

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
НАБЕРЕЖНОЧЕЛНИНСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)
ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

**Анализ полимерных композиционных
материалов**

**Учебно-методическое пособие к лабораторным и
практическим занятиям по дисциплинам «Физико-
химия материалов», «Введение в физико-химию
полимеров», «Технология и переработка полимеров и
композитов»**

Набережные Челны

2017

УДК 691.175

Анализ полимерных композиционных материалов:
сост. Романова Н.В., Шафигуллин Л.Н., Гумеров И.Ф.,
Гумеров М.И. – Набережные Челны: НЧИ (ф) КФУ, 2017.
– 30 с.

Учебно-методическое пособие по проведению лабораторных и практических занятий по дисциплинам: «Физико-химия материалов» для студентов направления 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»; «Введение в физико-химию полимеров», «Технология и переработка полимеров и композитов» для студентов направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»

Рецензент: д.т.н., профессор, профессор кафедры «Материалы, технологии и качества» НЧИ КФУ Астащенко В.И.

@ НЧИ (ф) КФУ

2017 г.

Содержание

Введение	4
1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ	5
1.1 Внешний вид	5
1.2 Механические испытания	6
1.3 Определение плотности полимеров методом гидростатического взвешивания	7
2. АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ ПО ИХ ПОВЕДЕНИЮ В ПЛАМЕНИ	8
3. АНАЛИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ПРОДУКТАМ РАЗЛОЖЕНИЯ	11
3.1 Пиролиз пластмасс	11
3.2 Пиролиз резин	14
4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ В ПОЛИМЕРНОМ КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ	16
5. АНАЛИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ	17
6. АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ (ДСК)	22
Список литературы	29

Введение

Основная цель лабораторных и практических работ – углубленное изучение научно-теоретических основ физики, химии и механики полимеров и полимерных композиционных материалов и овладение современными методами, навыками экспериментально исследования свойств материалов с применением современного оборудования.

Необходимость издания настоящего методического указания диктуется более широким использованием разнообразных и новых методов исследования полимерных композиционных материалов.

Перед выполнением лабораторной работы студенту необходимо самостоятельно проработать соответствующий материал, используя конспект лекций, основную и дополнительную литературу, рекомендованную преподавателем. Проверка готовности студентов проводится преподавателем перед проведением лабораторных работ путем контрольного опроса.

Отчет о выполненной лабораторной работе оформляется в рабочей тетради и должен содержать: наименование, цель работы, задание, перечень применяемых материалов и оборудования, краткое содержание, результаты в виде таблиц, графиков, расчетов и выводы.

1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Для полимеров, как и для низкомолекулярных органических соединений, не существует единых схем систематического анализа, подобных схеме анализа неорганических веществ, поэтому при анализе полимеров необходимо проводить предварительные или ориентировочные опыты, которые позволяют выбрать направление дальнейших исследований. Главной целью предварительных испытаний является обнаружение основных элементов, типа структуры, функциональных групп, установление кислотного или основного характера исследуемого полимера.

1.1 Внешний вид

При первоначальном осмотре устанавливается визуально однородность или же отмечается число полимерных (неполимерных) слоев, составляющих образец. Если образец многослойный или неоднородный, то составляющие компоненты отделяют с учетом их свойств, и затем каждый из них идентифицируют отдельно. Физические свойства полимеров и их внешний вид во многом определяются структурой макромолекулярных цепей, которые могут быть гибкими или жесткими с линейной, разветвленной или сетчатой структурой. По физическому состоянию и внешнему виду образца (твердый, полужесткий, эластичный, воскообразный, дисперсный, прозрачный, мутный, и т.п.) можно сделать некоторые предположения о природе полимерной основы композиционного материала.

Полимерной основой эластичных образцов, как правило, являются полимеры-эластомеры: полибутадиеновые, полиизопреновые, полисилоксановые, полиуретановые каучуки. Из термопластов, которые при повышении температуры размягчаются, а при охлаждении возвращаются в исходное состояние, чаще всего встречаются полиэтилен, полипропилен, полиамиды. Подобные изменения не характерны для терморектопластов, которые с изменением температуры практически не меняют агрегатного состояния, а при высоких температурах подвергаются пиролизу с выделением газообразных продуктов разложения. Характерные свойства терморектопластов – высокая твердость, жесткость, хрупкость, неплавкость, незначительная растворимость в органических растворителях. Их излом имеет характерную зернистую структуру. Типичные реактопласты – фенопласты, эпоксидные смолы.

Полимерной основой прозрачных твердых, полужестких образцов и пленок являются, как правило, термопласты. Образцы, содержащие в качестве полимерной основы полиолефины, имеют чаще всего воскообразный вид. В дисперсиях дисперсной фазой могут быть полиолефины, поливинилацетатные пластики, фторполимеры, а дисперсионной средой - органические растворители, вода или их смеси. Газонаполненные полимеры чаще всего представлены эластичными и жесткими пенополиуретанами на основе простых и сложных полиэфиров, пенополиолефинами, вспененными полистиролами, пенополивинилхлоридом, вспененными мочевиноформальдегидными смолами, пенополиэпоксидами, пенофенопластами.

Цвет образца не является достоверной характеристикой принадлежности полимера к тому или иному классу, поскольку красители, пигменты и добавки могут изменить собственную окраску полимера. Однако для фенопластов коричневый и черный цвета являются естественными, что отличает их от других полимерных композиций.

1.2 Механические испытания

Образцы термопластов в отличие от терморектопластов можно проткнуть насквозь нагретой металлической спицей. После этого твердый образец, отнесенный к термопластам, можно подвергнуть испытанию на изгиб, характер которого свойственен определенным видам полимеров. Для этого конец образца размером 10x100x2 мм зажимают в тиски и изгибают под прямым углом. Образцы из полиэтилена, АБС-пластика (акрилонитрилбутадиенстирольного пластика) изгибаются и сохраняют изгиб; образцы из полистирола изгибаются с растрескиванием в месте изгиба и сохраняют изгиб; образцы из полиметилметакрилата и сополимеры стирола с метилметакрилатом растрескиваются при изгибе; образцы из жесткого поливинилхлорида, сополимеров этилена с пропиленом, композиции из смеси АБС-пластика и поливинилхлорида легко изгибаются и выпрямляются; образцы из политетрафторэтилена и полиамида изгибаются и пружинят при сгибании; образцы из полипропилена, пентапласта практически не изгибаются.

