

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Рекомендовано
учебно-методическим объединением
по химико-технологическому образованию
в качестве учебно-методического пособия
для обучающихся по специальности высшего образования
II ступени (магистратуры) 1-48 80 04 «Производство
и переработка полимеров и композитов»*

Минск 2022

УДК 678.01(075.8)

ББК 24.7я73

Ф50

А в т о р ы :

Н. Р. Прокопчук, А. И. Глоба, Е. П. Усс, А. Г. Любимов

Р е ц е н з е н т ы :

кафедра высокомолекулярных соединений Белорусского государственного университета (доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой *С. В. Костюк*);
кандидат технических наук, начальник инженерно-технического центра ОАО «Белшина» *С. Н. Каюшников*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Физико-химические методы исследования полимерных композиционных материалов : учеб.-метод. пособие для обучающихся по специальности высшего образования II ступени (магистратуры) 1-48 80 04 «Производство и переработка полимеров и композитов» / Н. Р. Прокопчук [и др.]. – Минск : БГТУ, 2022. – 148 с.
ISBN 978-985-530-995-7.

В издании рассмотрены современные физико-химические методы исследования структуры и свойств полимерных композиционных материалов, эластомерных композиций и лакокрасочных материалов. Представлена информация о возможности применения каждого метода, об условиях проведения анализов, о принципиальных схемах аналитических приборов, приемах получения и обработки аналитического сигнала, а также приведены конкретные примеры использования каждого из методов для исследования свойств полимеров и полимерных композиционных материалов.

Пособие является основой для изучения дисциплины «Физико-химические методы исследования полимерных композиционных материалов». Предназначено для магистрантов, обучающихся по специальности 1-48 80 04 «Производство и переработка полимеров и композитов», а также может быть рекомендовано аспирантам, инженерно-техническим и научным работникам, специализирующимся в области исследования свойств полимерных материалов.

УДК 678.01(075.8)

ББК 24.7я73

ISBN 978-985-530-995-7

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2022

© Прокопчук Н. Р., Глоба А. И.,
Усс Е. П., Любимов А. Г., 2022



ПРЕДИСЛОВИЕ

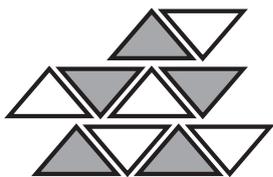
Практическое применение физических и физико-химических методов исследования для оценки структуры и свойств полимеров как в лабораторной, так и в производственной практике стремительно возрастает. Это связано в первую очередь с их высокой чувствительностью к определяемым компонентам анализируемой пробы, высокой селективностью, благодаря которой при проведении анализа можно одновременно качественно и количественно идентифицировать в анализируемой пробе несколько компонентов, что значительно повышает экспрессность анализа, снижает его стоимость.

С помощью физико-химических методов анализа можно получить информацию о химизме и кинетике процесса полимеризации и других реакций, химическом строении и молекулярных параметрах полимеров, их структуре и свойствах на атомно-молекулярном, надмолекулярном и макроскопическом уровнях, о физических состояниях полимеров и их поведении в различных силовых полях (электрическом, механическом, тепловом и т. д.) и др.

Данное пособие предназначено для обучающихся по химико-технологическим специальностям и направлено на формирование у них систематизированных знаний о современных физико-химических методах исследования полимерных композиционных материалов в научно-исследовательской и практической деятельности.

Основные разделы учебно-методического пособия посвящены хроматографическим, спектральным, термическим и микроскопическим методам анализа, где в доступной форме изложены общие положения методов, их теоретические и практические аспекты применения при исследовании структуры и свойств полимеров. В каждом из разделов, посвященных рассматриваемым методам, приведены блок-схемы соответствующих приборов и описаны функции их основных узлов; изложены общие сведения о возможностях использования каждого из методов, а также подобраны конкретные методики для исследования полимеров и полимерных композиционных материалов.

Такой подход создаст у будущих специалистов базу для грамотного подбора и применения физико-химических методов исследования полимерных композиционных материалов при их практической работе.



1. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Метод (от греч. *methodos* – путь исследования, теория, учение) – способ достижения какой-либо цели, решения конкретной задачи; совокупность приемов или операций практического или теоретического познания действительности. Как следует из определения, все методы можно разделить на *экспериментальные* и *теоретические*. В свою очередь методы испытаний полимеров можно подразделить на три группы: *научные*, *служебные* и *смешанные*. Только в первой из указанных групп измеренные характеристики обладают определенным физическим смыслом и обычно получаются с полным учетом внешних параметров. Служебные испытания предназначены для оценки эксплуатационных свойств изделий. Смешанные (промежуточные) испытания не могут иметь научного значения и в лучшем случае будут рассматриваться как предварительные.

Все методы делятся на *химические*, *физические* и *физико-химические*. Химические методы основаны на определении каких-либо атомов или групп атомов в составе данного вещества с помощью осаждения, взвешивания или титрования. Они могут быть качественными или количественными. Физические и физико-химические методы являются инструментальными и различаются по способу взаимодействия объекта исследования с сообщаемой ему извне энергией. Физико-химические методы анализа прочно вошли в практику химических лабораторий, заменив традиционные методы аналитической химии. Их характерным отличием является не только резкое сокращение времени, необходимого для установления состава многокомпонентных систем, и увеличение точности и чувствительности анализа, но и возможность получить более подробную информацию о молекулярном строении вещества.

Исследование – процесс выработки новых знаний, один из видов познавательной деятельности. Характеризуется объективностью, воспроизводимостью, доказательностью, точностью и имеет два уровня – эмпирический и теоретический. Наиболее распространенным является деление исследований на *фундаментальные* и *прикладные*, *количественные* и *качественные*, *уникальные* и *комплексные*.

Структура (от лат. *structura* – строение, расположение, порядок) – совокупность устойчивых связей объекта, обеспечивающих его целостность и тождественность самому себе, т. е. сохранение основных свойств при различных внутренних и внешних изменениях. Специфика аналитических задач, обусловленная развитием синтеза и анализа соединений, в том числе и высокомолекулярных, определяется установлением строения соединений, т. е. установлением функциональных групп, их относительного расположения и содержания в молекуле.

К характеристикам, объединяемым общим понятием «структура полимера», относится количественный и качественный состав атомов, входящих в макромолекулу, тип и содержание функциональных групп, порядок чередования групп атомов, размеры макромолекул, наличие или отсутствие межмолекулярных связей, надмолекулярные структуры (в том числе кристаллические). В случае высокомолекулярных соединений тонкие детали молекулярного строения, например способ соединения мономерных звеньев в цепь или пространственное расположение заместителей, определяющим образом влияют на свойства полимерного материала. Чрезвычайно важна информация о строении макромолекулы как целого – молекулярной массе, виде молекулярно-массового распределения (ММР), форме макромолекул, их гибкости, способности переходить в ориентированное состояние.

Так, например, важной составной частью работ по синтезу полимеров с необходимым комплексом свойств явились структурные исследования, направленные, с одной стороны, на изучение зависимости молекулярной структуры полимеров различных типов от условий их синтеза, а с другой – на установление закономерностей влияния основных молекулярных параметров на физические, физико-механические и технологические свойства полимерных композиционных материалов.

Свойство – философская категория, выражающая отношение данной вещи к другим вещам, с которыми она вступает во взаимодействие. Свойство нередко рассматривается как внешнее выражение качества. Следует учитывать, что технологические данные, которые всегда связаны со специфической системой испытаний, полезны для целей контроля качества только в том случае, если между результатами испытаний и характеристиками процесса может быть найдена корреляция. Свойства вещества можно

разделить на три разные, хотя и неотделимые друг от друга категории:

- 1) фундаментальные, или характеристические;
- 2) показатели, важные для переработки материала;
- 3) свойства готового продукта или изделия.

Технический прогресс предъявляет новые повышенные требования к полимерным материалам и изделиям из них, что обязательно включает непрерывное улучшение методов контроля. Число методов исследования и их модификаций для решения конкретных аналитических задач в настоящее время достигает нескольких сотен тысяч. Так, сегодня все виды химической промышленности располагают около 400 тыс. аналитических методик. Ежегодно это число возрастает на 7–10 тыс., в том числе публикуется около тысячи новых методик. Современный уровень экспериментальной техники позволяет описать свойства полимерного материала на всех уровнях: атомно-молекулярном (фотоэлектронная, рентгеновская, электронная и колебательная спектроскопия, ядерный магнитный резонанс, рассеяние нейтронов, эмиссионный анализ и т. д.); надмолекулярном (диэлектрическая и механическая релаксация, рентгенография, электронография и т. д.); макроскопическом (вязкость, прочность, удлинение при разрыве, сопротивление изгибу, электрическому пробую и т. д.).

На рис. 1 представлена схема возможной классификации методов исследования полимеров и полимерных композиционных материалов на их основе.

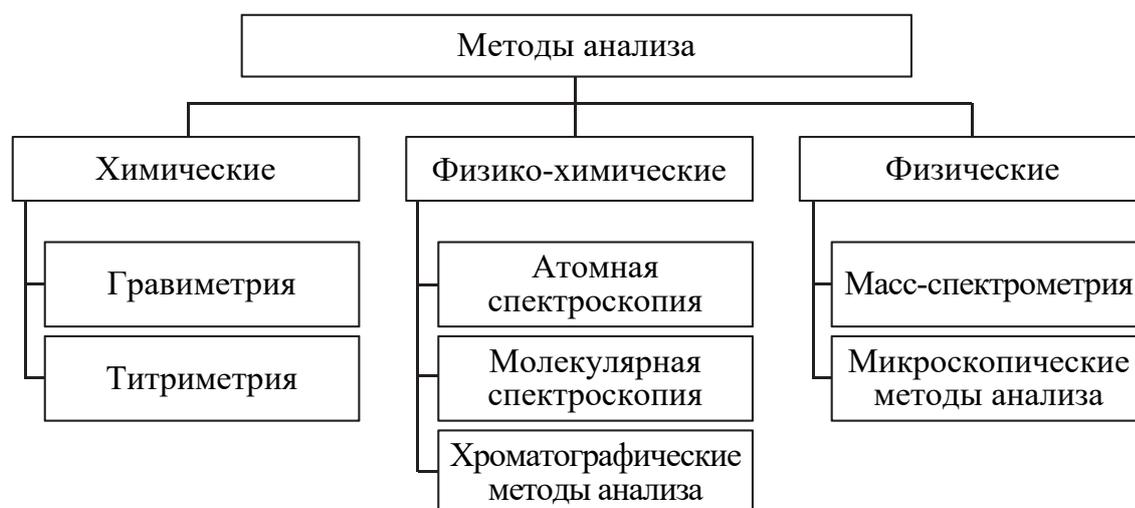


Рис. 1. Классификация методов анализа полимеров

Отличительное свойство полимерных материалов заключается в том, что на конкретные характеристики полимеров может оказывать решающее влияние метод получения и переработки, и в частности, в существенной мере ориентация вещества. Из-за высокой вязкости расплавов полимеров все молекулярные процессы в значительной мере замедлены; это обуславливает низкую теплопроводность и замедленную релаксацию. Кроме того, упругость полимерного материала является причиной такого его свойства, как «память» к предыстории деформирования. И, наконец, проявляется чувствительность полимерных материалов к внешнему воздействию (термическому, механическому, химическому) в процессе переработки.

Анализ полимерных материалов имеет специфические особенности и существенно отличается от анализа других органических веществ. Это обусловлено тем, что полимеры, находящиеся обычно в твердом состоянии, растворяются в небольшом числе растворителей, образуя даже при очень низких концентрациях высоковязкие растворы. Вследствие этого некоторые традиционные для органических соединений методы оказываются вообще неприменимыми к полимерам, а другие требуют модификации.

В качестве основных аналитических задач при оценке полимеров отмечаются следующие:

- изучение кинетических закономерностей синтеза высокомолекулярных соединений;
- химической структуры и состава полимеров;
- морфологии полимеров, в том числе соотношения кристаллической и аморфной фаз;
- оценка степени взаимодействия активных центров (или групп) полимерной матрицы с различными добавками, например отвердителями, наполнителями, армирующими волокнами и т. д.;
- исследование физико-химических и механических свойств полимерных материалов;
- анализ динамических свойств полимерных растворов.

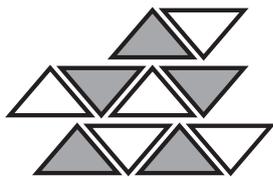
Например, для изучения кинетических закономерностей синтеза высокомолекулярных соединений, т. е. определения скорости превращения мономера в полимер при протекании реакций полимеризации или поликонденсации, необходимо количественно оценивать либо выход полимера, либо концентрацию мономера в реагирующей смеси, либо степень превращения мономера в полимер.

На практике определить скорость полимеризации можно различными методами – гравиметрическим, дилатометрическим, термометрическим, калориметрическим, спектрофотометрическим, хроматографическим, путем измерения диэлектрических потерь и т. д. Кроме того, степень превращения мономера в полимер можно контролировать также и химическими методами по числу непрореагировавших двойных связей: бромметрическим, меркуриметрическим и методом гидrolитического оксимирования.

Для контроля качества производимой продукции используют аналитическую химию, молекулярную и атомную спектроскопию, электрохимию, хроматографию и др. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки, определяющие область его рационального применения.

Используемые методики анализа, как правило, состоят из двух частей: подготовка для анализа и инструментальное окончание. Первая часть является обычно общей для многих методов, а выбор инструментального метода зависит от ряда факторов, в том числе и от возможностей и ограничений метода, связанных с характером измеряемых параметров, чувствительностью, точностью, наличием помех и т. д. Универсального метода анализа, способного ответить на все интересующие химика вопросы, не существует. Чем больше информации химик хочет получить, тем больше приходится знать о сути метода и о конструкции прибора, т. е. все глубже вникать в смежные области – физику и инженерию.

Рациональный выбор аналитического метода осуществляется по ряду параметров, которые делятся на две группы: обязательные и желательные. К первым относятся: продолжительность анализа, которая должна быть меньше технологически допустимой; число анализируемых компонентов, обеспечивающее необходимую полноту информации; погрешность, достаточная для отличия хорошего продукта от плохого. К характеристикам, дающим преимущество при выборе аналитического метода, относятся: доступность, надежность, простота обслуживания, низкая стоимость, компактность прибора, наличие запасных частей к нему, малое время подготовки к работе и, кроме того, наличие квалифицированных специалистов и др.



2. ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Идентификация полимеров – это установление тождества распознаваемого полимера с известным соединением по достаточному числу признаков. Для идентификации полимеров необходимо больше параметров, чем это требуется для низкомолекулярного соединения. Следует учитывать ряд факторов, которые значительно усложняют интерпретацию полученных аналитических данных. Это связано со следующими отличиями полимеров от низкомолекулярных соединений:

- полимеры неоднородны по молекулярной массе и химическому строению, т. е. содержат молекулы разной длины, которые могут иметь различные концевые группы, разветвления в цепи макромолекулы, различное стереохимическое строение цепей и т. п.;
- большинство полимеров плохо растворимы в традиционных растворителях, причем их растворимость зависит от длины и разветвленности макромолекул.

Для сравнительно полной идентификации полимера необходимо установить химический состав, принадлежность к высокомолекулярным соединениям, молекулярную массу и ММР, виды концевых и боковых групп, принадлежность к типу линейных, разветвленных или трехмерных полимеров, изомерию основной цепи и т. д.

Определение химического состава полимера является первостепенной задачей, поскольку наличие тех или иных функциональных групп в полимере даже в количестве около 1 мас. % может оказывать решающее воздействие на все его показатели. Например, количество непредельных связей в каучуке определяет его стабильность при окислительном старении, способность к вулканизации и т. д. Еще большее значение имеет анализ химического состава полимеров в тех случаях, когда они являются продуктами сополимеризации. Как известно, состав сополимера отличается от состава исходной смеси вследствие различной реакционной способности мономеров и, если неизвестны константы сополимеризации мономеров, его можно найти только аналитическим путем. Очевидно, что в случае двойных сополимеров (а таких большинство) достаточно определить содержание звеньев лишь одного из сомономеров.

Если второй сомономер резко отличается от первого по составу (наличием азота, хлора, серы и др.) или по степени непредельности (например, в случае сополимеров олефинов и диенов), то анализ может быть выполнен химическим путем и без больших затруднений. Однако анализ таких сополимеров, как бутадиен-стирольные, затруднителен и предпочтительнее пользоваться физическими методами.

Для идентификации полимеров и полимерной основы композиций применяются простые методы, основанные на физико-химических и физико-механических свойствах полимеров, химические методы и инструментальные. Среди инструментальных методов наибольшее распространения получили ИК-спектроскопия, пиролизическая газовая хроматография (ПГХ), ЯМР-спектроскопия. Применяются газовая, тонкослойная, гельпроникающая хроматография, хромато-масс-спектроскопия, пиролизическая масс-спектроскопия, термический анализ, а также разнообразные комбинации этих и других методов. Инструментальные методы позволяют значительно сократить время анализа и снизить предел обнаружения ряда анализируемых компонентов.

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, позволяющие выбрать направление дальнейших исследований.

Для предварительной идентификации полимеров осуществляют следующие исследования:

- оценка внешних физических характеристик – плотности (например, по данным флотации или седиментации), точки или интервала плавления;

- определение растворимости полимеров с целью их идентификации и отделения от сопутствующих материалов (наполнители, пигменты, стабилизаторы и т. д.). Поведение полимера в растворителе дает предварительные указания на его химическую структуру;

- поведение в пламени, которое оценивается по таблицам, описывающим характер поведения полимеров в пламени по изменению цвета пламени, характеру плавления, выделяющимся запахам. Анализ продуктов пиролиза полимеров;

- определение количественного содержания элементов (углерод, водород, азот, галогены, фосфор, кремний, сера и др.);
- идентификация функциональных групп химическими методами.

В отличие от традиционных физико-химических методов, эти методы не требуют сложной и дорогостоящей аппаратуры, время измерения гораздо меньше, а результаты весьма достоверны.

2.1. Анализ полимерных композиционных материалов

2.1.1. Оценка внешних физических характеристик образца

Прежде всего отмечают внешний вид образца, его физическое состояние, цвет, запах, прозрачность, твердость и эластичность. Цвет образца не является достоверной характеристикой принадлежности образца полимера к тому или иному классу, поскольку красители, пигменты и добавки могут изменить природную окраску полимера. Однако для фенопластов коричневый и черный цвета являются естественными. Черный цвет отличает и фурановые полимеры, и полимерные композиционные материалы на их основе. Например, если резина белая, то в ней могут присутствовать белая сажа, двуокись титана и отсутствовать такие вещества, как окислительно-восстановительные системы и сернистые соединения сурьмы. Если резина окрашена в красный цвет, то возможно присутствие окислительно-восстановительных систем, сульфидов сурьмы или органических пигментов; синий, фиолетовый, зеленый цвета придают ультрамарин (в зависимости от соотношений компонентов $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Na} : \text{S}$), кобальтовые, никелевые, хромовые пигменты. Наполнение резин асбестом может создавать окрашивание от зеленовато-желтого до белого.

При анализе резинометаллических изделий резину необходимо отделить от металла. Резинотканевые материалы или образцы с текстильной основой для отделения резинового слоя чаще всего препарируют, помещая образец в пары органических растворителей, для чего используют эксикатор. В некоторых случаях отделение проводят механическим путем.

Твердые полимерные образцы (без наполнителя) можно различить по разнице в плотности. Для этого в один из двух стаканов вместимостью 100 мл наливают дистиллированную воду,

в другой – раствор тиосульфата натрия. Образец размером не более $2 \times 10 \times 10$ мм помещают вначале в стакан с водой. В зависимости от плотности он либо погрузится на дно стакана, либо будет плавать на поверхности воды. Образцы, погрузившиеся на дно, извлекают из стакана с водой и помещают в стакан с раствором тиосульфата натрия. На этот раз на дно опускаются образцы, плотность которых больше 1100 кг/м^3 , остальные плавают на поверхности раствора. Образцы, опустившиеся на дно емкости с раствором тиосульфата натрия, можно затем опустить в 26%-ный раствор поваренной соли. На дно емкости в этом растворе будут опускаться образцы, плотность которых больше 1200 кг/м^3 . При определении плотности в качестве среды также используют спиртоводные смеси и растворы солей (обычно хлористого цинка) разной плотности. Для полимеров, плотность которых ниже плотности воды, применяют смесь этилового спирта.

Для идентификации резин в первую очередь необходимо выделить органические вещества экстракцией различными растворителями. В резине, свободной от органических соединений, определяют тип, количество полимера и углеродистой сажи. Качественный и количественный анализ минерального наполнения проводят после озоления навески резины.

2.1.2. Определение растворимости образца

Некоторые сведения о принадлежности образца к тому или иному типу полимеров можно получить, анализируя растворимость полимеров в органических растворителях и некоторых кислотах. Для определения растворимости 0,5 г измельченного образца помещают в пробирку, добавляют 5–10 мл растворителя, встряхивают и оставляют на несколько часов; отмечают степень растворения – полное, частичное, набухает, не растворяется.

При определении растворимости необходимо учитывать, что у полимеров она зависит не только от молекулярной массы, но и от многих других факторов. Растворимость отдельных компонентов исследуемого образца может быть использована в дальнейшем для разделения его на составные части.

2.1.3. Характеристика поведения образца в пламени

Особое значение для анализа полимеров имеет термическое поведение пробы. Подробно термогравиметрический и дифференциальный термический анализ будут рассмотрены далее. На окрашивании пламени также основан эмиссионный спектральный анализ.

Простейший вариант термического анализа – сжигание образца в пламени горелки, что может дать ценные сведения о его составе. Для этого небольшое количество материала осторожно вносят на предварительно прокаленной медной петле в среднюю часть бесцветного пламени газовой горелки и наблюдают его поведение при нагревании. Если образец воспламеняется и горит, поднимают петлю с образцом на 5–6 см вверх. Отмечают характерные особенности горения: воспламеняемость, обугливание, плавление, запах, цвет и форму пламени, наличие копоти, дыма, самогашение, образование сублимата, а после длительного прокаливания – наличие золы, ее окраску и т. п. Например, желтое сильно коптящее пламя характерно для полимеров, разлагающихся при горении на ароматические углеводороды; образование белой золы или обильного белого дыма указывает на присутствие кремнийорганических соединений. Летучие галогениды меди окрашивают пламя в чисто-зеленый цвет при наличии йода, в голубовато-зеленый – при наличии хлора или брома. Фторсилоксановая резина на медной сетке в пламени ведет себя так же, как и силоксановая, при внесении мокрой бумаги конго в дымящий образец она окрашивается в синий цвет.

Таким образом, по характеру горения образца можно определить тип полимера. Так, хорошая горючесть при постепенном плавлении и характерный парафиновый запах характеризуют полиолефины; при горении полиэтилена и полипропилена образуется воскоподобная масса. Сильно коптящее пламя характеризует ароматические структуры, а запах горящего рога – азотсодержащее соединение. Относительно легко установить наличие поливинилхлорида (ПВХ), в этом случае наблюдается устойчивый запах соляной кислоты, проба горит очень плохо, поверхность закопчена, при выносе из пламени затухает. На присутствие поликарбоната во многих случаях указывает типичный фенольный запах. Политетрафторэтилен разлагается с образованием обугленного остатка, целлюлоза горит аналогично бумаге или дереву. При горении полиизопреновых каучуков наблюдается яркое коптящее пламя с резким запахом скипидара.

Анализ продуктов пиролиза полимерного материала может дать немало важной информации о составе полимера. Для пиролиза в пробирку из термостойкого стекла помещают 1–2 г исследуемого материала и быстро нагревают его на газовой горелке. Газообразные продукты пиролиза пропускают через дистиллированную воду. По индикатору определяют значение pH полученного водного

раствора. На стенках пробирки для пиролиза конденсируются жидкие продукты разложения, иногда оседают кристаллы. При пиролизе происходит расщепление полимерных цепей и образуются специфические продукты, которые можно разделить путем химического анализа.

С помощью простого теста по значениям рН паров, образующихся при пиролизе, образец можно отнести к определенному классу полимеров. Так, слабокислые пары образуются при разложении углеводных полимеров, например нитрата и ацетата целлюлозы, полибутадиенового каучука, а также поликарбоната, сополимера акрилонитрила с бутадиеном и стиролом, сополимера *α*-метилстирола с акрилонитрилом. Сильнокислые пары выделяются при разложении поливинилхлорида, поливинилиденхлорида, хлорированного полиэтилена. Щелочная реакция характерна для азотсодержащих полимеров. Нейтральные продукты деструкции выделяются при пиролизе полиолефинов, силоксанов, полиэфиров, изопреновых и бутадиеновых каучуков.

При анализе полимеризационных смол в процессе пиролиза отгоняют мономеры и затем идентифицируют их по плотности, показателю преломления, специфическим реакциям, элементному анализу и т. д. Водный раствор продуктов пиролиза исследуют с помощью цветных качественных реакций на предмет обнаружения отдельных низкомолекулярных соединений.

Качественное определение типа каучука проводят по результатам реакции продуктов пиролиза резины с индикаторным раствором. Для этого экстрагированную резину подвергают пиролизу; продукты пиролиза пропускают через индикаторный раствор. Метод основан на взаимодействии пиролизата резины со спиртовым раствором *p*-диметиламино-бензальдегида, который образует окрашенные соединения с пиролизатом. По окраске раствора и поведению капли пиролизата (капля внизу, вверху, отсутствие капли) судят о типе полимера.

При наличии двух или более каучуков в резине наблюдается смешение (наложение) цветов. Например, 85 частей НК и 15 частей СКМС дают буро-коричневую окраску. Присутствие двух или трех полимеров в резиновой смеси требует применения дополнительных методов (ИК-спектроскопии, газожидкостной хроматографии и др.).

Метод позволяет отличать близкие по структуре каучуки: НК от СКИ, этиленпропиленовый СКЭП от тройного сополимера

СКЭПТ, бутилкаучук от полиизобутилена. Применимость метода ограничена из-за недостаточной селективности индикаторного раствора для ряда пиролизатов: СКИ-3, СКС, СКМС, СКД, СКБ, хайпалон, наирит, ПВХ – зеленое окрашивание, отличающееся лишь оттенками. В то же время метод обладает преимуществом – позволяет для некоторых полимеров обнаруживать примеси до 1%.

После предварительного установления природы полимера простыми качественными методами проводят специфичные для каждого типа полимера количественный, качественный и спектральный анализы.

2.1.4. Определение содержания различных химических элементов в макромолекулах

Проведение качественных реакций на атомы Cl, Br, I, F, S, N, P и некоторых металлов позволяет сделать заключение о принадлежности анализируемого объекта к той или иной группе полимеров, содержащих гетероатомы. Качественное определение элементов производится после минерализации полимера. Для этой цели предложены различные способы: сжигание в колбе, наполненной кислородом; пиролиз в атмосфере водорода и гелия; минерализация с использованием низкотемпературной плазмы; восстановительное разложение вещества с металлическим натрием или калием и др.

Точное количество атомов углерода, азота, кислорода, серы, галогенов и других элементов в материале образца позволяет определить элементный анализ. Основной принцип элементного анализа – глубокое окислительное разложение вещества в атмосфере кислорода (используется чаще других), аммиака, диоксида углерода или инертных газов до простых низкомолекулярных соединений и последующее точное определение количества этих соединений. В результате сгорания сополимеров, состоящих только из атомов углерода, водорода и кислорода, образуются CO_2 и H_2O . При наличии в составе сополимера атома азота в продуктах сгорания присутствуют оксиды азота, при наличии атома серы – оксиды серы и т. д.; при сжигании в атмосфере кислорода галогенсодержащих соединений образуются соответствующие галогенид-ионы.

Процесс разложения полимеров осуществляется значительно труднее, чем низкомолекулярных органических соединений. Это одна из основных причин обычно более высокой погрешности определения C, N и других элементов в полимерах. Если низкомолекулярные

соединения при высокой температуре (900–950°C) сначала плавятся, а затем испаряются в объеме реактора, то полимер при введении в горячую зону вначале деструктурирует до низкомолекулярных соединений, которые затем уже взаимодействуют с кислородом. Распад полимера в условиях горения весьма сложен и многостадийен; температура и время разложения образца, скорость подачи кислорода влияют на результаты анализа в большей степени, чем при анализе низкомолекулярных веществ. При этом необходимо строго соблюдать условия анализа, которые подбирают индивидуально для каждого полимера.

Содержание элемента в исследуемой навеске полимера рассчитывают по количеству образующихся при разложении образца веществ. Зная количество элемента Э в навеске, можно рассчитать содержание мономера в сополимере по формуле

$$X_{M_1} = A_{M_1} \cdot \frac{\text{Э}}{A_{\text{Э}}},$$

где X_{M_1} – содержание мономера M_1 в сополимере, мас. %; Э – определенное экспериментально количество элемента в навеске, мас. %; A_{M_1} – атомная масса звена мономера M_1 ; $A_{\text{Э}}$ – атомная масса элемента Э, содержащегося в звене M_1 .

Метод элементного анализа позволяет также оценить состав сополимеров в том случае, если один из сомономеров содержит атом, отсутствующий в другом сомономере, например сополимеров стирола или бутадиена с винилиденхлоридом, нитрилом акриловой кислоты и др.

Для количественного анализа гетерополимеров после сжигания образцов применяют различные методы, чаще всего титриметрические, фотометрические и электрохимические. Для исследования продуктов разложения широко используются хроматографические методы, в частности ионная хроматография, которая позволяет обнаруживать с высокой чувствительностью несколько ионов одновременно в одной пробе. Определение содержания конкретного элемента можно проводить методом лазерно-индуцированного спектрального анализа с использованием углерода в качестве внутреннего стандарта. Быстрый многоэлементный анализ можно также осуществить, получив полный эмиссионный спектр в области 160–800 нм, с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с панорамным детектированием и индуцированной плазмой.

