спектра и ключевой диагностический признак;

~550-650 см$^{-1}$: сильные полосы. Деформационные колебания связей C-F. Характерный дублет в этой области: ~638 см$^{-1}$ и ~625 см$^{-1}$. Полосы в этой области также очень важны для идентификации;

~1305-1315 см$^{-1}$: слабая полоса. Относится к валентным колебаниям связей С-С скелета цепи.

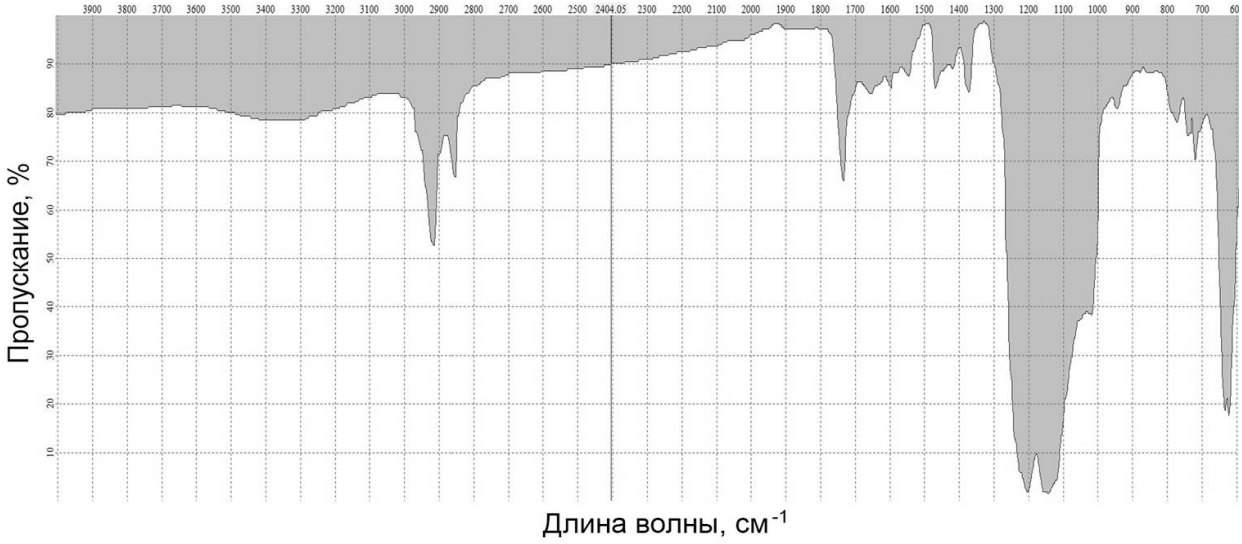


Рисунок 12 – ИК-спектр фторопласта-4

1.2 Ядерный магнитный резонанс

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) – это, без преувеличения, самый мощный инструмент для определения химической структуры и динамики органических соединений, включая полимеры. Если ИК-спектроскопия показывает, какие функциональные группы присутствуют, то ЯМР позволяет "увидеть" окружение каждого атома в молекуле и понять, как они связаны друг с другом.

Принцип ЯМР основан на свойстве ядер некоторых изотопов (самые важные: ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{29}Si, ^{31}P) обладать собственным магнитным моментом (спином). При помещении в сильное внешнее магнитное поле эти ядра могут поглощать электромагнитное излучение в радиодиапазоне.

Принципиальная схема ЯМР-спектрометра представлена на рисунке 13.

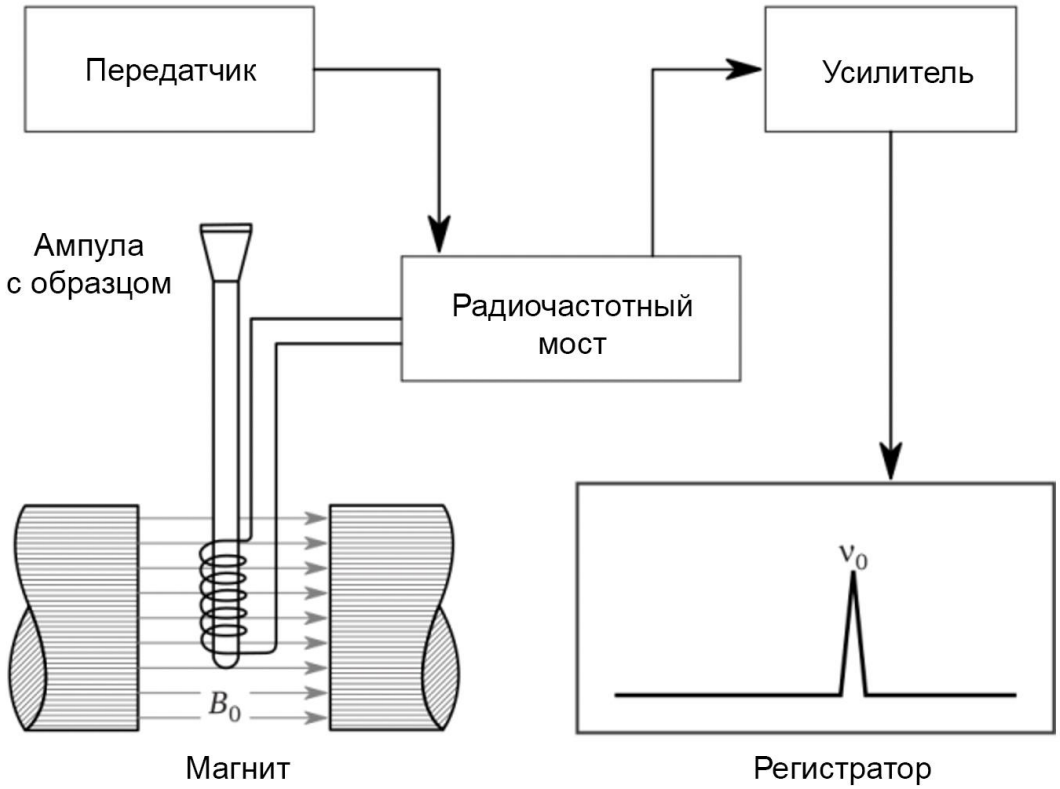


Рисунок 13 – Принципиальная схема ЯМР-спектрометра

Параметры, которые детектируются методом ЯМР:

1 Химический сдвиг (δ, м.д.) – это главный информационный параметр. Частота поглощения ядра зависит от его электронного окружения. Атомы в разных группах (например, $-CH_3$, $-CH_2-$, $>C=O$) резонируют на разных частотах. Это позволяет определить тип химической группы;

2 Константа спин-спинового взаимодействия (J, Гц) – показывает взаимодействие ядер через химические связи. Позволяет определить соседние атомы и строение фрагментов молекулы;

3 Интенсивность сигнала пропорциональна количеству ядер, дающих этот сигнал. Позволяет проводить количественный анализ;

4 Время релаксации характеризует подвижность полимерных цепей.

Поскольку полимер – это статистический ансамбль цепей разной длины и микроструктуры, спектры ЯМР представляют собой усредненную картину, но крайне информативную.

Основные области применения ЯМР для анализа полимеров

1 Определение химической структуры и идентификация полимеров – это прямое и самое очевидное применение. Например:

- Полиэтилен: в спектре ^{1}H-ЯМР – один единственный сигнал от протонов $-CH_2-$;
- Полипропилен: появляются сигналы от $-CH_3$, -CH- и $-CH_2-$ групп. Их интенсивность и мультиплетность однозначно подтверждают структуру;
- Полистирол: характерные сигналы ароматических протонов и протонов основной цепи;
- Сложные полимеры (полиэфиры, полиамиды): ЯМР позволяет увидеть все ключевые структурные элементы.

2 Исследование стереохимии и тактичности – это одно из самых сильных преимуществ ЯМР, недоступное большинству других методов.

Тактичность – это пространственная упорядоченность хиральных центров вдоль полимерной цепи. В спектре ^{1}H- или ^{13}C-ЯМР сигналы для изотактических, синдиотактических и атактических последовательностей различаются по химическому сдвигу (рисунок 14).

Например, в полипропилене группа (-CH-), связанная с группой ($-CH_3$) в изотактическом ПП дает один сигнал, в синдиотактическом – другой, а в атактическом – набор сигналов. По соотношению интенсивностей этих сигналов можно рассчитать долю каждой стереоизомерной последовательности (триад, пентад), что критически важно для понимания свойств полимера (прочность, прозрачность, температура плавления).

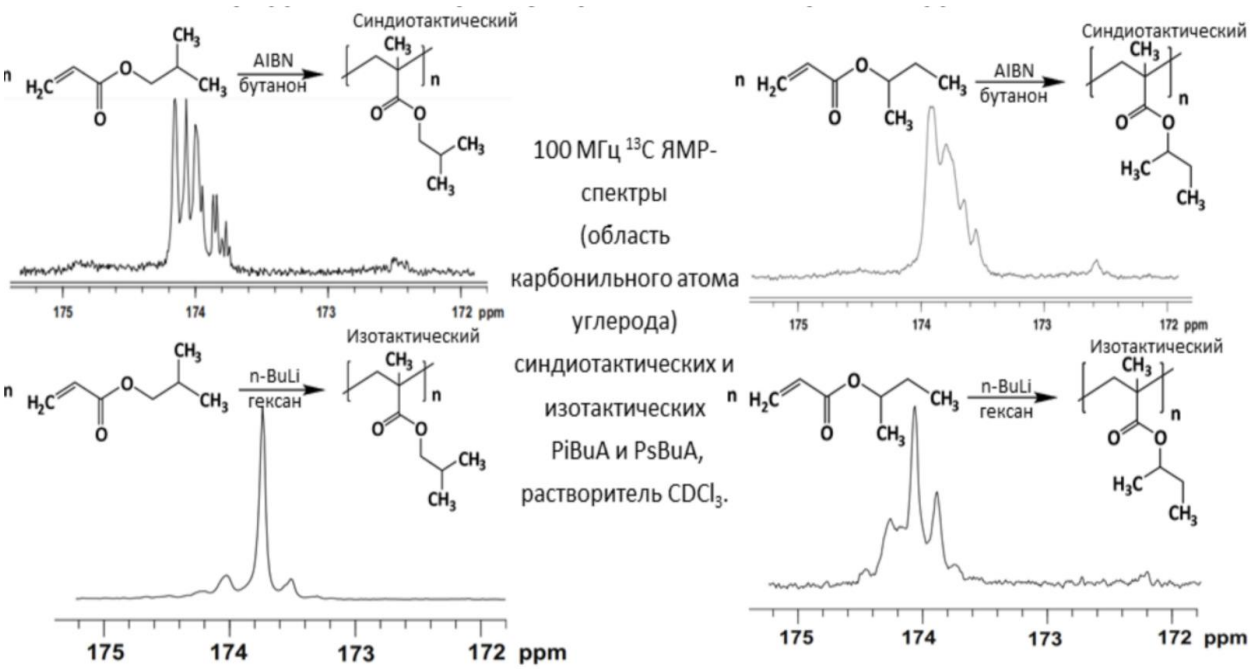


Рисунок 14 – Определение стереорегулярности полимера методом ЯМР

3 Анализ состава и структуры сополимеров – ЯМР позволяет не только определить соотношение мономерных звеньев в сополимере, но и выяснить последовательность их соединения (рисунок 15).

Определение состава происходит по соотношению интенсивностей сигналов, характерных для разных мономерных звеньев (рисунок 16).

Определение структуры (последовательности):

- Статистический сополимер: в спектре наблюдается множество сигналов, соответствующих разным последовательностям (диадам, триадам). Например, AA, AB, BB;
- Блок-сополимер: спектр выглядит как сумма спектров гомополимеров;
- Привитый сополимер: видны сигналы как основной цепи, так и привитых звеньев.
- Чередующийся сополимер: наблюдается простой спектр с сигналами, соответствующими строго чередующейся структуре ABABAB...

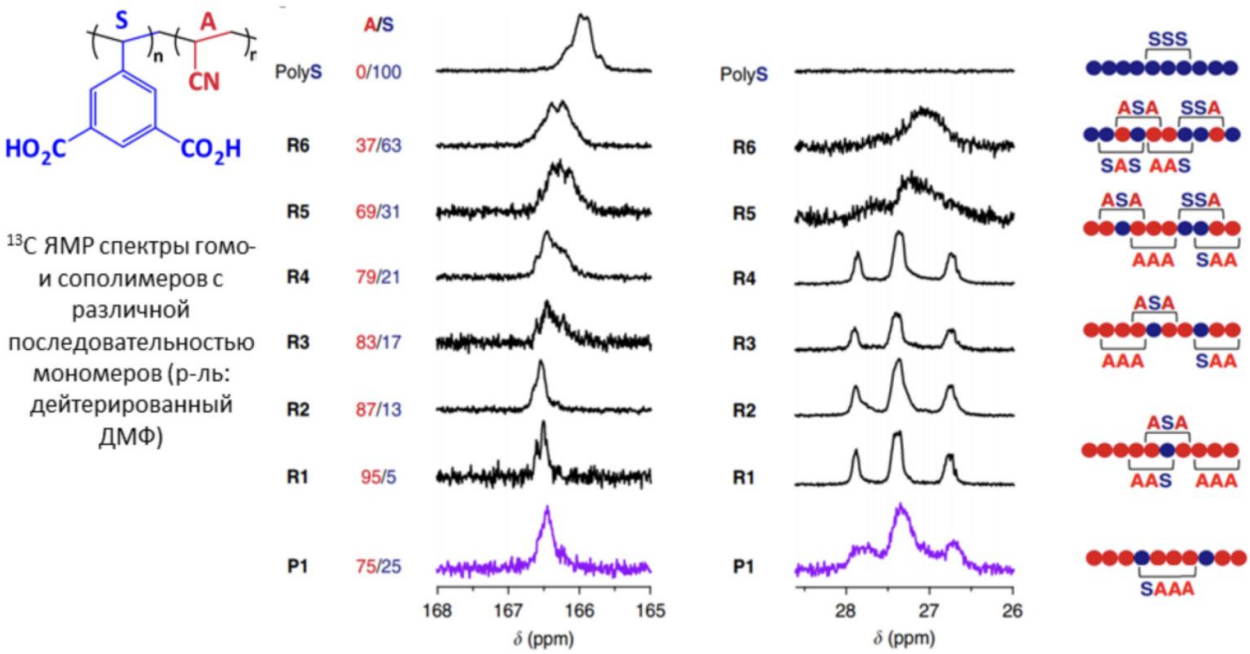


Рисунок 15 – Определение последовательности мономеров методом ЯМР-спектроскопии

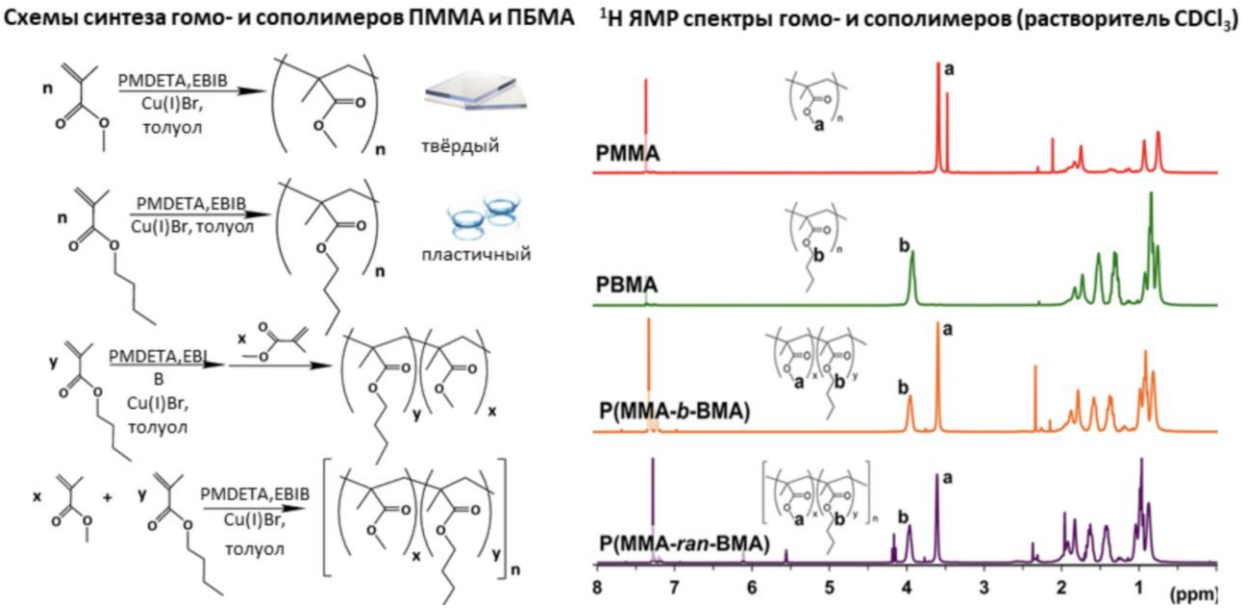


Рисунок 16 – Оценка качественного состава сополимеров методом ЯМР

4 Исследование концевых групп – для олигомеров и полимеров с относительно низкой молекулярной массой ЯМР является лучшим методом для идентификации и количественного определения концевых групп.

Природа концевых групп определяет реакционную способность олигомера (например, в эпоксидных смолах, полиуретанах), влияет на термическую стабильность и совместимость с другими материалами. Например, определение соотношения OH- и COOH- концевых групп в полиэфирах (рисунок 17).