Для пленочных материалов проводят пробу на раздир. Кусочек пленки размером 15x50 мм слегка надрезают с любой стороны ножницами и тянут в противоположные стороны за края надреза, пытаясь разорвать пленку. Это же испытание проводят при надрезе пленки с другой стороны, перпендикулярно первому. Легко и прямо

разрываются пленки, изготовленные из ацетата целлюлозы и целлофана. Также без особых усилий рвутся пленки из полистирола с образованием неровных краев. Пленки из полиэтилена и полипропилена при разрыве становятся вязкими, растягиваются перед разрывом (сильнее - полипропиленовые пленки), образуют при обрыве волнистые края. Пленки из поливинилхлорида растягиваются и разрываются с образованием рваных краев; пленки из поливинилового спирта растягиваются, затем под влиянием усилия разрыв сдвигается в сторону; пленки из фторполимеров разрываются с треском. Для высокопрочных ориентированных пленочных материалов это испытание не подходит.

Твердые полимерные образцы (без наполнителя) можно различить по величине плотности.

1.3 Определение плотности полимеров методом гидростатического взвешивания

Сущность метода заключается в сравнении масс одинаковых объемов испытуемого вещества и жидкости известной плотности (например, дистиллированной воды), называемой рабочей жидкостью. Метод предназначен для определения плотности (объемной массы) формованных изделий (стержни, бруски, трубки) и обеспечивает точность измерения плотности до 0,1%.

Аппаратура и материалы

Весы аналитические XS1003Sc точностью взвешивания до 0,0001 г.

Подставка для стакана, устанавливаемая над чашкой весов, имеющая достаточную высоту для свободного перемещения чашки при взвешивании.

Подвеска из гибкого, стойкого к коррозии материала.

Рабочая жидкость (вода), плотность которой известна или измерена с точностью не менее 0,05%.

Термометр со шкалой от 0 до 50°C с ценой деления 0,1°C.

Проведение испытания

Для испытания применяют образцы массой 0,2-5,0 г.

В меню весов нажимают «Плотность», а затем кнопку «СТАРТ». Взвешивают образец на воздухе (m) и нажимают «ОК».

Устанавливают подставку со стаканом, наполненным рабочей жидкостью, на столик весов; испытуемый образец с помощью подвески подвешивают к коромыслу весов. После этого образец опускают в стакан с жидкостью до полного его погружения, не касаясь стенок и дна сосуда и следя за тем, чтобы на нем не было

пузырьков воздуха, и проводят взвешивание, определяя массу (m_1) и нажимают «ОК».

Обработка результатов

Записывают результаты, появившиеся на дисплее весов.

За результат испытания принимают среднее арифметическое трех параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны быть более 0,0005 г/см, если нет других указаний в нормативно-технической документации на материал. Результаты округляют до третьего десятичного знака.

2. АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ ПО ИХ ПОВЕДЕНИЮ В ПЛАМЕНИ

Полимеры различаются своим поведением в открытом пламени. Желтое, сильно коптящее пламя характерно для полимеров, разлагающихся при горении на ароматические углеводороды; увеличение содержания кислорода в продуктах горения делает пламя более голубым, что характерно для эфиров, спиртов. Хлорсодержащие полимеры окрашивают пламя в зеленый цвет; образование белой золы или обильного белого дыма указывает на присутствие кремнийорганических соединений.

Аппаратура и материалы

Образец полимерного материала 0,01 г

Спиртовка

Проведение анализа

Небольшое количество полимера вносят на скальпеле в пламя газовой горелки или спиртовки и наблюдают поведение образца. Отмечают характерные особенности горения: воспламенение, плавление, обугливание, запах, цвет пламени, наличие копоти или дыма, самогашение, образование сублимата, после длительного прокалывания наличие золы и её окраску.

Обработка результатов

Особенности горения определяют визуально, запах органолептический. Полученный результат сравнивают с данными, представленными в таблице 1.

Таблица 1 – Идентификация полимеров по их поведению в пламени

Полимер	Цвет пламени и характер горения	Запах при горении
Полиэтилен высокой и низкой	Светящаяся голубой с желтой верхушкой. Легко воспламеняется. Горит быстро почти без копоти и	Горящего парафина (потушенной

плотности (ПЭВП и ПЭНП)	после удаления из пламени. Плавится, образует капли	свечи)
Сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА)	Желтое. Плавится, капает и немного коптит. Горит медленно и после удаления из пламени	Уксусной кислоты и горящего парафина
Полипропилен (ПП)	У основания голубой с желтой верхушкой. Легко воспламеняется. Горит медленно без сажи и почти, без копоти и после удаления из пламени. Плавится, образует капли, нити	Горящего парафина, но более ароматический (резкий, напоминает дизельное топливо)
Полиизобутилен	Светящееся светлое, без копоти	Слабый, напоминает резину
Полиметакрилат (оргстекло)	Светящееся, голубое снизу, слегка коптит. Плавится, горит хорошо и после удаления из пламени	Сладкий, цветочно-плодовый
Полиметилметакрилат (ПММА)	Светящееся, синеватое с белой верхушкой. Воспламеняется легко. Горит быстро и немного коптит	Сильный цветочно-плодовый (сладковатый)
Полиамид (ПА)	Голубое с желтой каймой. Медленно, выделяется белый дым, без сажи, может пузыриться и вспениваться, течет нитью	Горелой шерсти, жженого рога или горелых растений
Полиимид	Не плавится, почти не горит, обугливается	Без запаха
Полиуретан (ПУ)	Светящееся синеватое с желтыми краями. Легко загорается. Быстро, выделяется лёгкий серый дым, течет по каплям. Весьма ядовит, опасен для здоровья	Острый изоцианата и миндальный синильной кислоты
Поливинилацетат (ПВА)	Светящееся с пурпурной каймой, искры	Уксусной кислоты
Полиэтилен	Желто-оранжевое коптящее	Сладкий,