2.2. Анализ функциональных групп полимеров

Функциональные группы, входящие в состав полимерной молекулы, в принципе способны вступать в те же химические реакции, в которые они вступают, находясь в составе низкомолекулярных соединений (на этом основаны все реакции полимераналогичных превращений). Представления и закономерности, известные для реакций низкомолекулярных органических соединений, можно переносить на реакции полимеров при соблюдении следующих условий:

– реакция должна протекать в гомогенной жидкой среде, и все исходные вещества, промежуточные и конечные продукты реакций должны быть растворимы в этой среде;

– в каждом элементарном акте реакции должна участвовать лишь одна функциональная группа полимера.

Следует также иметь в виду, что реакция протекает в вязком растворе, в котором возможны надмолекулярные эффекты, связанные с ассоциацией и агрегацией макромолекул. Кроме того, скорость реакции может меняться с изменением степени превращения мономеров в процессе полимеризации (поликонденсации), так как меняется химическая природа соседнего звена, и это может изменять реакционную способность анализируемых функциональных групп («эффект соседа»). Поэтому при разработке методов определения состава сополимеров с помощью функционального анализа необходимо уделять внимание подбору растворителей и продолжительности проведения реакции.

Химические методы определения функциональных групп основаны на реакциях титрования и широко описаны в литературе. Из числа физических и физико-химических методов наиболее широко распространены для изучения функциональных групп полимеров методы молекулярной спектроскопии (инфракрасная и спектроскопия комбинационного рассеяния), а также метод ядерного магнитного резонанса. С помощью этих методов можно обнаружить функциональные группы, содержащиеся в полимерной цепи (например, галогены, нитрильные, а также карбонильные и другие группы, которые образуются в полимере в результате реакций окисления).

Важную информацию может дать *анализ ненасыщенности полимеров*. Наличие двойных связей в полимере может указывать:

- на присутствие исходных веществ (если исследуемый полимер получен полимеризацией непредельных мономеров);

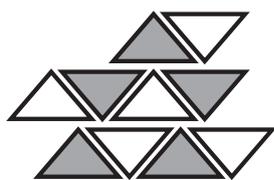
- наличие двойных связей, оставшихся в полимере, например, при полимеризации диенов;
- возникновение двойных связей в процессе образования или деструкции полимера.

Надежным способом определения двойных связей в полимерах является метод ИК-спектроскопии, применяемый для исследования непредельного полибутадиена, полиизопрена, этиленпропиленовых и ряда других полимеров. Наиболее распространенный прием – метод абсолютной градуировки с применением в качестве эталонов модельных полимеров с известным содержанием двойных связей того же типа, что и в исследуемом полимере.

Радиометрический метод основан на измерении активности радиоактивного изотопа углерода или водорода (третия). Метод имеет высокую чувствительность, но он менее избирателен, чем спектральные методы, и применяется только в тех случаях, когда известно заранее, что изучаемая двойная связь не участвует, например, в образовании поперечных связей.

Хроматографический метод также имеет высокую чувствительность, но он пригоден только для определения двойных связей винильного типа, стоящих у атома кремния. Он основан на расщеплении химических связей в полимере реагентом, специфическим для связи Si-C. При этом винильная группа превращается в этилен и определяется затем методом газовой хроматографии.

Для определения двойных связей используют также химические методы, основанные на реакциях галогенирования, гидрирования и озонирования. Из них благодаря простоте проведения анализа наибольшее распространение получили методы галогенирования несмотря на то, что они достаточно специфичны и интерпретация результатов иногда оказывается сложной ввиду побочных и вторичных реакций, идущих параллельно с основной реакцией.



3. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Хроматография – метод разделения веществ и определения их физико-химических характеристик.

Любые варианты хроматографии, как бы далеки друг от друга они не были по внешним признакам, основываются на одном общем принципе, состоящем в распределении компонентов разделяемой смеси между двумя фазами, одна из которых неподвижна и имеет развитую поверхность, а вторая – подвижная – представляет собой поток, проходящий через слой неподвижной фазы.

Неподвижной (стационарной) фазой служит твердое вещество (сорбент), пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество (носитель), гелеобразное вещество, вещество, способное к реакциям ионного обмена или обмена другого типа.

Подвижная фаза представляет собой жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу.

В процессе хроматографирования веществ, которые входят в анализируемую смесь и помещаются в большинстве случаев в заполненную неподвижной (стационарной) фазой стеклянную, металлическую или пластиковую трубку, называемую хроматографической колонкой, подвергаются одновременному воздействию двух факторов: поток подвижной фазы перемещает их по колонке, а неподвижная фаза тормозит это движение. Торможение (удерживание) каждого компонента различное и пропорционально силе его взаимодействия с неподвижной фазой. В результате этого входящие в анализируемую пробу индивидуальные вещества, слабее взаимодействующие с неподвижной фазой, перемещаются по колонке быстрее, чем более сильно взаимодействующие вещества, и в конечном итоге при подборе оптимальных условий разделения каждый компонент анализируемой смеси концентрируется в колонке в чистом виде, отдельно от других компонентов, перемещается и выходит из колонки отдельно.

С помощью хроматографии могут быть решены следующие задачи:

1) *установлена идентичность и однородность химических соединений*, т. е. может быть дана оценка качества исходного сырья и материалов. Необходимо учитывать, что применяемые в производстве и переработке полимеров сырье и материалы относятся

к высокомолекулярным и термически неустойчивым системам, которые не могут быть проанализированы прямым хроматографическим методом, поскольку не могут быть переведены в парообразное состояние. Но в то же время такие продукты, как мономеры, растворители, стабилизаторы, пластификаторы, модификаторы и другие, обладают достаточной летучестью и термостабильностью, и для их анализа применяются газохроматографические методы;

2) *найден количественный состав сложных смесей или количественное содержание отдельных компонентов.* Например, определение влаги в сырье и материалах с помощью прямых и косвенных хроматографических методов. Прямые методы основаны на отделении воды от компонентов анализируемой смеси в хроматографической колонке с последующим измерением концентрации воды катарометром. Косвенные методы – на связывании воды в летучие органические соединения, количество которых измеряется хроматографическим методом с применением пламенно-ионизационного детектора;

3) *разделены сложные смеси веществ на отдельные компоненты.* Это используется для контроля качества готовой продукции, например, проведено определение летучих примесей, содержащихся в полимерах. Выделение примесей может осуществляться как вне хроматографа, так и непосредственно в нем. В первом случае применяют методы экстракции (для анализа малолетучих соединений типа полимеров и высокомолекулярных добавок), растворения с последующим осаждением полимера (выделение летучих соединений из растворимых образцов и анализ маточного раствора, получаемого после осаждения полимера из раствора органическим растворителем, например, при анализе стабилизаторов фенольного типа), отгонки с водяным паром (при определении остаточных мономеров), термической десорбции (при воздействии температуры и потока газа на полимер десорбированные примеси собирают в охлажденной ловушке и анализируют полученный конденсат). Во втором случае наиболее часто используют методы прямого ввода проб в хроматограф, снижающие продолжительность и трудоемкость анализа за счет исключения стадии подготовки образца, снижения количества испытываемого материала, увеличивающие точность определения;

4) *установлена молекулярная структура соединений,* в частности дана оценка качества полупродуктов по составу и проведен

контроль процессов их производства, в том числе процессов полимеризации и поликонденсации;

5) *определена микроструктура полимеров* с помощью методов реакционной и пиролитической газовой хроматографии, а также путем сочетания химических реакций, проводимых вне хроматографа, с последующим газохроматографическим анализом продуктов реакции. Для этой же цели используют хроматографические анализаторы элементного состава, разделяющие оксиды азота, углерода и воду, обращающиеся при сжигании образца;

6) *измерена молекулярная масса полимеров* методами обращенной газовой и гельпроникающей хроматографии. Поскольку первый метод трудоемок в связи с необходимостью приготовления сорбента для каждого измерения, он применяется только для определения молекулярной массы и ММР низкомолекулярной части каучуков и олигомеров;

7) *измерен объем удерживания стандартных соединений* при использовании в качестве сорбента или неподвижной жидкой фазы олигомеров при различных температурах вблизи температурных переходов исследуемых полимеров, что позволяет оценить значение температуры стеклования и исследовать кинетику кристаллизации полимера;

8) *проведена качественная оценка газопроницаемости*. Для этого используют двухкамерные устройства, в которые помещают исследуемый образец. Пробу газа после диффузии через испытуемый материал отбирают шприцем и вводят в хроматограф. С этой целью разработан специальный прибор – хромопласт, работающий как в статическом, так и в динамическом режиме;

9) *исследование и контроль загрязнения окружающей среды* (воздух производственных помещений, промышленных выбросов и сточных вод, санитарно-химическая оценка полимерных материалов).

В отличие от других методов, базирующихся на распределении компонентов между фазами, таких как экстракция и сорбция, хроматография – это динамический процесс, состоящий из многократных актов сорбции – десорбции компонентов, так как он происходит в потоке подвижной фазы. Такой динамический характер обеспечивает достижение значительно более высокой эффективности хроматографии по сравнению с сорбцией и экстракцией в статических условиях.

В основу классификации многочисленных хроматографических методов положены следующие признаки:

- агрегатное состояние подвижной и неподвижной фаз;
- механизм взаимодействия сорбент – сорбат;
- форма слоя сорбента (техника выполнения);
- цель хроматографирования.

В зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы выделяют хроматографию *газовую* (подвижная фаза – газ), *жидкостную* (подвижная фаза – жидкость) и *сверхкритическую флюидную*, в которой подвижной фазой является вещество, находящееся в сверхкритическом (или субкритическом) состоянии (флюид).

Газовая хроматография подразделяется на *газотвердофазную* и *газожидкостную*, жидкостная – на *жидкостно-жидкостную*, *жидкостно-твердофазную* и *жидкостно-гелевую*. Первое слово в названии метода характеризует агрегатное состояние подвижной фазы, второе – неподвижной.

По механизму взаимодействия сорбента и сорбата различают несколько видов хроматографии:

- *адсорбционная хроматография* основана на различной способности компонентов анализируемой смеси адсорбироваться твердым сорбентом;
- *распределительная хроматография* – на различии в растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе (газовая хроматография) или на различии в растворимости веществ в подвижной и неподвижной жидких фазах;
- *ионообменная хроматография* – на разной способности веществ к ионному обмену;
- *эксклюзионная хроматография* – на различии в размерах и форме молекул разделяемых веществ;
- *аффинная хроматография* – на специфических взаимодействиях, характерных для некоторых биологических и биохимических объектов (антитело и антиген, фермент и его субстрат или ингибитор, гормон и соответствующий рецептор);
- *осадочная хроматография* – на образовании отличающихся по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом;
- *адсорбционно-комплексобразовательная хроматография* – на возникновении координационных соединений разной устойчивости в фазе или на поверхности сорбента.

Следует подчеркнуть, что классификация хроматографических методов по механизму разделения весьма условна: часто процесс разделения протекает сразу по нескольким механизмам.

По технике выполнения различают *колоночную хроматографию*, при которой разделение осуществляется в специальных колонках, и *плоскостную хроматографию*, при проведении которой разделение выполняется на специальной бумаге (бумажная хроматография) или в тонком слое сорбента, закрепленном или незакрепленном на подложке (токослойная хроматография).

В зависимости от цели хроматографирования выделяют:

- *аналитическую*;
- *препаративную* (для получения чистых веществ, концентрирования и выделения микропримесей);
- *промышленную* (производственную) хроматографию, применяемую для автоматического управления производственным процессом.

По способу получения хроматограмм различают *элюентную* (проявительную), *фронтальную* и *вытеснительную* хроматографию (рис. 2).

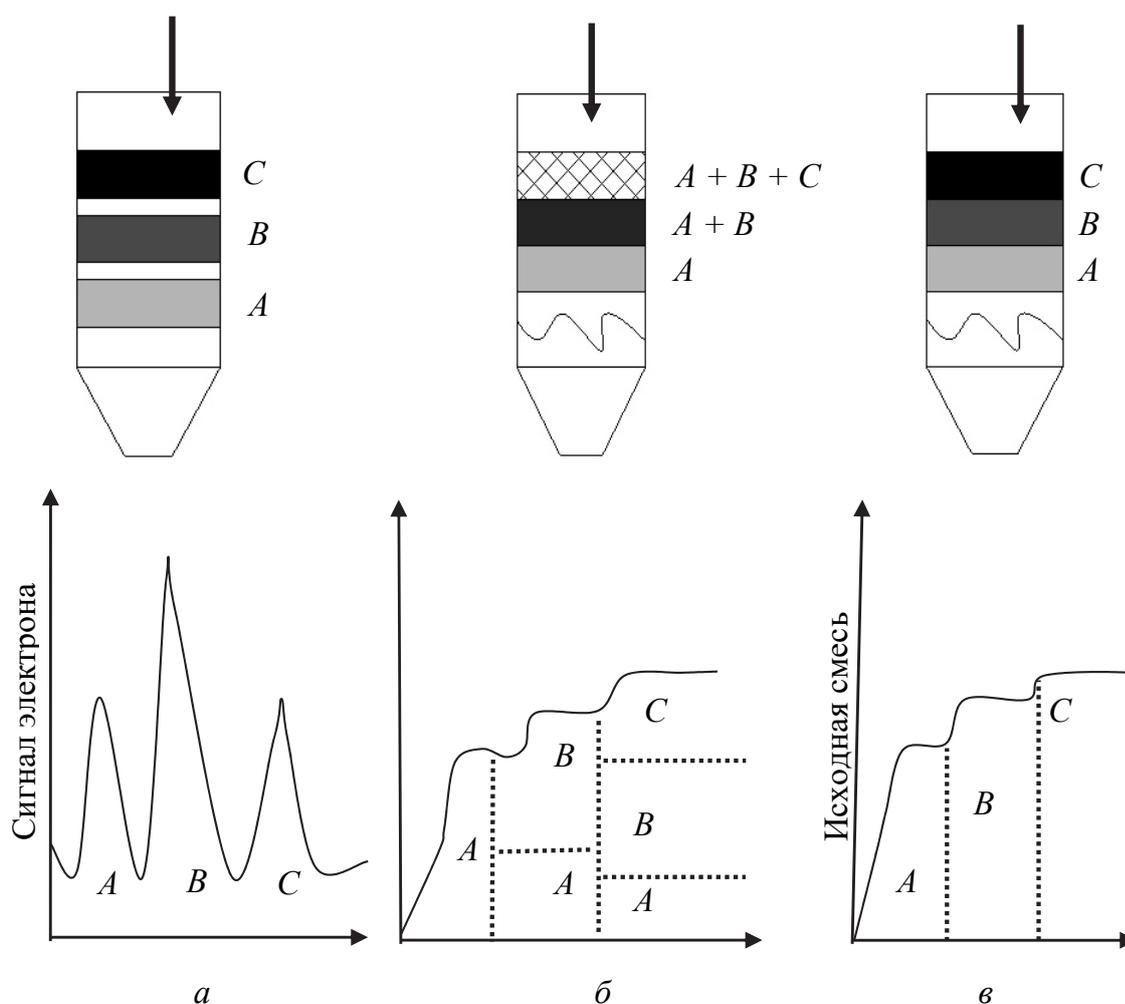


Рис. 2. Варианты хроматографического анализа:
а – проявительный; *б* – фронтальный; *в* – вытеснительный

Сущность *проявительного метода* (рис. 2, а) заключается в следующем. Заполненную сорбентом колонку промывают жидкой или газообразной фазой. Затем, не прекращая потока подвижной фазы, в верхнюю часть колонки вводят анализируемую пробу, состоящую из компонентов A , B , C . Попадая на слой сорбента, эти вещества взаимодействуют с подвижной фазой и начинают перемещаться вдоль слоя сорбента по направлению движения подвижной фазы. Если эти вещества обладают разным сродством к неподвижной фазе, то скорость их перемещения различная: в нашем случае компонент A сорбируется слабее, значит продвигается быстрее, за ним движется компонент B , следом – C . В итоге зоны с компонентами будут постепенно образовывать отдельные участки, разделенные чистым элюентом. Таким образом, в данном случае компоненты пробы мигрируют независимо друг от друга, разделение происходит за счет разных скоростей их перемещения. Достоинством данного способа является возможность практически полного разделения смеси на отдельные компоненты, недостатком – значительное разбавление компонентов растворителем, что снижает их концентрации на выходе из колонки. При колоночной хроматографии данный вариант используется наиболее широко, постепенно вытесняя все остальные.

Фронтальный вариант (рис. 2, б) является наиболее простым. Анализируемую пробу, которая одновременно служит подвижной фазой, непрерывно пропускают через слой сорбента. Предположим, анализируемая проба содержит три исследуемых компонента – A , B и C , различающихся по сродству к сорбенту ($A < B < C$). Поступающие в верхний слой колонки компоненты пробы постепенно вытесняют из колонки растворитель. Передний край называют фронтом, откуда и происходит название метода. В первой зоне находится только наименее удерживаемое вещество A , которое движется быстрее всего. Вторая зона содержит вещества A и B . Третья зона включает смесь веществ – A , B , C . Метод позволяет выделить из смеси только одно, наиболее слабо сорбирующееся вещество (в нашем примере A). Кроме того, недостатком метода является необходимость значительного объема анализируемой пробы.

Вытеснительный вариант хроматографии (рис. 2, в) основан на том, что десорбцию компонентов пробы осуществляют потоком раствора, содержащего специальное вещество, – вытеснитель, которое сорбируется лучше любого из разделяемых компонентов.

Колонку промывают подвижной фазой, затем вводят пробу (компоненты *A*, *B*, *C*) и пропускают поток подвижной фазы, содержащей вытеснитель. В результате подвижная фаза вытесняет и проталкивает все компоненты. Сначала она вытесняет наиболее сильно сорбирующийся компонент *C*, который в свою очередь вытесняет компонент *B*, а тот вытесняет наименее сорбирующийся компонент *A*. Таким образом, компоненты пробы перемещаются вдоль колонки в порядке увеличения их сорбционных свойств. На хроматограмме получается ступенчатая кривая, но каждая ступенька соответствует только одному компоненту. В результате каждый компонент не отделяется зоной чистого растворителя (как при проявительном варианте), так как зоны частично перекрываются. Это является существенным недостатком описанного метода. Преимущество данного варианта – экономность расходования реагентов и материала, так как проба не разбавляется растворителем, и емкость сорбента используется очень эффективно.

3.1. Газовая хроматография

Газовая хроматография – метод разделения летучих соединений. В процессе разделения анализируемые вещества должны находиться в газообразном состоянии, что достигается в большинстве случаев путем подъема температуры до соответствующего уровня. Газовой хроматографией могут быть проанализированы газообразные, жидкие и твердые многокомпонентные смеси, содержащие вещества с молекулярной массой, как правило, ниже 400, удовлетворяющие определенным требованиям, главные из которых – достаточная летучесть, термостабильность, инертность в условиях разделения. Быстрое и полное разделение можно провести, если упругость паров анализируемых веществ при рабочей температуре колонки составляет не менее 1 мм рт. ст. Количественно определить содержание того или иного компонента анализируемого вещества можно только, если вещество термостойко, т. е. испаряется в дозаторе (испарителе) колонки и элюируется из нее без разложения или других превращений. Если разложение вещества происходит, на хроматограмме появляются трудно идентифицируемые ложные пики продуктов превращения. Инертность анализируемого вещества состоит в том, что оно не должно образовывать

прочных соединений с адсорбентом или устойчивых сольватов при растворении в неподвижной жидкой фазе, а также реагировать с материалами, из которых изготовлены детали хроматографа.

Для получения достоверных результатов анализа необходимо подобрать оптимальные условия хроматографирования, к числу которых прежде всего следует отнести выбор адсорбента, газа-носителя, его скорости, количества вводимой пробы, температуры колонки и др.

Подвижной фазой при осуществлении всех вариантов газовой хроматографии служит газообразное вещество (газ-носитель), протекающее через неподвижную фазу, обладающую большой поверхностью. Вещество, используемое в качестве газа-носителя, должно удовлетворять следующим условиям:

- обеспечивать необходимые диффузионные характеристики, определяющие эффективность колонки;
- соответствовать требуемой чувствительности и принципу действия детектора;
- быть инертным по отношению к анализируемым веществам и материалу колонки и детектора;
- иметь возможно более низкую сорбируемость;
- быть достаточно чистым, легко доступным и иметь низкую стоимость.

Необходимость выполнения всех этих требований приводит к тому, что в качестве газов-носителей используют довольно ограниченный ассортимент газов: гелий, азот, водород, аргон, диоксид углерода, реже – воздух, неон, криптон, метан и некоторые другие газы, а также водяной пар.

При выборе оптимальных условий разделения существенное значение имеют материал, размеры и форма колонки. Материал, из которого может быть изготовлена хроматографическая колонка, должен отвечать определенным требованиям. Чаще всего их изготавливают из меди, нержавеющей стали, алюминия, латуни, стекла, кварца и тефлона. Выбор материала для изготовления колонки должен производиться с учетом природы анализируемых веществ и условий хроматографирования. Например, металлические колонки имеют высокую механическую прочность, высокую теплопроводность, устойчивы к действию высоких температур, однако, особенно при высоких температурах, в них могут проявляться нежелательные каталитические эффекты.

Критерий разделения, а также удерживаемый объем возрастают с увеличением длины колонки. Однако наряду с этим возрастает значение необходимого перепада давления. Для решения большинства практических задач обычно достаточно, если длина насадочной колонки составляет 1–3 м.

Выбор внутреннего диаметра колонки имеет значение по нескольким причинам. С одной стороны, диаметр колонки связан с ее производительностью, с другой – увеличение диаметра приводит к дополнительному размыванию зоны вследствие неоднородности скоростей по сечению колонки. Для аналитических целей оптимальными являются насадочные колонки с внутренним диаметром 3–6 мм.

Форма колонки (прямая, U-образная, спиралевидная) особого влияния на характеристики удерживания хроматографируемых веществ не оказывает и ее выбор определяется в основном длиной колонки и размерами термостатирующей камеры хроматографа. Очень удобна спиральная форма, позволяющая разместить колонку в термостате максимально компактно. Однако следует иметь в виду, что диаметр спирали не должен быть меньше определенной величины, зависящей от диаметра колонки. Считают, что отношение диаметра спирали к диаметру колонки должно быть равно или больше отношения диаметра колонки к среднему диаметру зерна носителя или адсорбента.

Количество вводимой пробы связано с производительностью и эффективностью колонки, а также чувствительностью детектора. Объем вводимой пробы анализируемых веществ не должен приводить к перегрузке колонки и ухудшать разделение смеси. Обычно объем вводимой смеси в газовой хроматографии составляет 0,5–20,0 мл газа.

Температура оказывает существенное влияние на коэффициент диффузии. Повышение температуры приводит к значительному увеличению коэффициентов диффузии как в газовой, так и в жидкой фазе и, следовательно, увеличивает скорость массообмена и эффективность разделения. Однако если размывание хроматографической зоны определяется продольной диффузией, повышение температуры может привести к увеличению высоты, эквивалентной теоретической тарелке.

Выбранное оптимальное значение температуры должно поддерживаться строго постоянным на протяжении всего опыта и по всей длине колонки. Такой хроматографический процесс называется изотермическим. В газовых хроматографах для обеспечения

изотермического режима разделения колонки помещают в термостат. При этом если разделяют соединения близкой летучести, температура хроматографической колонки должна быть тем больше, чем ниже летучесть разделяемых веществ.

3.1.1. Газоадсорбционная хроматография

Особенность метода газоадсорбционной хроматографии состоит в том, что в качестве неподвижной фазы применяют адсорбенты с высокой удельной поверхностью (10–1000 м²/г) и распределение веществ между неподвижной и подвижной фазами определяется процессом адсорбции молекул разделяемых веществ из газовой фазы и их концентрировании на поверхности раздела твердой и газовой фаз за счет межмолекулярных взаимодействий.

При осуществлении газоадсорбционной хроматографии первостепенное значение имеет правильный выбор адсорбента. Адсорбент должен обладать следующими свойствами:

- достаточная селективность;
- химическая и каталитическая инертность;
- изотермой адсорбции, близкой к линейной;
- достаточной механической прочностью.

Селективность адсорбента определяется в первую очередь силами взаимодействия адсорбата с поверхностью адсорбента. Это могут быть дисперсионные силы, действующие при адсорбции на неполярных адсорбентах. При взаимодействии вещества с поверхностью полярных адсорбентов существенную роль может играть образование водородной связи или другие типы полярных взаимодействий.

Адсорбенты подразделяют на три типа.

Тип I – неспецифические адсорбенты, к которым относятся графитированная сажа, высокомолекулярные углеводороды, например полиэтилен. Адсорбенты этого типа не содержат на своей поверхности функциональных групп или ионов, способных к обмену.

Тип II – специфические адсорбенты, имеющие на поверхности локально сконцентрированные положительные заряды, например гидроксильные группы силикагелей, катионы цеолитов. Для этих адсорбентов характерно специфическое взаимодействие с молекулами, имеющими сосредоточенную электронную плотность на отдельных периферийных звеньях.

Тип III – специфические адсорбенты, на поверхности которых имеются связи или группы атомов с сосредоточенной электронной

плотностью. Такие адсорбенты можно получить, нанося на поверхность неспецифичных адсорбентов монослой молекул, обладающих сосредоточенной электронной плотностью. К этому типу адсорбентов относятся полярные пористые полимеры.

Адсорбенты достаточно редко удовлетворяют всем требованиям, перечисленным выше. Одни адсорбенты поглощают некоторые вещества необратимо, другие оказывают каталитическое действие, способствуя, например, полимеризации хроматографируемых веществ. Поэтому в газоадсорбционной хроматографии часто прибегают к модификации адсорбентов.

В газоадсорбционной хроматографии применяются такие полярные адсорбенты, как силикагели различных марок, оксид алюминия, пористые стекла, неполярные активированные угли и графитированные сажи. Для разделения смесей веществ, молекулы которых различаются по геометрическим размерам, например соединений нормального и *изо*-строения, часто используют молекулярные сита-цеолиты, которые образуют с веществами разделяемых смесей соединения включения. Все шире применяются в качестве адсорбентов пористые полимеры.

3.1.2. Реакционная газовая хроматография

Для анализа веществ, прямое хроматографическое определение которых невозможно, нашел применение метод реакционной газовой хроматографии (РГХ). Он основан на предварительном превращении в результате химических реакций этих веществ в форму, удобную для хроматографического анализа. Реакционно-химическая модификация компонентов проб сложного состава – один из наиболее эффективных путей повышения селективности хроматографического анализа. Такой способ обеспечивает защиту термически нестабильных или реакционноспособных функциональных групп в анализируемых соединениях, а также перевод соединений в элементарорганические производные, детектирование которых может быть осуществлено селективным детектором.

РГХ применяют для определения строения молекул (анализ функциональных групп) с использованием реакций омыления, аминолиза, гидролиза и др. РГХ применяется в кинетических исследованиях конформационных превращений, термической деструкции и фотохимических реакциях полимеров.

Возможен анализ этим методом силоксановых полимеров в присутствии реагентов, расщепляющих химические связи в полимере,

например в смеси фосфорного ангидрида и воды при постепенном нагревании от комнатной температуры до 500–580°C. Применение указанного реагента позволяет вести реакцию расщепления в нужном направлении без вторичных и побочных реакций.

При оптимальных условиях (состав реагента и температурный режим) идет полное отщепление радикалов с образованием соответствующего углеводорода без вторичных реакций и получают воспроизводимые результаты.

3.1.3. Пиролитическая газовая хроматография

При анализе полимеров наибольшее распространение получил метод пиролитической газовой хроматографии. В основе метода лежат два процесса – термическая деструкция нелетучего образца (пиролиз) и хроматографическое разделение образовавшихся в результате пиролиза летучих соединений.

При термическом воздействии полимерные молекулы претерпевают изменения, характер которых зависит от режима нагревания. До 350°C эти изменения идут довольно медленно и связаны в основном с реакциями окисления и дегидрирования; при этом образуются в небольшом количестве летучие низкомолекулярные продукты, снижается молекулярная масса полимера, идут процессы сшивания. При более высокой температуре начинается интенсивный распад полимерной молекулы с выделением исходных мономеров и других фрагментов цепи; иногда энергетически выгодным оказывается отрыв заместителей, например в случае поливинилацетата или поливинилхлорида.

Состав продуктов пиролиза является характерным только для данного полимера, поэтому хроматограммы продуктов пиролиза – пирограммы – могут быть использованы для качественного анализа. Пирограммы иногда образно называют «отпечатками пальцев», так как их вид сильно зависит от индивидуальных особенностей строения изучаемых веществ. Пирограмму анализируемого образца сопоставляют по характерным признакам (времени удерживания и интенсивности пиков) с пирограммами стандартных образцов, полученных при одинаковых условиях пиролиза (температура и продолжительность, масса навески) и хроматографирования. Для количественного анализа определенного компонента, выделенного по пирохроматограмме, необходимо провести калибровку по композициям известного состава, что возможно только при осуществлении систематического анализа однотипных образцов материалов.

Преимуществами метода ПГХ является возможность анализа высоконаполненных и сшитых образцов без их предварительной подготовки, сравнительная простота и доступность аппаратуры, минимальное количество полимера, необходимого для анализа, быстрота анализа, широкий выбор сорбентов и неподвижных фаз, высокая гибкость изменения условий разделения, повышение информативности при сочетании с различными инструментальными методами (масс-спектрометрией и ИК-Фурье спектрометрией), большая чувствительность и точность (менее 2%) и др. Продолжительность разделения продуктов пиролиза полимеров составляет 15–20 мин. Основным недостатком ПГХ, препятствующим еще более широкому внедрению метода, является низкая воспроизводимость.

Аппаратурное оформление пиролитической газовой хроматографии очень разнообразно. Устройства для высокотемпературной деструкции и деполимеризации полимерных материалов (пиролизеры) могут быть различного типа. Основные типы пиролизеров, применяемых в настоящее время.

1. Система с быстронагреваемым до высокой температуры специальным нагревательным элементом, на который помещают образец; в качестве нагревательного элемента может использоваться либо филамент, нагреваемый электрическим током, либо стержень из ферромагнитного материала, нагреваемого токами высокой частоты до определенной температуры – точки Кюри.