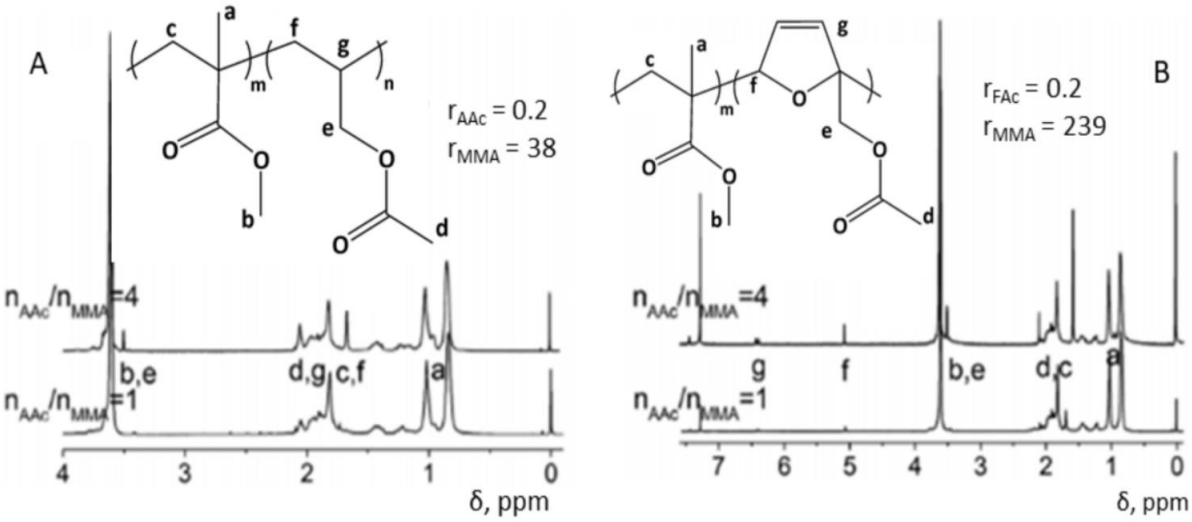


Рисунок 17 – ^{1}H ЯМР спектр сополимеров метилметакрилата с аллилацетатом (A) и фурфурилацетатом (B)

5 Изучение кинетики и механизма реакций полимеризации. Реакционную смесь можно поместить в спектрометр и наблюдать за изменением спектров в реальном времени. Это позволяет напрямую следить за потреблением мономера, образованием полимера, изменением тактичности и появлением промежуточных продуктов. Например, изучение механизма металлоценовой полимеризации олефинов.

6 Исследование динамики полимерных цепей и фазовых переходов – измеряя времена релаксации (T_1, T_2), можно получить информацию о подвижности сегментов полимерной цепи. Например:

- Определение температуры стеклования (T_c): при переходе через T_c подвижность сегментов резко меняется, что отражается на временах релаксации;

- Изучение сшитых полимеров и сеток;
- Исследование взаимодействий полимер-растворитель.

7 Анализ полимерных добавок и примесей. ЯМР может идентифицировать и количественно определить низкомолекулярные компоненты в полимерной матрице (пластификаторы, антиоксиданты, остаточные мономеры, растворители) без необходимости хроматографического разделения.

Основные типы ЯМР-экспериментов для полимеров

1 Одномерные спектры (^{1}H-ЯМР, ^{13}C-ЯМР):

- ^{1}H-ЯМР: высокая чувствительность, быстрый эксперимент. Позволяет проводить количественный анализ, изучать тактичность (для гибких цепей);
- ^{13}C-ЯМР: низкая чувствительность, требует больше времени, но дает лучшее разрешение и более прямой доступ к информации о углеродном скелете. Идеален для изучения тактичности и структуры сополимеров.

2 Двумерные спектры (2D-NMR): позволяют "распутать" сложные спектры, устанавливая корреляции между ядрами.

- COSY (Correlation Spectroscopy): показывает взаимодействие между ядрами ^{1}H-^{1}H через 2-3 связи;
- HSQC, HMQC: показывают прямые корреляции ^{1}H-^{13}C. Это ключевой эксперимент для присвоения сигналов в сложных полимерах – он позволяет "увидеть", к какому атому углерода прикреплен каждый протон;
- HMBC: показывает дальние корреляции ^{1}H-^{13}C (через 2-3 связи). Незаменим для установления связи между фрагментами молекулы.

Подготовка образцов полимеров для ЯМР

1 Растворная ЯМР: наиболее распространенный метод. Полимер растворяют в подходящем дейтерированном растворителе ($CDCl_3$, DMSO-d_6, C_6D_6 и т.д.). Главная проблема — многие полимеры плохо растворимы;

2 Твердотельная ЯМР: используется для нерастворимых полимеров (сшитые системы, композиты), аморфных и кристаллических материалов.

Используется специальная методика Magic Angle Spinning (MAS) – быстрое вращение образца под "магическим" углом 54,7°, что позволяет устранить уширение линий и получить высококачественные спектры.

Используется для изучения кристалличности, фазового разделения в смесях полимеров, структуры наполнителей.

Пример практического применения

Перед исследователем стоит следующая задача: охарактеризовать структуру нового статистического сополимера стирола и метилметакрилата (St-MMA).

В ходе анализа производятся следующие операции:

1 Проведение процесса методом ^{1}H-ЯМР (в $CDCl_3$). При этом наблюдаются сигналы ароматических протонов стирола (6,5-7,5 м.д.), метиловой группы MMA (3,0-3,8 м.д.) и метиловой группы эфира MMA (~3,5 м.д.), а также сигналы основной цепи. Подтверждается наличие обоих мономеров. По интегралам сигналов рассчитывается мольное соотношение St:MMA.

2 Проведение процесса методом ^{13}C-ЯМР (в $CDCl_3$). Наблюдается сложный спектр с множеством сигналов в областях карбонильных групп (~178 м.д.), ароматических углеродов и углеродов основной цепи. Наличие нескольких сигналов для карбонильной группы MMA указывает на то, что она

находится в разном окружении (например, St-MMA-St, St-MMA-MMA, MMA-MMA-St). Это прямое доказательство статистического характера сополимера.

3 Проведение процесса методом 2D-HSQC-ЯМР. Эксперимент позволяет однозначно сопоставить сигналы протонов и углеродов, к которым они прикреплены. Проясняется сложный спектр ^{13}C-ЯМР, идентифицируются сигналы, соответствующие разным триадам мономерных звеньев.

В результате анализа методом ЯМР было установлено, что полученный сополимер является статистическим, определено соотношение мономеров и охарактеризована микроструктура цепи.

Таким образом, ядерный магнитный резонанс – это незаменимый инструмент для глубокого понимания химии полимеров. Он предоставляет информацию, которую невозможно получить другими методами:

- Качественная и количественная структура на атомном уровне;
- Стереохимия и тактичность;
- Последовательность мономеров в сополимерах;
- Динамика и кинетика процессов.

1.3 Электронный парамагнитный резонанс

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), также известный как электронный спиновый резонанс (ЭСР), является уникальным инструментом для анализа полимеров. В отличие от ЯМР, который чувствителен к ядрам, ЭПР чувствителен к неспаренным электронам.

Поскольку большинство полимеров в стабильном состоянии диамагнитны (не имеют неспаренных электронов), прямое наблюдение за ними невозможно. Поэтому особенность ЭПР заключается в исследовании процессов, связанных с появлением и поведением неспаренных электронов: радикальной полимеризации, деструкции, окисления, а также в использовании специальных меток.

Принципиальная схема установки ЭПР представлена на рисунке 18.

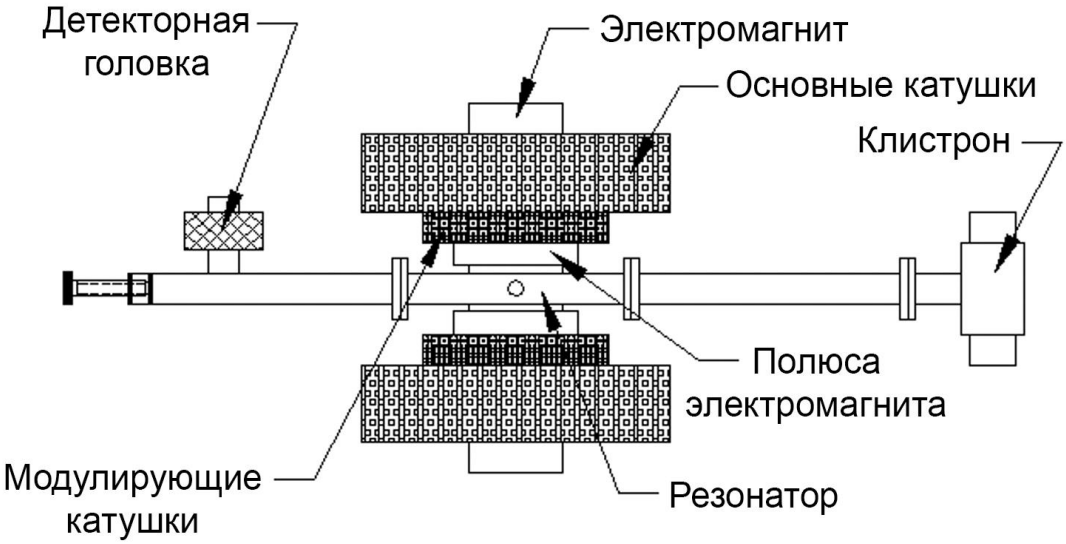


Рисунок 18 – Принципиальная схема установки ЭПР

Физико-химические основы метода применительно к полимерам заключаются в следующем: электрон обладает спином и собственным магнитным моментом. Внешнее магнитное поле снимает вырождение по энергии между двумя спиновыми состояниями электрона (m_s= +1/2 и m_s= -1/2). При поглощении кванта микроволнового излучения происходит переход между этими уровнями.

- Фактор Ланде (g-фактор) – основной параметр, аналог химического сдвига в ЯМР. Он характеризует локальное магнитное окружение неспаренного электрона. Для свободного электрона g ≈ 2,0023. Отклонение от этого значения говорит о том, на каком атоме (углерод, кислород, азот) находится неспаренный электрон и каково его окружение;
- Сверхтонкое взаимодействие (СТВ): взаимодействие неспаренного электрона с магнитными ядрами (^{1}H, ^{13}C, ^{14}N и др.) в непосредственной близости. Это приводит к расщеплению сигнала на несколько компонент. Анализ СТВ – ключ к идентификации структуры радикала;
- Ширина и форма линии зависят от времени жизни радикала и его подвижности в полимерной матрице.

Ключевые применения ЭПР для анализа полимеров

1 Исследование радикальной полимеризации. ЭПР – единственный прямой метод, позволяющий наблюдать и идентифицировать радикалы, ответственные за рост цепи.

- Прямое детектирование: в некоторых системах (при низких температурах или в жестких матрицах) удается непосредственно зарегистрировать спектры растущих полимерных радикалов;
- Инициирование: можно изучать радикалы, образующиеся при распаде инициаторов (например, пероксидных или азосоединений);
- Спиновые ловушки: поскольку концентрация растущих радикалов мала, а время их жизни коротко, используют технику спиновых ловушек. Это диамагнитные молекулы (например, нитроозобензол), которые реагируют с короткоживущими радикалами, образуя стабильные радикалы-аддукты (нитроксильные радикалы), которые уже легко детектировать ЭПР. По спектру аддукта можно установить природу исходного радикала.

2 Исследование деструкции и старения полимеров. При термическом, механическом, фото- и радиационном воздействии в полимерах разрываются химические связи, образуя стабильные или долгоживущие радикалы.

- Механическая деструкция: при измельчении, переработке в экструдере или трении (износ) в полимере возникают макрорадикалы. ЭПР позволяет изучать их природу и кинетику;
- Фотоокислительная деструкция: под действием УФ-излучения в присутствии кислорода в полимерах (полиолефины, ПВХ) образуются пероксильные (ROO•) и алкоксильные (RO•) радикалы. Их спектры сильно различаются, что позволяет определить механизм инициирования процесса окисления и его распространения.
- Радиационная стойкость: облучение полимеров (γ-лучи, электронный пучок) генерирует большое количество радикалов. ЭПР

используется для оценки радиационной стойкости материалов и изучения механизма радиолиза.

3 Исследование окислительно-восстановительных процессов. Некоторые полимеры являются проводящими или полупроводящими (полианилин, полипиррол, политиофен). Их электропроводность связана с наличием заряженных состояний, имеющих неспаренный электрон. ЭПР позволяет детектировать эти парамагнитные центры, изучать их концентрацию, подвижность и взаимодействие друг с другом в зависимости от степени легирования и окисления полимера.

4 Спиновое зондирование и спиновые метки – это одно из самых мощных и уникальных применений ЭПР в полимерной науке. В полимерную матрицу вводят стабильные парамагнитные зонды (чаще всего – нитроксильные радикалы).

Спиновый зонд – это чужая молекула, внедренная в полимер; спиновая метка ковалентно пришита к полимерной цепи.

При этом можно получить следующие данные:

- Микровязкость и локальная подвижность. Форма спектра ЭПР нитроксильного радикала сильно зависит от скорости его вращения. В жесткой среде (ниже T_c) спектр широкий, в подвижной (выше T_c) – узкий. Это позволяет точно определять температуру стеклования, изучать сегментальную динамику в разных частях цепи;
- Морфология полимеров. Метки, расположенные в кристаллической и аморфной фазах, имеют разные спектры. Это позволяет изучать фазовое разделение в смесях полимеров, степень кристалличности;
- Структура и конформация макромолекул. Пришивая метки к разным участкам цепи, можно изучать внутримолекулярные взаимодействия и конформационные переходы.

5 Исследование сшитых полимеров (вулканизатов). При вулканизации каучуков часто используются пероксидные системы, которые инициируют образование поперечных связей через радикальный механизм. ЭПР позволяет

контролировать этот процесс и изучать природу радикалов, участвующих в сшивании.

Типы ЭПР-экспериментов для полимеров

1 Стационарная ЭПР (Continuous Wave, CW-EPR) – самый распространенный тип. Регистрируется спектр поглощения при непрерывном облучении образца микроволнами и плавном изменении магнитного поля. Используется для большинства приложений, перечисленных выше;

2 ЭПР видимого света (Photo-EPR) – сочетание ЭПР с облучением образца светом. Позволяет в реальном времени изучать радикалы, генерируемые при фотолизе;

3 Электронное спиновое эхо (ESE, Pulsed EPR) – импульсная техника, аналог импульсного ЯМР. Позволяет измерять времена релаксации (T_1, T_2), что дает информацию о динамике радикалов. Также позволяет проводить эксперименты, аналогичные 2D-ЯМР, для установления структуры радикалов;

4 Двойной электрон-ядерный резонанс (ENDOR). Позволяет с высокой точностью измерять константы сверхтонкого взаимодействия с ядрами, которые "замаскированы" в обычном спектре ЭПР. Критически важен для точной идентификации радикалов.

Подготовка образцов и особенности

Образцы могут быть в виде пленок, порошков, волокон, растворов.

Часто эксперименты проводят при низких температурах (77 K, жидкий азот), чтобы "заморозить" быстрые процессы и увеличить время жизни радикалов, улучшив тем самым спектральное разрешение.

Для получения качественных спектров часто необходимо удалять кислород из ампулы с образцом, т.к. кислород парамагнитен, сильно уширяет линии ЭПР.

Пример практического применения

Перед исследователем стоит задача изучить механизм фотостарения полипропилена (ПП).

В ходе анализа пленку ПП помещают в кварцевую ампулу. Снимают исходный спектр ЭПР (должен отсутствовать). Далее образец облучают УФ-светом непосредственно в резонаторе спектрометра (в реальном времени). Сразу после начала облучения регистрируют появление спектра ЭПР.

На первых стадиях наблюдается дублет (1:1), характерный для алкильных радикалов (•CH– или •CH_2), образующихся при разрыве связи C-H.

При доступе кислорода спектр резко меняется. Появляется анизотропный синглет, характерный для малоподвижных пероксильных радикалов (ROO•). Это ключевой промежуточный радикал в процессе окисления.

Также можно следить за ростом и спадом концентрации каждого типа радикалов во времени.

В результате анализа метод ЭПР напрямую подтвердил радикальный механизм фотоокисления ПП: инициирование приводит к образованию алкильных радикалов, которые быстро реагируют с кислородом, образуя пероксильные радикалы, ответственные за дальнейшее развитие цепной реакции окисления.

Таким образом, ЭПР-спектроскопия – это узкоспециализированный, но незаменимый метод в арсенале полимерного химика и физика. Его уникальность заключается в способности:

- Прямо детектировать и идентифицировать радикалы – активные центры ключевых процессов (синтез, деструкция, старение);
- Исследовать локальную динамику и микросреду в полимерах с помощью спиновых меток и зондов с беспрецедентной чувствительностью.

Хотя ЭПР не является рутинным методом для повседневной идентификации, он предоставляет решающие доказательства для понимания

механизмов химических и физических превращений в полимерных материалах на самом фундаментальном уровне.

Глава 2. Хроматографические методы анализа

Хроматографические методы составляют основу современного аналитического инструментария для разделения, идентификации и количественного определения компонентов в сложных полимерных системах. Их универсальность, высокая разделительная способность и чувствительность делают их незаменимыми для решения широкого круга задач – от контроля качества сырья и готовой продукции до фундаментальных исследований структуры и свойств полимеров.