терефталат (ПЭТФ)		ароматный
Полистирол (ПС) и его сополимеры	Ярко оранжевое, желтое. Легко воспламеняется, вспыхивает при поджигании. Сильно коптит с дымом. Горит быстро и после удаления из пламени, плавится, капает	Сладковатый, запах стирола (цветочный)
Сополимер стирола с нитрилом акриловой кислоты (САН)	Оранжево – желтое. Легко воспламеняется, коптит. Горит быстро и после удаления из пламени, плавится	Сладковатый, стирола
Акрилонитрил бутадиен стирольный пластик (АБС)	Голубое с желтыми краями или оранжево-желтое. Вспыхивает при поджигании. Горит быстро, легко и после удаления из пламени. Плавится, образует много копоти	Резкий, горячей резины и стирола
Эпоксидная смола (эпоксипласт)	Желтое коптящее, горит медленно и при удалении из пламени, постепенно затухает	Специфический, свежий (в самом начале нагревания)
Полиэфирная смола	Коптящее, светящееся желтое	Сладковатый
Кремний-органическое соединение	Желтое, белый дым. Горит неровно, гаснет, образуется белая зола	Формальдегида
Поливинил хлорид (ПВХ), пентапласт, хлорсодержащие каучуки	Ярко-зеленое. Воспламеняется с трудом. Горит медленно, неровно, при удалении из пламени самопроизвольно затухает, образует белый дым, размягчается	Резкий, хлористого водорода хлора
Поликарбонат (ПК)	Оранжевое или желтое. Воспламеняется с трудом. Медленно, беспокойно с выделением черного дыма (копоти). Постепенно само затухает с образованием пузырей. По месту	Без запаха

	горения материал хрупкий, с налетом копоти	
Феноло-формальдегидная смола (фенопласт)	Желтое, загораются с трудом, горит плохо, сохраняет форму	Фенола и формальдегида
Политетрафторэтилен (ПТФЭ, фторопласт-4)	Не горит, не плавится, разлагается. Плавится при температуре выше 370°C	Резкий
Полиэтилен-терефталат (ПЭТФ, лавсан)	Желто-оранжевое, светящееся. Горит быстро с искрами почти без дыма, слегка коптит, образует капли в виде черных пластинок	Сладковатый, ароматный
Полиэтилен хлорированный (ХПЭ, ПХП)	Зеленое с голубой верхушкой, загорается с трудом. Горит очень медленно, при удалении из пламени гаснет	Очень резкий с примесью паленой резины

3. АНАЛИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОПРОДУКТАМ РАЗЛОЖЕНИЯ

Для идентификации полимеров часто используют термическую деструкцию – пиролиз с последующим анализом продуктов пиролиза.

3.1 Пиролиз пластмасс

Проведение анализа

В пробирку с отводом помещают от одного до двух г испытуемого полимера. Пробирку закрывают шлифованной пробкой, а отвод опускают в пробирку, наполненную на 2/3 дистиллированной водой. Пробирку с испытуемым образцом нагревают на горелке и наблюдают за поведением полимера в соответствии с таблицей 5. По окончании пиролиза пробирку с образцом споласкивают дистиллированной водой и соединяют ее с дистиллятом. Универсальной индикаторной бумагой определяют реакцию водного раствора. Водный раствор продуктов пиролиза исследуют с помощью качественных реакции на отдельные низкомолекулярные соединения, выделяющиеся в результате

пиролиза: фенол, формалин (формальдегид), анилин, уксусную кислоту и другие в зависимости от предполагаемого типа смолы.

Обработка результатов

Полученный результат сравнивают с данными, представленными в таблице 2.

Таблица 2 – Идентификация пластмасс по поведению их при пиролизе и реакции водного раствора

Полимер	Поведение при пиролизе	Реакция водного раствора, рН
Полиэтилен	Плавится, выделяется белый дым, на стенках конденсируется жидкость	Нейтральная, 7
Полипропилен	Плавится, выделяется белый дым, который поглощается дистиллированной водой, остается смола черного цвета.	Нейтральная, 7
Полиамид	Плавится, выделяется газообразное вещество, осаждающееся в виде кристаллов. Остается вещество янтарного цвета.	Кислая, 6
Полиуретан	Плавится, выделяется газообразное вещество, осаждающееся на стенках в виде желто-зеленого налета, остается маслянистая смола.	Кислая, 6
Полистирол	Выделяется белый дым. В пробирке с дистиллированной водой собирается слой маслянистой белой жидкости. Остается желтая жидкость, застывающая в вязкую смолообразную массу.	Нейтральная, 7
Акрилбу-тадиенсти-рол (АБС)	Плавится, темнеет, кипит, выделяется белый дым, растворяющийся в дистиллированной воде. На стенках маслянистая жидкость. Остается темная смола затвердевает	Нейтральная, 7

Полиформаль-дегид	Выделяется обильный белый дым, на стенках остается белый налет. В пробирке с дистиллированной водой нерастворимый слой жидкости.	Нейтральная, 7
Поливинилацетат	Разлагается, выделяется газообразное вещество, поглощающееся дистиллированной водой.	Кислая, 6
Полиметилметакрилат	Плавится, кипит, выделяется белый дым, растворяющийся в дистиллированной воде, на стенках капельки желтой жидкости. Остается прозрачная смола.	Кислая, 6
Полиэтилен-терефталат	Обугливается, плавится, образуется темная жидкость, кипит, выделяется белый дым. На стенках налет желтоватого цвета.	Кислая, 6
Поливинилхлорид	Плавится, темнеет. В пробирке с дистиллированной водой маслянистая жидкость. Остается черная смола.	Кислая, 6
Эпоксидная смола	Плавится, кипит, выделяется белый дым, сначала слабый, затем интенсивный, в пробирке остается черная смола.	Кислая, 6
Фторопласт	Темнеет, после долгого нагревания выделяется белый дым, на стенках белый налет.	Кислая, 6
Аминопласт	Чернеет, на стенках конденсируется жидкость, затем темный налет. Резкий запах. Остается черный порошок.	Кислая, 6
Ацетобутират-целлюлозный этрол	Плавится, выделяется густой дым. На стенках конденсируется жидкость, запах прогорклого сыра. Остается черная смола.	Нейтральная, 7
Пентапласт	Плавится, на стенках конденсируется жидкость, слабый дым, остается черная смола.	Кислая, 6