2. Система с камерой пиролиза типа трубчатой печи. Преимущество ячеек филаментного типа заключается в возможности проведения ступенчатого процесса пиролиза, когда один и тот же образец нагревается ступенчато при различных температурах в интервале от 100 до 800°C. При 100–250°C выделяются летучие компоненты (растворители, остаточные мономеры), при 250–350°C – стабилизаторы и пластификаторы, а при 500–600°C – по продуктам пиролиза можно идентифицировать полимерную основу.

Преимуществом ячеек по точке Кюри являются хорошая воспроизводимость температуры пиролиза, быстрый нагрев образца (доли секунды), возможность уменьшения вторичных процессов деструкции. Недостаток их заключается в необходимости работать лишь при строго фиксированных температурах, исключающих осуществление ступенчатого режима.

Наиболее простым считается пиролизер печного типа, представляющий собой печь цилиндрической формы с заключенной

в нее по центру кварцевой трубкой, герметично соединенной с газовым хроматографом. Образец любой формы и вида в количестве 100–500 мг вносится в специальной лодочке в трубку, уже нагретую до заданной температуры. Главным недостатком печного пиролизера является возможность протекания вторичных реакций, так как продукты пиролиза длительное время находятся в зоне нагрева.

В пиролизерах первых двух типов исследуемую пробу наносят на нагревательный элемент главным образом в виде раствора или суспензии. Пиролизер печного типа используют обычно для изучения твердых образцов.

Попытки применять для пиролиза полимеров излучение лазера не оказались успешными, поскольку при этом трудно регулировать и контролировать температуру образца; метод относительно дорог и используется только для темных образцов. В случае пиролиза с помощью лучей лазера в образце развиваются сверхвысокие температуры, оцениваемые в 10^4 – 10^6 К, что создает условия для глубокого распада вещества. Действительно, при деструкции карбоцепных полимеров лучами лазера во всех случаях образуются, кроме мономера, метан, этилен, бензол, толуол, ацетилен и водород.

Областями применения ПГХ являются: *идентификация* индивидуальных полимеров (определение типа), полимеров одинаковой природы (внутри одного типа) и типов полимеров в полимерных композиционных материалах; *количественное определение* состава полимерных смесей в многокомпонентных системах и содержания отдельных компонентов; изучение состава летучих компонентов в лакокрасочных материалах, полимерных композиционных материалах, каучуках и резинах; *оценка микроструктуры полимеров*, заключающаяся в возможности определения типа присоединения мономерных звеньев в макромолекуле, чередования мономерных звеньев в сополимерах (степень блочности, величина блоков), характера чередования мономерных звеньев в макромолекулах гомополимеров (стереорегулярность) и др.

Пиролиз проводят обычно при температуре 700°C в токе аргона, азота или гелия в пиролизерах filamentного типа или по точке Кюри. При использовании полиэфирных и силиконовых неподвижных жидких фаз можно получить специфические пирограммы, позволяющие дифференцировать полимеры по их типу. Продолжительность анализа 30–35 мин, специальной подготовки пробы для анализа не требуется, присутствующие в каучуках пластификаторы

и стабилизаторы не мешают определению. Наиболее надежной считается идентификация по известным пикам летучих продуктов, характерных для термораспада данного полимера в стандартных условиях. Например, некоторые каучуки можно идентифицировать лишь по одному-двум характерным пикам (табл. 1).

Таблица 1

Характеристические пики соединений на пирограммах

Тип полимера	Характеристические пики соединений
Изопреновый (НК, СКИ)	Изопрен и дипентен
Бутадиеновый	Бутадиен и винилциклогексен
Бутадиен-стирольный	Бутадиен, винилциклогексен и стирол
Бутадиен-метилстирольный	Бутадиен, винилциклогексен и метилстирол
Бутилкаучук	Изобутилен
Бутадиен-акрилонитрильный	Бутадиен, винилциклогексен и нитрил акриловой кислоты
Хлоропреновый	Хлоропрен

Пирограммы некоторых полимеров, полученных при разделении продуктов пиролиза на колонке со сложноэфирными неподвижными фазами, представлены на рис. 3.

При идентификации типа полимера рассматривают не только наличие или отсутствие определенных пиков, но и данные о соотношении пиков (или их площадей) характеристических продуктов, учитывают выход этих продуктов на единицу массы полимера, поскольку соотношение пиков определяется структурой полимера. Таким образом, например, проводят идентификацию полибутадиеновых каучуков, различающихся регулярностью строения макромолекул (рис. 4).

Для идентификации неизвестного образца сравнивают его пирограммы с пирограммой эталонного полимера, полученной в аналогичных условиях. Для этого нет необходимости выделять и идентифицировать отдельные продукты пиролиза; достаточно иметь атлас эталонных пирограмм, полученных в строго стандартизированных условиях. Применяется также идентификация по временам удерживания, поскольку эта величина в меньшей степени подвержена изменениям, чем количественный выход летучих продуктов пиролиза. Подобный метод наиболее удобен для контроля продуктов, химическая природа и состав которых известны.

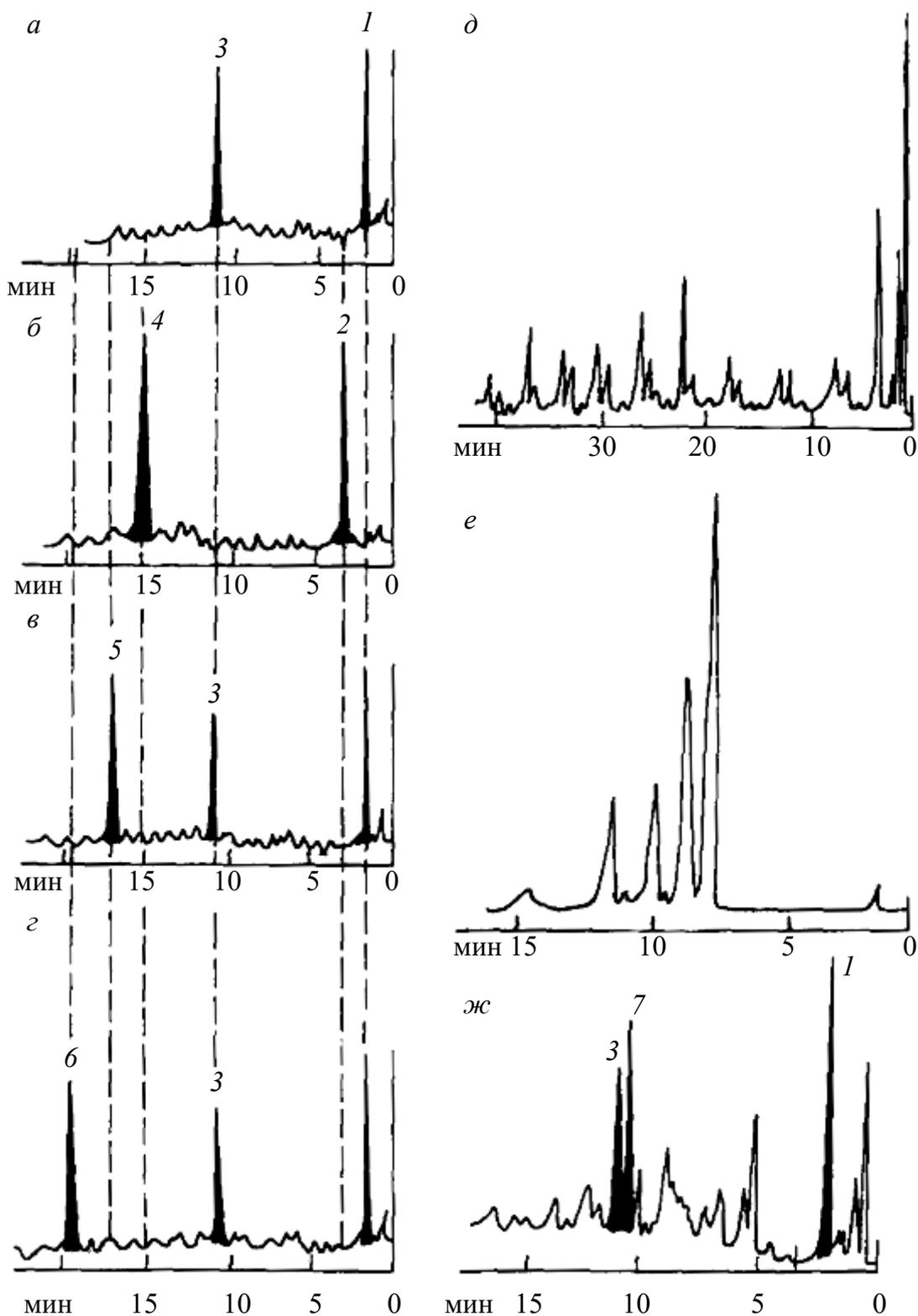


Рис. 3. Пирограммы *цис*-1,4-полибутадиена (а), *цис*-1,4-полиизопрена (б), статистического бутадиен-стирольного сополимера (каучук SKS-30APK) (в), бутадиен-метилстирольного каучука SKMS-30APK (з), полиэтилена (д), полиметилсилоксана (е), бутадиен-нитрильного каучука (ж):
 1 – бутадиен; 2 – изопрен; 3 – винилциклогексен; 4 – дипентен;
 5 – стирол; 6 – α -метилстирол; 7 – акрилонитрил

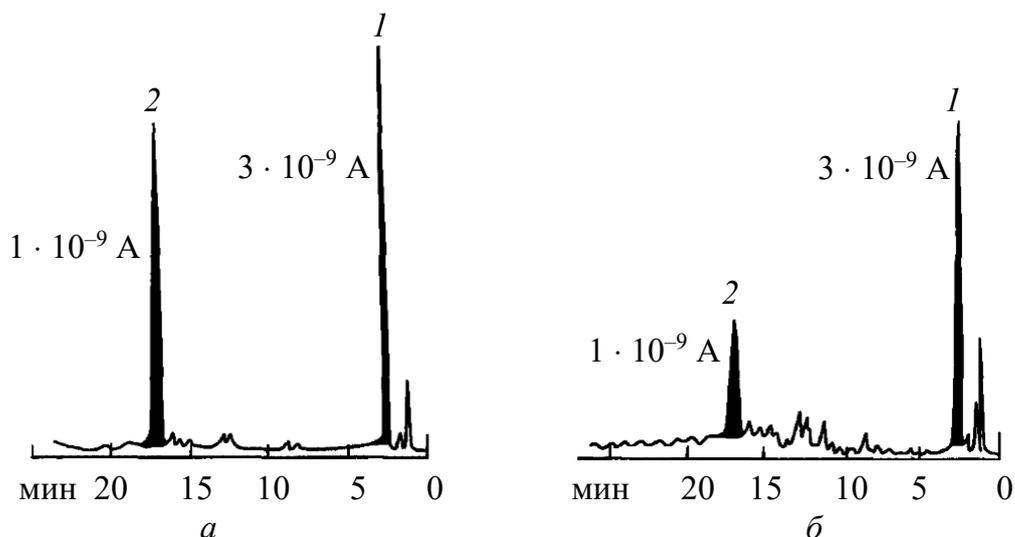


Рис. 4. Пирограммы стереорегулярного полибутадиенового каучука СКД, содержащего 1% 1,2-звеньев (а), и нестереорегулярного полибутадиенового каучука СКБ, содержащего около 70% 1,2-звеньев (б):
1 – бутадиен; 2 – винилциклогексен

В продуктах пиролиза большинства полимеров присутствуют индивидуальные соединения, позволяющие осуществлять их идентификацию как в товарных полимерах, так и в материалах сложного состава, содержащих наряду с полимерами другие органические и неорганические компоненты (в резиновых смесях, наполненных и ненаполненных вулканизатах, клеевых композициях, полимерных покрытиях и пленках, синтетических волокнах и т. п.).

Использование индивидуальных характеристических продуктов пиролиза дает возможность осуществить идентификацию даже при наличии в образце двух и более полимеров. Так, по пику дипентена изопреновый каучук определяется при концентрации его в другом полимере (СКД, СКС, СКМС и т. д.) около 5%. Однозначно по времени удерживания стирола и α -метилстирола можно отличить резины на основе бутадиен-стирольного и α -метилстирольного каучуков или их смеси. Количественный состав каучуковой смеси в резине также принято определять по характеристическим пикам.

Однако метод пиролитической газовой хроматографии не позволяет отличить друг от друга следующие виды полимеров: натуральный каучук от синтетического полиизопренового (в смеси их друг с другом); сополимер этилена с пропиленом от сополимера этилена с пропиленом и диеном; бутилкаучуки от их галоидпроизводных; бутадиен-стирольные и бутадиен-метилстирольные сополимеры, полученные полимеризацией в растворе или в эмульсии

(метод дает информацию о соотношении мономеров), а также отличающиеся микроструктурой и соотношением мономеров; полибутадиены и полиизопрены различной микроструктуры; разные виды полихлоропренов; бутадиен-акрилонитрильные сополимеры с различным соотношением мономеров, за исключением случаев, когда соотношения мономеров характеризуются большой разницей.

Некоторые полимеры при пиролизе не образуют характеристических соединений, преобладающих по количественному содержанию (полиэтилен и этиленпропиленовые сополимеры, полиуретаны на основе простых эфиров, полисилоксаны), поэтому требуется очень тщательное исследование пирограммы. Дополнительные тесты, такие как тесты на галоген и азот, могут быть полезны для более определенной идентификации.

Порог обнаружения полимеров зависит от природы образца и для большинства полимеров находится на уровне 1–3%, что позволяет идентифицировать загрязняющие полимерные примеси и добавки. Так, примеси бутилкаучука в резинах на основе НК можно определить на уровне 1%, а в резинах на основе каучуков других типов или комбинации каучуков – даже в меньших количествах (0,2–0,5%). Присутствие бутилкаучука в резине устанавливают по пику изобутилена, появляющемуся на пирограмме в первые минуты от начала опыта, что позволяет чрезвычайно быстро получить информацию о наличии бутилкаучука в пробе.

Идентификация полимеров по продуктам пиролитического разложения может быть осуществлена методом ИК-спектроскопии. Особенно этот метод находит применение для качественного анализа полимеров с высоким содержанием наполнителя, сшитых полимеров и резин.

3.1.4. Газожидкостная хроматография

Газожидкостная хроматография на практике используется гораздо чаще, чем газоадсорбционная. Это связано с тем, что набор веществ, которые могут быть использованы в качестве неподвижных жидких фаз, гораздо шире набора имеющихся активных адсорбентов. Эти неподвижные жидкие фазы имеют более широкий диапазон концентраций с линейной функцией изотермы распределения, что позволяет работать с большими пробами и, следовательно, обеспечивает более высокую чувствительность анализа, а также позволяет

с меньшими усилиями добиваться высокоэффективной и воспроизводимой работы колонок.

В основе распределительной газожидкостной хроматографии лежит различие растворимости разделяемых веществ в выбранном неподвижном растворителе в хроматографической колонке или, точнее, различие коэффициентов их распределения между неподвижной жидкой фазой (НЖФ), служащей растворителем, и подвижной газовой фазой (ПГФ), которой является газ-носитель. Чем больше коэффициент распределения вещества в газожидкостной колонке, тем больше его удерживаемый объем и тем дольше вещество задерживается в колонке.

Преимущества газожидкостной хроматографии, следующие:

– симметричность пиков на хроматограмме, обусловленная линейностью изотерм распределения разделяемых веществ в широком концентрационном диапазоне;

– большая универсальность метода, связанная с разнообразием веществ, которые могут быть использованы в качестве НЖФ и имеют самые разнообразные физико-химические свойства, что обуславливает хроматографическое разделение практически любых смесей;

– сравнительно низкие коэффициенты распределения и, следовательно, малое время удерживания. Это позволяет, если правильно подобрана НЖФ, быстро разделять даже высококипящие соединения при хорошем качестве разделения.

Разделительная способность газожидкостной колонки зависит от следующих факторов:

- правильность выбора НЖФ, т. е. такая, которая была бы наиболее селективной по отношению к разделяемым компонентам смеси;

- правильность выбора условий разделения (размеры колонки, ее температура, скорость подачи газа-носителя, количество анализируемой пробы, вводимой в колонку).

В основе селективности НЖФ по отношению к компонентам пробы лежит различие сил взаимодействия между молекулами разделяемых веществ с молекулами НЖФ. Природа этих сил аналогична природе сил, действующих при адсорбционном разделении. На селективность НЖФ большое влияние оказывает как полярность НЖФ, так и полярность разделяемых веществ. Регулируя данную характеристику соответствующим подбором НЖФ или

применяя составные колонки с НЖФ, резко различающимися по полярности, можно варьировать селективность НЖФ и достигать необходимой эффективности разделения.

Правильно подобранная НЖФ должна:

– хорошо растворять все компоненты анализируемой смеси (если растворимость мала, компоненты выходят из колонки очень быстро);

– быть нелетучей (не испаряться при рабочей температуре колонки);

– быть химически инертной;

– обладать небольшой вязкостью (иначе замедляется диффузия и уширяются хроматографические пики);

– при нанесении на неподвижную твердую фазу (носитель) или на внутренние стенки капиллярной колонки образовывать равномерную пленку, прочно связанную с носителем.

Различают жидкие фазы трех типов: неполярные (насыщенные углеводороды, например вазелиновое масло, сквалан, апиезон), умеренно полярные (сложные эфиры, например полиэтиленгликольадипинат, полиэтиленгликольсебацинат, нитрилы, силикон, силикон Е-30 и др.) и полярные (полигликоли, гидроксиламины и другие, например карбовакс 20М, карбовакс DE).

Зная свойства НЖФ и природу разделяемых веществ, можно достаточно быстро подобрать подходящую для разделения анализируемой пробы селективную жидкую фазу. При этом следует учитывать, что время удерживания компонентов будет приемлемым для анализа, если полярности стационарной фазы и веществ анализируемой пробы близки. Если в анализируемой смеси содержатся вещества с близкой полярностью, порядок их элюирования из колонки обычно коррелирует с температурами кипения и, если разница температур достаточно большая, полное разделение всех веществ вполне возможно. Для разделения близкокипящих веществ разной полярности используют НЖФ, селективно удерживающую одну или несколько компонентов благодаря диполь-дипольному взаимодействию. С увеличением полярности НЖФ время удерживания полярных соединений возрастает.

НЖФ должна быть нанесена на носитель равномерно. Количество НЖФ должно быть таким, чтобы не оставалось свободной поверхности твердой фазы, и в то же время необходимо, чтобы полученный сорбент не был клейким и его частицы не спекались бы при

рабочей температуре колонки. Обычно количество наносимой на носитель НЖФ составляет от 0,5 до 20% от массы носителя.

Носители НЖФ, предназначенные для диспергирования НЖФ в виде однородной тонкой пленки, должны быть механически прочными, иметь умеренную величину удельной поверхности ($\approx 20 \text{ м}^2/\text{г}$), небольшие и одинаковые размеры частиц. Кроме того, они должны быть достаточно инертными, чтобы адсорбция на поверхности раздела твердой и газообразных фаз была минимальной, достаточно термостойкими и легко смачиваться НЖФ.

Наиболее широко в качестве носителей НЖФ применяют силанизированный хромсорб, флуоропак, стеклянные гранулы, силанизированные белые диатомитовые носители – диатомитовый кремнезем кизельгур, а также газохром, хроматон и др.

В качестве носителей часто используют иодифицированные носители, ковалентно связанные с жидкой фазой. При этом НЖФ более прочно удерживается на поверхности даже при очень высоких температурах колонки. Например, диатомитовый носитель обрабатывают хлорсиланом с длинноцепным заместителем. Химически связанная НЖФ более эффективна и долговечна.

3.1.5. Практическое применение газовой хроматографии

Методом газовой хроматографии анализируют нефтяные и рудничные газы, воздух, продукцию основной химии и промышленности основного органического синтеза, нефть и продукты ее переработки, металлоорганические соединения и т. д. Газовая хроматография используется в биологии, медицине, технологии переработки древесины, лесохимии и пищевой промышленности.

Выпускаемая аппаратура позволяет анализировать не только вещества, представляющие собой в нормальных условиях газы, но и высококипящие соединения, фармацевтические препараты, различные пестициды и т. д.

Газовая хроматография применяется также для автоматизации производственных процессов. Датчик промышленного хроматографа используется и как регистрирующий прибор, и как регулирующее устройство, подающее сигналы непосредственно исполнительным механизмам. Таким образом, промышленный хроматограф может контролировать и регулировать важнейшие параметры технологического процесса: температуру, давление, расход сырья и т. д.

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

Важной особенностью газовой хроматографии является возможность определения в различных продуктах микропримесей. В настоящее время методом газовой хроматографии удается определять концентрации порядка $10^{-10}\%$. Это делает метод незаменимым при анализе мономеров, используемых в производстве полимерных материалов, а также при исследовании биосферы.

3.2. Жидкостная хроматография

Для анализа синтетических и природных высокомолекулярных соединений чаще всего используется метод жидкостной хроматографии. Положения, установленные для газовой хроматографии, можно без каких-либо изменений применять в жидкостной хроматографии, если при этом учесть количественное различие свойств газов и жидкостей. Так, коэффициенты взаимодиффузии в жидкостях примерно в 10^4 раз меньше, чем в газах. Вязкость подвижной жидкой фазы примерно в 100 раз больше вязкости газа.

В зависимости от принципа разделения компонентов смесей различают следующие варианты жидкостной хроматографии.

1. Жидкостная адсорбционная хроматография основана на различной способности компонентов смеси адсорбироваться в порах твердого носителя. В качестве неподвижной фазы обычно используют твердые активные адсорбенты с частицами малого размера: оксид алюминия, силикагель, цеолиты, целлюлозу, тальк и др.; в качестве подвижной – органические растворители и их смеси. Применение адсорбционной хроматографии полимеров открывает широкие возможности для исследования макромолекул, в том числе адсорбции полимеров в их смесях с другими полимерами и наполнителями. Для этого исследуемый адсорбент (наполнитель) помещают в хроматографическую колонку и пропускают через нее раствор полимера; выходящий из колонки раствор собирают в виде отдельных фракций и устанавливают в нем содержание полимера обычными способами.

2. Жидкостная распределительная хроматография используется для разделения как органических, так и неорганических

веществ. Она основана на разнице в растворимости компонентов анализируемой смеси в двух жидких фазах – подвижной и неподвижной – и является аналогом газожидкостной хроматографии. Возможны две системы фаз: неподвижная водная фаза (силикагель с нанесенным на него слоем воды) – подвижная органическая фаза; органическая неподвижная фаза (гранулированные полимеры: полистирол, тефлон и другие материалы, удерживающие на поверхности органические растворители) – неорганическая подвижная.

3. Ионообменная хроматография, в которой разделение достигается за счет обратимого взаимодействия анализируемых ионизирующихся веществ с ионными группами сорбента – ионита.

4. Особое место в использовании методов жидкостной хроматографии занимают эксклюзионная, или гель-хроматография, и аффинная, или биоспецифическая.

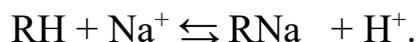
3.2.1. Ионообменная хроматография

В основе методов ионообменной, ионной и ион-парной хроматографии лежит динамический процесс замещения ионов, связанных с неподвижной фазой, ионами элюента, поступающими в колонку. Основная цель хроматографического процесса – разделение неорганических или органических ионов одного и того же знака. Удерживание в этих видах хроматографии определяется изменением свободной энергии реакции ионного обмена. Соотношение концентраций обменивающихся ионов в растворе и в фазе сорбента базируется на ионообменном равновесии. Ионный обмен заключается в том, что некоторые вещества (ионообменники) при погружении в раствор электролита поглощают из него катионы или анионы, выделяя в раствор эквивалентное количество других ионов с зарядом того же знака. Между катионообменником и раствором происходит обмен катионами, между анионообменником и раствором – обмен анионами.

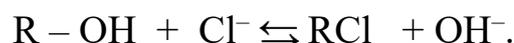
Катионообменники представляют собой чаще всего специально синтезированные нерастворимые полимерные вещества, содержащие в своей структуре ионогенные группы кислотного характера: $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{COOH}$; $-\text{OH}$; $-\text{PO}_3\text{H}_2$; $-\text{AsO}_3\text{H}_2$.

Химические формулы катионообменников схематически можно изобразить как $\text{R-SO}_3\text{H}$; $\text{R-SO}_3\text{Na}$. В первом случае катионообменник находится в H-форме, во втором – в Na-форме; R – полимерная матрица.

Катионообменные реакции записывают как обычные гетерогенные химические реакции:



Анионообменники содержат в своей структуре ионогенные группы основного характера: $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$; $=\text{NH}_2^+$; $=\text{NH}^+$ и др. Их химические формулы могут быть изображены как RNH_3OH и RNH_3Cl или ROH , RCl . В первом случае анионообменник находится в OH -форме, во втором – в Cl -форме. Анионообменную реакцию можно записать следующим образом:



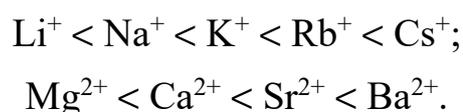
Известны амфотерные ионообменники, содержащие в своей структуре и кислотные, и основные группы. Ионообменники, содержащие одностипные (например, $-\text{SO}_3\text{H}$) кислотные (основные) группы, называют монофункциональными; ионообменники, содержащие разностипные (например, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$) кислотные (основные) группы, – полифункциональными.

Монофункциональные ионообменники получают реакцией полимеризации. Реакция поликонденсации позволяет получать полифункциональные ионообменники. Для того чтобы полученные ионообменники имели достаточно высокие эксплуатационные характеристики, они должны быть нерастворимыми, но набухающими в соответствующем растворителе и иметь достаточно большое количество ионогенных групп, способных к обмену с ионогенными группами анализируемой пробы. Это может быть достигнуто, если полученные полимерные цепи достаточно разветвлены и связаны друг с другом «сшивающими мостиками». Например, при получении катионообменников полимеризационного типа на основе стирола в качестве сшивающего агента чаще всего используется дивинилбензол, введение которого в количестве до 16% обеспечивает получение ионообменников с различной степенью набухания и, следовательно, позволяет регулировать пористость ионообменника. Степенью набухания ионита, выражаемой в миллилитрах на грамм, называют объем упакованного в колонку 1 г воздушно-сухого ионообменника.

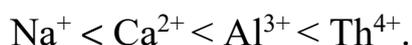
Содержание в ионообменнике ионогенных групп, способных к обмену с ионогенными группами анализируемой пробы, определяет так называемую обменную емкость ионита. Обменную емкость

ионита выражают в миллиэквивалентах или миллимолях обмениваемых ионов на 1 г сухого или 1 мл набухшего ионообменника.

Ионообменник поглощает, как правило, один из противоионов – ионов, находящихся в подвижной фазе, т. е. проявляет определенную селективность. Экспериментально установлены ряды сродства или селективности ионов по отношению к ионообменникам разных типов. Например, при низких концентрациях раствора на сильнокислотных катионообменниках ионы с одинаковым зарядом сорбируются в такой последовательности:



Для ионов с разными зарядами сорбируемость увеличивается с увеличением заряда:



Однако изменение условий проведения реакции ионного обмена может привести к обращению ряда.

Ряды сродства установлены и для анионообменников. Например, сорбируемость анионов на сильноосновных анионитах увеличивается в ряду



Ионообменники, содержащие в своей структуре сильнокислотные или сильноосновные группы, вступают в реакции ионного обмена с любыми ионами, находящимися в растворе, обладающими зарядами того же знака, что и знак противоиона. Такие ионообменники называют универсальными.

Процесс ионного обмена между анализируемым веществом и ионообменником может быть осуществлен одним из трех способов: статическим, динамическим (способ ионообменного фильтра) и хроматографическим.

Статический метод ионного обмена заключается в том, что навеску ионита приводят в контакт с определенным объемом раствора и перемешивают или встряхивают некоторое время до установления равновесия. Это быстрый и простой способ ионного обмена, применяющийся для концентрирования ионов из разбавленных растворов, удаления ненужных примесей, но он не обеспечивает полного поглощения ионов, так как ионный обмен – это неравновесный процесс, и не обеспечивает разделения ионов.

При проведении ионного обмена динамическим способом через колонку с ионитом пропускают раствор, который по мере перемещения по колонке контактирует с новыми гранулами ионита. Этот процесс обеспечивает более полный обмен, чем статический процесс, так как продукты обмена удаляются потоком раствора. Им можно концентрировать ионы из разбавленных растворов и разделять ионы, сильно различающиеся по свойствам, например разнозарядные ионы (отделять катионы от анионов), но разделение ионов одного знака заряда практически неосуществимо. Количественное разделение таких ионов возможно только при многократном повторении сорбционно-десорбционных элементарных актов в динамических условиях, т. е. хроматографическим методом. При работе данным методом применяют высокие слои ионита: в слой вводят разделяемую смесь в количестве, значительно меньшем емкости колонки, благодаря чему и обеспечивается многократное повторение элементарных актов ионного обмена.

По технике проведения анализа ионообменная хроматография сходна с молекулярной и может осуществляться по элюентному (проявительному), фронтальному и вытеснительному вариантам. Отличие между молекулярной и ионообменной хроматографией состоит в том, что в молекулярной хроматографии разделенные компоненты смеси элюируются из колонки чистым элюентом, а в ионообменной в качестве элюента используют раствор электролита. При этом обмениваемый ион элюента должен сорбироваться менее селективно, чем любой из ионов разделяемой смеси.

При проведении проявительной ионообменной хроматографии (используется наиболее часто) колонку, заполненную ионитом, сначала промывают раствором электролита до тех пор, пока в ионите не произойдет полное замещение всех его ионов на ионы, содержащиеся в элюенте. Затем в колонку вводят небольшой объем раствора анализируемого вещества, содержавшего разделяемые ионы в количестве около 1% от емкости ионита. Далее колонку промывают раствором элюента, отбирая фракции элюата и анализируя их.

Так, смесь ионов Cl^- , Br^- , I^- можно разделить на высокоосновном анионите (сшитый полистирол, содержащий группы четвертичных аммониевых оснований $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, например АВ-17, имеющем ряд избирательности (селективности) $\text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Вследствие этого в качестве элюента используется раствор NaNO_3 . Вначале через ионит пропускается этот раствор до полного насыщения ионами NO_3^- .