В отличие от спектроскопических методов, предоставляющих информацию о химической структуре, хроматография специализируется на разделении сложных смесей на индивидуальные компоненты с последующей их детекцией. Это позволяет анализировать многокомпонентные системы, определять молекулярно-массовое распределение, изучать состав сополимеров и идентифицировать низкомолекулярные добавки и примеси.

В данном разделе рассматриваются ключевые хроматографические методы, наиболее широко применяемых в анализе полимеров:

1 Газовая хроматография (ГХ) – высокоэффективный метод для анализа летучих соединений, связанных с полимерами. Применяется для определения остаточных мономеров, растворителей, летучих продуктов деградации и низкомолекулярных добавок. В сочетании с пиролизом (Пир-ГХ) и масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) метод позволяет проводить идентификацию самих полимеров по характерным продуктам их термического разложения;

2 Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) – наиболее универсальный метод для анализа неплавких и нелетучих соединений. Различные режимы ВЭЖХ (обращенно-фазный, нормально-фазный, ионообменный) позволяют решать разнообразные задачи: от анализа полимерных добавок и олигомеров до исследования концевых функциональных групп и продуктов старения;

3 Гель-проникающая хроматография (ГПХ) – специализированный вариант жидкостной хроматографии, предназначенный для разделения макромолекул по их размеру в растворе. Является стандартом для определения молекулярно-массового распределения – ключевой характеристики, определяющей механические и технологические свойства полимеров. Современные варианты метода с детектированием методом светорассеяния и вискозиметрии позволяют получать абсолютные значения молекулярных масс и изучать архитектуру макромолекул;

4 Тонкослойная хроматография (ТСХ) – простой, быстрый и экономичный метод для качественного и полуколичественного анализа. Несмотря на более низкое разрешение по сравнению с ВЭЖХ и ГХ, ТСХ остается незаменимым инструментом для экспресс-контроля хода реакций полимеризации, анализа олигомеров, скрининга добавок и проведения предварительных исследований.

Каждый из этих методов занимает свою нишу в аналитической практике. Их выбор зависит от конкретной задачи, требуемой точности, производительности и характера анализируемых соединений. В последующих главах раздела подробно рассмотрены теоретические основы, инструменты, области применения и практические аспекты использования хроматографических методов для всестороннего анализа полимерных материалов.

2.1 Газовая хроматография

Газовая хроматография (ГХ) – это мощный аналитический метод, который используется для анализа не самого полимерного материала, а веществ, связанных с ним: летучих продуктов разложения, мономеров, добавок и примесей.

Поскольку полимеры сами по себе нелетучи и разлагаются при температурах ниже кипения, прямой анализ макромолекул методом газовой

хроматографии невозможен. Однако это ограничение открывает дорогу для целого ряда уникальных применений.

Разделение смеси летучих веществ основано на их различном распределении между двумя фазами:

- Неподвижная фаза: тонкий слой жидкости или полимера, нанесенный на внутреннюю стенку капиллярной колонки;
- Подвижная фаза: инертный газ-носитель (гелий, водород, азот).

Компоненты пробы, увлекаемые газом-носителем, по-разному удерживаются неподвижной фазой и выходят из колонки в разное время (имеют разное время удерживания). На выходе из колонки детектор регистрирует сигнал, который образует хроматограмму (рисунок 19).

Чтобы проанализировать полимер с помощью ГХ, его необходимо тем или иным способом перевести в летучую форму. Это достигается главным образом за счет термического воздействия.

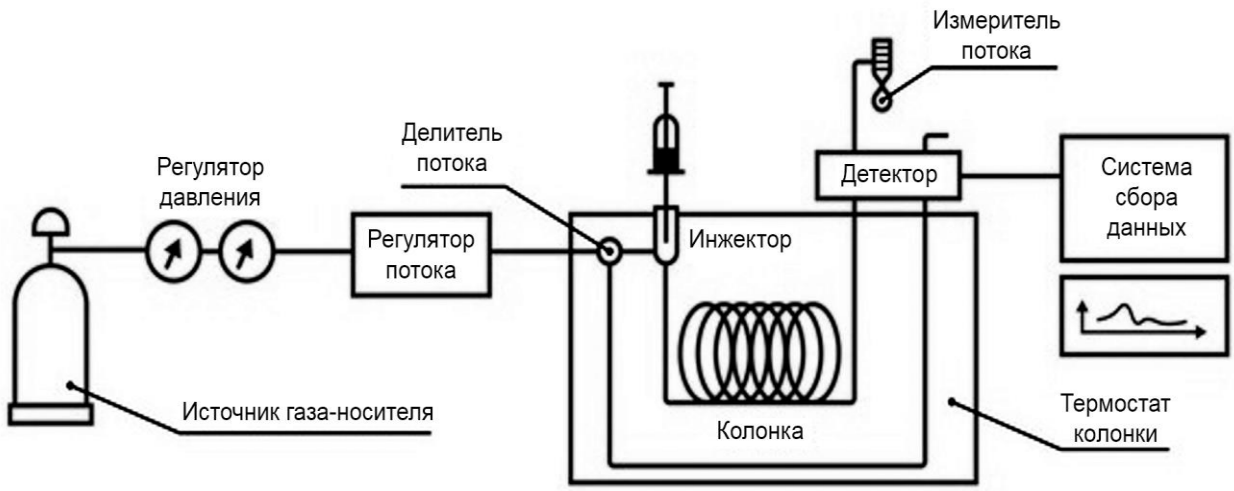


Рисунок 19 – Схема газового хроматографа

Ключевые техники и области применения

1 Анализ остаточных мономеров и летучих органических соединений – это одно из самых важных промышленных применений, особенно для контроля качества и безопасности.

Многие полимеры (например, ПВХ, полистирол, полиакрилаты) после синтеза содержат следовые количества непрореагировавшего мономера, который может быть токсичным, иметь неприятный запах или влиять на свойства.

Для проведения анализа образец полимера растворяют в подходящем растворителе (например, тетрагидрофуране или диметилформамиде). Раствор вводят в инжектор ГХ, где растворитель мгновенно испаряется, а летучие компоненты (мономеры) попадают в колонку и разделяются.

Примерами практического применения могут быть:

- Определение стирола в полистироле или АБС-пластике;
- Определение винилхлорида в ПВХ – содержание строго регламентировано из-за его канцерогенности;
- Анализ летучих пластификаторов или растворителей в полимерных композициях.

2 Пиролизная газовая хроматография (Пир-ГХ / Py-GC) – это самый мощный и информативный метод ГХ-анализа полимеров. Его суть – термическое разложение (пиролиз) образца в инертной атмосфере с последующим хроматографическим разделением и идентификацией продуктов пиролиза.

Для проведения анализа небольшой образец полимера (~0,1-1 мг) помещают в специальный пиролизер, который мгновенно нагревается до заданной высокой температуры (обычно 500-800 °C). Полимерная цепь беспорядочно разрывается, образуя характерные фрагменты (олигомеры, мономеры, низкомолекулярные продукты).

В результате можно получить своеобразный "отпечаток пальцев" полимера, т.к. состав продуктов пиролиза уникален для каждого полимера и позволяет:

- Идентифицировать неизвестный полимер. Например, пиролиз полиметилметакрилата (ПММА) дает почти 100% выход мономера (ММА). Пиролиз полиэтилена дает ряд алканов и алкенов;

- Отличать гомополимеры от сополимеров и определять их состав. Анализируя соотношение мономеров в продуктах пиролиза сополимера стирола и бутадиена, можно точно определить его состав;
- Изучать микроструктуру: например, отличать атактический, изотактический и синдиотактический полипропилен;
- Обнаруживать следовые примеси и анализировать сложные полимерные смеси.

3 Газовая хроматография в сочетании с термогравиметрическим анализом (ТГА-ГХ / TGA-GC) – это гибридный метод, аналогичный термическому анализу в сочетании с ИК-Фурье спектрометрией (TGA-FTIR), но с более мощным инструментом детектирования.

Термогравиметрический анализатор непрерывно взвешивает образец при его нагревании в потоке инертного газа. Летучие продукты разложения с газом-носителем напрямую передаются в инжектор ГХ.

Данный метод позволяет не только зафиксировать потерю массы на ТГА-кривой, но и точно идентифицировать, какие именно летучие продукты выделяются на каждой конкретной стадии разложения.

Примерами практического применения могут быть:

- Изучение механизма термической деградации полимеров;
- Анализ состава и стабильности полимерных композиций;
- Исследование процессов отверждения (по выделению летучих побочных продуктов).

4 Анализ добавок в полимерах: многие низкомолекулярные добавки (антиоксиданты, светостабилизаторы, антипирены, пластификаторы) являются термостабильными и летучими и могут быть напрямую проанализированы с помощью ГХ.

Для анализа полимер растворяют, а добавки экстрагируют подходящим растворителем (например, гексаном или дихлорметаном). Экстракт, содержащий добавки, концентрируют и вводят в ГХ. Таким образом можно

определять, например, количественное содержание фталатных пластификаторов в ПВХ.

Детекторы, используемые в ГХ анализе полимеров

Выбор детектора критически важен и зависит от решаемой задачи:

1 Пламенно-ионизационный детектор (ПИД / FID): самый распространенный детектор. Универсален, высокочувствителен к большинству органических соединений. Идеален для пиролизной ГХ и анализа мономеров;

2 Масс-спектрометрический детектор (ГХ-МС / GC-MS): "золотой стандарт" для идентификации. Он не только регистрирует время выхода пика, но и предоставляет масс-спектр каждого соединения, позволяя однозначно его идентифицировать даже в сложной смеси. Незаменим для интерпретации пиролизатов и продуктов разложения;

3 Детектор по теплопроводности (ДТП / TCD): универсальный детектор, менее чувствительный, чем ПИД, но не разрушающий пробу. Подходит для анализа постоянных газов (H_2, N_2, CO, CO_2), которые часто образуются при пиролизе или окислении полимеров;

4 Электронозахватный детектор (ЭЗД / ECD): высокочувствителен к галогенсодержащим соединениям. Полезен для анализа антипиренов или продуктов разложения галогенированных полимеров.

Подготовка проб для ГХ анализа полимеров

Это самый критичный этап, так как полимеры – сложные матрицы.

1 Растворение/экстракция: полимер растворяют, а целевые аналиты (мономеры, добавки) экстрагируют растворителем. Растворитель должен хорошо растворять полимер, не мешать анализу и быть совместимым с системой ГХ;

2 Твердофазная микроэкстракция (SPME): современная бесрастворительная техника. Микроволокно с нанесенной неподвижной фазой помещают над образцом полимера (в равновесной паровой фазе) или погружают в его раствор. Летучие аналиты сорбируются на волокне, которое затем вводится в инжектор ГХ для термодесорбции. Идеально для анализа летучих органических соединений (ЛОС).

3 Пиролиз: не требует подготовки, образец помещается непосредственно в пиролизер;

4 Термодесорбция: нагрев образца до умеренных температур для десорбции летучих соединений с его поверхности без глубокого разложения.

Пример практического применения

Перед исследователем стоит задача идентифицировать материал неизвестного пластикового изделия.

В ходе анализа методом Пир-ГХ/МС производят следующие операции:

1 От изделия отрезают микрообразец (~100 мкг);

2 Образец помещают в пиролизер, который быстро нагревается до 600°C в потоке гелия;

3 Продукты пиролиза переносятся в ГХ-колонку, где разделяются;

4 Масс-спектрометр регистрирует масс-спектры всех выходящих пиков.

В результате анализа установлено, что основным продуктом пиролиза является мономер метилметакрилат (ММА), также присутствуют пики его димеров и тримеров, что позволяет сделать вывод: изделие изготовлено из полиметилметакрилата (ПММА, органическое стекло).

Таким образом, газовая хроматография, особенно в комбинации с пиролизом и масс-спектрометрией, является незаменимым инструментом в арсенале полимерного аналитика. Она решает задачи, недоступные для спектроскопических методов:

- Пир-ГХ/МС предоставляет "молекулярные отпечатки пальцев" для идентификации полимеров и сополимеров;
- Анализ летучих веществ гарантирует безопасность и качество продукции;
- Гибридные методы (ТГА-ГХ) дают глубокое понимание процессов термического разложения.

Газовая хроматография и ИК-Фурье-спектрометрия великолепно дополняют друг друга, обеспечивая всестороннюю характеристику полимерного материала – от его молекулярной структуры и состава до поведения при нагревании и наличия малых примесей.

2.2 Жидкостная хроматография

Жидкостная хроматография (ЖХ), особенно высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ, HPLC), является крайне важным методом для анализа полимеров. В отличие от газовой хроматографии, она идеально подходит для работы с неплавкими и нелетучими молекулами, каковыми и являются большинство полимеров.

Её уникальная особенность заключается в способности разделять полимеры по массе (размерам), химическому составу и функциональности.

Разделение смеси веществ основано на их различном распределении между двумя фазами (рисунок 20):

- Подвижная фаза (элюент): жидкость (растворитель или смесь растворителей), которая под высоким давлением прокачивается через систему;
- Неподвижная фаза: сорбент (чаще всего модифицированный кремнезём), упакованный в колонку.

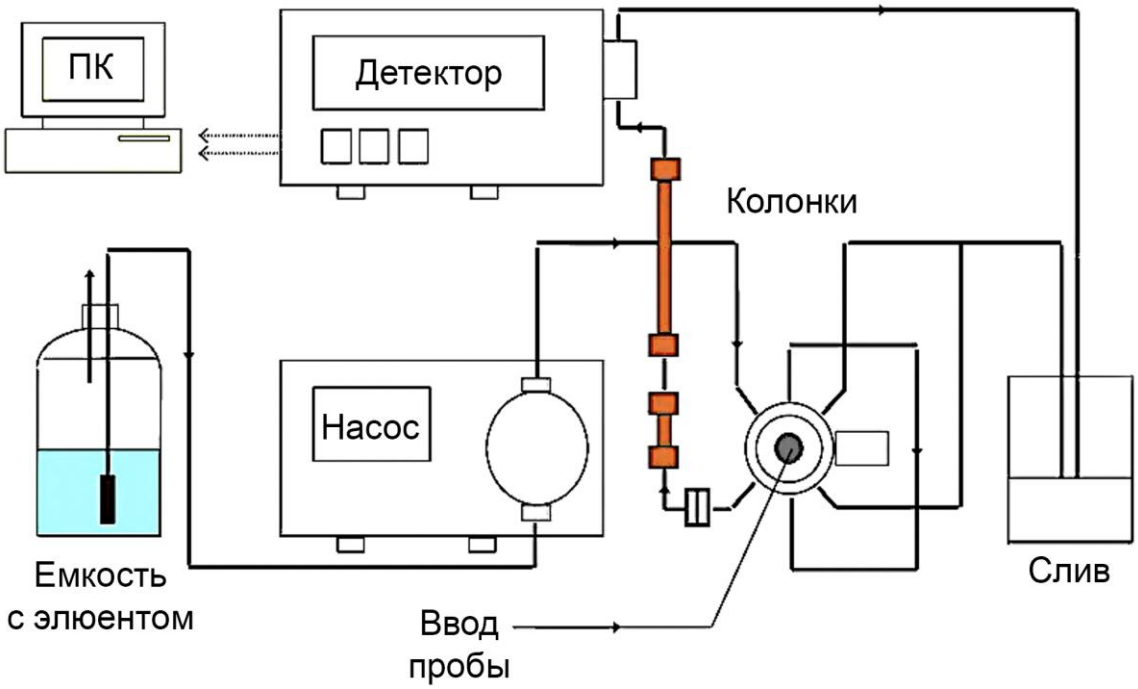


Рисунок 20 – Основные узлы жидкостных хроматографических систем

Молекулы полимера по-разному взаимодействуют с поверхностью сорбента в зависимости от своего размера, химического строения и природы растворителя.

Поскольку все полимеры полидисперсны (т.е. состоят из макромолекул разной длины), главной задачей ЖХ является не просто обнаружение, а именно разделение этих молекул по ключевым параметрам.

Существует несколько фундаментальных режимов разделения, каждый из которых решает свои задачи:

1 Гель-проникающая хроматография (ГПХ) / Size-Exclusion Chromatography (SEC) – это наиболее важный и распространенный метод ЖХ для анализа полимеров. Его также называют эксклюзионной хроматографией.

Разделение происходит исключительно по размеру макромолекул в растворе (по их гидродинамическому объёму). Молекулы не взаимодействуют с поверхностью сорбента химически.

Колонка заполнена пористыми гранулами. Мелкие молекулы легко проникают во все поры и их путь через колонку длиннее, поэтому они выходят

позже. Крупные молекулы, которые не могут проникнуть в мелкие поры, обтекают гранулы и выходят из колонки первыми.

Порядок элюирования – от больших молекул к малым (рисунок 21).

Основное применение:

- Определение молекулярно-массового распределения (ММР) – это ключевая характеристика полимера, влияющая на его прочность, вязкость, температуру плавления. ГПХ позволяет построить кривую ММР и рассчитать среднемассовые молекулярные массы (M_n, M_w, M_z) и индекс полидисперсности (PDI);
- Изучение кинетики и механизма полимеризации;
- Контроль качества при синтезе полимеров.