3.2 Пиролиз резин

Проведение анализа

В пробирку с отводом помещают от 0,1 до 0,2 г образца резины и нагревают её на пламени. Газообразные продукты пиролиза пропускают через индикаторный раствор в пробирке-приемнике, заполненной 2/3 объёма. В процессе пиролиза окраска раствора может измениться. Меняют приемник на другой с таким же количеством индикаторного раствора и продолжают пропускать пиролизат. Затем отсоединяют второй приемник, пробиркам с раствором дают постоять несколько минут, подогревают на водяной бане до от плюс 40 до плюс 50 °С и сравнивают развивающуюся окраску и положение капли конденсата с таблицей 3. При наличии двух или более каучуков в резине наблюдается смешение (наложение) цветов. Например, 85 частей натурального и 15 частей метилстирольного каучуков дают буро-коричневую окраску.

Обработка результатов

По изменению окраски индикаторного раствора при пиролизе резин делают вывод о типе каучука в соответствии с таблицей 3.

Таблица 3 – Идентификация каучуков и резин по продуктам их пиролиза с индикаторным раствором

Наименование каучука	Окраска индикаторного раствора пиролизата и поведению капли	Свойства пиролизата и окраска	Примечание
Натуральный каучук (НК)	Фиолетово-сиреневая, может быть с красноватым оттенком, капля внизу светло-желтая	Жидкий, коричневый с характерным запахом	-
Полиизопрен (СКИ)	Зеленая, капля внизу желтая	Жидкий, светло-желтый	-
Бутадиеновый стереорегулярный (СКД)	Зеленая, при стоянии изумрудно-зеленая, капля внизу	Жидкий, темно-коричневый	-
Бутадиеновый	Зеленовато-	Жидкий,	-

нестереорегулярный (СКБ)	голубая	темный	
Бутадиен-стирольный	Салатная, капля внизу	Жидкий, темно-коричневый	-
Бутадиен-нитрильный (СКН)	Темно-вишневая, капли нет	Жидкий, темный	-
Этиленпропиленовый (СКЭП)	Не окрашивает, капля наверху	Жидкий, светлый	-
Этиленпропиленовый (СКЭП) импортный марки «ДУТРАЛ»	Голубовато-серая, при стоянии зеленеет, капля наверху	Жидкий, светлый	-
Этиленпропиленовый тройной (СКЭПТ)	Сине-зеленая или голубовато-серая, капля наверху	Жидкий, светлый	Окраска зависит от типа сополимера (разновидность полимера с двумя и более различными структурными звеньями) и его количества
Бутилкаучук	Слабая фиолетово – сиреневая, капля наверху светлая	Жидкий, светлый	-
Хлор бутилкаучук	Голубовато-зеленая, капля наверху светлая	Светлый, кислая реакция	Окраска зависит от количества хлора
Эпихлоргидриновый (гидрин-100, гидрин-200)	Продукты пиролиза растворяются, окрашивая раствор в темно-коричневый цвет, капли нет	Жидкий, темный	-

Хлоропреновый	Светло-зеленая, капля тонет	Жидкий, темный, кислая реакция	-
Полисульфидный каучук (тиоколы)	Желтая или темно-коричневая, капля тонет, желтого или красного цвета	Темный, кислая реакция	В концентрированной азотной кислоте мгновенно разлагается
Фторкаучук (СКФ-26, СКФ-32)	После стояния окрашивается в светло-розовый или розовый цвет, капля внизу	Темный	Влажная бумага конго окрашивается в синий цвет
Полиизобутилен	Не окрашивается, капля наверху	Жидкий, светлый, нейтральная реакция	
Акрилатный (без акрилонитрила)	Пиролизат растворяется, не образуя капли	-	-
Уретановый	Пиролизат растворяется, не образуя капли. При смешении с индикаторным раствором окрашивается в краснокоричневый цвет	Светло-желтый	-

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ В ПОЛИМЕРНОМ КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ

Введение в полимеры стекловолоконистого наполнителя позволяет получить материал с увеличенной прочностью, жесткостью, теплостойкостью, менее растрескивающийся в условиях повышенных и пониженных температурах.

Оборудование

Весы по ГОСТ 24104 с точностью измерения до 0,1 мг.

Емкость или фарфоровый тигель.

Муфельная печь, расположенная под вентиляционной вытяжкой и способная поддерживать заданную температуру в пределах $\pm 20^\circ\text{C}$.

Эксикатор по ГОСТ 25336, содержащий осушитель, например, силикагель

Режущий инструмент: нож или скальпель.

Проведение анализа

От полимерного композиционного материала отрезать образец в количестве 2-10 г (m).

Взвесить чистую, сухую емкость или тигель на весах с точностью до 0,1 мг, поместить в муфельную печь, установить температуру 625°C и оставить на 10 мин.

После охлаждения до температуры окружающей среды в эксикаторе взвесить емкость или тигель повторно, записать массу в граммах как m_1 . Поместить емкость или тигель с образцом в муфельную печь, предварительно нагретую до температуры 625°C , и сжигать до постоянной массы (30-60 мин).

Остудить емкость или тигель с образцом после сжигания в эксикаторе до температуры окружающей среды, взвесить и записать массу в граммах как m_2 .

Обработка результатов

Массовую долю наполнителя вычисляют по формуле:

$$M = \frac{m_2 - m_1}{m} * 100, \%$$

где m – масса навески исходного образца, г;

m_1 – масса емкости или тигля, г;

m_2 – масса емкости или тигля и остатка образца после сжигания, г.

5. АНАЛИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

Цель работы

Ознакомление с физико-химическими методами анализа полимеров на примере ИК-спектроскопии.