При введении в колонку разделяемой смеси ионы Cl^- , Br^- , I^- поглощаются анионитом, вытеснив ионы NO_3^- . В процессе последующего промывания колонки раствором NaNO_3 ионы Cl^- , Br^- , I^- в верхних слоях анионита постепенно вновь замещаются ионами NO_3^- . Быстрее всех будут вытесняться ионы Cl^- , дольше всех в колонке задержатся ионы I^- . Различие в селективности ионита к ионам смеси приводит к тому, что в колонке образуются отдельные зоны сорбированных ионов Cl^- , Br^- и I^- , перемещающиеся по колонке с различной скоростью. По мере перемещения расстояние между зонами увеличивается. В каждой зоне находится лишь один из анионов разделяемой смеси и анион элюента, в промежутке между зонами – лишь анион элюента. Таким образом, в элюенте на выходе из колонки будут появляться фракции, в которых содержатся отдельные компоненты разделяемой смеси.

Для решения практических задач варьируют условия разделения ионов путем подбора подходящей подвижной фазы (состав, концентрация, рН, ионная сила) или изменяя пористость полимерной матрицы ионита, т. е. число межцепных связей в матрице, и создавая ионитовые сита, проницаемые для одних ионов и способные к их обмену и непроницаемые для других. Можно также изменять природу и взаимное расположение ионогенных групп, получать сорбенты, способные к селективным химическим реакциям за счет комплексообразования.

3.2.2. Эксклюзионная хроматография

Эксклюзионная хроматография – это разновидность жидкостной хроматографии, в которой разделение компонентов основано на распределении молекул в соответствии с их размером между растворителем, находящимся в порах сорбента, и растворителем, протекающим между его частицами. В процессе разделения небольшие молекулы попадают в сетку полимера, в порах которой растворитель служит неподвижной фазой, и удерживаются там. Большие молекулы не могут проникнуть в полимерную сетку и вымываются из колонки подвижной фазой. Вначале элюируются самые большие, затем средние и, наконец, небольшие молекулы.

Эксклюзионная хроматография подразделяется на *гель-проникающую* и *гель-фильтрационную*. В гель-проникающей хроматографии разделение происходит на полимерах, набухающих в органических растворителях. Гель-фильтрационный вариант эксклюзионной

хроматографии предполагает использование в качестве неподвижных фаз полимеров полимеры, набухающие в воде.

Продолжительность удерживания компонентов анализируемой пробы в эксклюзионной колонке зависит от размеров их молекул и диффузии в поры сорбента, а также от размеров пор неподвижной фазы.

Неподвижные фазы в эксклюзионной хроматографии выбирают исходя из конкретных аналитических задач. Первоначально устанавливают, какая система растворителей может быть использована для анализа (водная или водно-органическая). В зависимости от этого определяют тип сорбента. Если необходимо провести разделение водорастворимых проб, в качестве неподвижных фаз применяют, например, набухающие в воде сшитые декстраны (сефадексы) или полиакриламиды (биогель Р). Разделение веществ, растворимых в органических растворителях, можно выполнять на полистиролах с различной степенью сшивки, набухающих в органических растворителях (стирогель, поргель, биобид С). Такие набухшие гели, как правило, неустойчивы к давлению, при их использовании допускаются очень низкие скорости потока подвижной фазы, что увеличивает время анализа. Для осуществления высокоэффективного варианта эксклюзионной хроматографии необходимо использовать неподвижные фазы с жесткими матрицами – силикагели, недостаток которых – высокая адсорбционная активность – устраняется силанизацией поверхности или подбором соответствующего по полярности элюента.

В качестве подвижных фаз в эксклюзионной хроматографии могут применяться вещества:

- которые полностью растворяют анализируемый образец;
- хорошо смачивают сорбент;
- противодействуют адсорбции компонентов пробы на сорбенте;
- имеют низкую вязкость и токсичность.

Фракционирование по методу гель-проникающей хроматографии осуществляют следующим образом. В колонку, заполненную частицами геля в растворителе, вносят раствор полидисперсного полимера и элюируют (вымывают) полимер растворителем. Для всех операций используют один и тот же растворитель (декалин, тетрагидрофуран, диметилформамид, толуол, вода и др.). Частицы геля представляют собой трехмерную сетку из полимерных цепей с порами разных размеров. Промежутки между частицами

геля (наружный объем геля, каналы) гораздо больше внутреннего объема частиц (внутренний объем геля, поры). Структура геля схематично показана на рис. 5.

При движении раствора вдоль колонки макромолекулы полимера размерами $r < d$ (d – размер пор) свободно диффундируют внутрь частиц геля за счет градиента концентраций макромолекул между подвижной (каналы) и неподвижной (поры) фазами. Макромолекулы больших размеров ($r > d$) не входят внутрь пор: они «исключены» из пор данного размера. При введении чистого растворителя (элюировании) зона растворенного вещества покидает данный участок сорбента, концентрация молекул внутри пор становится выше, чем снаружи, и они диффундируют обратно в поток подвижной фазы. Этот процесс повторяется циклически по всей длине колонки. Условия элюирования (размер гранул и скорость потока элюента) выбирают таким образом, чтобы успевало установиться диффузионное равновесие между наружным и внутренним объемом частиц геля.

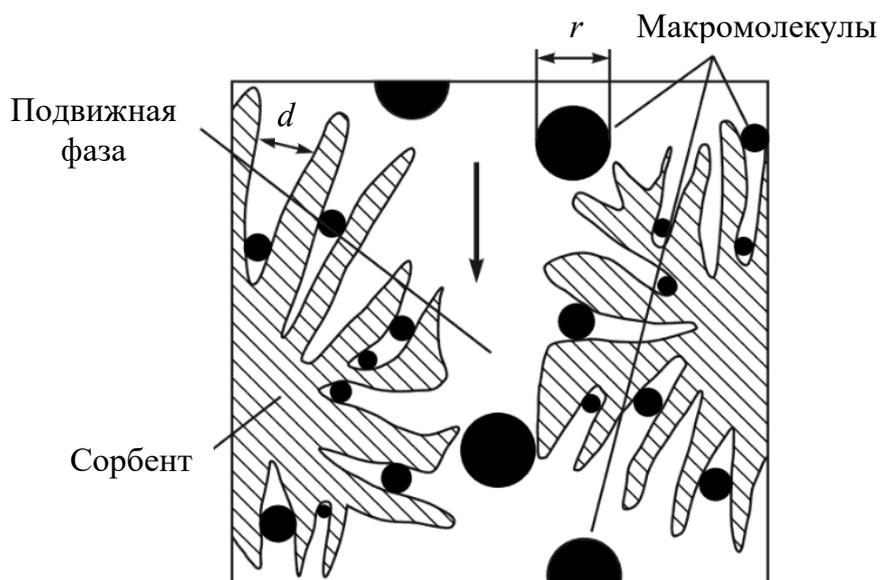


Рис. 5. Схематическое строение хроматографической системы, отражающее распределение малых и больших макромолекул полимера в порах сшитого геля (сорбента) при протекании раствора полимера через колонку

Разделение основано на различных объемах внутри частиц геля, которые доступны молекулам разных размеров. Первыми элюируются самые крупные молекулы, которые исключены из геля (не входят ни в какие поры). Другие молекулы элюируются при объеме жидкости, равном сумме свободного объема, и части внутреннего

объема гранул геля, которая доступна этим молекулам. Последними элюируются самые малые молекулы, для которых доступен весь внутренний объем геля.

Для определения молекулярно-массового распределения полимера вначале получают калибровочную кривую зависимости логарифма молекулярной массы от объема (или времени) элюирования, используя так называемые полимерные стандарты (узкодисперсные фракции полимера с известными молекулярными массами или полидисперсный полимер с известным молекулярно-массовым распределением). Эксклюзионная хроматограмма представляет собой достаточно плавную кривую с одним или несколькими максимумами. Из этой кривой с использованием калибровочной зависимости и соответствующих расчетов определяют значения средних молекулярных характеристик и молекулярно-массовое распределение полимера в дифференциальной или интегральной форме.

Гель-проникающая хроматография является наиболее широко используемым методом анализа полимеров при определении их молекулярной массы и молекулярно-массового распределения. Данным методом можно также изучать продукты разложения, образующиеся при физическом воздействии на полимеры (дробление, изгиб, нагрев, облучение и т. д.), в результате чего образуются фрагменты с более низкой и более высокой молекулярной массами. С помощью гель-проникающей хроматографии можно определять радиусы частиц дисперсий полимеров, исследовать кинетику реакций полимеризации, протекающих по радикальному или ионному механизмам, и др.

3.3. Качественный и количественный хроматографический анализ

При прохождении потока носителя, содержащего десорбированное вещество, через детектор, фиксирующий мгновенное изменение концентрации этого вещества в носителе, на записывающем устройстве прибора получается кривая, называемая хроматографическим пиком или кривой элюирования. На рис. 6 изображена типичная кривая элюирования. По оси абсцисс отложен объем элюата (можно отложить время хроматографирования). Ее параметры, называемые *характеристиками удерживания*, могут служить средством идентификации компонентов разделяемой смеси.

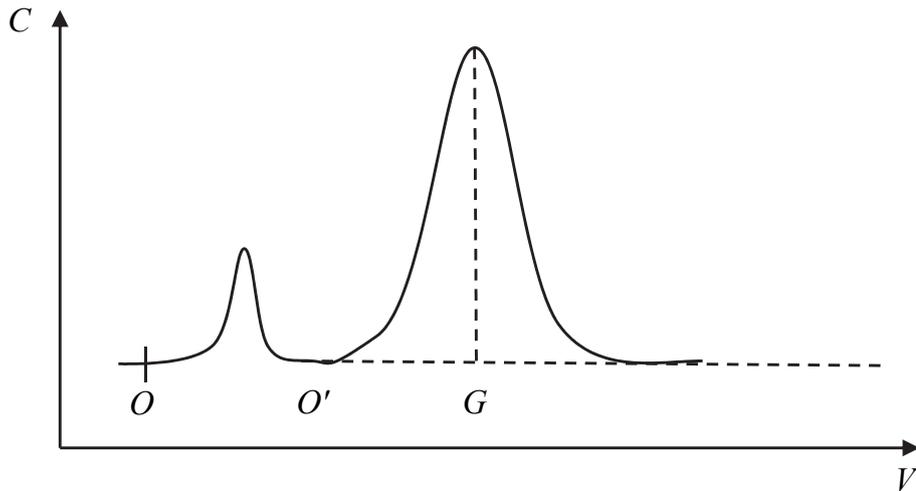


Рис. 6. Хроматографический пик проявительного анализа

Время от момента ввода анализируемой пробы до регистрации максимума пика называют *временем удерживания* (элюирования) t_R (отрезок OG на графике). Время удерживания складывается из двух составляющих – времени пребывания вещества в подвижной и неподвижной фазах. Первое фактически равно времени прохождения через колонку несорбируемого компонента (отрезок OO' на графике). Значение t_R не зависит от количества пробы, но зависит от природы вещества и сорбента, скорости потока газа-носителя, а также упаковки сорбента и может меняться от колонки к колонке. Поэтому для характеристики истинной удерживающей способности следует ввести исправленное время удерживания t'_R :

$$t'_R = t_R - t_0.$$

Величиной, не зависящей от скорости потока газа-носителя, является *удерживаемый объем* V_R – это объем газа-носителя, который должен быть пропущен от момента ввода пробы до появления максимума пика на хроматограмме:

$$V_R = Ft_R,$$

где F – объемная скорость потока, мл/с.

Объем для вымывания несорбируемого компонента V_0 включает в себя объем колонки, не занятый сорбентом.

Приведенный удерживаемый объем V' равен

$$V'_R = V_R - V_0.$$

При постоянных условиях хроматографирования (скорость потока, давление, температура, состав фаз) значения характеристик удерживания строго воспроизводимы и могут быть использованы для идентификации компонентов в качественном анализе и для физико-химических исследований.

Рассмотренные характеристики удерживания называются абсолютными. Кроме того, в хроматографии часто используют относительные характеристики удерживания.

При расчете относительного времени удерживания приведенное время удерживания какого-либо вещества относят к приведенному времени удерживания стандартного вещества:

$$t_{\text{отн}} = \frac{t'_R}{t'_{\text{ст}}}$$

В качестве относительных параметров удерживания широко используют индексы Ковача. В отличие от относительных объемов, индекс удерживания при выборе стандарта связан не с произвольно выбранным веществом, а с веществами, к которым предъявляют определенные требования. Во-первых, стандарт может представлять собой лишь нормальный алкан. Во-вторых, за стандарт берутся два соседних алкана, один из которых элюируется до, а другой – после анализируемого соединения.

Индекс удерживания I какого-либо компонента рассчитывается по формуле

$$I = 100 \frac{\lg t'_{R,i} - \lg t'_{R,z}}{\lg t'_{R,z+1} - \lg t'_{R,z}} + 100z,$$

где $t'_{R,i}$ – приведенное время удерживания анализируемого i -го компонента; $t'_{R,z}$ и $t'_{R,z+1}$ – приведенные времена удерживания n -алканов; z – число углеродных атомов.

В процессе хроматографического разделения часто происходит размывание пиков. Данное явление обусловлено процессами, протекающими в колонке, например низкой скоростью сорбции и десорбции и др. Это приводит к тому, что разделение компонентов может вообще не произойти при значительной разнице в коэффициентах распределения.

Для объяснения специфического для хроматографии процесса размывания обычно используют теорию эквивалентных теоретических

тарелок Мартина и Синджа и диффузионно-массообменную (кинетическую) теорию Ван-Деемтера.

Теория эквивалентных теоретических тарелок заключается в следующем: хроматографическая колонка мысленно разбивается на ряд последовательных теоретических ступеней-тарелок, через которые периодически проходят порции газа. Каждая тарелка содержит подвижную (газовую) и неподвижную (жидкую или твердую) фазы. Предполагается, что за время нахождения порции газа на тарелке успевает установиться равновесие между подвижной и неподвижной фазами для всех компонентов. Таким образом, хроматографический процесс – многоступенчатый и состоит из большого числа актов сорбции и десорбции (в газоадсорбционной хроматографии) или растворения и испарения (в газожидкостной хроматографии), а сама колонка рассматривается как система, состоящая из совокупности многих ступеней-тарелок.

Длина участка колонки, на которой достигается состояние равновесия между концентрацией вещества в подвижной и неподвижной фазах, называется условно высотой, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ). Существует простая зависимость

$$H = \frac{L}{N},$$

где L – длина хроматографической колонки, см; N – число теоретических тарелок; H – высота, эквивалентная теоретической тарелке, см.

Для вычисления числа теоретических тарелок (ч. т. т.) измеряют ширину хроматографического пика на половине высоты $w_{1/2}$. Тогда

$$N = 5,54 \left(\frac{t'_R}{w_{1/2}} \right)^2 = 5,54 \left(\frac{V'_R}{w_{1/2}} \right)^2,$$

где $w_{1/2}$ – ширина полупика, выраженная в единицах времени (минуты) или объема (миллилитры).

Количественной мерой размывания хроматографических полос, т. е. эффективности колонки, является ВЭТТ. С увеличением ч. т. т. эффективность хроматографической колонки возрастает.

В теории теоретических тарелок реальный хроматографический процесс заменен идеальным, по которому хроматографическая полоса размывается вследствие равновесных процессов между

подвижной и неподвижной фазами. Такое рассмотрение размывания хроматографической полосы не вскрывает сущности процесса и не дает информации о том, как подобрать такие условия, которые позволили бы уменьшить величину H и тем самым повысить эффективность хроматографической колонки.

Качественными характеристиками хроматографируемых веществ в определенных условиях проведения опыта служат удерживаемый объем и время удерживания. Качественный анализ основан на измерении и сопоставлении этих величин. Существует несколько методов идентификации на основе характеристик удерживания.

1. *Применение индивидуальных эталонных веществ.* Один из вариантов данного метода состоит в последовательном разделении анализируемой и эталонной смесей в одинаковых условиях. Равенство времен удерживания пиков соответствующих компонентов обеих смесей может служить основанием для идентификации.

Другой вариант заключается в том, что в исследуемую смесь вводят эталонный компонент, наличие которого в этой смеси предполагается. Увеличение высоты соответствующего пика (без его расширения) по сравнению с высотой этого пика на хроматограмме, полученной до введения эталона, может свидетельствовать о присутствии искомого соединения в анализируемой смеси.

Указанный метод прост, но обладает существенными недостатками. Во-первых, необходимо иметь эталонные вещества; во-вторых, все пики, полученные при разделении на данной колонке, должны соответствовать индивидуальным веществам. Но даже при выполнении этих условий нет никаких гарантий однозначности проведенной идентификации. Практически всегда имеются, по крайней мере, два вещества, удерживаемые объемы которых на колонке с данным сорбентом достаточно близки.

2. *Использование табличных данных о характеристиках удерживания.* В настоящее время опубликовано много таблиц со значениями относительных удерживаемых объемов для самых различных веществ. Эти таблицы можно использовать при отсутствии необходимых эталонных соединений. Анализируемую смесь разделяют на колонке при условиях, указанных в соответствующей таблице, причем предварительно в смесь вводят небольшое количество веществ, служащих стандартами. На основе полученной хроматограммы рассчитывают относительные удерживаемые объемы, индексы удерживания или другие характеристики. Полученные значения сравнивают с табличными данными.

3. *Использование графических или аналитических зависимостей между характеристиками удерживания и другими физико-химическими свойствами веществ.* Известно, что логарифм удерживаемого объема ($\lg V_R$) в пределах гомологического ряда веществ может коррелировать с такими свойствами, как число углеродных атомов в молекуле (z), температура кипения (T) и т. д.:

$$\lg V_R = a + bz;$$

$$\lg V_R = a + bT.$$

Соответствующие графики широко используют для идентификации компонентов анализируемых смесей. Если заранее известно, к какому гомологическому ряду принадлежит анализируемый компонент, то определенная по графику температура кипения (или число атомов углерода) достаточна для индивидуальной идентификации.

4. *Нехроматографические методы идентификации.* Эффективным оказалось сочетание газовой хроматографии с другими методами исследования, например с ИК-спектроскопией и масс-спектрометрией. По каталогу спектров или эталонным веществам идентифицируют анализируемые вещества.

Возможно использование методов ядерного магнитного резонанса, пламенной фотометрии и других, включая и химические методы (например, с применением химических реакций до и после хроматографической колонки).

Количественный хроматографический анализ основан на измерении высоты или площади пика, зависящих от концентрации хроматографируемых веществ. Чаще всего для количественных расчетов измеряют площадь пика (S).

Методы измерения полной площади пика можно подразделить на автоматические и выполняемые вручную. Полную площадь пика измеряют в основном двумя способами: планиметрированием и взвешиванием вырезанных по контуру хроматограммы пиков. Планиметрирование пиков обычными планиметрами с достаточной точностью удастся осуществить лишь в случае широких и больших по площади пиков. Поскольку такие пики встречаются сравнительно редко, данный метод не нашел применения в количественной хроматографии.

Вырезание и последующее взвешивание пиков – довольно удобный и сравнительно точный метод определения полной площади пика. Рекомендуются для особо трудных измерений, в частности для

сильно асимметричных и перекрывающихся пиков. Недостатком названного метода является то, что он требует сравнительно больших затрат труда и разрушает хроматограмму. Для устранения последнего недостатка и одновременно повышения точности измерений предложено вырезать и взвешивать копию пика на металлической фольге. Плотность фольги значительно больше плотности бумаги, вследствие чего уменьшаются ошибки взвешивания. Кроме того, фольга более однородна по плотности. Трудность измерения полной площади пика при отсутствии специальных приборов привела к разработке ряда приближенных способов измерения этой величины.

Рассмотрим следующие приближенные методы вычисления площадей пиков:

1) произведение высоты пика на ширину пика на половине высоты (hb). Этот метод приближенного вычисления площади получил настолько широкое распространение в практике, что часто площадь пика отождествляется с произведением hb ;

2) произведение высоты пика на среднее значение ширины пика, измеренной на нескольких уровнях. Частным случаем этого способа является метод Кэндала – Боша: вычисление произведения высоты пика на полусумму значений ширины пика, измеренных на уровнях $0,15h$ и $0,85h$;

3) разбивка на простые фигуры (трапеции, прямоугольники, треугольники);

4) измерение площади треугольника, образованного пересечением касательных в точках перегиба кривой. Иногда этот метод называют методом описанного треугольника;

5) по первой производной профиля хроматографического пика.

Для симметричных пиков все методы практически равноценны. Для асимметричных пиков метод hb дает неправильные результаты по сравнению с двумя последними. При измерении площади пика методом описанного треугольника получается более близкое к истинному абсолютное значение площади пика. Однако отношение площадей различных пиков, измеренное данным методом, такое же, как и в методе измерения hb . Между тем выполнение дополнительных построений здесь более трудоемко, поскольку требуется находить точки перегиба кривой.

Основными методами количественного анализа являются следующие: метод абсолютной градуировки, метод внутреннего

стандарта, метод простой нормировки и нормировки с поправочными коэффициентами.

В *методе абсолютной градуировки (внешнего стандарта)* экспериментально определяют зависимость высоты или площади пика от концентрации вещества и строят градуировочные графики. Далее определяют те же параметры пиков в анализируемой смеси и по градуировочному графику находят концентрацию анализируемого вещества.

Этот простой и точный метод является основным методом определения микропримесей. Кроме того, он не требует разделения всех компонентов смеси, а ограничивается лишь теми, определение которых необходимо в данном конкретном случае.

Метод *внутреннего стандарта* основан на введении в анализируемую смесь точно известного количества стандартного вещества. В качестве стандартного выбирают вещество, близкое по физико-химическим свойствам к компонентам смеси. Это вещество должно отсутствовать в исследуемой смеси и давать на хроматограмме пик, отдельный от других компонентов. После хроматографирования измеряют площади пиков анализируемого компонента (S_i) и стандартного вещества ($S_{ст}$). Массовую долю компонента (ω_i , %) рассчитывают по формуле

$$\omega_i = \frac{S_i}{S_{ст}} r \cdot 100\%,$$

где r – отношение массы внутреннего стандарта к массе пробы.

Достоинства метода внутреннего стандарта: хорошая воспроизводимость, высокая точность, отсутствие влияния на измеряемые величины небольших колебаний условий опыта.

К недостаткам относят требование точной дозировки стандарта и хорошего отделения пика стандарта от пиков анализируемых веществ. Пользование калибровкой возможно только для той области концентраций, в которой сохраняется линейная зависимость между показаниями детектора и концентрацией определяемого вещества.

Метод простой нормировки чаще всего применяют на практике. Для его использования необходимо, чтобы на хроматограмме были зарегистрированы все компоненты, входящие в состав анализируемой смеси; сумму площадей всех пиков принимают за 100%. Тогда отношение площади одного пика к сумме площадей, умноженное

на 100, будет характеризовать массовую долю в процентах компонента в смеси.

Данный метод основан на том предположении, что вещества, взятые в одинаковом количестве, дают одну и ту же площадь пика, независимо от их строения. Это приближенно выполняется, если вещества химически сходны, а в качестве газа-носителя применяется газ с высокой теплопроводностью (водород или гелий).

При различной чувствительности детектора по отношению к разделяемым компонентам смеси используют *метод нормировки с поправочными коэффициентами*. В этом случае расчет ведут по формуле

$$\omega_i = \frac{k_i S_i}{\sum_{i=1}^n k_i S_i} \cdot 100,$$

где k_i – поправочный коэффициент i -го компонента (мг/см²).

Поправочные коэффициенты получают при анализе стандартных серий и рассчитывают по формуле

$$k_i = \frac{S_{ст}}{S_i} \cdot \frac{C_i}{C_{ст}} \cdot k_{ст},$$

где C_i , $C_{ст}$ – концентрации определяемого и стандартных веществ.

Метод нормировки требует полного разделения и идентификации всех компонентов смеси; необходимости в знании калибровочных коэффициентов для всех без исключения компонентов смеси. Ошибки в определении параметра пика или калибровочного коэффициента какого-либо одного компонента приводят к неверным результатам всего анализа, поэтому метод нормировки применяется главным образом для рутинных анализов малокомпонентных смесей и приближенных результатов.

Практические примеры

1. *Определение массовой доли компонентов в газовой смеси.* Для определения массовой доли (ω_1 , %) метана и этана в газовой смеси при известных площадях хроматографических пиков и поправочных коэффициентах, которые соответственно равны 80 мм² и 1,23 мм², 40 мм² и 1,15 мм², используют метод внутренней нормализации; ω_1 (%) рассчитывают по формуле

$$\omega_i(\%) = \frac{K_i S_i}{\sum_{i=1}^n K_i S_i} \cdot 100.$$

Тогда

$$\omega(\text{метана}) = \frac{1,23 \cdot 80}{1,23 \cdot 80 + 1,15 \cdot 40} \cdot 100 = 68,14 (\%);$$

$$\omega(\text{этана}) = \frac{1,15 \cdot 40}{1,23 \cdot 80 + 1,15 \cdot 40} \cdot 100 = 31,86 (\%).$$

Следует заметить, что при правильном расчете суммарное содержание определяемых компонентов в газовой смеси составляет 100%:

$$68,14 + 31,86 = 100 (\%).$$

2. *Определение массовой доли реагента, не вступившего в реакцию по результатам газожидкостной хроматографии.* Определение массовой доли реагента ($\omega_1, \%$), не вступившего в реакцию, рассмотрим на примере результатов хроматографического анализа реакционной смеси, образованной в результате протекания реакции нитрования толуола. Масса реакционной смеси составляет 12,75 г. При анализе методом газожидкостной хроматографии в качестве внутреннего стандарта использовали этилбензол в количестве 1,25 г. Площадь хроматографического пика для толуола и этилбензола составила 307 и 352 мм², поправочные коэффициенты – 1,01 и 1,02 соответственно.

В соответствии с методом внутреннего стандарта массовую долю компонента ω рассчитывают по формуле

$$\omega_i(\%) = \frac{K_i S_i}{K_{\text{ст}} S_{\text{ст}}} \cdot \frac{m_{\text{ст}}}{m_{\text{пр}}} \cdot 100\%,$$

где K_i и $K_{\text{ст}}$ – поправочные коэффициенты определяемого компонента и внутреннего стандарта; S_i и $S_{\text{ст}}$ – площади хроматографических пиков определяемого компонента и внутреннего стандарта; $m_{\text{ст}}$ – масса внутреннего стандарта, г; $m_{\text{пр}}$ – масса анализируемой пробы, г.

Тогда

$$\omega(\text{толуола}) = \frac{1,01 \cdot 307}{1,02 \cdot 352} \cdot \frac{1,25}{12,75} \cdot 100 = 8,47 (\%).$$

3. Расчет времени удерживания и удерживаемого объема компонента в хроматографической колонке. Для расчета времени удерживания и удерживаемого объема компонента, элюирующегося из колонки при известном количестве теоретических тарелок (200), скорости движения диаграммной ленты (720 мм/ч), полуширине хроматографического пика (3 мм), объемной скорости газа-носителя (30 мл/мин) можно воспользоваться следующей зависимостью:

$$N = 5,54 \left[\frac{t_R}{b_{0,5}} \right]^2, \text{ т. е. } 200 = 5,54 \cdot \left[\frac{t_R}{3} \right]^2,$$

откуда

$$t_R = 18 \text{ мм.}$$

Зная скорость движения ленты самописца $U_{\text{л}}$ ($U_{\text{л}} = \frac{720}{60} = 12$ мм/мин), можно рассчитать время удерживания t_R :

$$t_R = \frac{t_R}{U_{\text{л}}},$$

т. е.

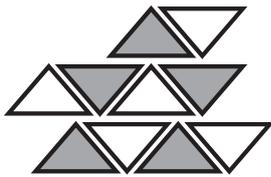
$$t_R = \frac{18}{12} = 1,5 \text{ мин.}$$

Зная объемную скорость газа-носителя (F_R), измеренную с помощью расходомера на выходе из колонки, можно вычислить удерживаемый объем компонента (V_R) по формуле

$$V_R = F_R t_R,$$

т. е.

$$V_R = 30 \cdot 1,5 = 45 \text{ мл.}$$



4. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Спектральные методы исследования строения химических соединений основаны на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом, приводящем к возникновению в нем различных энергетических переходов – электронных, колебательных, вращательных, а также переходов, связанных с изменением направления магнитного момента электронов и ядер.

Диапазон электромагнитного излучения, вызывающего изменения в веществе, анализируемые спектральными методами, включает γ -лучи, рентгеновское, ультрафиолетовое (УФ), видимое, инфракрасное (ИК), а также микро- и радиоволновое излучения.

Электромагнитное излучение принято характеризовать рядом величин:

– длиной волны λ – линейной единицей, характеризующей наименьшее расстояние между точками, колеблющимися в одинаковых фазах;

– частотой колебаний ν – величиной, показывающей количество колебаний в 1 с:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \text{ с}^{-1},$$

где $c = 3 \cdot 10^{10}$ см/с – скорость света.

Волновое число ω , см^{-1} , равно

$$\omega = \frac{1}{\lambda}.$$

Энергия колебаний, определяемая уравнением Планка – Эйнштейна, будет

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda},$$

где $h = 6,62 \cdot 10^{-27}$ эрг·с – универсальная постоянная Планка.

Спектроскопию и спектры классифицируют по ряду признаков.

1. Области электромагнитного излучения. Различают радиочастотную, микроволновую, ИК, видимую и УФ, рентгеновскую,

γ -лучевую спектроскопию. Спектры УФ, видимой и ИК-областей называют оптическими, а соответствующий раздел спектроскопии – оптической спектроскопией.

Естественно, что природа взаимодействия с веществом излучений, сильно различающихся по своей энергии, будет принципиально разной. Например, воздействие γ -излучения связано с протеканием ядерных процессов, излучение рентгеновского диапазона приводит к изменению энергетического состояния электронов, находящихся во внутренних электронных оболочках атомов, испускание УФ или видимого света либо поглощение его веществом – следствие изменения энергетического состояния внешних (валентных) электронов, поглощение ИК-излучения сопровождается переходами между колебательными и вращательными уровнями молекул. Поглощение излучения радиоволнового диапазона приводит к изменению ориентации спинов электронов или ядер атомов. Типы внутриатомных и внутримолекулярных взаимодействий вещества с электромагнитным излучением различных диапазонов и основные характеристики излучения наглядно представлены в табл. 2.