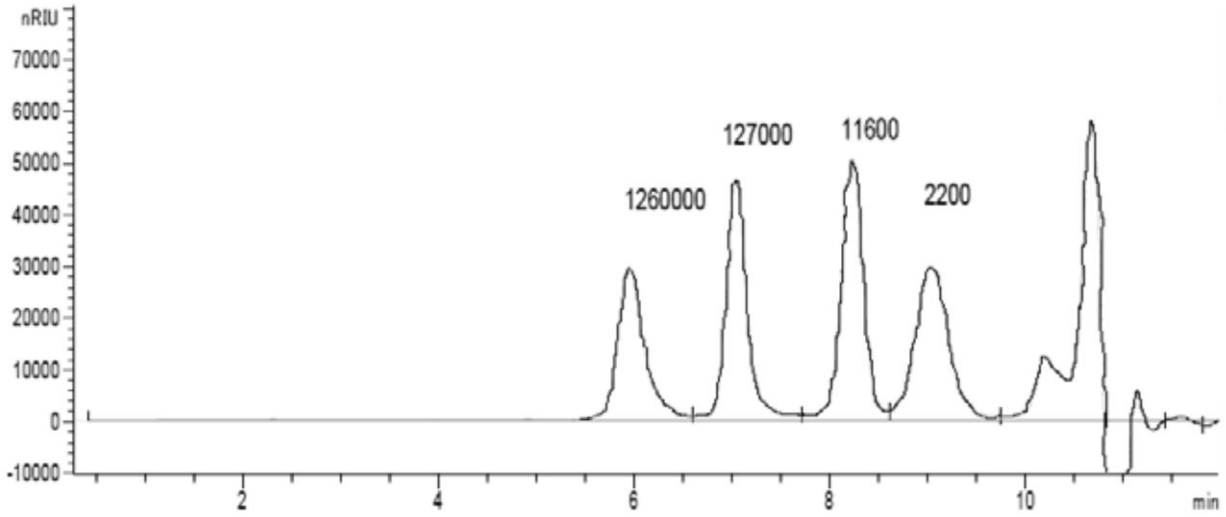


Рисунок 21 – Пример разделения полистирольных стандартов на колонке PL-gel mixC (над пиками показана молекулярная масса)

2 Обращенно-фазовая хроматография (ОФХ) / Reversed-Phase Chromatography (RPC) – разделение основано на различии в гидрофобности молекул.

Неподвижная фаза – неполярная (чаще всего силикагель с пришитыми C_{18}-алкильными цепями). Подвижная фаза – полярная (вода, ацетонитрил,

метанол). Менее полярные (более гидрофобные) молекулы сильнее удерживаются неполярной стационарной фазой и выходят позже.

Порядок элюирования: от полярных к неполярным.

Основное применение:

- Анализ состава сополимеров. Например, разделение олигомеров этиленоксида и пропиленоксида в блок-сополимерах;
- Определение содержания и распределения концевых функциональных групп;
- Анализ полимерных добавок (антиоксидантов, пластификаторов, УФ-стабилизаторов), которые часто хорошо разделяются в ОФ-режиме.
- Анализ продуктов деструкции полимеров.

3 Адсорбционная хроматография (нормально-фазовая хроматография) – разделение основано на полярности молекул и их способности к специфическим взаимодействиям (водородные связи, диполь-дипольные).

Неподвижная фаза – полярная (силикагель, оксид алюминия). Подвижная фаза – неполярная (гексан, хлороформ) с постепенным добавлением полярного модификатора (изопропанол, этилацетат). Полярные молекулы сильнее удерживаются и выходят позже.

Порядок элюирования: от неполярных к полярным.

Основное применение:

- Разделение по функциональности: очень мощный метод для разделения олигомеров, различающихся по природе концевых групп (например, гидроксильные, карбоксильные, эпоксидные);
- Анализ гомологических рядов олигомеров.

4 Ионообменная хроматография – разделение основано на заряде молекул.

Неподвижная фаза содержит заряженные функциональные группы (катионообменные или анионообменные). Разделяются ионизированные или ионогенные полимеры (полиэлектролиты).

Основное применение:

- Анализ полиакриловых кислот, полистиролсульфонатов, ДНК, белков;
- Определение степени ионизации.

Детекторы, используемые в ЖХ анализе полимеров

Поскольку у полимеров часто нет хромофоров, а главная задача – не только детектировать, но и охарактеризовать молекулу, используются комбинации детекторов.

1 Рефрактометрический детектор (РИД): универсальный, но малочувствительный детектор. Измеряет изменение показателя преломления элюента. Крайне важен в ГПХ для определения концентрации;

2 УФ-детектор: высокочувствительный, но требует наличия хромофорных групп в молекуле полимера. Используется для обнаружения ароматических полимеров (полистирол, ПЭТ) и многих добавок;

3 Детектор светорассеяния (ДРС / LS): например, многоугловое светорассеяние (MALS) – позволяет абсолютно определять молекулярную массу и размер (радиус инерции) макромолекул в каждой точке хроматограммы ГПХ. Не требует калибровки по стандартам, идеален для сложных полимеров (разветвленных, дендримеров);

4 Вискометрический детектор (ВД): измеряет характеристическую вязкость фракций, выходящих из ГПХ-колонки. Позволяет изучать архитектуру макромолекул (например, определять степень разветвленности);

5 Масс-спектрометрический детектор (ЖХ-МС / LC-MS): обеспечивает наивысшую идентификационную способность. Позволяет определить не только молекулярную массу, но и химическую структуру олигомеров, добавок, продуктов разложения.

Современная тенденция, наблюдаемая в отрасли – это использование гибридных систем, например, ГПХ-MALS-ВД-РИД, которая предоставляет

максимально полную информацию о полимере за один запуск: ММР, абсолютные молекулярные массы, размеры, вязкость и архитектуру.

Области применения и решаемые задачи

1 Полная характеристика молекулярно-массового распределения – это ключевая задача гель-проникающей хроматографии (ГПХ);

2 Анализ сополимеров: определение химического состава и его распределения по цепям. Можно отдельно определить ММР для каждого типа цепей в блок- или стат-сополимере;

3 Контроль качества и технологический контроль: мониторинг конверсии мономера, нарастания молекулярной массы в процессе синтеза;

4 Анализ полимерных добавок: количественное определение антиоксидантов, светостабилизаторов, первичных аминов в эпоксидных смолах и т.д.

5 Исследование концевых групп: определение природы и количества концевых функциональных групп, что критично для реакционноспособных олигомеров;

6 Изучение старения и деструкции: анализ изменения ММР (например, его уменьшение при фото- или термоокислительной деструкции) и идентификация продуктов распада.

Пример практического применения

Перед исследователем стоит задача охарактеризовать новый образец сополимера полилактида (PLA) и полигликолида (PGA).

В ходе анализа исследователем применяется комплексный подход:

1 ГПХ-MALS-РИД с целью определить молекулярно-массовое распределение и абсолютные молекулярные массы без влияния химического состава.

В результате получаем кривую ММР, значения M_w, M_n, PDI.

2 ОФ-ЖХ-МС с градиентным элюированием (вода / ацетонитрил) с целью разделить олигомерные фракции по химическому составу (соотношению LA/GA) и идентифицировать их.

В результате хроматограмма показывает серию пиков, соответствующих олигомерам с разным содержанием LA и GA. Масс-спектрометр определяет точную массу каждого пика, подтверждая его состав.

Совмещая данные ГПХ (размер) и ОФ-ЖХ-МС (состав), можно построить двумерное распределение по молекулярной массе и по химическому составу.

В результате проведенного анализа исследователь делает вывод, что метод позволяет не просто усреднённо охарактеризовать сополимер, а увидеть всю его сложную гетерогенность: есть ли в образце фракции, обогащенные одним из мономеров, как состав меняется с длиной цепи и т.д.

Таким образом, жидкостная хроматография – это незаменимый инструмент для углублённой характеристики полимеров. Если ИК-спектроскопия отвечает на вопрос "Что это за полимер?", а пиролизная ГХ – "Из чего он состоит?", то ВЭЖХ, и особенно ГПХ, отвечает на фундаментальные вопросы "Какого он размера и как эти размеры распределены?" и "Одинаковы ли все цепи по химизму?".

Благодаря своей способности разделять макромолекулы по размеру, химическому составу и функциональности, ВЭЖХ предоставляет информацию, критически важную для прогнозирования свойств полимерного материала, оптимизации его синтеза и обеспечения стабильного качества.

2.3 Тонкослойная хроматография

Тонкослойная хроматография (ТСХ) – это классический, простой и быстрый хроматографический метод, который находит свое, хотя и более узкое, применение в анализе полимеров. В эпоху высокоэффективных методов

(ВЭЖХ, ГХ) тонкослойная хроматография остается незаменимым инструментом для решения конкретных задач, особенно на стадии скрининга и быстрого контроля.

Её главные преимущества – дешевизна, скорость и возможность анализа нескольких образцов одновременно.

В методе ТСХ разделение происходит на плоском слое сорбента (обычно силикагель или оксид алюминия), нанесенного на стеклянную, алюминиевую или пластиковую пластинку (рисунок 22):

- Неподвижная фаза: сорбент на пластинке;
- Подвижная фаза (элюент): подходящая смесь растворителей, которая поднимается по пластинке за счет капиллярных сил.

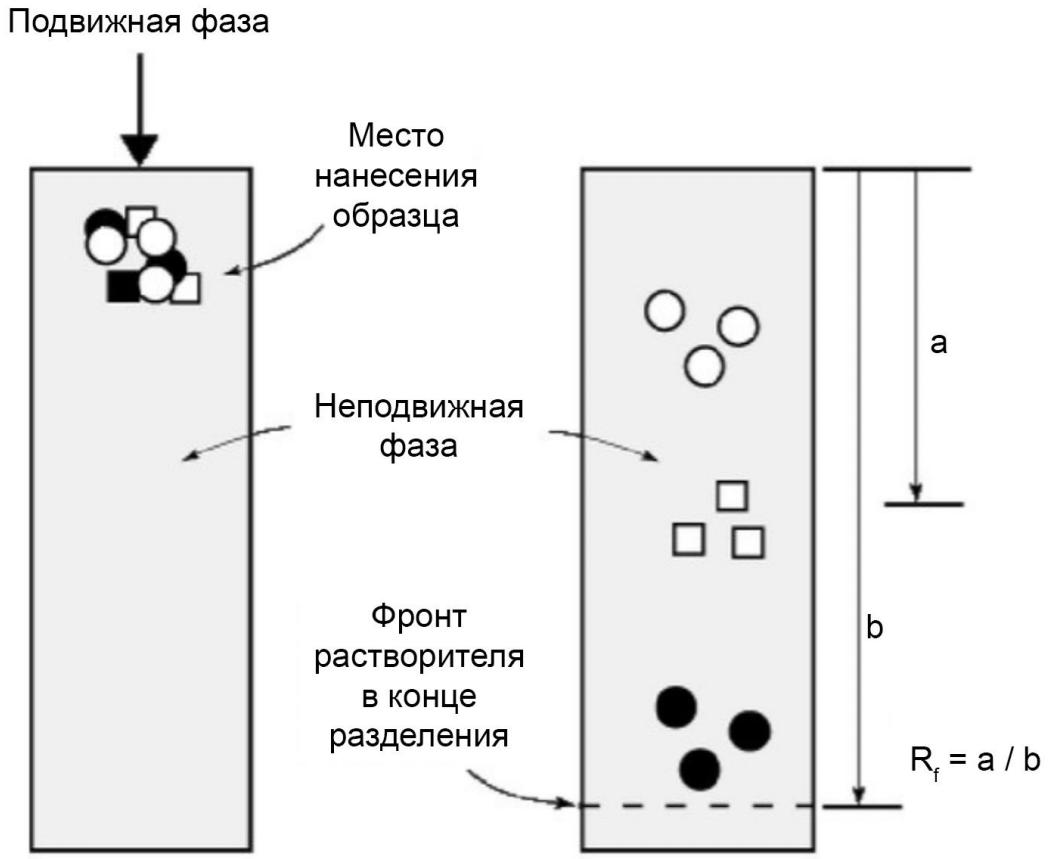


Рисунок 22 – Тонкослойная хроматография

Пробы наносятся тонкими пятнами у основания пластинки. Пластинка помещается в камеру с небольшим количеством элюента. Элюент

поднимается вверх, разделяя компоненты смеси в зависимости от их различного сродства к неподвижной фазе и подвижной фазе.

Ключевой момент для анализа полимеров: прямое разделение самих полимерных цепей по молекулярной массе на ТСХ практически невозможно из-за их размера и низкой подвижности. Поэтому основное применение ТСХ в полимерном анализе сосредоточено на сопутствующих веществах и продуктах превращений.

Ключевые применения тонкослойной хроматографии для анализа полимеров

1 Контроль хода реакции полимеризации – это одно из самых распространенных применений. ТСХ идеально подходит для быстрого мониторинга потребления мономера в реакционной смеси.

Пробы отбираются из реакционной массы в разные моменты времени. Капля реакционной смеси (или ее разбавленного раствора) наносится на стартовую линию ТСХ-пластинки. Рядом наносится образец чистого мономера (эталон).

По мере прохождения реакции пятно мономера на хроматограмме уменьшается в интенсивности или полностью исчезает, что визуально указывает на его потребление. Это позволяет быстро определить момент завершения полимеризации без использования сложного оборудования.

Примерами применения могут служить: контроль поликонденсации, радикальной полимеризации акрилатов, стирола.

2 Анализ олигомеров – ТСХ хорошо подходит для разделения низкомолекулярных олигомеров (с степенью полимеризации до ~10-20).

Олигомеры разной длины имеют разную подвижность в системе растворителей. Можно наблюдать "лестницу" пятен, каждое из которых соответствует олигомеру с определенным числом повторяющихся звеньев.

Примеры применения:

- Определение числа олигомерных фракций и их чистоты;
- Сравнение составов разных партий олигомеров (эпоксидные смолы, полиэфиры, полиуретановые преполимеры);
- Исследование функциональности: олигомеры с разными концевыми группами (например, OH- и COOH-) будут иметь разную подвижность и разделяться на ТСХ.

3 Анализ и контроль чистоты мономеров и инициаторов: перед синтезом критически важно проверить чистоту исходных реагентов.

Допустим, необходимо обнаружить содержание ингибиторов в мономерах (например, гидрохинона в акрилатах) или примесей в инициаторах. Для этого образец мономера наносится на пластинку. После развития пятно ингибитора (которое обычно более полярно) будет находиться ближе к фронту растворителя, а пятно мономера – дальше. Их можно визуализировать раздельно.

4 Идентификация и анализ полимерных добавок. Многие низкомолекулярные добавки (антиоксиданты, УФ-стабилизаторы, пластификаторы, фотоинициаторы) легко отделяются от полимерной матрицы и могут быть проанализированы с помощью ТСХ.

Для проведения анализа полимер растворяют в подходящем растворителе, а добавки экстрагируют. Экстракт наносят на ТСХ-пластинку.

Например, таким способом можно провести качественное определение различных антиоксидантов (например, Irganox 1010, Irgafos 168) в полиолефинах. Появление пятен с определенными R_f (коэффициентом запаздывания) позволяет идентифицировать добавку при сравнении с эталоном.

5 Исследование продуктов деструкции и старения полимеров. При старении полимеров часто образуются низкомолекулярные продукты окисления, гидролиза и т.д.

Например, требуется обнаружить появление карбоновых кислот, альдегидов, кетонов и других полярных соединений на поверхности или в

объеме полимера. Для этого полимерную пленку или экстракт с ее поверхности анализируют на ТСХ. Появление новых пятен по сравнению со свежим образцом указывает на продукты деградации.

Подготовка проб и проведение анализа

1 Экстракция – поскольку полимер не движется по пластинке, целевые аналиты (мономеры, добавки) необходимо перевести в раствор. Полимер растворяют, а затем осаждают в "несольватирующем" растворителе (например, осаждение полистирола в метаноле), чтобы аналиты остались в растворе. Либо проводят твердофазную экстракцию;

2 Нанесение – полученный раствор концентрируют и капилляром наносят на стартовую линию ТСХ-пластинки;

3 Развитие – пластинку помещают в камеру, насыщенную парами растворителя. Состав элюента подбирается экспериментально (например, гексан/этилацетат в разных соотношениях для анализа добавок);

4 Визуализация – это ключевой этап. Используются различные методы:

- УФ-свет (254 нм): для веществ, содержащих хромофоры (ароматические кольца). Пластинка с УФ-индикатором будет светиться зеленым, а пятна поглощающих УФ веществ будут видны как темные;
- Раствор йода: пары йода сорбируются органическими веществами, окрашивая их в желто-коричневый цвет. Универсальный, но обратимый метод;
- Серная кислота с последующим нагреванием: самый универсальный и "жесткий" метод. Органические вещества обугливаются, появляются черные пятна. Необратимо;
- Специфические проявители: например, нингидрин для аминогрупп, диоксид марганца для фенолов и т.д.

Преимущества и недостатки ТСХ в анализе полимеров

Среди преимуществ можно выделить следующие факторы:

1 Скорость: анализ занимает 10-30 минут;

2 Дешевизна: оборудование и расходные материалы имеют низкую стоимость;

3 Параллельность: на одной пластинке можно одновременно анализировать до 10-15 образцов и эталонов;

4 Наглядность: все компоненты образца видны на одной пластинке;

5 Малое количество образца: требуются микролитры пробы;

6 Гибкость в выборе элюента: можно быстро тестировать разные системы растворителей.