Теоретическое введение

При действии электромагнитного излучения на любую молекулу в зависимости от его энергии происходит то или иное взаимодействие вещества и излучения. Исследование этого взаимодействия и является предметом спектроскопии.

Диапазон электромагнитный колебаний чрезвычайно широк – это волны с длиной от 10^{-10} – 10^{-8} м (жесткое рентгеновское и γ -излучение) до сотен метров (радиоволны). Поглощение излучения происходит тогда, когда энергия кванта этого излучения

соответствует разнице между теми или иными энергетическими уровнями молекулы. Спектр поглощения обычно представляют как зависимость интенсивности электромагнитного излучения, прошедшего через вещество (поглощение или пропускание), от длины волны излучения.

Общий принцип получения спектров состоит в следующем. Исследуемое вещество помещают между источником и приемником излучения. Источник с помощью специальных устройств посылает излучение с определенной или меняющейся длиной волны. Приемник измеряет интенсивность излучения, прошедшего через образец и регистрирует его.

В органической химии наиболее часто используются следующие области электромагнитного излучения:

- ультрафиолетовая (УФ) и видимая области спектра, где поглощается энергия, необходимая для возбуждения электронов в молекуле, поэтому этот вид спектроскопии называется электронной спектроскопией;
- инфракрасная (ИК) область, где поглощается энергия, необходимая для изменения колебательных состояний молекулы;
- область радиочастотного излучения, где энергия затрачивается для переориентации спинов ядер; этот вид спектроскопии называется спектроскопией ядерного магнитного резонанса.

Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектры снимают в области длин волн 2 - 20 мкм. Обычно вместо длины волны применяют обратную ей величину ν , называемую волновым числом. Названному интервалу длин волн примерно соответствует диапазон волновых чисел от 500 до 5000 см^{-1} . ИК-спектры чаще всего представляют в координатах пропускание – волновое число или поглощение – волновое число (см. примеры ИК-спектров).

Точная интерпретация спектров сложных молекул требует трудоемкого анализа колебаний и сложных расчетов. Поэтому спектры ИК часто интерпретируются на основе привлечения некоторых эмпирических закономерностей. Однако при сравнении большого числа спектров различных молекул обнаружено, что колебательные полосы определенных групп атомов имеют приблизительно одинаковые частоты и мало зависят от характера окружающих их групп. Такие полосы поглощения называются **характеристическими**. Например, поглощение группы $\text{C}=\text{O}$ в альдегидах и кетонах лежит в области 1700-1740 см^{-1} . В то же время, если эта группа входит в состав карбоновых кислот или их

производных, поглощение лежит в другой области спектра – 1600-1820 см^{-1} .

Свои характеристические частоты имеют связи С-Н в алканах (2850 - 2960 см^{-1}), алкенах (3010 - 3100 см^{-1}) и алкинах (около 3300 см^{-1}). Наличие в молекуле двойных связей между атомами углерода можно обнаружить и по характеристическим полосам групп С=C (1500-1680 см^{-1}), а присутствие бензольного ядра – по характеристическим частотам связей углерод-углерод в ароматических углеводородах (1500-1600 см^{-1}) и соответствующим величинам для связей С-Н (650-900 см^{-1}). В специальной литературе приводятся данные по положению и интенсивности характеристических частот в ИК-спектрах. Таким образом, расшифровка ИК-спектров заключается в отнесении наблюдаемых полос поглощения к колебаниям определенных групп атомов и функциональных групп. Характеристические частоты для некоторых функциональных групп представлены в таблице 4.

Не всем полосам в ИК-спектре удастся приписать колебания тех или иных связей. Особенно трудно это сделать в области частот ниже 1400 см^{-1} , где обнаруживаются колебания углеродного скелета всей молекулы, а также колебания связей, наиболее часто встречающихся в органических соединениях (С-О, С-N, С-Н, О-Н и др.). Эта область спектра называется областью «отпечатков пальцев», так как полное совпадение спектров двух веществ, включая и этот диапазон, свидетельствует о тождественности двух соединений.

Таким образом, метод ИК-спектроскопии позволяет решать следующие задачи:

- идентифицировать вещество, сравнивая его спектр со спектром стандартного образца (могут использоваться библиотеки спектров, входящие в состав программного обеспечения современных ИК-спектрометров);

- проводить количественный анализ, поскольку интенсивность поглощения в определенных областях спектра пропорциональна концентрации вещества;

- подтверждать структуру синтезированного соединения или устанавливать фрагменты неизвестной структуры по характеристическим частотам групп или связей.

Таблица 4 – Характеристические частоты для некоторых функциональных групп

Волновое число, см ⁻¹	Природа колебания	Тип соединения
2963, 2872	Валентные –CH ₃	Предельные углеводороды
1678-1668	Валентные –C=C-	RHC=CHR' (транс)
1662-1652	Валентные –C=C-	RHC=CHR' (цис)
1658-1648	Валентные –C=C-	RR'C=CH ₂
1648-1638	Валентные –C=C-	RHC=CH ₂
1560-1480	Колебания кольца	Арены
2963, 2872	Валентные –CH ₃	Предельные углеводороды
3305-3270	Валентные C-H	Монозамещенные ацетилены
1470-1420	Деформационные –CH ₃	Производные алкилбензолов
3640-3610	Валентные O-H	Спирты
1820-1650	Валентные C=O	Карбонильные соединения
1280-1150	Валентные –C-O-C-	Сложные эфиры, лактоны
3530, 3415	Валентные свободной NH ₂	Первичные амины
1590-1588	Деформационные –N-H	Первичные амины
1335-1310, 1160-1130	Валентные SO ₂	Алкилсульфоны

Оборудование и материалы

ИК-Фурье-спектрометр «PerkinElmerSpectrum 100» с программным обеспечением Spectrum for Windows и библиотеками спектров.

Образец полимерного композиционного материала.

Проведение анализа

Под руководством преподавателя или лаборанта помещают образец полимерного материала, предварительно обезжиренный спиртом, на НПВО приставку ИК-спектрометра. Наблюдают за процессом снятия спектра. Идентифицируют полимер с помощью библиотеки спектров. Полученный спектр распечатывают.