Таблица 2

Спектральные области и типы внутриатомных и внутримолекулярных взаимодействий вещества с электромагнитным излучением

Излучение	λ , см	E , эВ	Процессы
γ -Лучи	10^{-11} – 10^{-8}	$\sim 10^7$	Изменения в энергетическом состоянии ядер (спектроскопия γ -резонанса)
Рентгеновские лучи	10^{-8} – 10^{-6}	$\sim 10^5$	Изменения в энергетическом состоянии внутри электронов атомов (рентгено-спектроскопия)
УФ- и видимое	10^{-6} – 10^{-4}	~ 10	Изменения в энергетическом состоянии внешних электронов (электронные спектры)
Инфракрасное	10^{-4} – 10^{-2}	$\sim 10^{-1}$	Колебание атомов в молекуле (колебательные спектры)
Микроволновое	10^{-1} – 100	$\sim 10^{-3}$	Колебание атомов в кристаллической решетке; изменение вращательного энергетического состояния
Радиоволны	>100	$<10^{-6}$	Изменения энергетического состояния спинов ядер и электронов (спектроскопия ЯМР и ЭПР)

2. Характер взаимодействия излучения с веществом. По данному признаку спектроскопию делят на спектроскопию поглощения

(абсорбционную спектроскопию), испускания (эмиссионную спектроскопию), рассеяния (спектроскопию комбинационного рассеяния) и отражения (спектроскопию отражения).

3. Тип изучаемых объектов. Выделяют атомную и молекулярную спектроскопию.

Атомная спектроскопия изучает вещество, находящееся в состоянии разреженного атомарного газа или пара, и, следовательно, может дать информацию только об элементном составе анализируемого вещества. Молекулярные спектры содержат информацию не только об элементном составе анализируемого вещества, но и о том, как атомы соединены между собой, т. е. о структуре молекулы. Другое важное отличие (и преимущество) молекулярной спектроскопии от атомной (за исключением рентгеновской) состоит в том, что в процессе получения спектров вещество может оставаться неизменным.

4. Фазовое состояние анализируемого вещества. Различают спектроскопию газов, жидкостей, растворов, твердых тел.

4.1. Атомно-абсорбционный анализ

Сущность атомно-абсорбционной спектроскопии заключается в поглощении резонансного излучения (т. е. излучения, соответствующего переходу атома из основного состояния на первый возбужденный электронный уровень) свободными атомами определяемого элемента, находящимися в газовой фазе, и определении функциональной зависимости величины поглощения от концентрации определяемого элемента в анализируемой пробе.

Физические основы атомно-абсорбционного анализа. Для получения свободных атомов, т. е. для атомизации анализируемой пробы, чаще всего раствор анализируемого вещества подают в виде мелкодисперсного аэрозоля в ламинарное пламя, образующееся при сгорании горючего газа (пропан, ацетилен, водород), предварительно смешанного с окислителем (воздух, кислород, закись азота).

При горении смеси образуется фронт пламени, состоящий из нескольких зон. Во внутренней зоне происходят первичные реакции сгорания горючей смеси с образованием различных радикалов и молекул, например C_2 , C_3 , OH , CH и др. Верхняя часть внутренней зоны имеет вид яркосветящегося конуса. В этой зоне термодинамическое

равновесие отсутствует, а поэтому для нее свойственны нестабильность характеристик и сильный собственный фон. Аналитическое значение имеет внешний конус пламени, в котором происходят реакции полного сгорания образующихся во внутреннем конусе радикалов в кислороде воздуха, диффундирующего из окружающей атмосферы. Эта зона пламени слабо окрашена и практически не имеет собственного фона в видимой области спектра.

Атомизирующая способность пламени определяется главным образом его температурой. Средняя температура наиболее распространенных видов пламени: пропан – воздух – 1750°C; ацетилен – воздух – 2230°C; ацетилен – кислород – 3050°C; ацетилен – закись азота – 3300°C. Важной характеристикой пламени является также соотношение горючего и окислителя, изменением которого регулируются окислительно-восстановительные свойства пламени.

При введении аэрозоля раствора анализируемой пробы в пламя в нем протекают сложные физико-химические процессы, основными из которых являются: десольватация частиц аэрозоля, испарение твердых частичек; диссоциация молекул; образование атомов из молекул, их возбуждение и дезактивация; химические реакции горючих газов в продуктах их горения с атомами и молекулами определяемого элемента с образованием, например, оксидов, гидроксидов, нитридов, карбидов и др.

Чем выше степень дисперсности аэрозоля, т. е. чем меньше размер капель аэрозоля, тем более благоприятные условия достигаются для их полного испарения при атомизации анализируемой пробы.

Количественный учет влияния всех процессов, протекающих в пламени, – задача практически неразрешимая, поэтому атомно-абсорбционная спектрометрия, как и все методы спектрального анализа, является относительным методом. Для определения содержания какого-либо элемента в анализируемой пробе необходимы эталоны, которые готовятся в виде растворов.

Кроме пламени, для атомизации веществ в атомно-абсорбционном анализе используют специальные печи-кюветы, изготовленные, как правило, из графита, в которые вводят небольшое количество пробы (чаще всего в виде капли раствора). При повышении температуры печи вещество испаряется и атомизируется. Происходящие при этом процессы аналогичны процессам в пламени.

В качестве источников излучения, ослабление интенсивности которого определяется при атомно-абсорбционном анализе, могут

быть использованы, например, лампы накаливания или различного рода газоразрядные лампы, испускающие непрерывные (сплошные) спектры в широких спектральных областях. Однако при этом для выделения из сплошного спектра монохроматических аналитических спектральных линий определяемого элемента необходимы спектральные приборы, которые, хотя и доступны, но громоздки и имеют малую светосилу, что затрудняет регистрацию слабых сигналов. Поэтому в настоящее время в качестве источников света для атомно-абсорбционного анализа наиболее часто применяют различные газоразрядные источники, в частности безэлектродные газоразрядные лампы и лампы с полым катодом, спектр испускания которых совпадает со спектром определяемого элемента.

Конструкция ламп с полым катодом такова, что в спектре испускания интенсивно проявляются спектральные линии атомов, входящих в состав материала катода или веществ, специально помещенных в полость катода. Изменяя материал катода или состав помещаемого в полость катода вещества, можно получить спектры испускания различных атомов. Обычно каждая лампа для атомно-абсорбционного анализа дает спектр испускания атомов какого-либо одного элемента. Как правило, излучающие атомы в источнике находятся при высоких температурах, что приводит к уширению их энергетических уровней и, соответственно, спектральных линий эмиссии и обеспечивает выполнение условий Уолша.

Для определения нескольких элементов в пробе необходимо иметь набор ламп на различные элементы, которые последовательно заменяют, используя их поочередно в качестве источников излучения.

Величина поглощения определяется как разность двух измерений интенсивности выбранной спектральной линии: первого – при прохождении излучения через среду, не содержащую определяемых элементов, второго – через среду, содержащую определяемые элементы. На величину измеряемого сигнала может влиять интенсивность излучения, испускаемого атомами, находящимися в возбужденном состоянии в пламени. Для устранения этого влияния излучение лампы с полым катодом модулируют с определенной частотой, а в качестве усилителя применяют устройства, усиливающие сигналы, имеющие только частоту модуляции.

Мерой поглощения служат обычно показания прибора, прокалиброванного в единицах оптической плотности или пропускания,

при условии, что первое измерение соответствует 100% пропускания. Оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации поглощающих атомов, поэтому калибровочный график строят обычно в координатах «оптическая плотность – концентрация определяемого элемента».

Метод высокоэкспрессен, характеризуется низкими пределами обнаружения, он позволяет определять примеси в растворах при их содержании 0,100–0,005 мкг/см с погрешностью $\pm 1\%$.

Таким образом, методом атомно-абсорбционной спектроскопии можно обнаружить в анализируемом веществе практически все химические элементы и с высокой чувствительностью и точностью определить их количественное содержание. Условием реализации этих возможностей является укомплектованность используемого атомно-абсорбционного спектрометра соответствующими источниками излучения.

4.2. Фотометрические методы анализа

Метод анализа, основанный на измерении поглощения излучения УФ- и видимого диапазона веществом, находящимся в молекулярном состоянии, очень часто называют фотометрическим. В соответствии с классификацией, которую мы уже использовали для спектральных методов, этот метод является методом молекулярной абсорбционной спектроскопии, в основе которой лежит изменение электронно-колебательно-вращательного состояния вещества.

Фотометрический анализ подразделяют на колориметрию, фотометрию и спектрофотометрию. Если определение интенсивности поглощения света тем или иным анализируемым веществом производится визуально, что возможно только если вещество поглощает видимый свет, метод анализа называют *колориметрическим*.

Собственно *фотометрический* и *спектрофотометрический* методы основаны на применении для оценки интенсивности поглощения света фотоэлектронных устройств – фотоэлементов и фотоэлектронных умножителей. Эти методы могут быть применены для проведения качественной идентификации и количественного определения не только окрашенных веществ, но и веществ, прозрачных в видимой области спектра. Различие между фотометрией и спектрофотометрией состоит в том, что при проведении фотометрического

анализа для монохроматизации излучения, пропускаемого через анализируемую пробу, используют светофильтры, а при проведении спектрофотометрического анализа – монохроматоры призмного или дифракционного типа, что позволяет повысить чувствительность и точность определения, так как достигается более точная установка прибора на максимум полосы поглощения определяемого вещества.

4.2.1. Физические основы фотометрических методов анализа

Фотометрические методы анализа основаны на явлении поглощения электромагнитного излучения видимого и ультрафиолетового диапазона анализируемыми веществами, находящимися в большинстве случаев в растворах в молекулярном состоянии. В анализируемом веществе под воздействием излучения происходит перераспределение электронной плотности на его молекулярных орбиталях.

Структурный элемент молекулы, ответственный за появление полосы поглощения в спектре, называют хромофором. Поглощение света данным изолированным хромофором характерно, т. е. имеют определенное значения λ_{\max} и ϵ_{\max} полосы поглощения. Некоторые атомы или группы атомов, присоединенные к хромофорной системе, смещают характерные полосы поглощения. Такие атомы и группы называются ауксохромами. Сдвиг максимума полосы поглощения в сторону меньших длин волн называется синим или гипсохромным сдвигом, а увеличение ее интенсивности – гиперхромным эффектом. Для смещения в сторону длинных волн принят термин «красный, или батохромный сдвиг», а для понижения интенсивности – гипохромный эффект.

Спектры поглощения электромагнитного излучения ультрафиолетового и видимого диапазона веществом – графическое изображение распределения поглощаемой энергии по длинам волн – представляются в координатах, где по оси абсцисс отложена длина волны в нанометрах, по оси y – оптическая плотность, пропускание, молярный коэффициент экстинкции или его логарифм. Выбор системы координат определяется задачами анализа. При использовании спектров поглощения в целях идентификации вещества, решения кинетических задач, изучения механизма химических реакций применяют спектры, изображенные в координатах $(\epsilon - \lambda)$. Количественный анализ проводят, чаще всего измеряя зависимость A или τ от концентрации определяемого вещества, т. е. используют информацию, содержащуюся в спектрах поглощения, которые изображены в координатах A или

($\tau - \lambda$). При этом A или τ измеряются на длине волны, соответствующей максимуму поглощения или пропускания электромагнитного излучения данным веществом, т. е. максимуму соответствующей спектральной полосы. Это необходимо для того, чтобы обеспечить минимальный предел обнаружения анализируемого вещества.

Количественный фотометрический анализ в большинстве случаев основан на переводе определяемого компонента его взаимодействием с соответствующим реагентом в соединение, поглощающее свет УФ- или видимого диапазона, и измерении оптической плотности

$$A = \lg \frac{I_0}{I}$$

или пропускания τ , %,

$$\tau_\lambda = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%$$

этого раствора на длине волны λ , соответствующей, как правило, максимуму поглощения (пропускания). Здесь I – интенсивность этого излучения, прошедшего через кювету с анализируемым веществом; I_0 – интенсивность излучения источника на длине волны λ .

Оптическая плотность анализируемого раствора связана с его концентрацией и другими условиями измерений законом Бугера – Ламберта – Бера:

$$A_\lambda = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon_\lambda Cl,$$

где ε_λ – молярный коэффициент поглощения (экстинкции) света с длиной волны λ , л/моль · см; C – концентрация определяемого компонента, моль/л; l – толщина кюветы, см.

Молярный коэффициент экстинкции ε_λ является молекулярной характеристикой вещества, не зависящей от концентрации и толщины поглощающего слоя, интенсивности освещения, но зависящей от длины волны светового потока. Его физический смысл – это оптическая плотность раствора вещества концентрацией 1 моль/дм³, измеренная при толщине его слоя 1 см.

4.2.2. Приборы для проведения фотометрического анализа

Приборы, которые используются для проведения фотометрического и спектрофотометрического анализа, – фотоэлектроколориметры и спектрофотометры.

Они должны выполнять две основные задачи:

- разлагать полихроматический свет по длинам волн и выделять нужный интервал длин волн;
- оценивать поглощение света веществом при выбранной длине волны.

Каждый прибор включает источник излучения, устройство для выделения нужного интервала длин волн (монокроматор у спектрофотометра или набор светофильтров у фотоэлектроколориметра), кюветное отделение, детектор, преобразователь сигнала, индикатор сигнала (шкалу или цифровой счетчик).

Типичные источники излучения, используемые в фотометрах разных типов, – лампа накаливания с вольфрамовой нитью, дейтериевая или галогено-кварцевая лампы. Эти источники дают излучение в широкой области спектра, поэтому излучение нужно монохроматизировать.

В фотометрии измеряется не абсолютное значение оптической плотности, а разность оптических плотностей исследуемого раствора и раствора, оптическая плотность которого принята за ноль (раствор сравнения). Кювету, в которую помещают исследуемый раствор, называют рабочей, а кювету для раствора сравнения – кюветой сравнения. Обе кюветы должны быть по возможности идентичными. Основное требование к кюветам – прозрачность в наблюдаемой области спектра. Для работы в видимой области кюветы изготавливают из стекла, для УФ-области кюветы должны быть изготовлены из кварца.

Приемники излучения – фотоэлементы и фотоумножители. Приборы могут иметь однолучевую или двухлучевую оптические схемы.

Основным преимуществом спектрофотометрии по сравнению с фотоэлектроколориметрией является возможность измерения оптической плотности в монохроматическом свете как в видимой, так и в ближней ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра.

4.2.3. Подготовка проб анализируемого вещества к фотометрическому анализу

Подготовка проб анализируемого объекта при использовании фото- и спектрофотометрического анализа имеет такое же важное значение, как и при проведении анализа методами атомной спектроскопии.

Фото- и спектрофотометрическим методом можно исследовать вещества, находящиеся в любом агрегатном состоянии и в растворах. При исследовании *индивидуальных газов и жидкостей* требуется лишь подобрать кювету с нужной толщиной слоя, изготовленную из соответствующего материала, а для газа, кроме того, подобрать необходимое давление.

Чаще всего анализируемые пробы находятся в растворенном состоянии. Растворитель для приготовления растворов выбирается с учетом свойств как растворяемого вещества, так и самого растворителя.

Главное требование к используемым растворителям при проведении рутинного количественного анализа – отсутствие собственного поглощения растворителя на длине волны, на которой проводится измерение.

Для подавляющего большинства низкомолекулярных веществ практически всегда можно найти подходящий растворитель, тогда как высокомолекулярные соединения растворяются с трудом практически во всех растворителях и не образуют истинных растворов. При выборе растворителей следует учитывать возможность его взаимодействия с растворяемым веществом, область прозрачности и смещения максимумов полос поглощения, вызываемые неспецифическими межмолекулярными взаимодействиями.

Концентрацию растворов следует подбирать так, чтобы значение оптической плотности в максимуме полосы поглощения попало в оптимальный интервал фотометрических измерений, который для большинства современных двухлучевых приборов с фотоумножителем в качестве детектора излучения составляет 0,3–1,5, а на однолучевых приборах с фотоэлементами его пределы 0,15–0,80.

При необходимости получения очень разбавленных растворов используют метод последовательных разведений. Особое внимание следует обращать на чистоту и аккуратность заполнения кювет.

Спектры поглощения монокристаллов, стекол, полимерных образцов, если они имеют плоскопараллельные грани, измеряют просто, помещая образец в пучок излучения, если необходимо, то с диафрагмированием. Образцы неправильной формы можно погрузить в иммерсионную жидкость с близким показателем преломления, которая не поглощает излучение в исследуемой области спектра. Применяют также технику прессования таблеток из смеси

исследуемого вещества с галогенидами щелочных металлов или технику приготовления взвесей, аналогичных применяемым в ИК-спектроскопии.

При определении органических веществ в *многокомпонентных объектах* этапами пробоподготовки часто являются:

– выделение тем или иным способом, чаще всего экстракцией, определяемого(ых) компонента(ов) из анализируемого объекта;

– очистка выделенных компонентов от мешающих примесей; растворение их в растворителе, подходящем как по растворяющей способности, так и по положению собственной полосы поглощения по отношению к полосе поглощения определяемого компонента;

– проведение фотометрической реакции, целью которой является повышение интенсивности или положения максимума полосы поглощения ее продукта по сравнению с аналогичными характеристиками самого определяемого компонента. Данный этап пробоподготовки осуществляется, если определяемый компонент или имеет низкий молярный коэффициент экстинкции в максимуме ($s < 10$), или максимум его спектральной полосы поглощения находится в неудобной для измерения спектральной области (например, вблизи границы видимого и среднего или среднего и вакуумного диапазонов). Реакция, которая может быть использована в качестве фотометрической, помимо основных требований смещения или повышения интенсивности максимума полосы поглощения, должна обеспечивать количественный выход продукта реакции и иметь высокую скорость.

Количественный фотометрический анализ может быть осуществлен методом калибровочного графика, молярного коэффициента экстинкции, добавок, дифференциальной фотометрии.

Метод калибровочного графика состоит в том, что в координатах «оптическая плотность – концентрация» с использованием минимум трех стандартных растворов непосредственно определяемого компонента анализируемого вещества или его светопоглощающего соединения строят калибровочный график, который, как следует из закона Бугера – Ламберта – Бера, должен представлять собой прямую, проходящую через начало координат.

При отклонениях от закона Бугера – Ламберта – Бера число точек на графике должно быть увеличено.

Применение калибровочных графиков является самым распространенным и точным методом фотометрических измерений.

Основные ограничения использования его связаны с трудностями приготовления эталонных растворов и учетом влияния других компонентов, которые находятся в анализируемой пробе, сами не определяются, но оказывают влияние на результаты анализа.

Метод молярного коэффициента поглощения состоит в том, что определяют оптическую плотность нескольких растворов $A_{ст}$, для каждого раствора по формуле

$$\varepsilon_{ст} = \frac{A_{ст}}{C_{ст}}$$

вычисляют $\varepsilon_{ст}$ и полученное значение $\varepsilon_{ст}$ усредняют. Затем измеряют оптическую плотность анализируемого раствора A_x и рассчитывают концентрацию C_x по формуле

$$C_x = \frac{A_x}{\varepsilon l}.$$

Применение этого метода ограничено тем, что анализируемая система, по крайней мере в диапазоне исследуемых концентраций, должна строго подчиняться закону Бугера – Ламберта – Бера.

Метод добавок используется при анализе растворов сложного состава, так как позволяет автоматически учесть влияние мешающих компонентов. Сущность метода состоит в том, что сначала определяют оптическую плотность A_x анализируемого раствора, содержащего определяемый компонент неизвестной концентрации C_x , а затем в анализируемый раствор добавляется известное количество определяемого компонента $C_{ст}$ и вновь измеряется оптическая плотность $A_{x+ст}$.

Оптическая плотность A_x анализируемого раствора будет

$$A_x = \varepsilon l C_x,$$

а оптическая плотность анализируемого раствора с добавкой стандартного

$$A_{x+ст} = \varepsilon l (C_x + C_{ст}).$$

Решая уравнение относительно C_x , получаем

$$C_x = \frac{C_{ст} A_x}{A_{x+ст} - A_x}.$$

Метод добавок применим для систем, подчиняющихся закону Бугера – Ламберта – Бера. В противном случае можно использовать

калибровочный график, полученный с применением анализируемого раствора в качестве фона.

Метод дифференциальной фотометрии используется при фотометрировании интенсивно окрашенных растворов. В обычной фотометрии сравнивается интенсивность света I_x , прошедшего через анализируемый раствор неизвестной концентрации, с интенсивностью света I_0 , прошедшего через растворитель. Коэффициент пропускания такого раствора равен отношению интенсивностей:

$$T_x = \frac{I_x}{I_{\text{сп}}}.$$

В дифференциальной фотометрии второй луч света проходит не через растворитель, а через окрашенный раствор известной концентрации (раствор сравнения).

Интенсивность этого света обозначим через $I_{\text{сп}}$, а интенсивность света, прошедшего через анализируемый раствор, – I_x . Отношение интенсивностей $I_x / I_{\text{сп}}$ называют условным коэффициентом пропускания T_x' :

$$T_x' = \frac{I_x}{I_{\text{сп}}}.$$

Отношение $I_{\text{сп}} / I_0$ характеризует коэффициент пропускания раствора сравнения:

$$T_{\text{сп}} = \frac{I_{\text{сп}}}{I_0}.$$

Так как

$$I_x = T_x I_0, \text{ а } I_{\text{сп}} = T_{\text{сп}} I_0,$$

то

$$\frac{I_x}{I_{\text{сп}}} = T_x' = \frac{T_x}{T_{\text{сп}}}.$$

Перейдя от коэффициентов пропускания к величинам оптических плотностей, получим

$$A_x' = A_x - A_{\text{сп}};$$

$$A_x' = \varepsilon l A_x - A_{\text{сп}},$$

где A_x' – относительная оптическая плотность.

Это уравнение показывает, что относительная оптическая плотность, как и истинная оптическая плотность, пропорциональна

концентрации окрашенного вещества, однако прямая ($A_x' - C$) не проходит через начало координат.

Например, если оптическая плотность анализируемого раствора равна 4,0, эту величину обычной фотометрией достаточно точно измерить нельзя. Взяв вместо растворителя раствор с $A_{\text{ср}} = 3,0$, получаем относительную оптическую плотность $A'_x = A_x - A_{\text{ср}} = 4,0 - 3,0 = 1,0$. Данную величину оптической плотности можно измерить с достаточной точностью.

Таким образом, дифференциальная фотометрия существенно расширяет область концентраций, доступную для точных фотометрических измерений. Кроме того, точность методик дифференциальной фотометрии превышает точность методик, основанных на классической фотометрии. При этом нужно помнить, что, как показывают теоретические расчеты и экспериментальные данные, наиболее точные результаты достигаются в том случае, когда оптическая плотность раствора сравнения максимальна, а относительная оптическая плотность минимальна.

Фотометрия и спектрофотометрия могут быть продуктивно использованы для анализа многокомпонентных систем. Если полосы поглощения двух или более веществ, находящихся в одном растворе, перекрываются, то анализ смеси сводится к определению каждого компонента в отдельности. В случае перекрывания полос для анализа смеси используют методы, основанные на законе аддитивности оптических плотностей. Наиболее известен из них метод Фирордта, заключающийся в измерении оптической плотности смеси при нескольких длинах волн и составлении системы уравнений, включающих неизвестные концентрации компонентов смеси. Пусть для смеси двух компонентов с концентрациями C_1 и C_2 измерены оптические плотности A_1 и A_2 при длинах волн λ_1 и λ_2 соответственно (рис. 7).

Тогда

$$A_{\lambda_1} = \varepsilon_{A\lambda_1} C_A l + \varepsilon_{B\lambda_1} C_B l;$$

$$A_{\lambda_2} = \varepsilon_{A\lambda_2} C_A l + \varepsilon_{B\lambda_2} C_B l.$$

Тогда система уравнений с двумя неизвестными решается обычными приемами:

$$C_A = \frac{\varepsilon_{B\lambda_2} A_{\lambda_1} - \varepsilon_{B\lambda_1} A_{\lambda_2}}{(\varepsilon_{A\lambda_1} \varepsilon_{B\lambda_2} - \varepsilon_{A\lambda_2} \varepsilon_{B\lambda_1}) l};$$

$$C_B = \frac{\varepsilon_{A\lambda_1} A_{\lambda_2} - \varepsilon_{A\lambda_2} A_{\lambda_1}}{(\varepsilon_{A\lambda_1} \varepsilon_{B\lambda_2} - \varepsilon_{A\lambda_2} \varepsilon_{B\lambda_1}) l}.$$

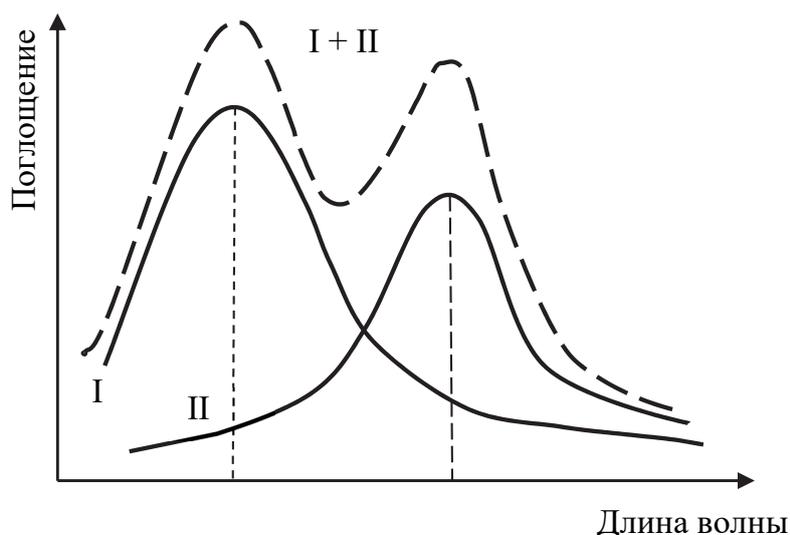


Рис. 7. Спектр поглощения двухкомпонентной смеси:
 I – спектр компонента A; II – спектр компонента B;
 I + II – суммарный спектр

Обычно (но не обязательно) λ_1 и λ_2 соответствуют максимумам спектров поглощения веществ. Применение метода Фирордта требует подчинения обоих компонентов основному закону светопоглощения и предварительного определения молярных коэффициентов поглощения веществ при двух длинах волн.

Если в многокомпонентной системе нужно определить только один компонент, то все остальные компоненты называют примесями, составляющими фон. В этом случае можно провести спектрофотометрический анализ без отделения примесей, используя метод добавок, метод базовой линии и др.

Таким образом, спектрофотометрия широко применяется не только для количественного анализа, но и для определения числа компонентов системы, состава и характеристик (констант диссоциации и констант устойчивости) комплексных соединений. Данный метод является наиболее широко используемым и информативным методом для исследования механизма и кинетики химических реакций, влияния на них различных факторов (температуры, давления, растворителей и др.). Он широко применяется для исследований донорно-акцепторного взаимодействия в процессах радикальной полимеризации, например при сополимеризации малеинового ангидрида со стиролом, виниловыми эфирами и др. С использованием различных разновидностей фотометрического анализа можно определить количественное содержание практически всех компонентов

(как отдельных элементов, так и веществ органической и неорганической природы) в полимерных композиционных материалах, промышленных изделиях и сырье для их производства. При этом анализ может быть успешно осуществлен как при определении веществ, имеющих собственные достаточно интенсивные полосы поглощения в спектральном диапазоне, удобном для измерений, так и способных образовывать с соответствующими реагентами устойчивые соединения, обладающие такой способностью. Метод ультрафиолетовой спектроскопии можно применять для идентификации и анализа только тех полимеров и сополимеров, макромолекулы которых содержат π -связи и особенно сопряженные системы, ароматические и гетероциклические группы, а также группы с неподеленными парами электронов.

Фотометрический анализ характеризуется высокой чувствительностью (нижний предел определения может достигать $10^{-4}\%$, или 10^{-6} – 10^{-7} моль/дм³), высокой точностью (чаще всего эта характеристика равна 3–5%, иногда ее можно довести до 0,5–1,0%), высокой селективностью.

4.3. ИК-спектроскопия

Инфракрасная (ИК) спектроскопия – это метод молекулярной абсорбционной спектроскопии, основанный на изменении колебательно-вращательного состояния молекул в результате селективного поглощения распространяющегося в веществе ИК-излучения, когда его частота совпадает с некоторыми собственными колебаниями атомов в молекулах, а в твердом веществе, кроме того, – с частотами колебаний кристаллической решетки, а также с частотами вращения молекулы как целого. Вследствие этого в соответствующих участках сплошного спектра излучения, прошедшего через вещество, образуются участки с пониженной интенсивностью – полосы поглощения.

4.3.1. Физические основы ИК-спектроскопии

Поглощение света описывается законом Бугера – Ламберта – Бера, связывающим интенсивность монохроматического светового потока I_0 , падающего на образец, и потока I , прошедшего через

него, с характеристиками молекул исследуемого (поглощающего) вещества и его концентрацией в образце:

$$I = I_0 e^{-aCl},$$

где I – интенсивность излучения с длиной волны λ , прошедшего через вещество; I_0 – интенсивность излучения с той же длиной волны λ , входящего в исследуемое вещество; a – коэффициент поглощения для данной длины волны, л·моль⁻¹·см⁻¹; C – концентрация вещества, моль·л⁻¹; l – толщина поглощающего слоя, см.

В логарифмической форме закон Бугера – Ламберта – Бера имеет вид

$$A = \lg I_0 / I = \lg 1 / T = \varepsilon Cl,$$

где A – оптическая плотность; $\varepsilon = 0,434$; a – коэффициент поглощения или экстинкции (или молярный коэффициент поглощения).

Логарифмическая форма закона светопоглощения практически более удобна, так как представляет линейную зависимость оптической плотности от концентрации и толщины поглощающего слоя. Коэффициент ε является молекулярной характеристикой, не зависящей от концентрации и толщины поглощающего слоя.