Из недостатков и ограничений можно выделить следующие факторы:

1 Низкое разрешение: по сравнению с ВЭЖХ разделение менее эффективно;

2 Полуколичественный характер: точное количественное определение затруднено;

3 Ограниченный диапазон аналитов: применима в основном для низкомолекулярных компонентов полимерных систем;

4 Трудности с воспроизводимостью: зависит от техники нанесения, насыщенности камеры и других ручных факторов.

Пример практического применения

Перед исследователем стоит задача проверить, полностью ли прореагировал мономер метилметакрилат (ММА) в образце полиметилметакрилата (ПММА) через 4 часа после начала синтеза.

В ходе анализа производятся следующие операции:

1 Подготовка проб: берут небольшую пробу из реактора, растворяют ее в ацетоне. Центрифугируют или осаждают полимер в метаноле, чтобы

отделить жидкую фазу с потенциально непрореагировавшим мономером. Жидкую фазу (супернатант) концентрируют;

2 Проведение ТСХ: на ТСХ-пластинку с силикагелем наносят:

- Пятно 1: Концентрированный супернатант из реакционной смеси.
- Пятно 2 (эталон): Раствор чистого ММА.

Пластинку помещают в камеру с элюентом (например, гексан:этилацетат = 4:1). Ждут, когда фронт растворителя поднимется почти до верха пластинки (~15 мин). Затем пластинку высушивают и помещают в камеру с парами йода.

В результате анализа установлено, что в эталонном пятне (2) видно четкое желто-коричневое пятно ММА; в пятне пробы (1) такое же пятно отсутствует или имеет очень слабую интенсивность, что позволяет сделать вывод: мономер ММА практически полностью прореагировал, реакция близка к завершению.

Таким образом, тонкослойная хроматография – это мощный инструмент для скрининга и быстрого контроля в области полимеров. Она не заменяет ВЭЖХ или ГХ для точного количественного анализа и определения молекулярно-массового распределения, но является незаменимым "первым шагом" анализа.

Ключевая особенность ТСХ – в способности быстро, дешево и наглядно дать ответ на конкретные вопросы: "Остался ли мономер?", "Чист ли этот олигомер?", "Присутствует ли в образце нужная добавка?". Это делает ТСХ важным методом в лабораториях синтеза и контроля качества полимерной продукции.

Глава 3. Гибридные методы на примере хромато-масс-спектрометрии

Хромато-масс-спектрометрия (ХМС) – это гибридный аналитический метод, объединяющий разделяющую преимущества хроматографии с масс-спектрометрией. Для анализа полимеров это один из самых мощных и информативных методов, позволяющий заглянуть в самую суть их молекулярного состава и структуры.

В контексте полимеров используются две основные гибридные техники:

1 Газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС);

2 Жидкостная хромато-масс-спектрометрия (ЖХ-МС).

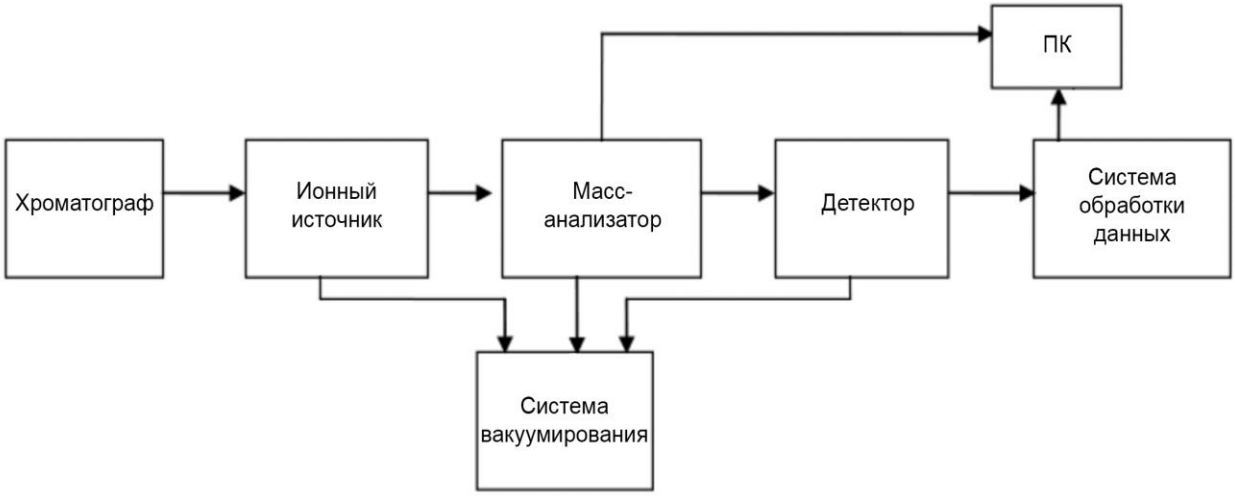


Рисунок 23 – Схема основных узлов хромато-масс-спектрометра

Принцип работы гибридной системы можно представить следующим образом (рисунок 23):

1 Хроматографическая стадия – сложная смесь веществ разделяется в хроматографической колонке (газовой или жидкостной) на отдельные компоненты, которые выходят (элюируются) в разное время;

2 Передача пробы – разделенные компоненты напрямую передаются в источник масс-спектрометра;

3 Масс-спектрометрическая стадия состоит из нескольких этапов:

- Ионизация: молекулы компонента ионизируются (превращаются в заряженные частицы);
- Разделение по массе: ионы разделяются в масс-анализаторе по соотношению массы к заряду (m/z);
- Детектирование: детектор регистрирует количество ионов с каждым значением m/z, создавая масс-спектр – уникальный "молекулярный отпечаток" вещества.

Ключевое преимущество метода заключается в том, что он отвечает не только на вопрос "сколько этого вещества?" (хроматография), но и "что это за вещество?" (масс-спектрометрия).

Поскольку полимеры нелетучи, их прямой анализ с помощью ГХ-МС невозможен. Поэтому ключевой техникой здесь является пиролизная газовая хромато-масс-спектрометрия (Пир-ГХ-МС).

Пиролизная газовая хромато-масс-спектрометрия (Пир-ГХ-МС / Py-GC-MS)

Образец полимера (~0,1–0,5 мг) подвергается контролируемому термическому разложению (пиролизу) в инертной атмосфере при температурах 500-800°C. Полимерные цепи беспорядочно разрываются, образуя стабильные летучие фрагменты, которые затем анализируются методом ГХ-МС.

Данным методом можно идентифицировать неизвестный полимер, т.к. продукты пиролиза уникальны для каждого полимера, например:

- ПММА: дает почти 100% выход мономера (метилметакрилата);
- Полистирол (PS): дает мономер (стирол), димеры (1,3-дифенилпропан) и тримеры;
- Полиэтилен (PE): дает гомологичный ряд алканов и алкенов (C_2-C_{40});

- Поливинилхлорид (PVC): Характерно выделение HCl и ароматических соединений (бензол, толуол);
- Определение состава сополимеров. можно не только установить факт сополимеризации, но и количественно определить соотношение мономеров и даже последовательность их соединения (блок-сополимер, статистический сополимер и т.д.);
- Изучение микроструктуры. Например, различение атактического, изо- и синдиотактического полипропилена по профилю продуктов пиролиза;
- Обнаружение следовых примесей и анализ сложных полимерных смесей (например, пластиковых отходов).

Также методом можно проводить прямой анализ летучих веществ, мигрирующих из полимера, без его разрушения. Используются техники "хедспейс" (анализ паровой фазы над образцом) или термодесорбция.

Типовые решаемые задачи:

- Определение остаточных мономеров (стирола, винилхлорида, акрилатов);
- Анализ летучих добавок, растворителей и продуктов старения;
- Контроль миграции веществ из упаковки в пищевые продукты (модельные исследования).

Жидкостная хромато-масс-спектрометрия для анализа полимеров (ЖХ-МС)

ЖХ-МС идеально подходит для анализа неплавких и нелетучих компонентов полимерных систем, которые нельзя исследовать с помощью ГХ-МС. Основные примеры применения:

1 Анализ полимерных добавок – это одно из самых востребованных применений в промышленности. Полимер растворяют или экстрагируют подходящим растворителем. Полученный экстракт, содержащий добавки,

анализируют с помощью ЖХ-МС, чаще всего в обращенно-фазовом режиме (ОФ-ЖХ-МС).

Типовые решаемые задачи:

- Идентификация и количественное определение антиоксидантов (например, Irganox 1010, 1076), светостабилизаторов (например, Tinuvin 770), антипиренов, пластификаторов;
- Контроль деградации добавок в процессе переработки и эксплуатации полимера.

2 Характеристика олигомеров и полимеров с низкой молекулярной массой – ЖХ-МС позволяет напрямую разделять олигомеры и определять молекулярную массу каждого олигомера в серии.

Типовые решаемые задачи:

- Определение молекулярной массы и ММР для олигомеров;
- Установление структуры концевых групп. По разнице в массе между соседними олигомерами (масса повторяющегося звена) и массой молекулярного иона можно определить природу концевых групп (H/OH, NH_2 и т.д.);
- Анализ состава сополимеров. Можно видеть олигомерные серии, принадлежащие разным гомополимерам или сополимерам с разным составом.

3 Анализ продуктов деградации, деструкции и старения – при старении (термо-, фото-, гидро-) в полимере образуются новые, часто полярные и нелетучие соединения (кислоты, перекиси, продукты сшивания).

Типовые решаемые задачи:

- Идентификация продуктов окисления (например, карбоновых кислот при окислении полиолефинов);
- Изучение механизма гидролиза (например, определение терефталевой кислоты и этиленгликоля при гидролизе ПЭТФ).

Ключевые аспекты масс-спектрометрии для полимеров

Первым ключевым аспектом масс-спектрометрии для полимеров являются методы ионизации:

Для ГХ-МС: электронная ионизация (EI), которая дает богатые, воспроизводимые масс-спектры с большим количеством фрагментов, что позволяет проводить поиск по стандартным библиотекам спектров;

Для ЖХ-МС:

- Электрораспыление (ESI): идеален для полярных молекул, часто дает молекулярные ионы $[M+H]^+$ или $[M+Na]^+$. Позволяет наблюдать целые олигомерные распределения;
- Химическая ионизация при атмосферном давлении (APCI): лучше подходит для менее полярных соединений (многие добавки);
- Ионизация лазерной десорбцией/матрицей (MALDI): хотя это не хромато-масс-спектрометрия, это ключевой метод для определения ММР полимеров. Он дает четкие пики для каждого олигомера, что позволяет точно определить молекулярную массу.

Вторым ключевым аспектом масс-спектрометрии для полимеров являются сами масс-анализаторы, среди которых можно выделить:

- Квадрупольные: надежные, недорогие, подходят для количественного анализа;
- С ионной ловушкой: позволяют проводить MS^n (многостадийную масс-спектрометрию), что полезно для определения структуры неизвестных соединений;
- Времяпролетные (TOF): обеспечивают высокую точность измерения массы (до 5 знака после запятой), что позволяет определять элементарный состав ионов. Критически важен для идентификации неизвестных соединений.

Пример практического применения

Перед исследователем стоит задача идентифицировать причину появления неприятного запаха у нового пластикового изделия из АБС-пластика.

В ходе анализа с использованием ГХ-МС производят следующие операции: образец пластика помещают в герметичный флакон и нагревают при умеренной температуре (80-100°C). Летучие вещества, ответственные за запах, переходят в паровую фазу (техника "хедспейс"). Затем паровая фаза автоматически вводится в инжектор ГХ-МС. В результате на хроматограмме появляется несколько пиков. Масс-спектрометр регистрирует масс-спектры для каждого пика. Компьютерная программа сравнивает полученные масс-спектры с коммерческой библиотекой. Обнаруживается, что основной пик соответствует стиролу (остаточный мономер), а другой значимый пик — α-метилстиролу (продукт деструкции).

В результате анализа исследователь приходит к следующему выводу: неприятный запах вызван повышенным содержанием остаточного стирола и продукта его превращения в изделии. Это указывает на необходимость корректировки режима сушки или дегазации на стадии производства.

Таким образом, хромато-масс-спектрометрия – это высокоэффективный инструмент в области идентификации полимеров. Она предоставляет информацию, недоступную ни одним другим методом по отдельности:

- Пир-ГХ-МС дает "молекулярный отпечаток пальца" для идентификации полимера и изучения его структуры;
- ЖХ-МС незаменим для характеристики сложных, неплавких и термонестабильных систем: добавок, олигомеров, продуктов старения.

Этот метод позволяет не просто констатировать факты, а глубоко понимать химические процессы, происходящие при синтезе, переработке и деструкции полимеров, что делает его бесценным инструментом для исследований и решения сложных технологических проблем.

Глава 4. Методы элементного анализа (металлы, CHNSO)

Анализ элементного состава полимеров – это критически важная задача, которая решается целым комплексом методов. Поскольку полимеры в основном состоят из углерода, водорода, кислорода и азота, анализ часто нацелен на определение микроэлементов: галогенов, серы, фосфора, металлов и других, которые попадают в материал в виде катализаторов, добавок, наполнителей или примесей.

Определять элементный состав полимеров необходимо, исходя из следующих соображений:

1 Контроль качества и идентификация сырья: соответствие техническим условиям, идентификация марки полимера (например, отличие ПВХ от ПЭ);

2 Анализ добавок: количественное определение антипиренов (Br, P, Cl), термостабилизаторов (на основе Sn, Pb, Zn), фотостабилизаторов, наполнителей (TiO_2, $CaCO_3$, SiO_2);

3 Анализ катализаторов: определение остаточных металлов (Al, Ti, Zr, Cr) от каталитических систем Циглера-Натта, металлоценовых и других катализаторов;

4 Экология и безопасность: контроль содержания тяжелых металлов (Cd, Hg, Pb, Cr^{6+}). Анализ галогенов для оценки токсичности продуктов горения.

5 Исследование деградации и старения: определение продуктов распада стабилизаторов, анализ миграции элементов на поверхность;

6 Реверсивный инжиниринг: установление состава неизвестного полимерного материала.

Классификация методов и их подробный разбор

Методы можно разделить на две большие группы: разрушающие (требующие минерализации образца) и неразрушающие (прямой анализ твердого образца).

Группа 1: Методы, требующие пробоподготовки (минерализации)

Полимерная матрица разрушается, а элементы переходят в раствор для последующего анализа.

1 Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES / ICP-OES). Раствор пробы распыляется в аргоновую плазму с температурой ~6000-10000 °C. Атомы элементов возбуждаются и, возвращаясь в основное состояние, испускают свет с характерной длиной волны. Интенсивность излучения пропорциональна концентрации элемента (рисунок 24).

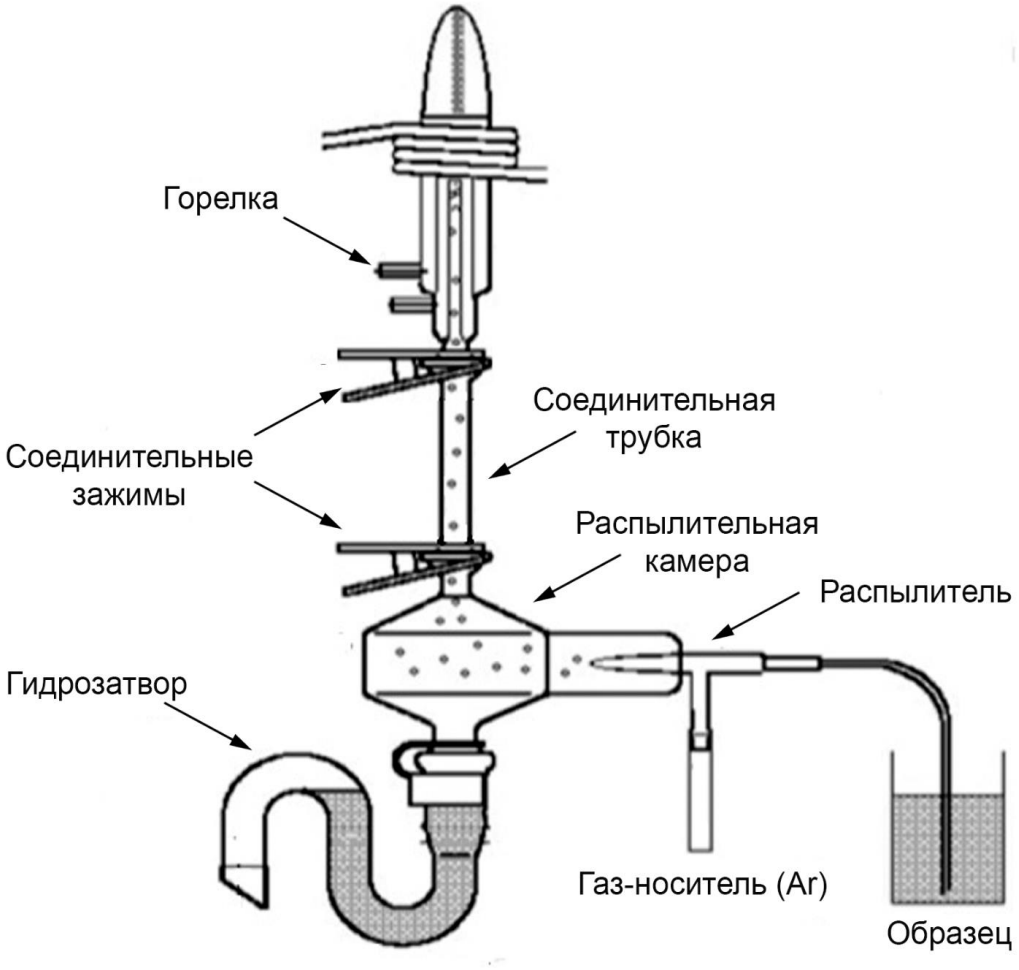


Рисунок 24 – Схема ICP-спектрометра параллельного действия серии ICPE-9800

Применение в анализе полимеров:

- Мультиэлементный анализ: одновременное определение широкого спектра элементов (металлов и неметаллов: P, S, B) в одном образце;
- Широкий динамический диапазон: можно определять как следовые количества, так и высокие концентрации (проценты) наполнителей.