Обработка результатов

Записывают название и цель работы, дату ее проведения, конспектируют теоретическое введение, порядок проведения работы.

Полученный спектр полимера вклеивают в лабораторную тетрадь. Отмечают и выписывают характеристические частоты, с помощью которых можно идентифицировать данный полимер, соотносят их с данными таблицы 4.

ПРИМЕРЫ ИК-СПЕКТРОВ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ

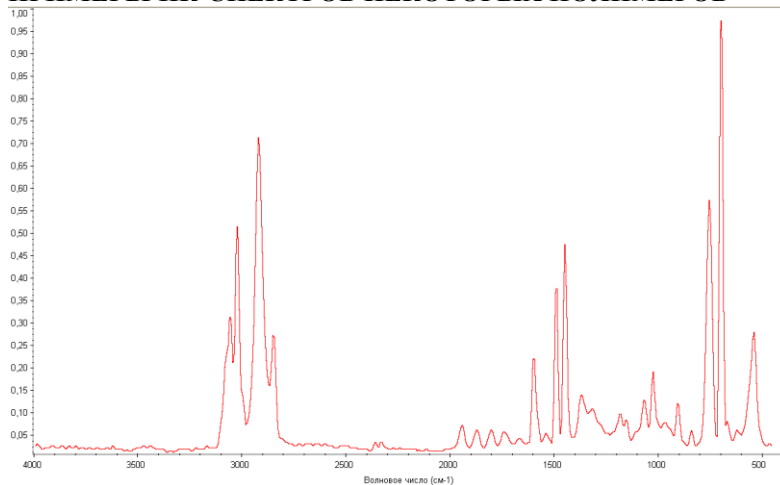


Рисунок 1. ИК-спектр полистирола

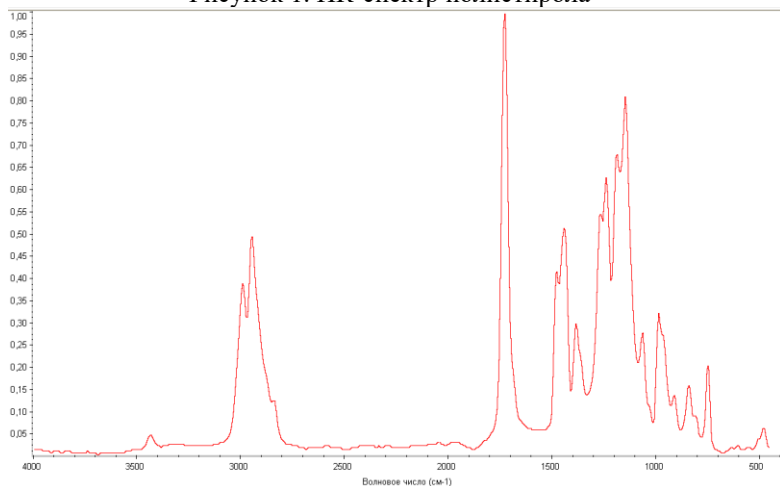


Рисунок 2. ИК-спектр полиметилметакрилата

6. АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ (ДСК)

Цель

идентифицировать полимер, основываясь на измерении температур стеклования и плавления методом ДСК.

Теоретическое введение

Методы термического анализа основаны на измерении температуры (термометрия), самопроизвольных или компенсирующих тепловых потоков. К термометрии относится получивший широкое распространение метод дифференциального термического анализа (ДТА), основанный на сравнении температур переходов в исследуемом веществе и эталоне. Возможности метода для точных калориметрических измерений ограничены необходимостью использования упрощающих предположений об однородности распределения теплового поля (температура измеряется по термо-ЭДС термопары, касающейся образца в одной точке).

Калориметрия Кальве основана на измерении самопроизвольных тепловых потоков; в дифференциальной калориметрии Кальве сравниваются тепловые потоки эталона и исследуемого вещества, в котором происходит самопроизвольное выделение или поглощение энергии. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) основан на нагревании или охлаждении образца и эталона с заданной скоростью при сохранении их температур одинаковыми и измерении компенсирующего теплового потока, поддерживающего температуру образца в пределах заданной программы. Так как любые изменения в материале связаны с выделением тепла (экзотермические процессы) или его поглощением (эндотермические процессы), то регистрация тепловых потоков позволяет качественно и количественно оценить свойства материала и происходящие в нем процессы. Различия тепловых потоков возникают вследствие поглощения или высвобождения теплоты в образце в результате таких тепловых эффектов, как плавление или кристаллизация, протекания химических реакций и др.

Экспериментальные кривые ДСК представляют собой зависимости теплового потока (в мДж/с) или удельной теплоемкости C_p (Дж/г·К) от температуры (в изотермических условиях – от времени).

В ДСК калориметр состоит из введенных в электрическую цепь нагревателя двух контуров нагревания. Первый обеспечивает

изменение температуры образца и эталона с заданной постоянной скоростью, а второй – при возникновении в образце экзо- или эндотермических эффектов устраняет различие в температурах образца и эталона, поддерживая температуру ячейки с образцом всегда равной температуре ячейки, в которой находится эталон. Количество теплоты в единицу времени (dq/dt) фиксируется как функция температуры.

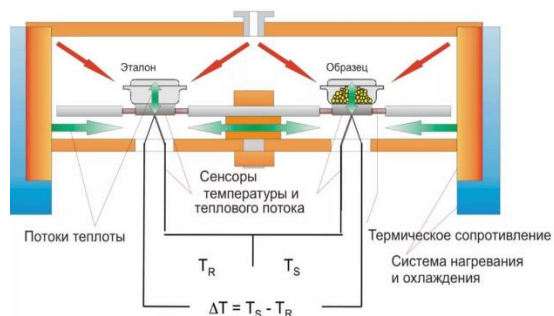


Рисунок 3. Схематическое изображение калориметрической ячейки ДСК

Метод ДСК позволяет рассчитать основные термодинамические функции: теплоемкость и энтальпии физических превращений, а также температуры фазовых и релаксационных переходов.