В общем случае нелинейная молекула, состоящая из N атомов, имеет $3N - 6$ колебательных частот нормальных колебаний и, следовательно, такое же число полос поглощения ИК-излучения.

Для того чтобы было возможно поглощение излучения молекулами вещества, кроме совпадения энергий, необходимо выполнение правил отбора:

– молекулы могут поглощать ИК-излучение с переходом в возбужденные колебательные состояния, если при колебаниях происходит изменение их дипольного момента. Колебания молекул, не сопровождающиеся изменением или возникновением дипольного момента молекулы, в ИК-области не проявляются, так как отсутствует взаимодействие диполя с электромагнитным излучением ИК-диапазона, выражающееся в его поглощении, вследствие чего, например, молекулы, состоящие из двух одинаковых атомов, ИК-спектров не имеют;

– при поглощении излучения могут происходить только переходы с основного электронного уровня на первый колебательный уровень, т. е. разрешенным является переход $\nu_0 \rightarrow \nu_1$ (рис. 8).

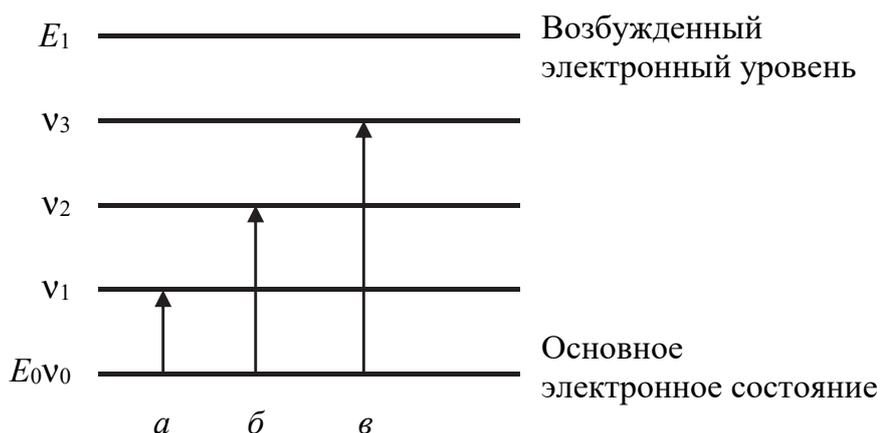


Рис. 8. Изменения энергетического состояния молекулы при поглощении ИК-излучения; переходы, соответствующие основной частоте поглощения (*а*), первому обертону (*б*), второму обертону (*в*)

Частота, соответствующая энергии такого перехода, называется основной частотой. Однако на практике второе правило отбора часто нарушается и в спектрах поглощения реальных молекул при частоте, равной удвоенной частоте основного перехода, появляется первый обертон, при утроенной частоте – второй обертон, интенсивность которых на порядок и, соответственно, на два порядка меньше интенсивности линии на основной частоте.

С точки зрения формы колебаний различают *валентные колебания* (обозначаемые как ν), которые происходят в направлении химических связей и при которых изменяются межатомные расстояния; *деформационные колебания* δ , при которых изменяются валентные углы, а межатомные расстояния остаются постоянными. Валентные колебания требуют для своего возбуждения сравнительно больших энергий, и они проявляются в области сравнительно больших частот. Валентные колебания приводят к изменению длин связей в молекулах и подразделяются на симметричные и антисимметричные. Деформационные колебания вызывают изменение углов между связями и делятся на веерные, крутильные (качающие), ножничные, маятниковые. Деформационные колебания требуют меньших затрат энергии и, следовательно, обнаруживаются в области меньших частот. Так, например, валентные колебания связей С–Н проявляются в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, а деформационные – в области $1000\text{--}650\text{ см}^{-1}$. Чисто валентные и чисто деформационные колебания бывают редко. Для большинства молекул характерны смешанные колебания. Каждому типу связи соответствуют колебания определенной частоты, а следовательно, и полосы поглощения в ИК-спектре. Частоты этих колебаний

сохраняются в спектрах различных соединений и называются характеристическими. После снятия спектра полимера по характеристическим полосам поглощения можно идентифицировать группы, входящие в его состав, а также и сам полимер.

ИК-спектры принято представлять в виде графической зависимости пропускания излучения T , выраженного в процентах, от волнового числа ν , выраженного в обратных сантиметрах. Эти спектры более сложны, чем электронные спектры, так как в ИК-области проявляется большое число колебаний молекулы. Как правило, ИК-спектр соединения – это набор большого числа полос, которые часто перекрываются одна другой. Пример ИК-спектра приведен на рис. 9.

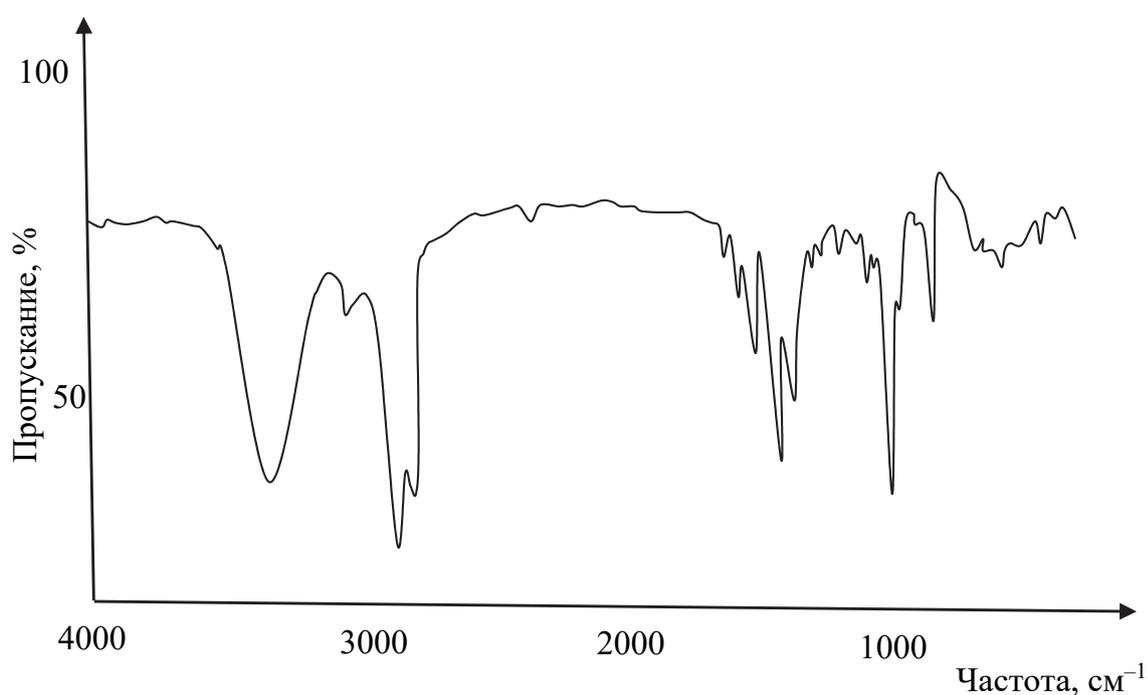


Рис. 9. ИК-спектр полистирола

Основные характеристики ИК-спектра:

- число полос поглощения;
- положение полос, определяемое частотой или длиной волны в максимуме поглощения;
- ширина и форма полос;
- величина пропускания (поглощения) в максимуме в процентах.

Область спектра, в которой поглощение проходит через максимум, называют полосой поглощения. Положение полосы, как правило, определяют длиной волны или волновым числом, соответствующим максимуму поглощения – λ_{\max} и ν_{\max} . Интенсивность полосы в максимуме поглощения (пиковую интенсивность) определяют по значению

оптической плотности или пропускания. Зная молярную концентрацию вещества и толщину слоя раствора, по значению оптической плотности определяют молярный коэффициент экстинкции в максимуме полосы поглощения.

Часто при качественной оценке ИК-спектров величину интенсивности полосы поглощения характеризуют весьма приблизительно понятиями: очень интенсивная, интенсивная, средней интенсивности, слабо интенсивная, очень слабо интенсивная.

Параметры спектров определяются химическим составом и структурой молекул поглощающего вещества, а также зависят от агрегатного состояния вещества, температуры, давления, природы растворителя и других условий. Анализ такого спектра и отнесение тех или иных полос поглощения к соответствующим валентным и деформационным колебаниям молекул связаны с большими трудностями.

Все колебания, происходящие в многоатомной молекуле, подразделяют на скелетные и колебания характеристических групп. Скелетные колебания – это колебания, в которых все атомы «скелета» молекулы участвуют примерно в одинаковой степени как целое. Частоты скелетных колебаний обычно находятся в области $1800\text{--}700\text{ см}^{-1}$ и характерны для линейных и разветвленно-цепных фрагментов молекулы. При этом отдельные полосы приписать отдельным колебаниям практически невозможно, но совокупность наблюдаемых полос достаточно точно характеризует данную молекулярную структуру. Положение этих полос очень чувствительно к природе заместителя, находящегося в цепи или кольце.

Частоты колебаний характеристических групп сравнительно слабо зависят от строения всей молекулы в целом. При этом группы атомов, входящие в состав молекулы и содержащие легкие элементы (такие группы, как $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$), поглощают высокочастотное излучение. Наличие тяжелых атомов ($-\text{C}-\text{Cl}$; $-\text{C}-\text{Br}$ и др.) снижает характеристические частоты поглощения. Характер химической связи отражается, кроме того, и на интенсивности соответствующих полос. У полярных связей спектральные полосы, как правило, интенсивнее, чем у менее полярных. Например, в ряду



полярность связи уменьшается слева направо. Аналогично изменяется и интенсивность соответствующих полос.

То же наблюдается и для ряда



Характеристические частоты поглощения приведены в литературе в специальных таблицах.

Кроме того, в литературе даются так называемые корреляционные таблицы, в которых отображено влияние на частоту поглощения характеристической группы ее окружения.

4.3.2. Аналитические возможности ИК-спектроскопии

Для *качественного анализа* (идентификации вещества) метод используется очень широко, поскольку ИК-спектры – это «отпечатки пальцев» (“*fingerprints*”) молекул. Любые изменения в анализируемом веществе, связанные как с содержанием в нем функциональных групп, так и их расположением в молекуле и даже с кристаллической структурой, находят отражение в его колебательном спектре, благодаря чему ИК-спектроскопия является одним из основных методов установления структуры вещества и его качественной идентификации.

Для *количественного анализа* метод используется достаточно редко. Он в большей степени подходит для количественного определения органических веществ в неводных растворах. Гораздо реже его можно применять при анализе неорганических веществ в водных растворах. Количественный ИК спектральный анализ основан на законе Бугера – Ламберта – Бера, но в данной спектральной области очень часто наблюдаются отклонения от него, даже при невысоких концентрациях определяемого вещества. Основным методом выступает метод градуировочного графика. При этом большое значение имеет правильный выбор наиболее чувствительной полосы пропускания. Величину пропускания чаще всего определяют методом базовой линии. Для повышения точности и воспроизводимости количественного определения при построении градуировочного графика на его ординате откладывают пропускание ИК-излучения на самой чувствительной полосе по отношению к пропусканию на полосе, интенсивность которой слабо изменяется при изменении концентрации этого вещества.

Чувствительность метода низкая. Нижний предел определения для разных веществ находится в диапазоне от 0,1 до 10%, что связано с низкими значениями молярного коэффициента поглощения ИК-излучения для большинства веществ. Точность метода низкая при высокой селективности. Однако ИК-спектроскопия дает широкие

возможности идентификации известных веществ и установления молекулярной структуры веществ неизвестного строения, особенно в сочетании с другими современными спектральными методами (масс-спектрометрия, ЯМР-спектроскопия и др.).

4.3.3. Подготовка проб анализируемого вещества к анализу

Пробы вещества, анализируемого ИК-спектроскопией, могут находиться в газообразном, жидком, суспендированном состояниях в специальных кюветах, прозрачных для ИК-излучения, или в твердом – в таблетках либо в виде пленок. Для большинства газообразных образцов необходимы специальные кюветы с длинными путями поглощения.

Анализируемое вещество не должно содержать заметное количество влаги.

Предпочтительно, чтобы анализируемые образцы находились в растворенном состоянии, так как воспроизводимость спектров выше, количественный анализ проще и точнее.

Требования к используемому растворителю:

– не поглощает излучение во всем фундаментальном ИК-диапазоне или имеет окна прозрачности в области нахождения чувствительных полос поглощения исследуемого вещества;

– образец растворим в нем в требуемой концентрации (0,1–0,2 г/см³), при которой регистрируется полностью разрешенный спектр;

– химически инертен по отношению к образцу;

– не содержит влаги, так как наличие влаги может привести к искажению спектра и помутнению ИК прозрачных окон используемых кювет.

Обычно для снятия спектра в области 625–4000 см⁻¹ используют CCl₄; в области 1330–4000 см⁻¹ – C₂Cl₄; в области 625–1330 см⁻¹ – CS₂, а также трихлоруглерод, диоксан, метанол, пиридин, нитрометан, диметилформамид.

Очень важно стандартизировать растворители и условия разбавления, так как спектры при разбавлении или изменении растворителя могут существенно изменяться.

Пробы нелетучих, нереакционноспособных жидкостей, нерастворимых в растворителях, прозрачных в ИК-области, готовят *методом жидкой пленки*: капля исследуемого вещества наносится между двумя солевыми пластинками, которые сжимаются.

Очевидно, что спектры, полученные таким способом, не очень воспроизводимы.

При исследовании полимеров, растворимых в летучих растворителях, пленки можно получить испарением растворителя. Тонкий слой раствора полимера наносят на окно кюветы, солевую пластинку или другой материал, прозрачный для ИК-излучения, например кремниевую пластинку, и быстро высушивают. Полученные таким способом спектры обычно свободны от мешающего влияния растворителей.

Образцы полимеров, образующих достаточно прочные пленки, готовят нанесением раствора полимера на подложку, затем удаляют растворитель сушкой на воздухе или при повышенной температуре, снимают пленку с подложки и закрепляют ее в держателе спектрометра.

Образцы каучука или резиновой смеси расплющивают между целлофановыми пленками в прессе с подогревом или без него, при этом смесь вулканизуется. Полученную пленку непосредственно помещают на прозрачную для ИК-лучей пластинку либо предварительно растягивают ее для уменьшения толщины. На одной и той же пленке можно проводить исследование процессов, протекающих в каучуке при окислении, вулканизации и других химических превращениях на разных их стадиях. Для приготовления образца каучука, нерастворимого, но хорошо набухающего в том или ином растворителе, можно применить метод расплющивания набухшего образца между пластинками, прозрачными в ИК-области. Набуханию подвергают либо мелкую крошку каучука, либо тонкий срез, полученный на микротоме. В последнем случае кусочек каучука замораживают, поливая его жидким азотом. Размер полученного среза должен быть не меньше размера изображения источника света на образце в спектрометре. Если не удастся получить срез достаточно большой площади, удобно применить *микроскоп-приставку* – совокупность двух оптических систем, смонтированных в одном корпусе. Каждая система (одна – для образца, другая – для сравнения) состоит из двух объективов, расположенных один под другим и способных к независимому перемещению для фокусировки. Один из объективов дает уменьшенное изображение источника света, одновременно фокусируя его на образец. После прохождения образца изображение увеличивается до первоначальной величины и направляется на входную щель. Микросрезы каучуков и микроскоп-приставка используются при работе с нерастворимыми каучуками и вулканизатами, при анализе волокон и микроколичеств веществ.

Образцы твердых веществ, не растворимых в пригодных для ИК-спектроскопии растворителях, готовят в *виде суспензий* в вазелиновом масле или KBr. Вазелиновое масло (высококипящая фракция нефти, содержащая насыщенные углеводороды со средним составом C_{25}) широко используется в ИК-спектроскопии. Его недостаток – сильное поглощение в области валентных и деформационных колебаний СН-связей ($2800\text{--}3000$ и $1350\text{--}1500\text{ см}^{-1}$). Это затруднение можно преодолеть, используя хлорированные и фторированные масла. При подготовке суспензии важно добиться, чтобы размер измельченных частиц исследуемого вещества был меньше длины волны ИК-излучения. Для этого $10\text{--}20$ мкг вещества растирают в агатовой ступке, после чего добавляют каплю вазелинового масла и продолжают растирание до получения однородной массы. Небольшое количество полупрозрачной пасты наносится на солевую пластинку из KBr или других галогенидов щелочных металлов с помощью шпателя, придавливается второй такой пластинкой и закрепляется в держателе спектрометра. Качество получаемого спектра очень сильно зависит от качества приготовления суспензии.

Метод взвесей в KBr, часто называемый методом прессования таблеток, состоит в тщательном перемешивании тонкоизмельченного образца с порошком KBr или другого галогенида щелочного металла с последующим прессованием смеси в специальной пресс-форме, в результате чего получается прозрачная или полупрозрачная таблетка. Преимущества метода прессования таблеток следующие:

- малые количества вещества, необходимого для анализа,
- отсутствие большинства мешающих полос поглощения;
- возможность контроля концентрации образца;
- удобство хранения образцов.

При приготовлении таблеток с KBr могут использоваться те же методы измельчения, что и для приготовления суспензий в вазелиновом масле. Такие же требования предъявляются и к размеру частиц. Наилучшие результаты получают при тщательном отдельном растирании образца и последующем смешении его (без растирания) с порошком KBr.

Недостатки метода прессования таблеток связаны с возможным изменением кристаллической структуры и состава образца при его диспергировании. Спектры твердых веществ, обладающих полиморфизмом, могут различаться в зависимости от степени измельчения

анализируемого вещества и величины давления прессования. Спектры фенолов и органических кислот могут различаться в зависимости от степени их адсорбции на частицах КВг или других галогенидов щелочных металлов.

Наиболее целесообразно применять метод прессования таблеток с КВг для получения ИК-спектров образцов, которые:

- нерастворимы в обычных ИК-растворителях;
- аморфны или имеют устойчивую кристаллическую структуру;
- не содержат ионов, способных к обмену.

Методом ИК-спектроскопии можно исследовать образцы, полученные из расплава и путем кристаллизации ингредиентов. Образец полимера может быть приготовлен из расплава с последующим охлаждением. Кристаллизующиеся вещества (ингредиенты резиновых смесей) растворяют и затем раствор наливают на прозрачную для ИК-света пластинку. Меняя скорость испарения, можно регулировать размер кристаллов и этим добиваться получения прозрачного образца.

4.3.4. Принципиальная схема ИК-спектрометра и функции его основных узлов

Основными приборами для получения ИК-спектров, которыми чаще всего оборудованы научно-исследовательские и заводские лаборатории, являются двухлучевые приборы, реже используются однолучевые. Принципиальная схема двухлучевого ИК-спектрометра представлена на рис. 10.

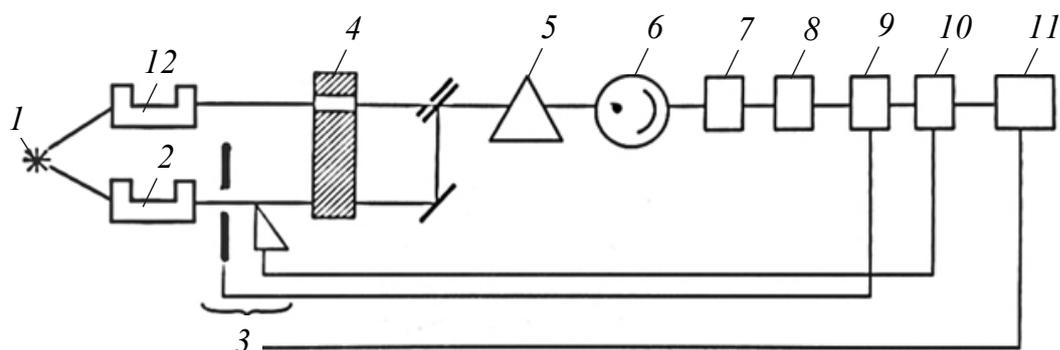


Рис. 10. Принципиальная схема двухлучевого ИК-спектрометра:
 1 – источник излучения; 2 – кювета сравнения; 3 – фотометрическая система;
 4 – модулятор; 5 – монохроматор; 6 – детектор; 7 – усилитель; 8 – выпрямитель;
 9, 10 – двигатели; 11 – самописец; 12 – образец

Полихроматический луч ИК-диапазона, идущий от источника, разделяется на два луча – рабочий, который проходит через образец, и луч, проходящий через кювету сравнения. Оба луча проходят через модулятор, поочередно направляются на входную щель монохроматора, разлагаются призмой или дифракционной решеткой монохроматора и фокусируются его оптической системой на термоили фотоприемнике, в котором, если энергии этих лучей окажутся неравными, возникает переменный электрический сигнал.

Этот сигнал усиливается усилителем, преобразуется в сигнал постоянного тока выпрямителем и с помощью двигателей приводит в движение фотометрическую систему (диафрагму или клин), которая экранирует поток сравнения до того момента, пока эта интенсивность не станет равной интенсивности рабочего потока, т. е. пока не исчезнет электрический сигнал. Фотометрическая система связана пером самописца (двухкоординатного потенциометра), отградуированного в процентах пропускания или единицах оптической плотности. Длина волны излучения, проходящего через выходную щель, изменяется с постоянной скоростью с помощью вращающегося зеркальца в призмном приборе или вращающейся дифракционной решетки. Самописец регистрирует спектральную кривую поглощения ($T - \nu$) либо другую зависимость, которая имеет вид набора пиков разной высоты и ширины.

Таким образом, спектрофотометры для ИК-области состоят из тех же узлов, что и абсорбционные спектрометры для видимой и УФ-областей, однако отличаются от них по конструктивному исполнению узлов и используемым материалам.

Для достижения наибольшей точности и чувствительности применяют ИК-спектрометры с преобразованием Фурье, снабженные приставками, позволяющими получать спектры отражения, проводить пиролиз эластомеров и т. д. При проведении преобразования Фурье оказалось возможным коренным образом изменить конструкцию спектрометра, резко повысить чувствительность и информативность метода.

Фурье-спектрометрами называют спектральные приборы, в которых для получения спектра необходимо произвести обратное преобразование Фурье экспериментально регистрируемого сигнала. Чаще всего в основу конструкции ИК Фурье-спектрометров положено явление интерференции волн электромагнитного излучения. Спектрометры с преобразованием Фурье в отличие от обычных

ИК-спектрометров с волновой дисперсией, в которых спектр регистрируется последовательно, позволяют получить сразу всю информацию о спектре в форме интерферограммы.

Достоинствами Фурье-спектроскопии являются: очень высокая чувствительность и точность измерений интенсивности, особенно при многократном сканировании и накоплении сигнала; очень высокое разрешение (до 10^{-2} см⁻¹) и высокая точность определения волновых чисел; быстродействие, т. е. возможность быстрого исследования широкой спектральной области (время сканирования для интервала в несколько сотен см⁻¹ составляет < 1 с).

Широкое внедрение ИК Фурье-спектрометров стало возможным также в связи с разработкой нового поколения различных приставок в кюветное отделение спектрометра, которые позволили в значительной степени снизить трудозатраты и сократить время пробоподготовки исследуемых образцов, а также расширить функциональные возможности метода ИК-спектроскопии, в том числе и при исследовании полимерных композиционных материалов. Приставки при установке их в кюветное отделение спектрометра автоматически опознаются программным обеспечением. После их тестирования в автоматическом режиме для каждой из них выставляется необходимый набор экспериментальных параметров. Выпускаются различные модели приставок: приставки однократного и многократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО и МНПВО), диффузного и зеркального отражения.

Источники излучения, используемые в ИК-спектрофотометрах, должны давать непрерывный спектр излучения ИК-диапазона. Наиболее распространенными источниками для области 100–4000 см⁻¹ являются глобар, представляющий собой стержень из карбида кремния, и штифт Нернста, состоящий из смеси оксидов циркония, иттрия и тория. Источники с несколько более низкой излучательной способностью, но с гораздо большим временем жизни изготавливают из нихромовой проволоки, свернутой в плотную спираль.

Оптическая система ИК-спектрофотометра изготавливается не из стекла или кварца, которые сами поглощают излучение в этой области, а из других материалов. В них также практически не применяются линзы. Их заменяют специальные вогнутые зеркала, так как обычные линзы и зеркала сами сильно поглощают излучение источника.

В качестве диспергирующего элемента монохроматора используют призмы и дифракционные решетки.

Для работы в ИК-области призма и оптика должны быть изготовлены из галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, так как они пропускают ИК-излучение (LiF прозрачен для ИК-излучения до 1600 см^{-1} , CaF_2 – до $10\,000\text{ см}^{-1}$, NaCl – до 600 см^{-1} , KBr – до 400 см^{-1} , CsBr – до 250 нм). Набором призм для более полного охвата всей ИК-области снабжены выпускавшиеся в СССР спектрофотометры ИКС-11, ИКС-14, приборы HR-10, Specord (Германия), S-25 (Франция). Из этих материалов изготавливаются также и окна кювет, в которые помещаются анализируемые растворы.

В качестве приемников излучения чаще всего используют термоэлементы, болометры, а также пневматические приемники.

Термоэлемент – это спай разнородных металлов, в котором при нагревании возникает термоэлектродвижущая сила, величина которой пропорциональна температуре.

Болометры – тепловые неселективные приемники излучения, основанные на изменении электрического сопротивления термочувствительного элемента из металла, полупроводника или диэлектрика при его нагревании вследствие поглощения измеряемого потока излучения. Термочувствительный элемент металлического болометра представляет собой слой металла (Pt, Ni, Au, Bi) толщиной 0,1–1,0 мкм, поверхность которого для улучшения поглощения в широкой области спектра покрыта чернью. В полупроводниковых болометрах используют оксиды Mn, Ni, Co, а также пленки Ge и Si.

В пневматическом приемнике Галея применяется тепловое расширение газа, находящегося в зачерненной приемной камере, задняя стенка которой представляет собой гибкую пленку с зеркальным покрытием с внешней стороны.

Регистрация спектров поглощения производится с помощью самописца в координатах ($I - \nu$) или ($I - X$), где I – интенсивность, выраженная в единицах пропускания или оптической плотности; ν – волновое число; X – длина волны.

4.3.5. Интерпретация ИК-спектров

При интерпретации ИК-спектров может быть поставлено несколько задач:

- требуется подтверждение идентичности анализируемого образца и вещества известного строения;
- необходимо идентифицировать неизвестное вещество;
- нужно проанализировать смеси веществ;
- следует провести количественный анализ.

Если анализируемое вещество является уже известным соединением и требуется подтвердить идентичность анализируемого образца и вещества известного строения, проще всего сравнить полученный спектр анализируемого вещества с так называемым эталонным спектром – качественным спектром данного соединения, имеющимся в литературе или снятым самим исследователем в аналогичных условиях. Трудоемкое отнесение каждой имеющейся в спектре полосы поглощения к конкретным валентным или деформационным колебаниям является излишним.

Для характеристики неизвестного вещества по ИК-спектру стандартного подхода не существует. К тому же не все неизвестные вещества можно идентифицировать. Во многих случаях можно только ориентировочно идентифицировать их основные функциональные группы. Но, с другой стороны, иногда достаточно получить подтверждение, что данная структура или характеристическая группа отсутствует, чтобы считать задачу идентификации выполненной.

Для упрощения интерпретации ИК-спектра неизвестного вещества необходимо предварительно собрать максимум информации о нем, используя другие методы исследования. Например, нужно определить температуру плавления твердого вещества или температуру кипения жидкого, растворимость анализируемого вещества в растворителях различных классов, исследовать поведение вещества в пламени. Это позволит во многих случаях сделать предварительное заключение о принадлежности анализируемого вещества к какому-то классу веществ. Необходимо также убедиться, действительно ли образец является достаточно чистым или он содержит два или более компонента, так как интерпретация спектра смесей на основании характеристических частот поглощения групп атомов очень сильно затруднена.

После этой предварительной работы нужно снять спектр и приступить к его интерпретации с использованием корреляционных таблиц и диаграмм.

Рассмотрим пример расшифровки ИК-спектра поглощения органического вещества неизвестного состава, имеющего полосы в области $3600\text{--}700\text{ см}^{-1}$.

В первую очередь обращают внимание на хорошо разрешенные полосы, поглощение которых больше 10%, в областях $3600\text{--}3100$, $3100\text{--}2800$, $2800\text{--}1800$, $1800\text{--}1400\text{ см}^{-1}$. Пики меньшей интенсивности целесообразно рассматривать позже, при установлении частот колебаний связей основных функциональных групп.

Примерная последовательность рассмотрения спектра.

1. Наличие полос в области $3600\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ указывает на возможность присутствия в молекуле групп первичной и вторичной аминогрупп NH_2 , OH . Полосы эти обычно интенсивны, причем контур и положение полос зависят от участия HO- и HN- групп в образовании водородных связей. Однако полосы поглощения настолько характеристичны, что образование водородных связей не препятствует расшифровке спектра. Если в указанном спектральном интервале никаких полос поглощения нет, то в молекуле эти группы отсутствуют. Обратное утверждение не всегда верно: если в какой-либо спектральной области имеется характеристическая полоса поглощения определенной функциональной группы, то для ее уверенного отнесения должны быть получены дополнительные данные в других спектральных областях.

2. Частоты колебаний в области $3100\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ чаще всего рассматривают совместно с полосами поглощения в области $1650\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, а также $1000\text{--}900\text{ см}^{-1}$. Наличие поглощения в этих областях указывает на присутствие связей C-C в молекуле, причем совместное рассмотрение всех трех областей позволяет часто сделать вывод о наличии, расположении и состоянии связей C-C , поглощающих в этой области.

3. Полосы в области $2800\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к колебаниям связей S-H , C=N , карбоновым кислотам, аммониевым солям, алкинам, аминокислотам. Окончательное подтверждение существования в молекуле той или иной связи получают при рассмотрении других областей спектра.

4. В области $1800\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ могут находиться частоты колебания бензольного кольца, карбонильных, карбоксильных, ангидридных, нитро- и нитрозогрупп, колебания связи C=C , деформационные колебания CH , NH и др.