Метод обладает высокой производительностью и точностью, однако требует трудоемкой пробоподготовки.

2 Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) – ионы, образующиеся в ICP-плазме, направляются в масс-спектрометр, где разделяются по массе и детектируются.

Применение в анализе полимеров:

- Сверхследовый анализ: обладает на 2-3 порядка более высокой чувствительностью, чем ICP-OES. Идеален для определения ультранизких содержаний тяжелых металлов;
- Возможность изотопного анализа.

Метод обладает высокой стоимостью и подвержен более сильному влиянию матричных эффектов.

3 Ионная хроматография (ИХ) – разделение ионов в растворе на хроматографической колонке с последующим детектированием (чаще всего кондуктометрическим).

Применение в анализе полимеров:

- Определение галогенид-ионов (F^-, Cl^-, Br^-, I^-) и других анионов (SO_4^{2-}, PO_4^{3-}), образующихся при минерализации галогенированных полимеров (ПВХ, ПВДФ) и антипиренов;
- Прямое определение ионных форм, например, для анализа Cr^{6+}.

Группа 2. Прямые (неразрушающие) методы анализа твердых образцов

Эти методы позволяют анализировать полимер без его растворения.

1 Рентгенофлуоресцентный анализ (XRF). Образец облучается рентгеновскими лучами. Это выбивает электроны с внутренних орбиталей атомов. При переходе электронов с внешних орбиталей на освободившееся место испускается характеристическое рентгеновское излучение, энергия которого уникальна для каждого элемента (рисунок 25).

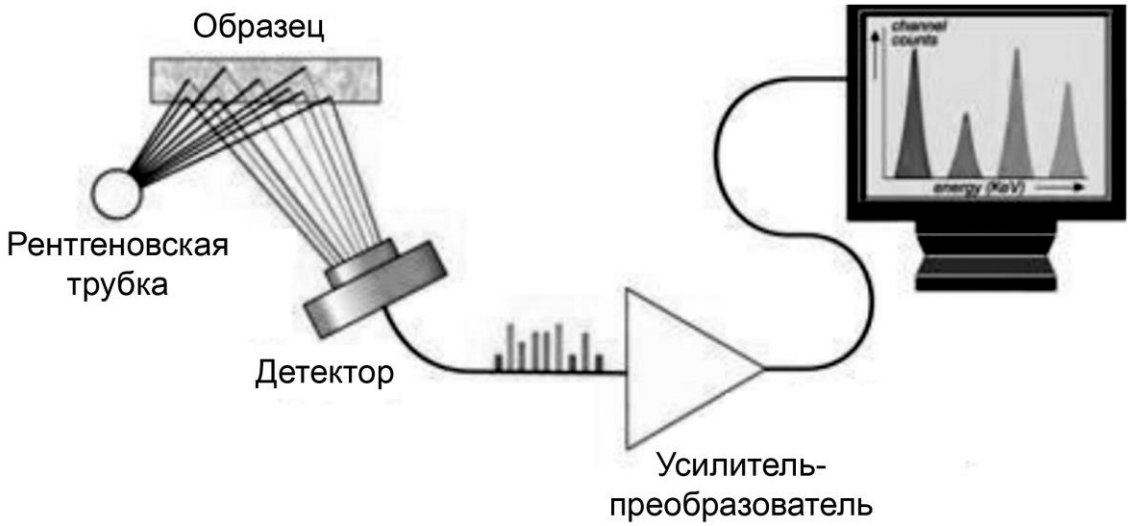


Рисунок 25 – Принципиальная схема рентгенофлуоресцентного анализатора

Применение в анализе полимеров:

- Быстрый скрининг и сортировка: буквально за несколько секунд можно отличить ПВХ (по Cl) от других пластиков, идентифицировать бромированные антипирены;
- Количественный анализ: современные WD-XRF (с дисперсией по длинам волн) приборы позволяют точно определять содержание элементов от натрия (Na) до урана (U);
- Экологический контроль: основной метод для быстрой проверки на соответствие директивам RoHS (Pb, Hg, Cd, Cr, Br).

К преимуществам метода можно отнести скорость, отсутствие пробоподготовки и сам факт неразрушающего контроля. Среди недостатков можно выделить низкую чувствительность по сравнению с ICP-методами, а также трудности с анализом легких элементов (C, N, O, F).

2 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDS/EDX) в сочетании со сканирующей электронной микроскопией (СЭМ). Аналогичен XRF, но возбуждение происходит с помощью электронного пучка в вакуумной камере сканирующего электронного микроскопа.

Применение в анализе полимеров:

- Локальный микроанализ. Можно определить элементный состав в конкретной точке, на частице наполнителя, на поверхности или в поперечном сечении;
- Анализ распределения элементов. Создание карт элементного распределения (Elemental Mapping). Например, можно увидеть, как распределен катализатор в матрице полипропилена или агломерирует ли наполнитель.

К преимуществам метода можно отнести высокое пространственное разрешение (до ~1 мкм) и визуализацию. Среди недостатков можно выделить полуколичественный характер метода, необходимость проведения процесса в вакууме, возможная деградация полимера в процессе исследования.

3 Анализ горючих газов (CHNS-анализ). Небольшой образец (~1-3 мг) сжигается в потоке кислорода при высокой температуре (~1000°C). Продукты сгорания (CO_2, H_2O, N_2, SO_2) разделяются хроматографически и детектируются.

Применение в анализе полимеров:

- Определение брутто-формулы: точное измерение содержания основных органических элементов — углерода, водорода, азота и серы;
- Идентификация полимеров: соотношение C/H/N/S является уникальным для разных типов полимеров (например, полиамид, полиуретан, полиакрилонитрил);
- Контроль чистоты полимера.

Пробоподготовка как ключевой этап для точных результатов

Для методов ICP и ионной хроматографии (ИХ) полимер необходимо полностью разрушить и перевести элементы в раствор. Для этого применяются следующие методы:

- Мокрая минерализация в открытых системах: нагревание образца с концентрированными кислотами (HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$) при нагревании. При данном методе имеется риск потерь летучих элементов;
- Микроволновое разложение: современный и предпочтительный метод. Образец помещается в герметичный тефлоновый автоклав с кислотами и нагревается в микроволновой печи.

Преимущества: высокие температура и давление, что ускоряет разложение; отсутствие потерь и загрязнений; минимальное использование кислот.

- Метод Шёнигера: простой метод для определения галогенов и серы. Образец сжигается в колбе, заполненной кислородом, а продукты поглощаются подходящим раствором.

Пример практического применения

Перед исследователем стоит задача проанализировать черный пластиковый корпус электронного устройства на соответствие директиве RoHS.

В ходе анализа исследователем проводятся следующие операции:

1 Экспресс-анализ методом XRF (рентгенофлуоресцентный анализ): прикладывается портативный или лабораторный XRF-анализатор к корпусу. В результате прибор показывает повышенное содержание брома и свинца;

2 Точное количественное определение (лабораторный анализ): отбирается представительная проба, измельчается и проводится микроволновое разложение в смеси азотной и плавиковой кислот. Далее

методом ICP-MS определяется точная концентрация Pb, Cd, Hg, Cr и Br. Устанавливается, что содержание Pb превышает допустимый предел 0,1%;

3 Идентификация источника загрязнения методом СЭМ/EDS. Под микроскопом изучается поперечный срез образца. В результате EDS-карта показывает, что свинец локализован в отдельных мелких частицах. Спектр EDS указывает на возможный состав – сульфат свинца.

В результате комплексного анализа исследователем делается следующий вывод: в материал был добавлен неразбавленный пигмент на основе сульфата свинца, что привело к нарушению норм RoHS.

Таким образом, выбор метода анализа элементного состава полимеров зависит от конкретной задачи:

- Для быстрого скрининга и сортировки идеален XRF;
- Для точного мультиэлементного анализа следовых количеств "золотым стандартом" является ICP-MS после микроволновой пробоподготовки;
- Для изучения морфологии и локального распределения элементов незаменим СЭМ/EDS;
- Для анализа органических элементов и установления брутто-формулы используется CHNS-анализатор.

Комплексное использование этих методов позволяет полностью охарактеризовать элементный состав полимерного материала, обеспечивая контроль качества, безопасность и решение сложных технологических задач.

Глава 5. Структурные методы на примере рентгеноструктурного анализа

Рентгеноструктурный анализ (РСА), или рентгеновская дифракция (XRD), является основным методом для изучения кристаллической структуры материалов. Его применение к полимерам имеет свою специфику, так как полимеры редко бывают полностью кристаллическими – большинство из них являются полукристаллическими, содержащими как упорядоченные (кристаллические), так и неупорядоченные (аморфные) области.

Основан на явлении дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке. Когда монохроматическое рентгеновское излучение падает на упорядоченную структуру, оно рассеивается атомами. Если рассеянные волны находятся в фазе, они усиливают друг друга, создавая дифракционный максимум (рефлекс).

Принципиальная схема рентгеноструктурного анализатора представлена на рисунке 26.

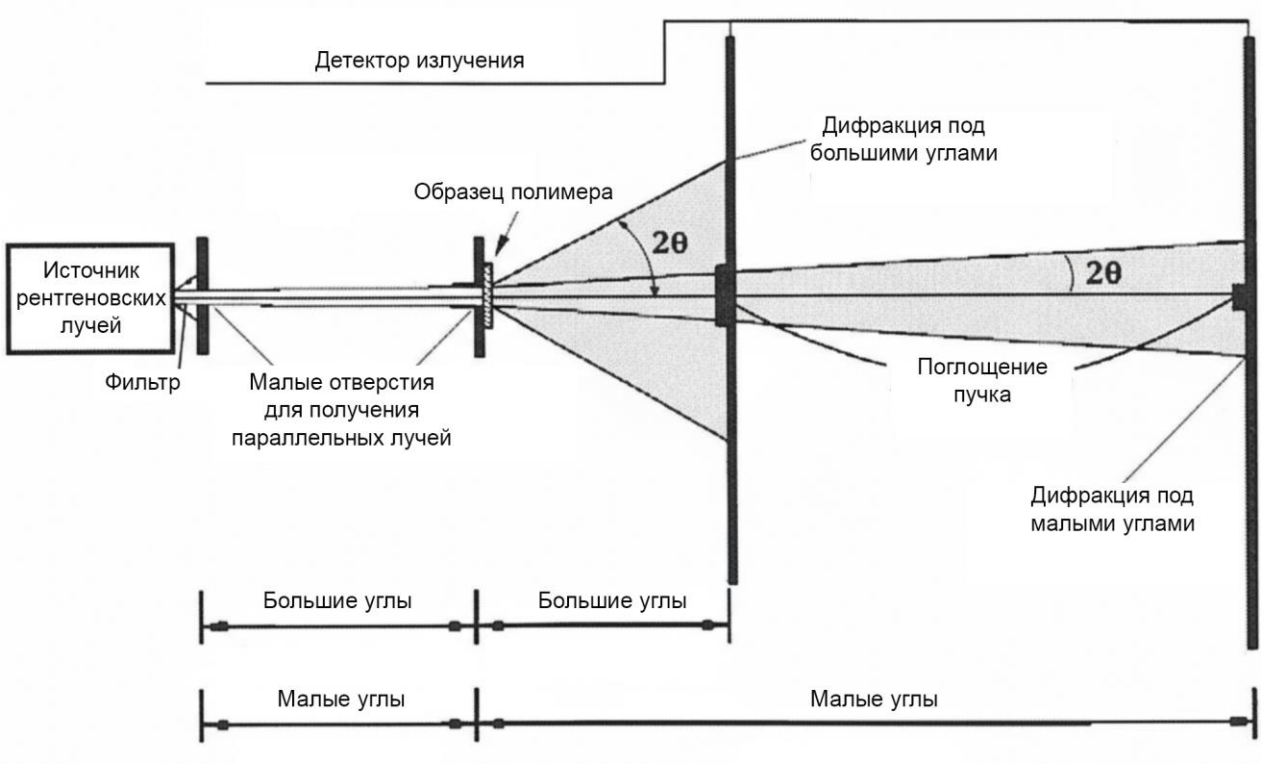


Рисунок 26 – Принципиальная схема рентгеноструктурного анализатора

Условие Брэгга-Вульфа:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \ , \qquad (2)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения,

d – межплоскостное расстояние в кристалле,

θ – угол скольжения (угол между падающим лучом и кристаллической плоскостью),

n – порядок отражения.

Измеряя углы θ, под которыми наблюдаются дифракционные максимумы, можно рассчитать межплоскостные расстояния d, которые являются уникальной характеристикой данного кристаллического вещества.

Кристаллиты в полимерах имеют малые размеры (нанометры) и часто являются несовершенными. Это приводит к уширению дифракционных пиков. Аморфная фаза дает широкий размытый гало (аморфный ореол) на дифрактограмме.

Ключевые применения РСА для анализа полимеров

1 Определение степени кристалличности – это одно из самых важных и распространенных применений.

Интенсивность дифракционной картины пропорциональна количеству рассеивающего вещества. Сравнивая интегральную интенсивность (площадь) всех кристаллических пиков с интенсивностью аморфного гало, можно рассчитать степень кристалличности.

Для этого дифрактограмму разделяют на кристаллическую и аморфную компоненту (часто с использованием эталонного аморфного образца). Степень кристалличности рассчитывают по формуле:

$$\text{СК} = \frac{S_{\text{КП}}}{S_{\text{КП}} + S_{\text{АГ}}} \times 100\% \ , \qquad (3)$$

где СК – степень кристалличности,

$S_{КП}$ – площадь кристаллических пиков;

$S_{АГ}$ – площадь аморфного гало.

Степень кристалличности напрямую влияет на плотность, механическую прочность, твердость, температуру плавления и химическую стойкость полимера.

2 Идентификация кристаллических фаз и полиморфизм – многие полимеры могут кристаллизоваться в разных кристаллических модификациях (полиморфных формах), которые имеют разные свойства, например:

- Полипропилен (PP) существует в α- (моноклинная), β- (гексагональная) и γ- (триклинная) формах. Каждая форма имеет уникальный набор межплоскостных расстояний d и, следовательно, уникальную дифрактограмму. α-форма самая стабильная и распространенная, β-форма обладает повышенной ударной вязкостью;
- Полиэтилентерефталат (PET) может существовать в аморфном состоянии и в двух кристаллических формах (триклинная и др.).
- Поливинилиденфторид (PVDF) имеет как минимум четыре кристаллические фазы (α, β, γ, δ), причем β-фаза является пьезо- и пироэлектрической.

РСА позволяет идентифицировать эти фазы, изучать фазовые переходы и контролировать условия обработки (температуру, скорость охлаждения, растяжение) для получения нужной модификации.

3 Изучение текстуры и ориентации макромолекул – при переработке (например, экструзии, выдувном формовании, растяжении) полимерные цепи ориентируются в определенном направлении. В ориентированном образце интенсивность дифракционных рефлексов будет зависеть от ориентации образца относительно первичного пучка.

Для изучения используется рентгенография на плоскую пленку (для качественной оценки) или использование текстурированного гониометра для записи полюсных фигур (для количественного анализа).

Например, при растяжении полиэтилена цепи выстраиваются вдоль направления растяжения. Соответствующие кристаллографические плоскости будут давать максимумы интенсивности в направлениях, перпендикулярных оси ориентации. Это позволяет оценить степень и тип ориентации, что критически важно для понимания анизотропии свойств пленок и волокон.

4 Определение размера кристаллитов и микронапряжений. Как упоминалось выше, малый размер кристаллитов и их несовершенство приводят к уширению дифракционных пиков. По формуле Шеррера возможно оценить размер упорядоченных областей в полимере, который обычно составляет 5-50 нм:

$$D = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos\theta) , \qquad (4)$$

где D – средний размер кристаллита в направлении, перпендикулярном отражающей плоскости;

K – безразмерная постоянная (~ 0,9);

B – ширина пика на полувысоте (в радианах) за вычетом инструментального уширения.

5 Анализ нанокомпозитов и наполненных полимеров. РСА – ключевой метод для исследования полимерных нанокомпозитов, особенно с слоистыми наполнителями.

Например, необходимо определить, произошло ли интеркалирование (внедрение полимерных цепей в межслоевое пространство наполнителя) или экфолиация (разделение слоев и их случайное распределение в матрице).

При анализе наполнитель имеет характерный рефлекс, соответствующий межслоевому расстоянию d001. Если полимер проникает между слоями, это расстояние увеличивается, и пик на дифрактограмме смещается в сторону меньших углов 2θ.

Типы экспериментов и подготовка образцов

1 Метод порошка – стандартный метод для изотропных полимерных порошков или гранул. Образец измельчают и помещают в держатель;

2 Анализ пленок и волокон:

- Пленки: анализируют в режиме пропускания или скользящего падения луча (для тонких пленок);
- Волокна: используют специальные держатели для изучения ориентации. Часто комбинируют с растягивающим устройством для исследований в реальном времени;

3 Проведение экспериментов в реальном времени:

- Термический анализ: нагрев и охлаждение образца непосредственно в дифрактометре позволяет изучать кинетику кристаллизации, плавления и фазовые переходы;
- Механическое растяжение: исследование изменения структуры и ориентации под нагрузкой.