Стеклование полимеров

Стеклование полимеров не является фазовым переходом и имеет релаксационный характер; этот процесс можно проводить как в прямом, так и в обратном направлении, однако он всегда протекает неравновесно. При стекловании энтальпия полимера, а также энтропия и объем (т.е. первые производные энергии Гиббса по температуре и давлению, соответственно) изменяются не скачкообразно, а постепенно. Напротив, теплоемкость, коэффициент теплового расширения и изотермическая сжимаемость (т.е. вторые производные энергии Гиббса) изменяются резко при расстекловывании, однако эти изменения происходят в температурной области и не представляют собой изотермических скачков – производных энергии Гиббса, наблюдающихся при фазовых переходах второго рода.

К параметрам стеклования, определяемым калориметрическим методом, относят интервал ΔT_c и температуру стеклования T_c ,

изменение теплоемкости $\Delta C_p(T_c)$, изменение объема, коэффициента теплового расширения и ряд других величин.

Начальный участок экспериментальной кривой ДСК при нагревании аморфного или частично кристаллического полимера выглядит следующим образом (рис. 4 а). В области температуры стеклования (T_c) тепловой поток возрастает (рис. 4б), т.е. происходит увеличение теплоемкости образца.

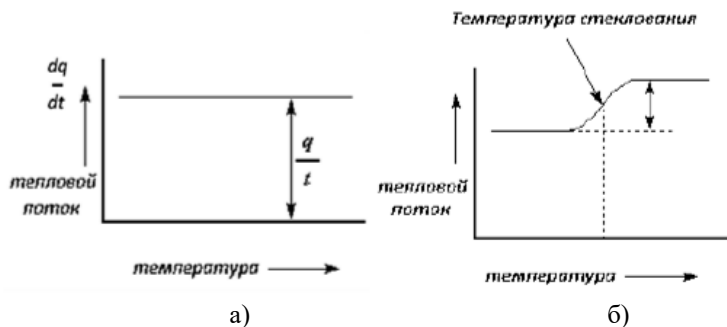


Рисунок4. Зависимость теплового потока от температуры до (а) и в области температуры стеклования полимера (б)

Обычно принимают, что середина изгиба на кривой ДСК соответствует T_c . Интервал расстекловывания полимеров обычно составляет 20 – 40 °С. Температура стеклования определяется химической природой полимера; в табл. 5 приведены значения T_c некоторых полимеров.

Таблица 5. Температуры стеклования некоторых полимеров

Полимер	$T_c, ^\circ\text{C}$	Полимер	$T_c, ^\circ\text{C}$
Полидиметилсилоксан	-122	Полиэтилен	-36
1,4-цис-Полибутадиен	-102	Поливинилхлорид	82
Политетрагидрофуран	-87	Полиакрилонитрил	97
Полиизобутилен	-75	Полистирол	100
Натуральный каучук	-72	Полиметилметакрилат	105

Многие кристаллизующиеся полимеры при быстром охлаждении могут стекловаться. Между T_c и T_n существует простое эмпирическое соотношение, полученное из анализа экспериментальных данных: $\gamma = T_c/T_n$, которое изменяется от 0,25 до 0,97. Для симметричных полимеров (полиэтилен, поливинилиденфторид др.) $\gamma = 0,5$, для несимметричных

(изотактический полипропилен) $\gamma = 0,67$. Чаще всего $0,5T_{п} < T_{с} < 0,67T_{п}$.

Плавление и кристаллизация полимеров

Большинство кристаллических полимеров на самом деле являются частично кристаллическими и находятся в состоянии метастабильного равновесия.

Стабильное равновесие, которому соответствует образование совершенных макроскопических кристаллов одного определенного типа, химический потенциал которых зависит только от температуры и давления, при кристаллизации полимеров обычно не достигается; в результате образуется набор кристаллитов разных размеров, различающихся химическими потенциалами. Полукристалличность полимеров наряду со структурными различиями их кристаллических образований приводит к “неизотермичности” плавления, т.е. плавление происходит в достаточно широком интервале температур.

К термодинамическим параметрам плавления относят температуру, энтальпию и энтропию плавления, а также увеличение теплоемкости, изменение объема и ряд других параметров.

Плавление – это фазовый переход первого рода, при котором полимер переходит из упорядоченного кристаллического состояния в состояние жидкого расплава. Это эндотермический процесс, сопровождающийся поглощением тепла.

Кристаллизация – это также фазовый переход первого рода, при котором полимер переходит из неупорядоченного состояния в упорядоченное (кристаллическое состояние). Этот процесс является экзотермическим, т.е. сопровождается выделением тепла. На кривых ДСК, отвечающих процессам плавления и кристаллизации, наблюдаются достаточно широкие пики (рис. 5).

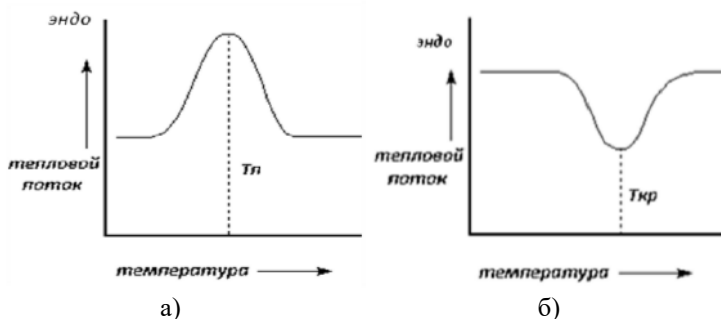


Рис 5. Зависимость теплового потока от температуры в области плавления (а) и кристаллизации полимера (б).

Температуры, отвечающие экстремумам – максимуму и минимуму на кривой ДСК, обычно принято считать температурой плавления $T_{п}$ и кристаллизации $T_{кр}$ полимера. По площади пика можно оценить теплоту (и энтальпию) плавления или кристаллизации полимера.

Для аморфных полимеров на кривой ДСК можно наблюдать только релаксационные переходы, например, стеклование. Для высоко-кристаллических полимеров будут наблюдаться тепловые эффекты, связанные с плавлением кристаллитов, а полукристаллические полимеры будут характеризоваться всеми выше рассмотренными переходами.