5. Рассмотрение области $1500\text{--}600\text{ см}^{-1}$ дает возможность определить отсутствие в исследуемом образце простых эфирных связей и галогенов.

6. Полосы поглощения в области $900\text{--}650\text{ см}^{-1}$ позволяют определить количество и расположение заместителей в бензольном кольце.

7. При отнесении частот в спектре необходимо учитывать условия регистрации: физическое состояние образца, химическую природу растворителя, концентрацию, температуру и т. д. Все эти факторы могут привести к смещению частот колебаний, приведенных

в таблицах характеристических частот, из-за влияния внешних (ассоциация, сольватация) и внутренних (электрические, стерические и др.) факторов. Наблюдаемые отклонения составляют обычно $\pm 10\text{--}20\text{ см}^{-1}$, однако иногда достигают 50 см^{-1} и больше. Интенсивности полос должны иметь ожидаемую величину, и все другие доступные данные, как химические, так и спектральные (ЯМР, УФ и др.), должны согласовываться с предложенной структурой.

8. При возможности необходимо проводить прямое сравнение со спектрами родственных соединений. Производные и продукты разложения данного соединения должны проявлять предсказанные спектральные свойства.

Корреляционные таблицы указывают наиболее вероятную область появления частоты поглощения конкретной функциональной группы, определенную эмпирически в результате изучения большого числа известных структур. Так как точное положение частоты поглощения группы атомов зависит от многих факторов, то области поглощения могут быть широкими и значительно перекрываться одна с другой. Характеристические частоты поглощения некоторых групп атомов органических молекул представлены в табл. 3.

Проанализировав спектр по различным областям ИК-диапазона, идентифицировав отдельные полосы поглощения и используя имеющуюся информацию о физико-химических характеристиках ($t_{\text{пл}}$, $t_{\text{кип}}$, n_D^{20} и др.), можно сделать предположение о структуре анализируемого соединения. Для подтверждения правильности этого предположения следует сопоставить интерпретируемый спектр с эталонным спектром предполагаемого вещества, взятым из литературы, или со спектром этого вещества, снятым самим исследователем в аналогичных условиях.

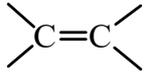
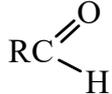
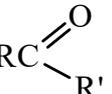
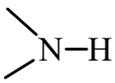
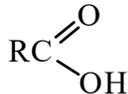
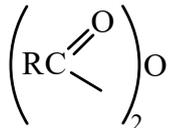
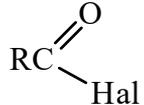
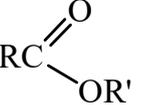
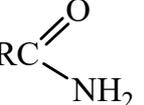
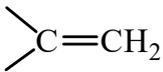
Для установления строения неизвестного нового вещества ИК-спектроскопия применяется в сочетании с другими физическими методами исследования (ЯМР-спектроскопия, масс-спектроскопия, УФ-спектроскопия и др.).

Современные ИК-спектрометры снабжены компьютерами, в память которых заложены библиотеки ИК-спектров соединений различных классов. Интерпретация спектров и идентификация анализируемых веществ на приборах такого уровня значительно облегчается.

Анализ смеси веществ возможен с применением ИК-спектроскопии только после ее предварительного разделения.

Таблица 3

Характеристические частоты поглощения некоторых групп атомов

Структурная единица	Частота, см ⁻¹	Структурная единица	Частота, см ⁻¹
Валентные колебания			
Одианрные связи		Кратные связи	
О–Н (спирты)	3600–3200	алкены 	1680–1620
О–Н (карбоновые кислоты)	3600–2500	альдегиды  и кетоны 	1750–1710
	3500–3350	карбоновые кислоты 	1725–1700
sp C–H	3320–3310	ангидриды кислот 	1850–1800 и 1790–1740
sp ² C–H	3100–3000	ацилгалогениды 	1815–1770
sp ³ C–H	2950–2850	сложные эфиры 	1750–1730
sp ² C–O	1200	амиды 	1700–1680
sp ³ C–O	1200–1025	–C≡C–	2200–2100
		–C≡N	2280–2240
Деформационные колебания			
Алкены		Производные бензола	
–CH=CH ₂	990, 910	монозамещенные	770–730 710–690
	890	<i>o</i> -дизамещенные	770–735
<i>цис</i> -RCH=CHR'	730–665	<i>m</i> -дизамещенные	810–750 730–680
<i>транс</i> -RCH=CHR'	980–960	<i>n</i> -дизамещенные	840–790

Для определения количественного содержания вещества из множества полос его ИК-спектра выбирают две – одну наиболее чувствительную, интенсивность которой сильно изменяется при изменении содержания вещества, и вторую, так называемую базовую линию, интенсивность которой слабо зависит от содержания вещества. Строят калибровочный график зависимости отношения $I_{ан} / I_{аз}$ от концентрации вещества, а затем по этому графику определяют количественное содержание вещества в анализируемом образце.

4.3.6. Особенности ИК-спектроскопии при исследовании полимеров

В настоящее время имеются автоматизированные системы поиска, с помощью которых можно идентифицировать любое соединение, если оно было известно ранее. Но, к сожалению, основные задачи, решаемые в химии высокомолекулярных соединений, связаны с синтезом и изучением свойств полимеров, строение которых ранее не изучалось.

Поглощение в ИК-области любого вещества обусловлено колебаниями атомов, которые связаны с изменением межатомных расстояний (валентные колебания) и углов между связями (деформационные колебания). ИК-спектр является тонкой характеристикой вещества. Для идентификации полимеров необходимо снять спектр полимера (в виде пленки, в таблетках с KBr, в виде раствора) на ИК-спектрометре в виде зависимости относительной интенсивности проходящего света, а следовательно, и поглощаемого света от длины волны или волнового числа. Спектр полимера должен быть хорошо разрешимым. При идентификации полимерных материалов, как правило, сначала анализируют наличие полос поглощения в области валентных колебаний двойной связи (3000 и $1680\text{--}1640\text{ см}^{-1}$) и области деформационных колебаний этих связей ($990\text{--}660\text{ см}^{-1}$). Если они есть в ИК-спектре, то полимер можно отнести к классу ненасыщенных полимеров.

Далее, используя таблицы характеристических частот, делают полное отнесение других полос поглощения к определенным атомным группировкам, составляющим звено макромолекулы. Интерпретацию спектра осложняет тот факт, что полосы поглощения различных групп могут перекрываться или смещаться в результате ряда факторов.

С помощью метода ИК-спектроскопии можно также определить и изучить межмолекулярные и внутримолекулярные водородные связи, так как их образование приводит к сдвигу полосы в сторону меньших частот или уширению и увеличению интенсивности полосы, отвечающей валентному колебанию группы, участвующей в образовании водородных связей. Для изучения водородных связей обычно снимают спектры полимеров при нескольких концентрациях в неполярном растворителе.

Детальная интерпретация колебательного спектра сложной полимерной молекулы требует громоздких вычислений. Но в некоторых случаях при этом можно использовать различные приближенные методы. Очень важное и распространенное приближение – анализ характеристических колебаний, т. е. таких колебаний, которые можно отнести к определенной группе атомов независимо от того, какой макромолекуле эта группа принадлежит. К данным группам относятся, например, CH_2 , CH_3 , OH , $\text{C}=\text{O}$, NH_2 и др. Достоинство такого метода состоит в возможности огромного опыта, накопленного в колебательной спектроскопии неполимерных соединений. Однако необходимо учитывать, что число характеристических колебаний для данной химической группы будет различно в зависимости от того, принадлежит она полимерной или неполимерной молекуле. Так, если группа $-\text{CH}_2-$ находится в неполимерной молекуле, например CH_2Cl_2 , для нее следует ожидать три полосы характеристических колебаний – два валентных в интервале $2915\text{--}2940\text{ см}^{-1}$ и $2860\text{--}2885\text{ см}^{-1}$ и одно ножничное деформационное колебание в интервале $1460\text{--}1480\text{ см}^{-1}$. В полимерной молекуле, содержащей много групп $-\text{CH}_2-$ (и необязательно только эти группы), для них следует ожидать появления шести характеристических полос: удвоенного количества трех указанных выше полос характеристических колебаний, поляризованных, однако, различным образом – параллельно оси цепи и перпендикулярно ей. Обычно эти колебания имеют разные частоты колебания, что усложняет спектры полимеров.

Рассмотрение ИК-спектров полимеров в рамках только характеристических частот дает довольно ограниченную информацию о *строении «скелета» цепи*. Следующим приближением можно считать анализ нормальных колебаний только «скелета» цепи. В этом случае вместо реальных химических групп вводят эффективные точечные группы. Данный метод дает много полезной информации о

строении главной полимерной цепи, но его применение требует проведения некоторых численных расчетов.

ИК-спектроскопия полимеров имеет большое практическое значение. Чаще в аналитической практике ИК-спектроскопии полимеров используется концепция характеристических частот колебаний, с помощью которой определяют тип концевых групп, тип и количество примесей в полимере, степень ненасыщенности в полимере, наличие и тип разветвлений и других отклонений от нормального строения полимерной цепи. Для любых количественных измерений требуется предварительная градуировка спектра. Для получения градуировочных спектров в целях исключения влияния кристаллической фазы на интенсивность и частоты полос, выбранных для анализа, предпочтительно использовать растворы полимеров.

Очень часто ИК-спектроскопия применяется для количественного определения *состава сополимеров*. При этом следует учитывать:

- градуировку, которую обычно проводят с использованием механической смеси соответствующих гомополимеров. В этой смеси ближайшее окружение мономерных звеньев отличается от такового в сополимере, поэтому выбранные для анализа характеристические полосы не должны быть слишком чувствительны к ближайшему окружению мономерного звена;

- гомополимеры. Используемые для градуировки спектра, они чаще всего являются твердыми, иногда кристаллическими веществами, в то время как исследуемый сополимер при тех же степенях сополимеризации в большинстве случаев представляет собой аморфную вязкую массу. Так как фазовое состояние образца может сильно искажать измеряемые интенсивности и контуры полос, градуировку и все последующие измерения рекомендуется проводить для всех возможных фазовых состояний гомополимеров и сополимеров.

В связи с вышеперечисленным при количественных измерениях состава сополимеров, как правило, используют не одну полосу, а несколько характеристических полос. Все измерения проводят только в концентрационном интервале, в котором соблюдается закон Бугера – Ламберта – Бера для различных фазовых состояний образца. Например, при определении доли изопреновой части в сополимерах бутадиена с изопреном (каучук СКДИ) в качестве аналитической выбрана полоса 1375 см^{-1} , относящаяся к деформационным колебаниям группы $-\text{CH}_2$ в изопреновых звеньях. С целью исключения трудоемкой операции по определению концентрации

растворов применяется метод внутреннего стандарта, в качестве которого использована полоса поглощения при 1450 см^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям $-\text{CH}_2$ -групп в бутадиеновых и изопреновых звеньях. Калибровочный график зависимости относительной оптической плотности D_{1375} / D_{1450} от молярной доли изопреновых звеньев строят с помощью смесей растворов гомополимеров бутадиена и изопрена, а также сополимеров, в которых массовая доля изопрена известна.

Важным применением ИК-спектроскопии при исследовании полимеров является измерение *степени их кристалличности*. Этим методом часто можно провести исследование быстрее, чем другими. Измерения основаны на различиях, присутствующих в спектрах высококристаллического и полностью аморфного полимера, и могут быть обусловлены межмолекулярными или внутримолекулярными взаимодействиями. Предсказать заранее вид данных различий для конкретного полимера нельзя и поэтому в подавляющем большинстве случаев их устанавливают эмпирическим путем, сопоставляя изменения положения полос и их интенсивности в спектрах.

При измерениях степени кристалличности важно знать, какими колебаниями обусловлено появление данной полосы поглощения в спектре. Если выбранная полоса отражает степень внутримолекулярной упорядоченности (регулярность цепи), то изменения ее интенсивности с изменениями фазового состава могут не коррелировать с плотностью или результатами рентгеновских исследований. Если же полоса появляется в спектре только при наличии трехмерной упорядоченности в полимере, ее спектральные характеристики зависят лишь от количества таких областей. В реальных полимерах регулярность макромолекулы и содержание областей с трехмерной упорядоченностью чаще всего симбатны друг другу. В связи с этим анализ образцов кристаллической структуры следует проводить при температуре, выше температуры плавления полимера.

Стереохимическая структура полимера чаще всего может быть найдена с применением расчетных методов определения нормальных колебаний в макромолекуле. Такая процедура обычно осуществляется по следующей схеме: на основании стереохимических представлений строят все возможные модели полимерной цепи; затем устанавливают симметрию данных моделей и правила отбора в колебательном спектре. В некоторых случаях этого оказывается достаточно, так как различные модели цепи имеют разную симметрию

и поэтому разное число полос в ИК-спектре, различное соотношение между компонентами с разной поляризацией. Сопоставив результаты такого анализа с экспериментальным спектром, можно установить реальную стереохимию объекта. Этим путем были установлены, например, структуры цепи полиоксиэтилена, полидиоксолана и других полимеров. В тех случаях, когда рассмотрения симметрии недостаточно, проводят расчет нормальных колебаний. Таким путем были установлены структуры макромолекул полиакрилонитрила, полиоксиметилена и др. Данный подход особенно продуктивен в сочетании с другими физическими методами, например спектроскопией ядерного магнитного резонанса (ЯМР) высокого разрешения и рентгеноструктурным анализом. При сопоставлении экспериментальных и расчетных спектров особое внимание следует уделять области ниже 400 см^{-1} , так как в ней расположены полосы, обусловленные колебаниями, наиболее чувствительными к характеру структуры цепей. Для ориентированных образцов с помощью ИК-спектроскопии можно получить некоторую информацию о направлении валентных связей в макромолекуле, среднем угле ориентации цепей и структуре макромолекул в различных частях образца.

Методом ИК-спектроскопии можно анализировать изменения конформации макромолекул каучука *в приповерхностных слоях* на границе раздела между полимером и иным твердым телом. Для этого используются пленки толщиной от десятков до десятков тысяч нанометров. По характеристическим полосам поглощения, соответствующим валентным и деформационным колебаниям элементов структуры макромолекул, делают выводы о конформационном поведении цепей каучуков на поверхностях различных тел.

При исследовании тонких слоев полимеров, нанесенных на непрозрачные субстраты, например, полимерных покрытий (лаков, красок, герметиков) на металлах, дереве, стекле или других материалах, а также наполненных полимерных композиций, не пропускающих ИК-лучи, используют спектральный метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Метод основан на анализе спектрального состава луча, отраженного на границе раздела исследуемого материала и специального устройства – элемента НПВО. Физическая сущность метода: если луч света, выходящий из среды с показателем преломления n_1 , падает под углом i_1 на границу раздела со средой с показателем преломления n_2 (рис. 11), то при условии $n_1 > n_2$ при некоторых углах падения $i_1 > i_{кр}$ угол преломления i_2 становится

равным 90° и наблюдается только луч, отраженный от поверхности раздела. В действительности падающий луч отражается границей раздела не полностью, поскольку свет проникает в среду 2 на некоторую глубину, сопоставимую с длиной волны излучения, и, следовательно, отраженный луч несет информацию о молекулярном строении тонкого поверхностного слоя на границе раздела сред 2.

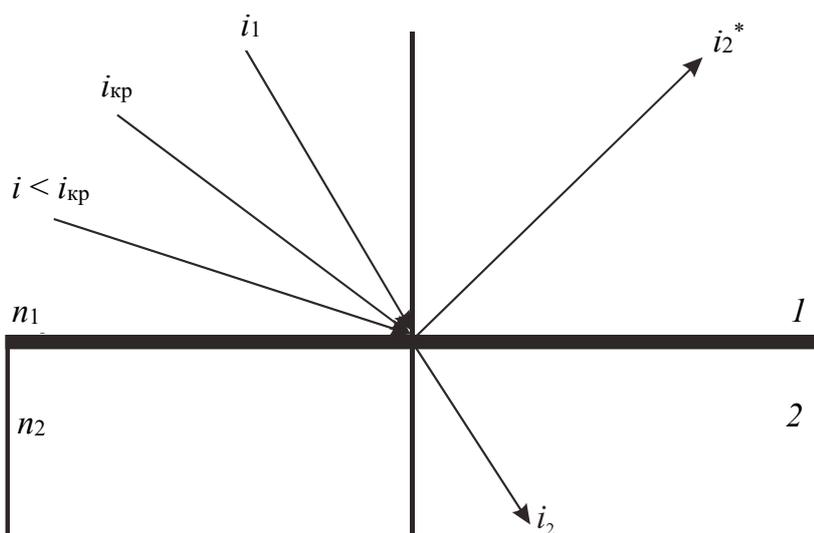


Рис. 11. Схема поведения лучей на границе раздела двух сред с различными показателями преломления

Для получения спектра НПВО на изучаемую поверхность устанавливают элемент НПВО в виде призмы или трапеции (рис. 12), изготовленный из материалов с высоким показателем преломления: кристаллы германия, кремния и др. С помощью системы зеркал луч от источника света падает на элемент НПВО, а выходящий из него отраженный луч – на входную щель спектрометра.

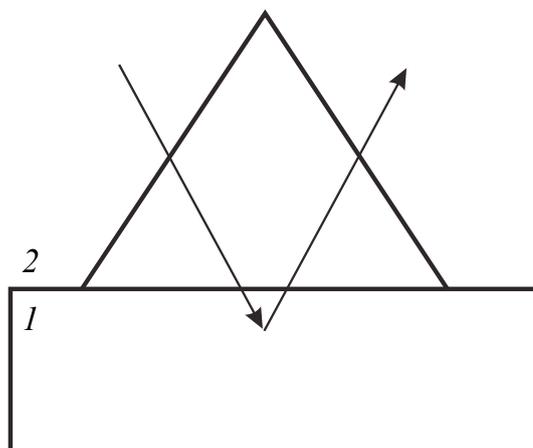


Рис. 12. Схема движения луча

Основной недостаток метода ИК-спектроскопии с НПВО – меньшая чувствительность по сравнению с методами электронной спектроскопии. Однако его можно преодолеть с помощью многократного сканирования выбранного участка поверхности, в таком случае метод называется многократным нарушенным полным внутренним отражением.

С помощью НПВО возможно изучение поведения полимеров при повышенных температурах, определение коэффициентов диффузии низкомолекулярных веществ из жидкой фазы в массу полимера, анализ суспензий или жидкостей, содержащих пузырьки газа. При исследовании этим методом поливинилового спирта в различных состояниях (водный раствор, гидрогель и блок) было показано, что в гидрогелях узлы физической сетки имеют кристаллическую природу.

Метод ИК-спектроскопии позволяет получить данные о количественных соотношениях, кинетике и механизме *термоокислительной деструкции полимеров* и способах ее торможения. Так, по изменениям в положении полос поглощения валентных колебаний –ОН и –NH-связей антиоксидантов и интенсивности некоторых полос поглощения каучуков можно сделать вывод о взаимодействии стабилизаторов с электронами двойной связи каучука. В процессе термоокисления каучуков количественными характеристиками служат увеличение интенсивности поглощения кислородсодержащих групп и уменьшение интенсивности поглощения группировок с двойными связями.

В случае бутадиен-стирольного каучука изменение отношений оптических плотностей полос 1720, 967 см^{-1} и полосы 700 см^{-1} , используемой в качестве внутреннего стандарта, при увеличении времени прогрева образца происходит практически одновременно. Линейной экстраполяцией этих кривых можно определить индукционный период окисления каучука и активность стабилизаторов.

При изучении методом ИК-спектроскопии термоокисления изопренового каучука и его смесей с полибутадиеном установлено присоединение кислорода к изопреновому каучуку с образованием карбоксильных и гидроксильных групп и отсутствие такого процесса в его смесях. Это объясняется протеканием в полиизопренах процессов термоокислительной деструкции, а в полибутадиенах – термоокислительного структурирования, в их смесях имеет место рекомбинация разнородных радикалов в момент их образования без присоединения кислорода к макроцепям.

✓ Практические примеры

1. *Изучение процесса старения полиэтилена методом ИК-спектроскопии.* Изучение процесса старения полиэтилена можно осуществить с помощью ИК-спектроскопии через количественное определение карбонильных групп в полиэтилене. Для этого готовят образцы для анализа в виде пленок толщиной 0,4–0,6 мм путем горячего прессования на лабораторном прессе при температуре 150–160°C и давлении 30 МПа. Для получения образца требуемой толщины в пресс-форму вкладывают ограничитель определенной толщины с круглыми ячейками. Навеску образца полиэтилена рассчитывают по формуле

$$g = \pi r^2 \delta \rho,$$

где r – радиус ячейки, см; δ – толщина образца, см; ρ – плотность полиэтилена, кг/м³.

В качестве аналитической полосы для проведения количественного анализа используют полосу при 1700 см⁻¹, соответствующую валентным колебаниям карбонильных групп кетонного и альдегидного типов. Поэтому спектры исследуемых образцов снимают в области 1600–1800 см⁻¹. Проводят расчет оптической плотности в максимуме полосы поглощения при 1720 см⁻¹ методом базовой линии.

На рис. 13 продемонстрирован пример обработки спектра для количественного анализа. Базовой линией называют касательную к минимуму измеряемой полосы поглощения. Так, для полосы A процент пропускания может быть рассчитан по формуле $T_A = (T_{A1} / T_0) \cdot 100$ или $T_A = (I_{A1} / I_0) \cdot 100$, поскольку $(I_A / I_0) = (T_A / T_0)$, а для расчета оптической плотности необходимо использовать выражение $D_A = \lg(I_0 / I_A)$.

По вычисленным значениям оптической плотности определяют содержание карбонильных групп (M_{CO}) в полиэтилене, используя расчетную формулу

$$M_{CO} = K \frac{D_{1720}}{\delta},$$

где K – постоянный коэффициент ($K = 0,043$); D_{1720} – оптическая плотность образца в максимуме аналитической полосы; δ – толщина образца, см.

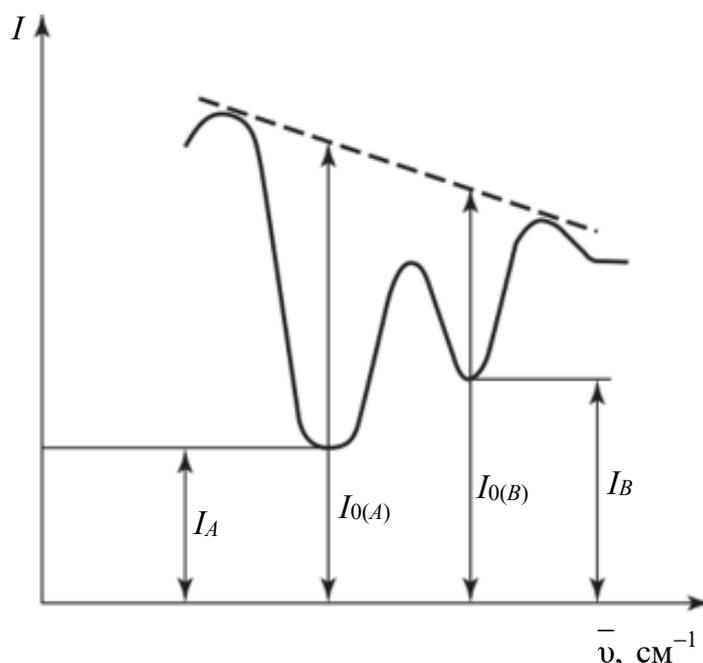


Рис. 13. Пример обработки спектрограммы по методу базовой линии

Пример расчета

$$D_{1720} = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{63}{40,2} = 0,196;$$

$$M_{CO} = 0,0433 \cdot \frac{0,196}{40,2} = 0,18\%.$$

Таким образом, можно вычислить содержание карбоксильных групп в окисленных образцах по ИК-спектру пленок обычного полиэтилена и полиэтилена, выдержанного при атмосферных условиях определенное время. Построив графическую зависимость содержания карбоксильных групп в полиэтилене от продолжительности старения, можно изучить кинетику этого процесса.

2. *Изучение процесса термического старения полиэтилентерефталата методом ИК-спектроскопии.* Рассмотрим метод количественной оценки процесса термического старения полиэтилентерефталата (ПЭТФ) по соотношению площадей пиков карбоксильных и карбонильных групп, количество которых изменяется в процессе старения полимера. На рис. 14 представлены два спектра ПЭТФ – до термического старения и после него (24 ч при 220°C).

Пик с частотой 3430 см⁻¹ соответствует связи С=О (обертон 1720 см⁻¹), 3550 см⁻¹ – гликолевой группе –ОН. Карбоксильные же

группы не имеют ярко выраженного пика, область поглощения – COOH находится в диапазоне $3100\text{--}3500\text{ см}^{-1}$. Заметно, что количество спиртовых групп значительно снижается, в то время как содержание кислотных групп резко возрастает, при этом количество карбонильных групп C=O остается неизменным (площадь пика практически не меняется). Суммарная площадь пиков S_{COOH} в области $3150\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ возрастает. Таким образом, и отношение этой площади к площади пика 3430 см^{-1} $S_{\text{C=O}}$ тоже возрастает. Очевидно, что чем больше это соотношение $S_{\text{COOH}} / S_{\text{C=O}}$, тем больше концевых карбоксильных групп в образце полимера.

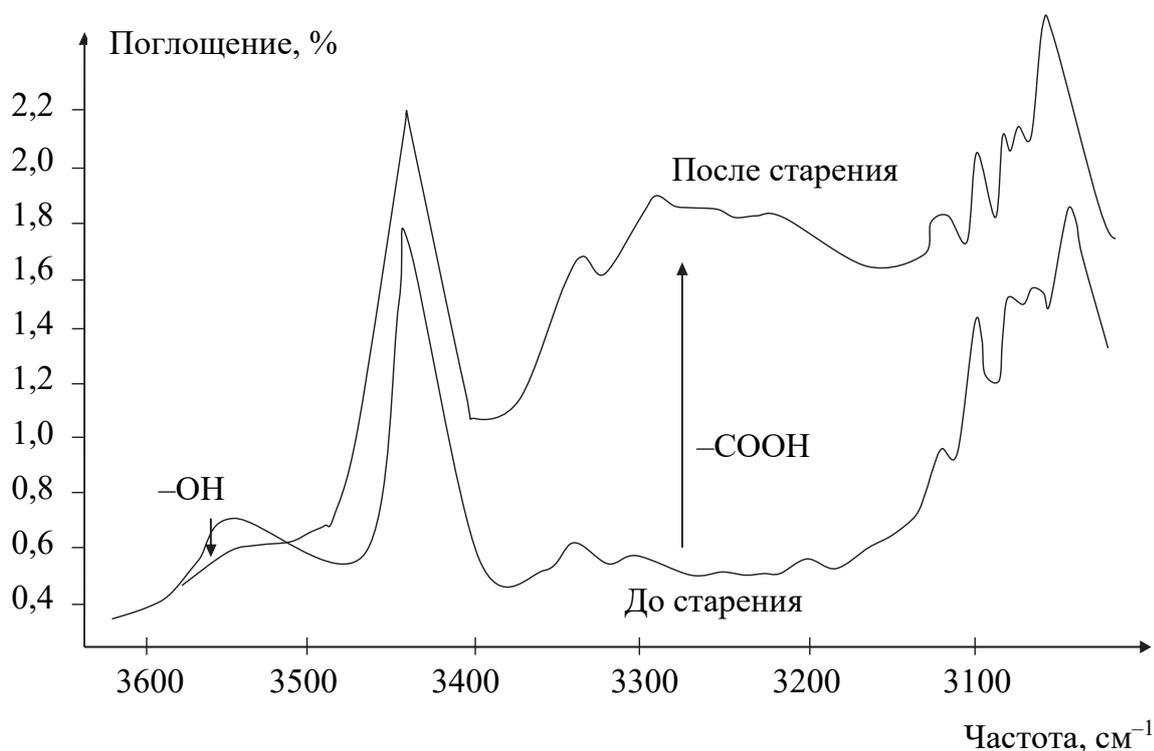


Рис. 14. Изменения в ИК-спектре ПЭТФ при термическом старении

Для оценки содержания карбоксильных групп в образцах ПЭТФ вычисляют отношение суммарной площади пиков в интервале частот приблизительно от 3200 см^{-1} до 3380 см^{-1} (в зависимости от базовой линии) к площади пика 3430 см^{-1} . Применение такой методики позволяет учесть содержание карбонильных групп C=O (следовательно, и площадь пика 3430 см^{-1}) в зависимости от толщины пленки (так как площадь пика 3430 см^{-1} однозначно зависит от толщины пленки).

Например, на рис. 15 представлена группа спектров в области поглощения COOH-групп для пленки ПЭТФ (толщина 250 мкм), подвергнутой термическому старению при 200°C .