Пример практического применения

Перед исследователем стоит задача изучить влияние скорости охлаждения на структуру и свойства литьевой отливки из полипропилена.

В ходе анализа проводятся следующие операции:

1 Подготовка образцов: изготавливают образцы, охлажденные с разной скоростью: быстрое охлаждение (в холодной форме) и медленное охлаждение (в термостатированной форме);

2 Съемка дифрактограмм: получают дифрактограммы для обоих образцов в диапазоне углов 2θ от 5° до 35°.

Анализ результатов:

1 Образец с медленным охлаждением: наблюдаются острые и интенсивные пики, характерные для α-формы ПП (например, рефлексы (110),

(040), (130)). Согласно расчету, обнаруживается высокая степень кристалличности (~50-60%). Расчет по Шерреру показывает относительно большие размеры кристаллитов.

2 Образец с быстрым охлаждением: пики той же α-формы, но значительно более широкие и менее интенсивные. Согласно расчету, обнаруживается низкая степень кристалличности (~30-40%), увеличена интенсивность аморфного гало.

Образец с медленным охлаждением будет более твердым, хрупким. Образец с быстрым охлаждением будет более вязким и ударопрочным.

В результате анализа установлено, что скорость охлаждения влияет на надмолекулярную структуру ПП, что позволяет целенаправленно регулировать его свойства при переработке.

Таким образом, рентгеноструктурный анализ предоставляет незаменимую информацию о надмолекулярной структуре полимеров:

- Он является количественным методом для определения степени кристалличности;
- Позволяет идентифицировать кристаллические фазы и изучать полиморфизм;
- Дает уникальные данные об ориентации макромолекул;
- Позволяет оценить размер кристаллитов;
- Является ключевым инструментом для анализа полимерных нанокомпозитов.

Таким образом, РСА является мостом между условиями синтеза и переработки полимера и его конечными физико-механическими свойствами, делая его фундаментальным методом в науке и технологии полимеров.

Глава 6. Методы анализа влажности

Определение содержания влаги в полимерах – это критически важная процедура, так как даже следовые количества воды могут катастрофически влиять на процесс переработки и конечные свойства материала:

1 Гидролитическая деструкция – при высоких температурах переработки (экструзия, литье под давлением) вода вызывает химический распад цепей. Особенно критично для:

- Полиэфиров: ПЭТ (полиэтилентерефталат), ПБТ (полибутилентерефталат). Происходит разрыв сложноэфирной связи, что приводит к падению молекулярной массы и, следовательно, прочности;
- Полиамидов (PA6, PA66) – происходит разрыв амидной связи. Полиамиды гигроскопичны и требуют обязательной сушки;
- Поликарбоната (PC), Полиуретанов (PU).

2 Дефекты изделий. Вода при нагревании испаряется, вызывая:

- Пузыри и поры внутри и на поверхности изделия;
- Серебрение – следы от выходящего пара;
- Низкое качество поверхности (матовая, шероховатая);
- Ухудшение физико-механических свойств: снижение ударной вязкости, прочности на разрыв;
- Проблемы с пигментами и добавками: Влажность может привести к агломерации наполнителей и нестабильной работе.

Методы определения содержания влаги

Методы делятся на две большие группы: прямые (измеряют непосредственно воду) и косвенные (измеряют связанный параметр).

Группа 1. Прямые (абсолютные) методы

Прямые (абсолютные) методы основаны на прямом определении массы или количества воды в образце. Они считаются наиболее точными и часто используются для калибровки других методов.

1 Метод гравиметрического анализа (высушивание до постоянной массы) – измерение потери массы образца после его высушивания в определенных условиях.

Для проведения анализа взвешивают пустой сухой бюкс, в него помещают навеску полимера (2-5 г) и взвешивают снова.

Бюкс с образцом помещают в сушильный шкаф и выдерживают при заданной температуре и времени (например, для полиамида: 105°C, 3-4 часа; для ПЭТ: 120-150°C). Температура должна быть выше T_c (температуры стеклования), но ниже температуры начала разложения.

Далее образец вынимают, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Процедуру повторяют до достижения постоянной массы (когда разница между взвешиваниями становится меньше заданного допуска).

Влажность рассчитывают по формуле:

$$\text{Влажность, \%} = [(m_1 - m_2) / (m_1 - m_0)] \cdot 100\% , \qquad (5)$$

где m_0 — масса пустого бюкса,

m_1 — масса бюкса с влажным образцом,

m_2 — масса бюкса с высушенным образцом.

К преимуществам метода можно отнести простоту и дешевизну анализа (не требует сложного оборудования), а также высокую точность при правильном выполнении.

Из недостатков можно выделить длительность (может занимать несколько часов); риск окисления или термической деградации полимера при

высокой температуре; метод не подходит для полимеров, которые могут терять не только воду, но и летучие пластификаторы, мономеры.

2 Метод Карла Фишера (кулонометрический и волюмометрический) – это стандарт точного определения воды в полимерах. В ходе анализа происходит химическая реакция между водой и реагентом Карла Фишера, в основе которой лежит восстановление йода сернистым ангидридом в присутствии воды в метаноле и пиридине (или других основаниях).

- Кулонометрический метод: йод генерируется электрохимически непосредственно в ячейке. Количество электричества, затраченное на генерацию йода, строго эквивалентно количеству воды в образце. Идеален для следовых количеств воды (от 1 ppm до 5%);
- Волюмометрический метод: титрант (реагент Карла Фишера) с известной концентрацией добавляется из бюретки. По объему израсходованного титранта рассчитывают количество воды. Подходит для более высоких содержаний (> 0,1%).

Процедура анализа влаги для полимеров:

- Прямое введение: подходит для легко плавящихся полимеров (например, полиолефинов). Измельченный образец вводят прямо в титровальную ячейку, нагревают и перемешивают, высвобождая воду;
- Испарение (нагревательная печь-шприц): наиболее распространенный и точный метод. Образец помещают в печь, через которую продувается сухой газ-носитель. Печь нагревается до строго заданной температуры (может достигать 300°C), вода испаряется и газом-носителем переносится в титровальную ячейку. Это позволяет анализировать тугоплавкие и труднорастворимые полимеры, а также избежать мешающего влияния побочных реакций с полимером.

К преимуществам метода можно отнести очень высокую точность и селективность; высокую чувствительность (до 1-10 мкг воды); скорость анализа (5-15 минут на анализ); возможность автоматизации.

Из недостатков можно выделить высокую стоимость оборудования и реагентов; требуется квалифицированный персонал; реагенты токсичны и гигроскопичны.

Группа 2. Косвенные (быстрые) методы

Косвенные методы используются для экспресс-контроля в технологическом процессе.

1 Диэлектрический (емкостной) метод – вода имеет очень высокую диэлектрическую проницаемость ($\varepsilon \approx 80$), в то время как у большинства полимеров она низкая ($\varepsilon \approx 2$-4). Присутствие влаги значительно увеличивает диэлектрическую проницаемость материала.

Для проведения анализа используются портативные или встроенные датчики влажности. Датчик прижимают к образцу полимера (или гранулы засыпают в измерительную ячейку), и прибор измеряет диэлектрическую проницаемость, переводя ее в проценты влажности.

К преимуществам метода можно отнести мгновенное получение результата; неразрушающий контроль; портативность; возможность встраивать в бункер сушилки для непрерывного контроля.

Из недостатков можно выделить необходимость калибровки для каждого типа полимера (на форму гранул, плотность, наличие добавок); метод менее точен, чем гравиметрический метод или метод К. Фишера.

2 Спектроскопические методы (ближний ИК-диапазон, NIR) – молекулы воды имеют характерные полосы поглощения в ближней ИК-области (например, комбинация колебаний O-H при ~1940 нм и первая обертонная полоса при ~1450 нм). Интенсивность поглощения пропорциональна концентрации воды.

Для проведения анализа требуются NIR-спектрометры с оптическими зондами. Зонд направляют на поток гранул или готовое изделие, и спектрометр регистрирует спектр поглощения.

К преимуществам метода можно отнести очень быстрое и неразрушающее измерение; возможность дистанционного анализа и создания карт распределения влаги по объему изделия; возможность встраивать в технологическую линию.

Из недостатков можно выделить необходимость построения сложных калибровочных моделей с использованием референтных методов (К. Фишера); метод чувствителен к изменению геометрии образца, температуры, наличию других компонентов.

Таким образом, контроль влажности – не просто формальность, а необходимое условие для обеспечения высокого качества полимерных изделий и стабильности технологического процесса.

Выбор метода зависит от задачи:

- Для точного определения и сертификации – метод Карла Фишера с испарительной печью;
- Для быстрого технологического контроля у бункера экструдера – диэлектрический влагомер;
- Для встроенного контроля в реальном времени – NIR-спектроскопия;
- Как простой и дешевый лабораторный метод – гравиметрический;
- Образец должен быть репрезентативным. Его необходимо герметично упаковывать сразу после отбора, чтобы избежать поглощения влаги из воздуха (особенно для гигроскопичных полиамидов);
- Температура анализа в методах с нагревом должна подбираться так, чтобы полностью удалить воду, но не вызвать разложение полимера.

Заключение

Проведенный обзор, представленный в учебно-методическом пособии, демонстрирует, что эффективный контроль состава и свойств полимерного сырья и готовой продукции требует комплексного подхода, при котором различные аналитические техники взаимно дополняют друг друга. Спектроскопические методы (ИК-Фурье, ЯМР, ЭПР) предоставляют глубокую информацию о химической структуре и молекулярной динамике. Хроматографические методики (ГХ, ВЭЖХ, ГПХ) являются незаменимыми для разделения сложных смесей и определения молекулярно-массового распределения. Мощь гибридных методов (хромато-масс-спектрометрия) раскрывается при решении задач идентификации и установления строения сложных компонентов. Методы элементного и структурного анализа, а также анализа влажности, завершают картину, обеспечивая контроль за содержанием ключевых элементов, надмолекулярной организацией и критическими технологическими параметрами.

Изложение материала, построенное по единому принципу «от теории – к практике», подкрепленное конкретными примерами и методиками пробоподготовки, позволяет не только усвоить фундаментальные основы методов, но и сформировать навыки их применения для решения реальных производственных и исследовательских задач.

Таким образом, освоение материала данных учебно-методических указаний создает прочную основу для успешной профессиональной деятельности в области химии, технологии и исследования полимерных материалов, обеспечивая готовность к решению широкого спектра задач – от входного контроля сырья и управления технологическими процессами до анализа готовой продукции и решения проблем деструкции и старения.

Примерные темы рефератов

1 ИК-Фурье спектроскопия: от идентификации полимеров до изучения кинетики реакций;

2 Современные методы пробоподготовки в ИК-спектроскопии полимеров;

3 Метод ЯМР в анализе полимеров: определение тактичности и микроструктуры сополимеров;

4 Применение двумерных (2D) экспериментов ЯМР для установления структуры сложных полимерных систем;

5 ЭПР-спектроскопия как уникальный инструмент для исследования радикальных процессов в полимерах;

6 Гель-проникающая хроматография (ГПХ) как «золотой стандарт» определения молекулярно-массового распределения полимеров;

7 Современные системы детектирования в ГПХ: светорассеяние, вискозиметрия и их комбинации для всесторонней характеристики макромолекул;

8 Применение газовой хроматографии для анализа летучих органических соединений (ЛОС) и остаточных мономеров в полимерных материалах;

9 Роль высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) в анализе полимерных добавок;

10 Тонкослойная хроматография (ТСХ) в полимерном анализе: возможности и ограничения метода для экспресс-контроля;

11 Хромато-масс-спектрометрия как мощнейший инструмент идентификации компонентов в полимерных системах;

12 Сравнительный анализ методов элементного анализа полимеров: ICP-MS, XRF, CHNS-анализ;

13 Рентгенофлуоресцентный анализ (XRF) в промышленности;

14 Методы пробоподготовки полимеров для элементного анализа: мокрая минерализация и микроволновое разложение;

15 Рентгеноструктурный анализ (РСА) для изучения надмолекулярной структуры полукристаллических полимеров;

16 Определение степени кристалличности полимеров методом РСА: методики и практическое значение;

17 Метод Карла Фишера: теория и практика определения влажности в полимерах;

18 Экспресс-методы контроля влажности в технологическом процессе переработки полимеров;

19 Комплексный аналитический подход к идентификации неизвестного полимерного материала;

20 Физико-химические методы исследования деструкции и старения полимерных материалов;

21 Аналитический контроль качества на различных стадиях производства полимерных изделий;

22 Сравнительный анализ возможностей ИК-спектроскопии и ЯМР для определения химической структуры полимеров;

23 Задачи и методы анализа полимерных композитов и нанокомпозитов;

24 Роль аналитической химии в решении проблем переработки и рециклинга пластиковых отходов;

25 Методы исследования кинетики и механизма реакций полимеризации в реальном времени.

Вопросы для самоподготовки и контроля

Спектроскопические методы анализа

1 На чем основан метод ИК-Фурье спектрометрии?

2 В чем заключаются ключевые преимущества Фурье-спектрометров перед классическими дисперсионными?

3 Что такое волновое число ($см^{-1}$) и как оно связано с длиной волны?

4 Каков типичный диапазон волновых чисел в среднем ИК-спектре?

5 Назовите характерные полосы поглощения в ИК-спектрах для полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ).

6 Как с помощью ИК-спектроскопии можно изучать кинетику химической реакции (например, отверждения эпоксидной смолы)?

7 Сформулируйте закон Бугера-Ламберта-Бера и объясните, как он используется для количественного анализа в ИК-спектроскопии.

8 Как с помощью ИК-спектроскопии можно определить степень кристалличности полиэтилена?

9 Какие основные методы подготовки образцов полимеров для ИК-спектроскопии вы знаете?

10 По каким признакам в ИК-спектре можно определить фотоокислительную деструкцию полипропилена?

11 На каких физических принципах основан метод ЯМР?

12 Какие ядра наиболее часто исследуются в ЯМР полимеров и почему?

13 Что такое химический сдвиг и какую информацию он несет?

14 Какую информацию предоставляет константа спин-спинового взаимодействия (J)?

15 В чем заключается уникальная способность ЯМР по изучению тактичности полимеров?

16 Как с помощью ЯМР можно отличить статистический сополимер от блок-сополимера?

17 Какие основные типы одномерных и двумерных экспериментов ЯМР используются для анализа полимеров?

18 В каких случаях применяется твердотельная ЯМР-спектроскопия и что такое MAS (Magic Angle Spinning)?

19 Какие дейтерированные растворители используются в растворной ЯМР-спектроскопии полимеров?

20 Чувствителен ли метод ЭПР и к каким частицам?

21 Почему прямое наблюдение большинства полимеров методом ЭПР невозможно?

22 Опишите, как метод ЭПР используется для исследования радикальной полимеризации.

23 Что такое спиновые ловушки и для чего они применяются в ЭПР?

24 Каким образом ЭПР используется для изучения механической и фотоокислительной деструкции полимеров?

25 В чем заключается метод спинового зондирования и спиновых меток?

26 Как с помощью спиновых меток можно определить температуру стеклования полимера?

27 Почему многие ЭПР-эксперименты проводятся при низких температурах?

Хроматографические методы анализа

28 Почему прямой анализ полимеров методом газовой хроматографии невозможен?

29 Каковы основные области применения ГХ в анализе полимеров?

30 В чем суть пиролизной газовой хроматографии (Пир-ГХ) и какую информацию она предоставляет?

31 Какие продукты пиролиза характерны для полиметилметакрилата (ПММА) и полистирола (ПС)?

32 В чем основное преимущество жидкостной хроматографии перед газовой при анализе полимеров?

33 Опишите принцип разделения в гель-проникающей хроматографии (ГПХ).

34 Какой порядок элюирования макромолекул в ГПХ (от больших к малым или наоборот) и почему?

35 Что такое молекулярно-массовое распределение (ММР) и почему его определение так важно?

36 Для анализа каких полимеров применяется ионообменная хроматография?

37 Каковы основные преимущества и недостатки ТСХ по сравнению с ВЭЖХ и ГХ?

38 Каковы основные области применения ТСХ в анализе полимерных систем?

39 Как с помощью ТСХ можно контролировать ход реакции полимеризации?

40 Почему ТСХ не подходит для прямого анализа высокомолекулярных полимеров?

Гибридные методы анализа (хромато-масс-спектрометрия)

41 В чем основное преимущество гибридных хромато-масс-спектрометрических методов?

42 Опишите принцип работы и области применения пиролизной ГХ-МС (Пир-ГХ-МС) для анализа полимеров.

43 Какие задачи решаются с помощью ЖХ-МС в анализе полимеров?

44 Какой метод масс-спектрометрии часто используется для прямого определения ММР полимеров и олигомеров?

45 Какие типы масс-анализаторов вы знаете и в чем их особенности (квадруполь, ионная ловушка, времяпролетный)?

Методы элементного анализа

46 Для каких целей проводится элементный анализ полимеров?

47 Назовите основные методы элементного анализа, требующие пробоподготовки (разрушающие).

48 Опишите принцип рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) и его преимущества для анализа полимеров.

49 Для каких целей используется метод CHNS-анализа?