В отличие от низкомолекулярных соединений, степень кристалличности полимеров оказывается значительно ниже 100% и зависит от молекулярной структуры вещества. Помимо кристаллитов, в таких материалах существуют и аморфные области. С помощью метода ДСК можно не только оценить температуры фазовых переходов, но и получить информацию о доле закристаллизовавшегося полимера.

Для определения степени кристалличности образца (СК) необходимо измерить его энтальпию (ΔH) и сравнить с энтальпией плавления для полностью кристаллического полимера $\Delta H_{100\%}$ (ее определяют в независимом эксперименте с использованием вакуумных адиабатических калориметров). Степень кристалличности затем определяется из соотношения:

$$СК = (\Delta H / \Delta H_{100\%}) \times 100\%$$

Метод ДСК широко применяется для анализа и исследования полимеров, включая термопластичные и терморезистивные материалы, эластомеры и клеевые основы и композитных материалов. Его можно использовать для идентификации пластмасс, основываясь на измерении температур стеклования и плавления.

Таблица 6- Температуры плавления полимеров, определенные методом ДСК

Полимер	Температура плавления $T_{п}$, °С	Энтальпия плавления $\Delta H_{100\%}$, Дж/г
Полиэтилен низкой плотности	100-110	140
Линейный полиэтилен низкой плотности	122-127	н/д
Полиэтилен высокой плотности	125-135	293
Изотактический полипропилен	160-165	207
Полиоксиметилен	140-170	192

Полиамид-6	225-235	190
Полиамид-66	225-265	185

Таким образом, как объекты калориметрических исследований полимеры имеют ряд особенностей по сравнению с низкомолекулярными веществами. Они метастабильны; в большинстве случаев при комнатной температуре они находятся в стеклообразном или частично кристаллическом состоянии. Полимеры полимолекулярны и представляют собой смесь макромолекул разной молекулярной массы. Мономерные звенья в них могут быть соединены разным образом. Это приводит к тому, что

- 1) полимеры плавятся в широком температурном интервале;
- 2) при изучении их кристаллизации может происходить рекристаллизация и т.д.

Все это необходимо учитывать при проведении калориметрических исследований. Тем не менее, термические методы анализа, и в частности, ДСК позволяют получать важную информацию о фазовом и физическом состоянии полимера, и активно используются как при изучении физико-механических свойств уже известных полимеров, так и для характеристики новых.

Оборудование и материалы

Дифференциальный сканирующий калориметр теплового потока «Netzsch DSK 204 F1 Phoenix».

Весы аналитические с точностью взвешивания до 0,0001 г.

Лабораторный пресс для закрывания тиглей.

Образец полимерного композиционного материала.

Проведение анализа

Под руководством преподавателя или лаборанта помещают образец полимерного материала в алюминиевый тигель, предварительно взвешенный с точностью до 0,0001 г, и запрессовывают. Взвешивают тигель с образцом и записывают массу образца. Тигель с образцом помещают в ячейку ДСК.

В программе *Proteus* записывают программу эксперимента в динамическом режиме нагревания/охлаждения со скоростью 10 °C/мин в токе аргона со скоростью 50 см³/мин.

Наблюдают за процессом снятия ДСК.

Обработка результатов

Полученные результаты обрабатывают в программе *ProteusAnalysis* и переводят в кривую зависимости ДСК от температуры.

На кривых дифференциально-термического анализа отмечают температуры физико-химических переходов и объясняют изменения, происходящие при нагревании исследуемого образца полимера.

Идентифицируют полимер с помощью таблицы 6. Полученный спектр распечатывают.

Рассчитывают степень кристалличности полимера по уравнению:

$$СК = (\Delta H / \Delta H_{100\%}) \times 100\%,$$

где ΔH - энтальпия плавления исследуемого полимера;

$\Delta H_{100\%}$ - энтальпия плавления для полностью кристаллического полимера (таблица 6).

Список литературы

1. ГОСТ 15139-69 Пластмассы. Методы определения плотности(объемной массы); Введен с 01.07.1970. М.: Издательство стандартов, 1981
2. ГОСТ 32652-2014 (ISO 1172:1996) Композиты полимерные. Препреги, премиксы и слоистые материалы. Определение содержания стекловолкна и минеральных наполнителей методом сжигания; Введен с 09.01.2015. М.: ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2014
3. ГОСТ Р 55134-2012 (ИСО 11357-1:2009) Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 1. Общие принципы; Введен с 01.01.2014. М.: Стандартиформ, 2014
4. ГОСТ Р 55135-2012 (ИСО 11357-1:2009) Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 2. Определение температуры стеклования; Введен с 01.01.2014. М.: Стандартиформ, 2014
5. ГОСТ Р 56724-2015 Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 3. Определение температуры и энтальпии плавления и кристаллизации; Введен с 01.01.2017. М.: Стандартиформ, 2017
6. Инфракрасная спектроскопия полимеров, под ред. И. Деханта, ГДР. 1972. Пер. снем. под ред. Э.Ф. Олейника. М.: Химия, 1976, с. 174.
7. Основы аналитической химии. Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др.М.: Высшая школа. 2002.
8. Тагер А.А. Физико-химия полимеров: учебное пособие для хим. фак. ун-тов / А. А. Тагер; под ред. А. А. Аскадского. - М. : Научный мир, 2007. - 573с.
9. Тугов И.И. Химия и физика полимеров:учебное пособие для вузов. / И.И. Тугов, Г.И. Кострыкина. - М.: Химия, 1989. - 432 с.

Подписано в печать _____
Формат 60x84/16 Бумага офсетная Печать ризографическая
Уч.-изд.л. 1,9 Усл.-печ.л. 1,9 Тираж 50 экз.
Заказ _____

Издательско-полиграфический центр
Набережночелнинского института
Казанского (Приволжского) федерального университета

423810, г. Набережные Челны, Новый город, проспект Мира, 68/19
тел./факс (8552) 39-65-99 e-mail: ic-nchi-kpfu@mail.ru