50 Какой метод пробоподготовки является наиболее современным и эффективным для методов ICP?

Структурные методы (рентгеноструктурный анализ)

51 На каком физическом явлении основан рентгеноструктурный анализ (РСА)?

52 Запишите и объясните условие Брэгга-Вульфа.

53 Почему дифрактограмма полукристаллического полимера содержит и острые пики, и размытое гало?

54 Как с помощью РСА определяют степень кристалличности полимера?

55 Что такое полиморфизм полимеров? Приведите пример (полипропилен, PVDF).

56 Как РСА используется для изучения ориентации макромолекул в пленках и волокнах?

57 Как с помощью РСА изучают полимерные нанокомпозиты с слоистыми наполнителями?

Методы анализа влажности

58 Почему контроль влажности в полимерах критически важен для их переработки и эксплуатации?

59 Какие полимеры наиболее чувствительны к гидролитической деструкции?

60 Опишите суть гравиметрического метода определения влажности.

61 В чем заключаются основные недостатки гравиметрического метода?

62 Опишите принцип кулонометрического метода Карла Фишера. Почему метод Карла Фишера считается «золотым стандартом» в определении влажности?

63 Что такое метод испарения в анализе по Карлу Фишеру и каковы его преимущества?

64 На чем основаны диэлектрический (емкостной) метод и NIR-спектроскопия для определения влажности?

65 Какой метод вы бы выбрали для точного сертификационного анализа, а какой для экспресс-контроля у бункера экструдера?

Темы практических работ

ИК-Фурье спектрометрия

А) Задача: Определить тип неизвестного пластикового изделия (образцу № X) и подтвердить его идентификацию.

Ход анализа: С помощью твердофазной приставки снять спектр с поверхности образца. Сравнить полученный спектр с библиотекой стандартных спектров полимеров. Определить материал по характерным полосам поглощения.

Б) Задача: Оценить эффективность работы стабилизатора в полипропилене после термостарения.

Ход анализа: С помощью твердофазной приставки снять спектр с исходного образца полипропилена и образца, подвергнутого нагреванию в термостате при 150°C в течение 100 часов. Сравнить спектры, обратив внимание на появление и интенсивность полос карбонильных групп (C=O, ~1715 $см^{-1}$) и гидроксильных групп (O-H, ~3400 $см^{-1}$). Сделать вывод о степени окисления.

В) Задача: Провести полуколичественный анализ содержания наполнителя (карбоната кальция, $CaCO_3$) в полипропиленовой композиции.

Ход анализа: С помощью твердофазной приставки снять спектр с образца. Использовать полосу поглощения карбонат-иона (CO_3^{2-}) в области ~870 $см^{-1}$. Построить калибровочный график по стандартным образцам с известным содержанием $CaCO_3$ и определить его концентрацию в неизвестном образце.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)

А) Задача: Определить соотношение мономерных звеньев в статистическом сополимере стирола и акрилонитрила (САН).

Ход анализа: Изучить ^{1}H-ЯМР спектр образца. Идентифицировать сигналы: ароматические протоны стирола (6,5-7,5 м.д.) и метиленовой группы акрилонитрила (~3,5 м.д.). Рассчитать мольное соотношение стирола и акрилонитрила по интегральным интенсивностям характерных сигналов.

Б) Задача: Охарактеризовать тактичность промышленного образца полипропилена.

Ход анализа: Изучить ^{13}C-ЯМР спектр. Проанализировать область сигналов метильных групп (~20-22 м.д.). Наличие и соотношение сигналов для метильных групп в изо-, синдио- и атактических триадах позволят оценить стереорегулярность полимера.

В) Задача: Идентифицировать концевые группы в олигоэфире на основе этиленгликоля.

Ход анализа: Изучить ^{1}H-ЯМР спектр образца. Идентифицировать сигналы метиленовых протонов цепи и концевых групп (-CH_2-OH). По соотношению интенсивностей сигналов цепи и концевых групп подтвердить природу концевых групп и оценить среднечисленную молекулярную массу.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)

А) Задача: Изучить кинетику распада радикального инициатора в растворе при нагревании.

Ход анализа: Приготовить раствор инициатора в инертном растворителе. Поместить в кварцевую трубку и установить в спектрометр с термостатированием. Нагревать образец и снимать спектры ЭПР через равные промежутки времени. Следить за уменьшением интенсивности сигнала радикалов, образующихся при распаде АИБН. Оценить период полураспада.

Б) Задача: Обнаружить и идентифицировать радикалы, образующиеся при механическом разрушении полимера (например, тефлона).

Ход анализа: Поместить образец полимера в ампулу. Охладить до 77 К (жидкий азот). Измельчить образец непосредственно в ампуле (механическая

деструкция). Перенести ампулу в спектрометр и снять спектр ЭПР при низкой температуре. По форме спектра сделать вывод о природе образующихся макрорадикалов.

В) Задача: Используя спиновый зонд, определить температуру стеклования (T_c) аморфного полимера (например, полистирола).

Ход анализа: Ввести стабильный нитроксильный радикал (спиновый зонд) в полимерную пленку. Записать спектры ЭПР в диапазоне температур, охватывающем ожидаемую T_c. Проанализировать изменение формы спектра (отношения интенсивностей компонент) от температуры. Резкое изменение подвижности зонда укажет на температуру стеклования.

Хроматографические методы анализа

А) Задача: Количественно определить содержание остаточного стирола в образце полистирола.

Ход анализа: Точную навеску полистирола растворить в толуоле. Ввести раствор в инжектор ГХ с ПИД. Использовать метод внутреннего стандарта (например, изооктан). По калибровочному графику, построенному для стирола, рассчитать его концентрацию в образце.

Б) Задача: Идентифицировать пластификатор в гибком образце ПВХ.

Ход анализа: Провести экстракцию пластификатора из измельченного ПВХ диэтиловым эфиром. Сконцентрировать экстракт. Проанализировать экстракт методом ГХ-МС. Идентифицировать пластификатор (например, диоктилфталат) по масс-спектру и времени удерживания, сравнив с библиотекой.

В) Задача: С помощью Пир-ГХ установить, является ли неизвестный образец полимерной пленки полиэтиленом или полипропиленом.

Ход анализа: Поместить микроколичество пленки в пиролизер. Провести пиролиз при 600°C. Разделить продукты пиролиза на капиллярной колонке. Зарегистрировать хроматограмму. Для ПЭ характерен ряд

алканов/алкенов, для ПП – иные продукты (димеры, тримеры). Идентифицировать полимер по профилю пиролизата.

Г) Задача: Определить молекулярно-массовое распределение (ММР) образца полиметилметакрилата (ПММА).

Ход анализа: Растворить образец в тетрагидрофуране. Провести анализ методом ГПХ с рифрактометрическим детектором. Сравнить время удерживания с калибровочной зависимостью, построенной по стандартам полистирола. Рассчитать M_n, M_w и индекс полидисперсности (PDI).

Д) Задача: Исследовать гидролитическую деструкцию полиэтилентерефталата (ПЭТ).

Ход анализа: Образцы ПЭТ до и после гидролитического старения (например, в автоклаве) растворить в гексафторизопропаноле. Провести анализ методом ГПХ. Сравнить ММР. Уменьшение средних молекулярных масс и увеличение полидисперсности у обработанного образца подтвердит деструкцию.

Е) Задача: Проконтролировать полноту протекания реакции поликонденсации.

Ход анализа: Отобрать пробы из реакционной массы в начале и в конце синтеза. Нанести их на ТСХ-пластинку. Рядом нанести пятно исходного мономера. Развить в подходящей системе растворителей. Проявить пластинку парами йода. Исчезновение пятна, соответствующего мономеру, в конечной пробе укажет на завершение реакции.

Ж) Задача: Провести качественный анализ олигомерных фракций в эпоксидной смоле.

Ход анализа: Нанести раствор смолы на ТСХ-пластинку. Развить в системе растворителей. После высушивания обработать пластинку реагентом, специфичным к эпоксидным группам. Наблюдаемая "лестница" пятен будет соответствовать олигомерам с разной степенью полимеризации.

З) Задача: Обнаружить продукты окисления на поверхности состаренного полиолефина.

Ход анализа: Провести смыв с поверхности старого и нового образца полярным растворителем. Сконцентрировать смывы. Нанести их на ТСХ-пластинку. Развить и проявить. Появление новых, более полярных пятен в пробе со старого образца укажет на наличие низкомолекулярных карбоновых кислот, альдегидов и др.

Хромато-масс-спектрометрия (ХМС)

А) Задача: Идентифицировать неизвестную полимерную пленку методом Пир-ГХ-МС.

Ход анализа: Провести пиролиз образца. По масс-спектрам основных продуктов пиролиза (мономер, димеры) идентифицировать полимер. Например, для поликарбоната характерен мономер бисфенол-А.

Б) Задача: Установить структуру олигомера в образце поверхностно-активного вещества.

Ход анализа: Провести анализ образца методом ЖХ-МС с ионизацией. По масс-спектрам отдельных хроматографических пиков определить молекулярную массу олигомеров и природу концевых групп по масс-разнице между соседними членами гомологического ряда.

В) Задача: Обнаружить миграцию пластификатора из упаковки в модельный пищевой продукт.

Ход анализа: Провести экстракцию модельного продукта (например, масла), находившегося в контакте с упаковкой. Проанализировать экстракт методом ГХ-МС. Идентифицировать пластификатор по масс-спектру и подтвердить его миграцию.

Методы элементного анализа

А) Задача: Определить содержание тяжелых металлов (Pb, Cd, Hg) в пластиковой игрушке.

Ход анализа: Провести микроволновое разложение образца в смеси азотной и плавиковой кислот. Проанализировать полученный раствор методом ICP-MS. Сравнить полученные концентрации с допустимыми пределами.

Б) Задача: Количественно определить содержание брома в полимерном образце, содержащем бромированный антипирен.

Ход анализа: Провести анализ измельченного образца методом рентгенофлуоресцентного анализа (XRF). Использовать калибровку, подготовленную для брома. Рассчитать процентное содержание брома.

В) Задача: Определить элементный состав (C, H, N, S) неизвестного волокна для его предварительной идентификации (например, отличить полиамид от полиуретана).

Ход анализа: Сжечь точную навеску образца в CHNS-анализаторе. По процентному содержанию элементов, особенно азота, сделать предположение о природе полимера.

Структурные методы и анализ влажности

А) Задача: Определить степень кристалличности образцов полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и низкой плотности (ПЭНП).

Ход анализа: Снять дифрактограммы обоих образцов. Провести разделение пиков на кристаллическую и аморфную компоненту. Рассчитать и сравнить степени кристалличности. Сделать вывод о связи структуры и свойств.

Б) Задача: Идентифицировать кристаллическую фазу в пленке из поливинилиденфторида.

Ход анализа: Снять дифрактограмму пленки. Сравнить положение и соотношение дифракционных пиков с литературными данными для α-, β- и γ-фаз полимера. Определить, какая фаза является преобладающей.

В) Задача: Изучить влияние одноосного растяжения на ориентацию макромолекул в полиэтиленовой пленке.

Ход анализа: Снять дифрактограммы неориентированной и ориентированной (растянутой) пленки. Сравнить интенсивности рефлексов, например. Изменение соотношения интенсивностей при вращении образца укажет на возникновение текстуры.

Г) Задача: Точное определение влажности гигроскопичного полиамида-6.

Ход анализа: Использовать кулонометрический метод Карла Фишера с приставкой для испарения. Поместить навеску полимера в печь, нагретую до 150-200°C. Высвободившаяся влага транспортируется в титровальную ячейку. Рассчитать содержание воды.

Д) Задача: Сравнить эффективность сушки поликарбоната в вакуумной сушилке.

Ход анализа: Взять пробы гранул до сушки и через 2, 4, 6 часов сушки. Быстро провести анализ каждой пробы с помощью портативного диэлектрического влагомера, предварительно откалиброванного для ПК. Построить график "влажность - время сушки".

Е) Задача: Оценить равномерность распределения остаточной влаги по сечению готового литьевого изделия из ПЭТФ.

Ход анализа: Использовать NIR-спектрометр с оптическим зондом. Провести сканирование поверхности изделия и его среза. По интенсивности полосы поглощения воды (~1940 нм) построить карту распределения влажности и выявить возможные зоны с повышенным содержанием воды.

Литература

1 Воскресенский С.Л., Иванов А.В. Аналитическая химия полимеров. — М.: Химия, 2010. — 376 с.

2 Полуэктова В. А. Технический анализ полимеров: учебное пособие / В.А. Полуэктова, В.Д. Мухачева. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2016. – 207 с.

3 Сутягин В.М., Ляпков А.А. Физико-химические методы исследования полимеров: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 130 с.

4 Хаслам Дж., Виллис Г.А. Идентификация и анализ полимеров. Пер. с англ. А.Я.Лазариса - М.: Химия, 1971. — 432 с.

5 ИК-спектроскопия в анализе полимеров. Лабораторный практикум [Текст]: учеб. пособие / А.С. Губин, А.А. Кушнир, Н.Ю. Санникова, П.Т. Суханов; Воронеж. гос. ун-т инж. технол. – Воронеж: ВГУИТ, 2019. – 67 с.

6 Анализ полимеризационных пластмасс: практическое руководство / В.А. Баландина, Д.Б. Гурвич, М.С. Клещева, А.П. Николаева – М. – Л.: Химия, 1965. – 512 с.

7 Анализ конденсационных полимеров / Л.С. Калинина, М.А. Моторина, Н.И. Никитина, Н.А. Хачапуридзе. – М.: Химия, 1984. – 296 с.

8 Татурина, Л.И. Спектральный анализ полимеров / Л.И. Татурина, Ф.О. Позднякова. – Л.: Химия, 1986. – 248 с.

9 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.

10 Лирова, Б.И. Анализ полимерных композиционных материалов: учебное пособие / Б.И. Лирова, Е.В. Русинова. – Екатеринбург: Издательство уральского университета, 2008. – 187 с.

11 Мельникова, М.А. Полимерные материалы: свойства, практическое применение: учебное пособие / М.А. Мельникова. – Благовещенск: Амурский государственный университет, 2013. – 86 с.

12 Кленин, В. И. Высокомолекулярные соединения: учебник / В.И. Клеин, И.В. Федусеенко. – СПб.: Лань, 2013. – 512 с.

13 Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнев. – М.: Колос, 2007. – 367 с.

14 Новопольцева, О.М. Современные физико-химические методы исследования органических веществ и полимеров [Электронный ресурс]: учебное пособие / О.М. Новопольцева, Б.С. Орлинсон, О.В. Бычкова // Сборник «Учебные пособия». Серия «Технические дисциплины». – Выпуск 4. – Электрон. текстовые дан. (1 файл: 2,34 МБ) – Волгоград: ВПИ (филиал) ВолгГТУ, 2012 г.

15 Адаменко, Н. А. Свойства полимерных материалов : учеб. пособие / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова ; ВолгГТУ. – Волгоград, 2018. – 96 с. ISBN 978-5-9948-2951-6

16 Полуэктова, В.А. Методы исследования полимерных материалов. Теория и практика: учебное пособие / В. А. Полуэктова. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2023. – 217 с.

17 Смирнова, Н. Н. Инфракрасная спектроскопия в химии высокомолекулярных соединений : учеб. пособие / Н. Н. Смирнова, В. Ю. Чухланов ; Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2021. – 84 с. ISBN 978-5-9984-1406-0

18 Хараев, А. М. Основы хроматографического анализа, применение хроматографии при исследовании полимеров [Текст] : учебное пособие / А. М. Хараев, В. Н. Шелгаев, Р. Ч. Бажева, М. Б. Бегиева, Е. В. Солодова, М. Б. Гокжаев, К. В. Фролов, А. С. Шабаев. – Нальчик : Каб.-Балк. ун-т, 2020. – 116 с.

19 Смит А. Прикладная ИК-спектроскопии. — М.: Мир, 1982. — 328 с.

20 Koenig, J.L. Spectroscopy of Polymers. 2nd Edition. — Elsevier Science, 1999.

21 W. J. Koshut, A. M. Arnold et al., Teaching polymer theory through the living polymerization and characterization of poly (methylmethacrylate) and

poly(butyl methacrylate) homo- and copolymers, J Chem Educ 96, (2019) 895–904, IF=1.763.

22 Siolek M., Henzel N., Matlengiewicz M., Microstructure study of poly (isobutyl acrylate) and poly (sec-butyl acrylate) by incremental analysis of ^{13}C NMR spectra. Journal of Polymer Research 23 (4) (2016) 67, IF=1.53.

23 Kong L., Jiang B. Free radical branching homopolymerization of asymmetrical divinyl monomers in isopropyl alcohol. Polymer 151 (2018) 316-324, IF=3.771.

24 Shuto Mochizuki, Naoki Ogiwara, Masayoshi Takayanagi et al., Sequence-regulated copolymerization based on periodic covalent positioning of monomers along one-dimensional nanochannels, Nat Commun 9, 329 (2019), IF=11.878.

Электронное учебное издание

Данил Дементьевич ЕФРЮШИН

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СОСТАВА ПОЛИМЕРОВ

Учебное пособие

по дисциплинам «Структура и свойства полимерных материалов», «Химия и физика полимеров», «Приборы и методы определения химического состава веществ и материалов» для студентов направлений: 18.03.01 и 18.04.01 «Химическая технология»

Технический редактор Н. А. Проскура

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

В начало

9 785756 815368