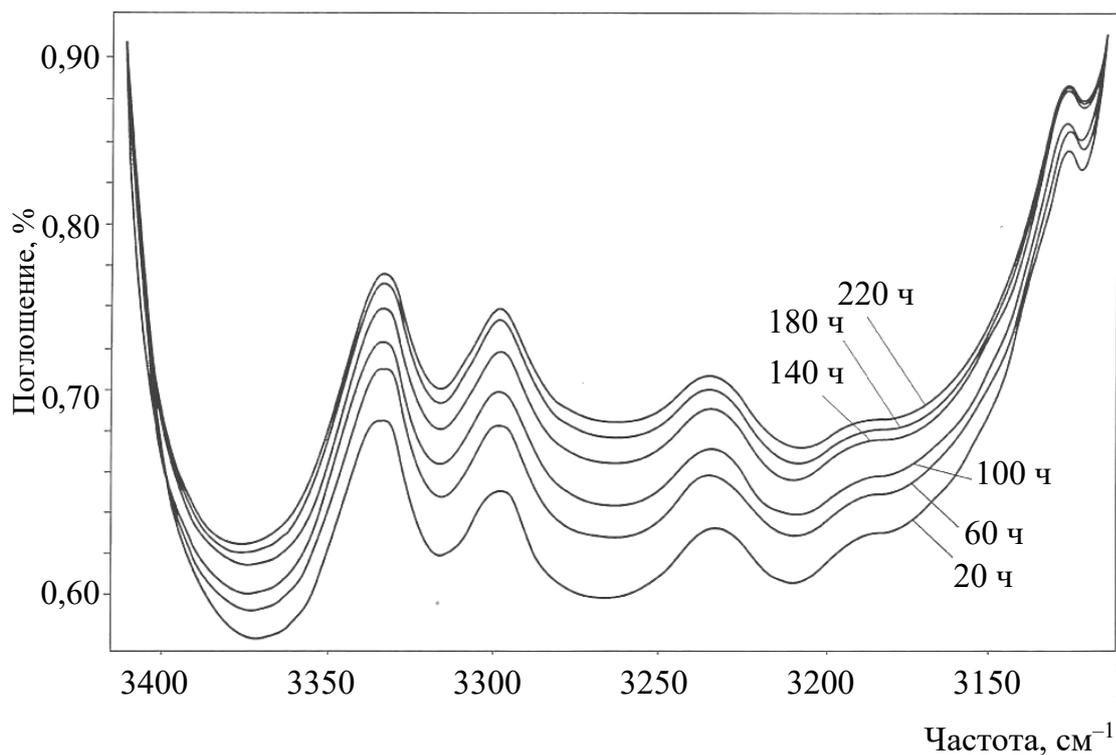


Рис. 15. Усиление поглощения в области карбоксильных групп при увеличении времени термического старения при 200°C

Спектры (снизу вверх) соответствуют 20, 60, 100, 140, 180 и 220 ч старения. Рост концентрации карбоксильных групп проявляется в усилении поглощения ИК-излучения. В табл. 4 приведены расчетные данные по этим спектрам. Заметно, что с увеличением времени термического старения возрастает и значение $S_{\text{COOH}} / S_{\text{C=O}}$, т. е. увеличивается содержание карбоксильных групп.

Таблица 4

Расчеты по ИК-спектрам состаренных пленок ПЭТФ

Время старения, ч	Площадь пика 3430 cm^{-1} ($S_{\text{C=O}}$)	Суммарная площадь пиков в области карбоксильных групп (S_{COOH})	$S_{\text{COOH}} / S_{\text{C=O}}$
20	36,393	6,117	0,168
60	36,672	7,739	0,211
100	36,820	8,603	0,234
140	36,503	8,964	0,246
180	36,632	9,788	0,267
220	36,211	10,183	0,281

3. *Определение степени имидизации полиимида методом ИК-спектроскопии.* Изучение структуры модифицированных пленок,

процессов, происходящих при термообработке, качественного и количественного определения степени превращения форполимера (полиамидокислоты) в полиимид, а также особенности структуры модифицированных полиимидных пленок можно проводить путем сопоставления их ИК-спектров с ИК-спектром немодифицированной пленки. За образец сравнения берется пленка, прогретая до 320°C в течение 2 ч и выдержанная при 320°C в течение 15 мин, т. е. в условиях, при которых имидизация завершается полностью. Например, при изучении кинетики имидизации образцы прогревают в циклизаторе в токе азота при 170, 190, 210 и 230°C и определяют степень превращения полиамидокислоты в полиимид (степень имидизации i) по оптической плотности на полосе 1380 см⁻¹ (валентные колебания связи C–N в имидном цикле). Степень имидизации i рассчитывают по формуле

$$i_{1380} = \frac{(D_{1380})_t}{(D_{1380})_0},$$

где $(D_{1380})_t$ – оптическая плотность на полосе 1380 см⁻¹ при прогреве образца при заданной температуре в течение времени t ; $(D_{1380})_0$ – максимальная оптическая плотность на полосе 1380 см⁻¹, определенная для образцов полиимидов, прогретых до 320°C в течение 2 ч и выдержанных при 320°C в течение 15 мин. При этом необходимо изготавливать образцы пленок одинаковой толщины, чтобы исключить влияние данного фактора на определяемый показатель. Параллельно проводят расчет оптической плотности полосы внутреннего стандарта по полосе 1015 см⁻¹ (колебания ароматического кольца), который должен оставаться постоянным и не изменяться при имидизации.

4. *Изучение процесса совулканизации хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ) с эпоксицированным натуральным каучуком (ЭНК).* Исследование процесса вулканизации затруднено из-за малой интенсивности полос поглощения для серных связей, поэтому изучение вулканизации осуществляют по изменению ненасыщенности каучука в процессе его взаимодействия с вулканизирующими агентами. Ненасыщенность вулканизованных каучуков, которые являются нерастворимыми, определяется на образцах в виде пленок с использованием градуировочной кривой, а также в форме таблеток с бромистым калием.

Содержание серы в ХСПЭ составляет около 1,0 мас. % (на каждые 120 атомов углерода приходится 1 группа $-\text{SO}_2\text{Cl}$), в ЭНК-50 на каждые 8 атомов полимерной цепи приходится 1 эпоксидная группа. ИК-спектры с Фурье-преобразованием сшитых композиций записывают с использованием элемента НПВО и пленки полимера толщиной 0,3 мм. ИК-спектр ХСПЭ содержит две сильные полосы поглощения при 1161 и 1369 см^{-1} , которые относятся соответственно к симметричным и несимметричным колебаниям группы SO_2 . В самосшивающихся смесях ХСПЭ с ЭНК (50 : 50) полоса симметричных SO_2 -групп исчезает полностью и не обнаруживаются полосы поглощения эфирсульфонатных связей. Полоса асимметричных колебаний SO_2 -группы не имеет существенного значения, поскольку деформационные колебания CH_3 при 1378 см^{-1} и CH_2 при 1368 и 1355 см^{-1} также вносят вклад в нее. Отсутствие поглощения при 1100 см^{-1} говорит о возможности образования простой эфирсульфонатной связи.

Эпоксидные группы ЭНК поглощают в области 1250 см^{-1} (линейные, колебания $\text{C}-\text{O}$) и 870 см^{-1} (колебания цикла). Эти характеристические полосы полностью отсутствуют в смеси ХСПЭ / ЭНК, что указывает на полное расходование эпоксигрупп в процессе сшивания, а следовательно, на наличие побочных реакций. Появление широкого пика поглощения в области 3600–3200 см^{-1} подтверждает наличие гидроксильных групп и раскрытие кольца в ЭНК. Полоса 1078 см^{-1} приписана связи $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ в простых эфирах, 1712 см^{-1} – группе $-\text{C}=\text{O}$.

При вычитании из спектра невулканизованной смеси полимеров спектра вулканизата оставшиеся полосы характеризуют сшитый продукт, в то время как отрицательные результирующие полосы относятся к структурным единицам, исчезающим в процессе сшивания. Полосы 1134 и 1078 см^{-1} относятся соответственно к сложному ациклическому эфиру (т. е. сшивающим группам) и циклическому эфиру (тетрагидрофуран). Присутствие пика 965 см^{-1} указывает на винильные группы, возникающие при термодеструкции ХСПЭ. Отрицательная разница при 1162 и 870 см^{-1} свидетельствует об исчезновении $\text{SO}_2\text{Cl}-$ и эпоксидных групп. Появляется новый пик поглощения при 898 см^{-1} , который отсутствует как в исходных полимерах, так и в их невулканизованной смеси. По-видимому, это винилиденная группа $-\text{C}=\text{CH}_2$, образующаяся из ЭНК.

Кроме механизма совулканизации, можно оценить совместимость полимеров, определяемую в данном случае степенью протекания вторичных реакций раскрытия эпоксидного кольца, фуранизации и *цис*-трансизомеризации эпоксидированного натурального каучука.

4.4. Рентгенофазовый анализ

Метод рентгенофазового анализа (РФА) широко используется для изучения структуры различных полимерных материалов. Его отличают универсальность, быстрота и точность. Качественный РФА заключается в идентификации полимеров, сополимеров и смесей полимеров. Количественный РФА сводится к определению степени кристалличности, оценке размеров и степени дефектности кристаллов, определению степени ориентации кристаллов, нахождению относительного содержания α , β , γ кристаллических модификаций, которые располагаются в кристаллической фазе полимера; расчету размеров элементарной ячейки кристаллов полимеров; исследованию превращений кристаллической фазы, которая происходит под воздействием температуры, давления, влажности, механических напряжений; измерению модулей упругости и коэффициента термического расширения кристаллов.

4.4.1. Физические основы РФА

Рентгеновские лучи – поперечные электромагнитные колебания с длиной волны $\lambda = 2,29-0,71 \text{ \AA}$, которая определяется материалом анода рентгеновской трубки: $\text{CrK}_{\alpha 1} - 2,29 \text{ \AA}$, $\text{FeK}_{\alpha 1} - 1,93 \text{ \AA}$, $\text{NiK}_{\alpha 1} - 1,66 \text{ \AA}$, $\text{CuK}_{\alpha 1} - 1,54 \text{ \AA}$, $\text{MoK}_{\alpha 1} - 0,71 \text{ \AA}$. Поскольку расстояние между атомами и молекулами в кристаллах полимеров того же порядка, что и λ рентгеновских лучей, кристаллы служат для них дифракционной решеткой.

В рентгеновской трубке поток электронов, излучаемых катодом (вольфрамовой спиралью), ускоряется разностью потенциалов между катодом и анодом в 40–50 кВ и ударяется об анод. При этом происходит два основных процесса: торможение электронов и ионизация атомов металла анода. При торможении электронов возбуждаются тепловые колебания атомов анода (он разогревается) и излучаются рентгеновские кванты, которые дают сплошной спектр – белый спектр рентгеновского излучения (заштрихованная область на рис. 16). Белый спектр не желателен при РФА, поскольку он усиливает фон на рентгенограммах. Его влияние в современных дифрактометрах снижается специальными регистрирующими схемами, которые включают амплитудные анализаторы. При ионизации атомов металла анода выбивается один из их внутренних электронов. Когда освобождается вакансия у самой близкой к ядру атома оболочке, то это возбуждение спектральной *K*-серии, когда во второй оболочке – *L*-серии, в третьей – *M*-серии и т. д.

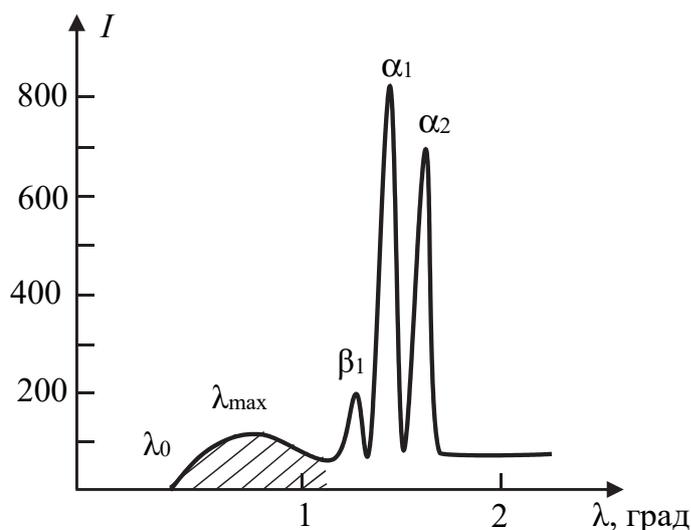


Рис. 16. Схема рентгеновского спектра

Рентгеновские лучи практически не имеют преломления при переходе воздух – твердое тело: показатель преломления меньше единицы всего на 10^{-5} – 10^{-6} . Это обстоятельство в сочетании с малой длиной волны (из-за чего поверхность любого тела является шероховатой) и способностью рентгеновских лучей проникать в середину любого тела приводит к невозможности обычного зеркального отражения этих лучей – они имеют только диффузное рассеивание. Рентгеновские лучи, проходя через вещество, воздействуют на электроны его атомов, передавая им только колебательные движения с частотой, равной частоте колебания электромагнитных волн первичных рентгеновских лучей. Электроны, которые колеблются, в свою очередь излучают в пространство электромагнитные волны, частота которых совпадает с частотой их колебания, а значит, с частотой рентгеновских лучей, вызвавших эти колебания. В результате происходит сферическое рассеивание первичных рентгеновских лучей на атомах исследуемого вещества. Лучи, рассеянные электронами различных атомов кристалла, интерферируют между собой, взаимно усиливаются или гасятся, подчиняясь закономерностям, которые связаны с пространственным строением кристаллов. Поскольку межплоскостные расстояния в кристалле – величины, близкие к длине волны K_{α} рентгеновских лучей, кристалл является для этих лучей своеобразной трехмерной дифракционной решеткой.

Сложное явление интерференции рассеянных кристаллом рентгеновских лучей приводит к таким же результатам, какие должно

было бы дать зеркальное отражение лучей от атомных плоскостей кристалла. Эти «отражения» возможны только при выполнении особого условия, описываемого формулой Вульфа – Брэгга:

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

где d – расстояние между парой соседних параллельных атомных плоскостей кристалла; Θ – угол скольжения первичного рентгеновского пучка в отношении к отражающей плоскости; λ – длина волны; n – порядок отражения (целое число).

Представим кристалл как комплекс параллельных плоскостей, на которых находятся атомы. В связи с периодическим строением расстояния между параллельными плоскостями будут одинаковыми. «Отраженные» лучи будут усиливаться при разности хода для лучей, отраженных от соседних плоскостей, равной целому числу длин волн (рис. 17). Из рисунка видно, что это соответствует условию $n\lambda = 2d \sin \Theta$, поскольку разность хода лучей $M_1A_1N_1$ и $M_2A_2N_2$ равна $B_2A_2C_2$, это значит $2d \sin \Theta$, где $n = 1, 2, 3, \dots$. Лучи, отраженные в иных направлениях и под другими углами, которые не удовлетворяют условию уравнения Вульфа – Брэгга, взаимно гасятся.

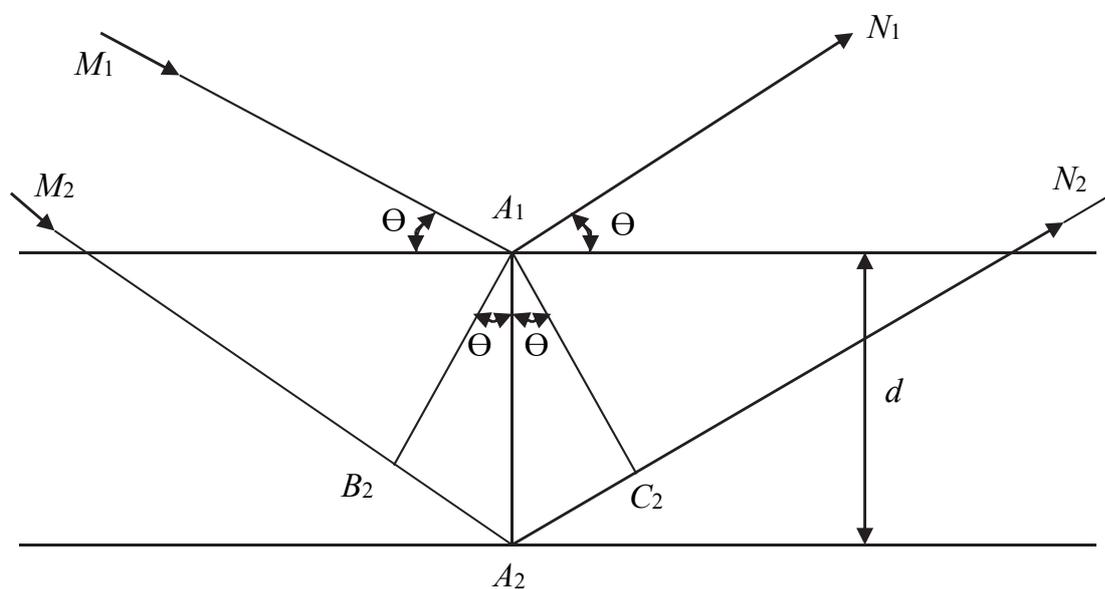


Рис. 17. Схема зеркального отражения рентгеновских лучей от атомных плоскостей

Метод РФА позволяет однозначно определить все детали кристаллической структуры (координаты атомов, длины связей, валентные углы и т. д.). Исследование полимеров с помощью такого

излучения дает возможность получить информацию как о молекулярной структуре (дифракция рентгеновских лучей под большими углами), так и о надмолекулярной структуре (дифракция R -лучей под малыми углами). Метод дает возможность определить пространственное расположение молекул, точно измерить расстояние между ними и изучить внутримолекулярную структуру.

Дифракция R -лучей под малыми углами позволяет судить о структурной упорядоченности в расположении макромолекул и их частей в области ближнего и дальнего порядка, о плотности аморфных прослоек и дефектности кристаллических структур. Все это важно для прогнозирования поведения полимера при термомеханических воздействиях в условиях переработки. Контроль структуры полимера в технологии его получения дает возможность выбрать оптимальные условия синтеза полимеров с заданными свойствами.

Применение рентгенограмм анализа при исследовании структуры полимеров ограничено главным образом тем, что монокристаллы полимеров получать очень трудно. Однако в растяжимом образце полимера удавалось добиться высокой степени ориентации кристаллитов и получить четкую рентгенограмму волокна. С помощью таких рентгенограмм было получено много сведений о структуре ориентированных полимеров.

4.4.2. Аппаратура для РФА

Каждая рентгеновская установка состоит из трех основных частей: высоковольтного источника питания рентгеновской трубки; дифрактометрической стойки, состоящей из плиты гониометра; блока автоматического регулирования рентгеновской трубки и блока детекторов.

Регулировка напряжения вольфрамовой нити предусмотрена так, чтобы ток, проходящий через нее, регулировался в промежутке от 0 до 30 мА. На катод от трансформатора накала подается выпрямленное на кремниевых стержнях и сглаженное на системе конденсаторов и индуктивных сопротивлений напряжение. В запаянной под вакуумом 10^{-5} – 10^{-6} мм рт. ст. рентгеновской трубке находится катод, который в виде спирали выведен через цоколь и соединен с одним из полюсов повторной обмотки высоковольтного трансформатора. Катод разогревается до $T \geq 2000^\circ\text{C}$.

Анод сделан в виде полый трубки из тугоплавкого теплопроводного металла (например Cu) и во избежание расплавления анод охлаждается проточной водой или маслом. При уменьшении напора

воды высокое напряжение, которое подается на катод и анод, автоматически отключается. Форма катода определяет размер и форму фокусного пятна на аноде, который является источником рентгеновского излучения. В анодной части корпуса трубки есть окна из тонких листов бериллия для выхода рентгеновских лучей. Пучок электронов от катода движется до анода под воздействием $U = 40\text{--}50$ кВ.

Для предотвращения запаса электронов на стеклянных стенках трубки катод опущен в металлический стакан, соединенный с заземленной анодной частью корпуса. Трубка обеспечена свинцовым экраном для охраны работающего от воздействия неиспользуемого рентгеновского излучения. Регистрация рентгеновского излучения, рассеянного объектами исследования, может осуществляться либо фотографическим методом в рентгеновских камерах РКД-57, РКУ-86, РКУ-114 и других на пленку (плотность почернения чувствительной эмульсии определяется интенсивностью регистрируемого излучения), либо с помощью пропорциональных сцинтилляционных счетчиков рентгеновских квантов, установленных в аппаратах серии ДРОН. Эти счетчики резко снижают фон «белого» излучения.

В сцинтилляционных счетчиках рентгеновский квант ионизирует люминесцентный кристалл NaI, активированный таллием, который, возвращаясь в стабильное состояние, выделяет УФ-излучение. Кванты УФ-излучения выбивают электроны с катода фотумножителя. Сигнал усиливается на многокаскадном усилителе в $10^7\text{--}10^8$ раз. В ДРОНах использована схема фокусировки рентгеновского излучения по Брентано (рис. 18).

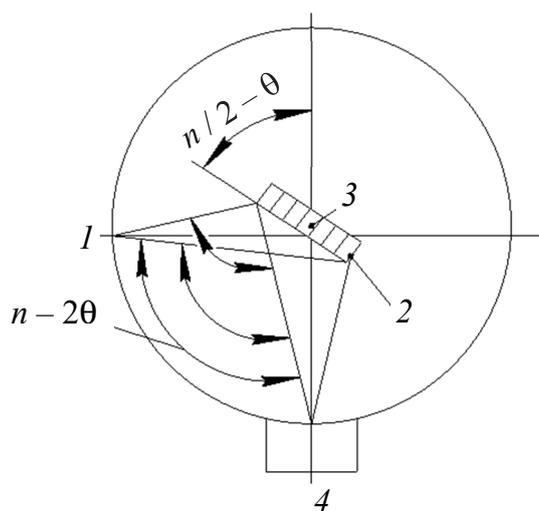


Рис. 18. Схема фокусировки рентгеновских лучей по Брентано:
 1 – источник рентгеновского излучения; 2 – поверхность плоского образца; 3 – ось вращения образца и счетчика; 4 – узкая щель

При падении расходящего пучка на плоскую поверхность промежуточные фокусируются в точки (расстояние от фокуса трубки до образца равно расстоянию от образца до этой точки и углы падающего и дифрагированного луча до поверхности образца равны). Если одновременно вращать счетчик и образец вокруг общей оси так, чтобы угловая скорость счетчика была в 2 раза больше, то условия фокусировки будут сохраняться во время всей съемки. При съемке поверхность образца должна точно проходить через ось вращения и делить пополам пучок при нулевом угле.

Щель счетчика должна при $2\Theta = 0$ проходить через ту же плоскость. Зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла отражения 2Θ записывается на диаграммную ленту либо выводится в виде таблицы. Угол поворота 2Θ отмечается как координата максимума пика. Поскольку кристаллы содержат несколько плоскостей со строго определенными расстояниями между ними, то на дифрактограмме отличается ряд пиков определенной интенсивности, соответствующей количеству атомов в данной плоскости, характерных для определенного вещества. На диаграммной ленте через 1° ставятся реперные точки. Гониометр предназначен для точного измерения угла поворота образца и счетчика, вращения руками либо механически образца и счетчика по отдельности, либо одновременно с постоянным соотношением угловых скоростей.

4.4.3. Подготовка образцов, съемка дифрактограмм, их расшифровка

Приготовление образцов для проведения рентгенофазового анализа имеет следующие особенности:

1. Для определения кристаллической фазы ситалла применяют образец в виде порошка. Кусок ситалла тщательно растирают в агатовой ступке. Порошком заполняют углубление в пластинке из оргстекла размером $10 \times 10 \times 1$ мм, уплотняют на ручном прессе, образец устанавливают для съемки дифракционной картины на УРС-50У.

2. При оценке степени кристалличности полимерных ориентированных пленок и волокон необходимо сделать их неориентированными, не изменив степени кристалличности, мелко измельчить и приготовить холоднопрессованную таблетку из крошки образца или сложить такую крошку в несколько повернутых по отношению друг к другу слоев.

3. Уменьшить влияние текстуры (преимущественной ориентации кристаллов) можно добавлением в исследуемый образец аморфного наполнителя, препятствующего преимущественной ориентации. Образец готовится в виде плоского шлифа (суспензия с клеем, нанесенная на плоскую поверхность). Во всех случаях образец имеет плоскую поверхность (для соблюдения фокусировки по Брентано).

4. Образцы, чувствительные к воздействию воздуха или паров воды, могут быть изолированы от внешней среды или тонкой пленкой, или помещением их в тонкий капилляр из стекла «пирекс» (с наименьшим поглощением рентгеновских лучей) с последующей его запайкой.

Наиболее подходящим для съемки является K_{α} -излучение, отфильтрованное от K_{β} -излучения никелевым фильтром. Никелевый фильтр – это фольга толщиной 0,02 мм. Образец вращается вокруг своей оси автоматически со скоростью $1^{\circ}/\text{мин}$. Счетчик квантов вращается в два раза быстрее. Запись показаний счетчика производится электронным самопишущим потенциометром, который одновременно отмечает углы 2Θ на диаграммной ленте. Обычно образец поворачивается от 8 до 80° , что вполне достаточно для большинства материалов. В результате облучения при вращении образца всегда найдется достаточное количество кристаллов, для которых при одновременном значении 2Θ окажется выполненным условие Вульфа – Брегга и на диаграмме появляется дифракционный максимум.

По диффрактограмме устанавливают значения угла 2Θ , соответствующие дифракционным максимумам на диаграмме, и определяют относительную величину интенсивности рассеяния (обычно по 10-балльной системе). Зная угол 2Θ , по таблицам межплоскостных расстояний d / n для соответствующего анода (Fe, Cu или Mo) находят величину межплоскостного расстояния, соответствующую этому углу отражения. Затем, используя химический состав вещества и картотеки-определители, расшифровывают образец. При этом стоит пользоваться правилами:

– каждое кристаллическое вещество имеет специфическую, характерную только для него, рентгенограмму и идентифицируется соответствующим набором значений межплоскостных расстояний и интенсивностей соответствующих линий;

– рентгенограмма смеси кристаллических фаз представляет собой сумму дифрактограмм от каждой фазы (т. е. каждая фаза в смеси ведет себя независимо от других);

– идентификация кристаллической фазы считается надежной, если на рентгенограмме наблюдается не менее 3–5 наиболее интенсивных линий данного соединения;

– каждая кристаллическая фаза выявляется при определенном минимальном содержании ее в смеси.

Геометрия решетки определяет собой набор межплоскостных расстояний (a , следовательно, углов 2Θ при дифракции на заданном излучении). Вид и распределение атомов в плоскостях характеризуется интенсивностью рассеянных лучей. Вполне возможен случай, когда два вещества имеют геометрически одинаковую решетку. Однако не существует двух разных веществ, которые содержали бы в геометрически равных ячейках одинаково размещенные и идентичные атомы.

✓ Практические примеры

1. Идентификация полимера с помощью рентгенофазового анализа. Для идентификации полимера при помощи рентгенофазового анализа необходимо определить тип элементарной ячейки и степень кристалличности материала. На рис. 19 представлена дифрактограмма, полученная экспериментальным путем.

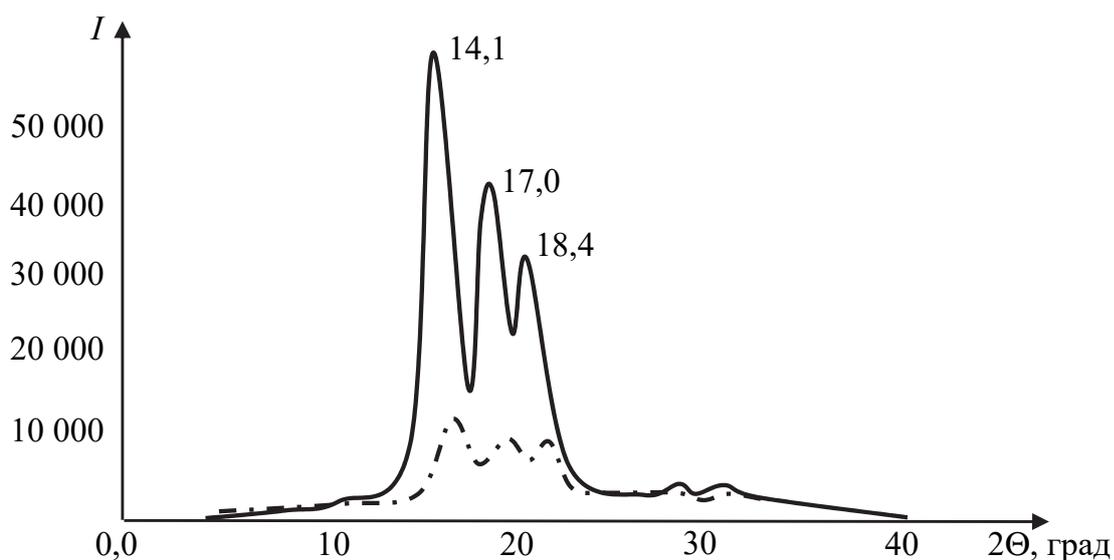


Рис. 19. Дифрактограмма исследуемого образца

На основании экспериментальных данных рассчитываем значения угла Θ , $\sin\Theta$ и d (табл. 5).

Таблица 5

Расчетные значения по результатам рентгенографии

2Θ	Θ	$\sin(\Theta)$	d , нм
14,1	7,05	0,122 735	6,28
17,0	8,5	0,147 809	5,21
18,4	9,2	0,159 881	4,82
25,5	12,75	0,220 697	3,49
28,3	14,15	0,244 461	3,15

Сравнивая экспериментальные значения с табличными (табл. 6), определяем тип элементарной ячейки полипропилена.

Таблица 6

Табличные значения

Главный пик в широко угловом рентгеновском рассеянии							
Изотактический полипропилен				Синдиотактический полипропилен			
α -форма	β -форма	γ -форма	мезо-морфная форма	форма 1	форма 2	форма 3	форма 4
6,26	5,53	6,37	5,99	7,52	7,25	5,58	6,71
5,19	4,17	5,29	4,19	5,6	5,22	4,73	5,27
4,77	–	4,42	–	4,7	4,31	3,75	5,03
4,19	–	4,19	–	4,31	–	–	4,57

Таким образом, наиболее интенсивных три пика с 2Θ , равными 14,1, 17,0, 18,4, соответствуют α -форме изотактического полипропилена, а пики с 2Θ , равными 25,5 и 28,3, соответствуют форме 3 синдиотактического полипропилена. Определение степени кристалличности полимера заключается в расчете отношения площади кристаллической фазы к площади пиков в диапазоне углов $2\Theta = 7-57$. Таким образом, степень кристалличности составит $(183,5581 / 76,5883) \cdot 100\% = 41,72\%$.

2. *Оценка соотношения кристаллических модификаций α - и β -фаз в пентапласте.* Оценка содержания α - и β -фаз пентапласта осуществляется на основе рентгенограмм образцов следующим образом. На рис. 20 дана характеристика структуры α - и β -форм пентапласта. Максимум аморфного гало находится при угле $2\Theta = 7^\circ$, наиболее интенсивный рефлекс α -фазы при угле $2\Theta = 21^\circ 37'$, наиболее интенсивный рефлекс β -фазы при угле $2\Theta = 14^\circ 35'$. В качестве меры относительной степени кристалличности пентапласта можно взять соотношение площадей под всеми кристаллическими пиками к общей площади

под кривой за вычетом фона в интервале углов рассеивания 4–40°. Интенсивность кристаллических рефлексов, которые находятся за границами интервала, практически очень мала, и ею можно пренебречь.

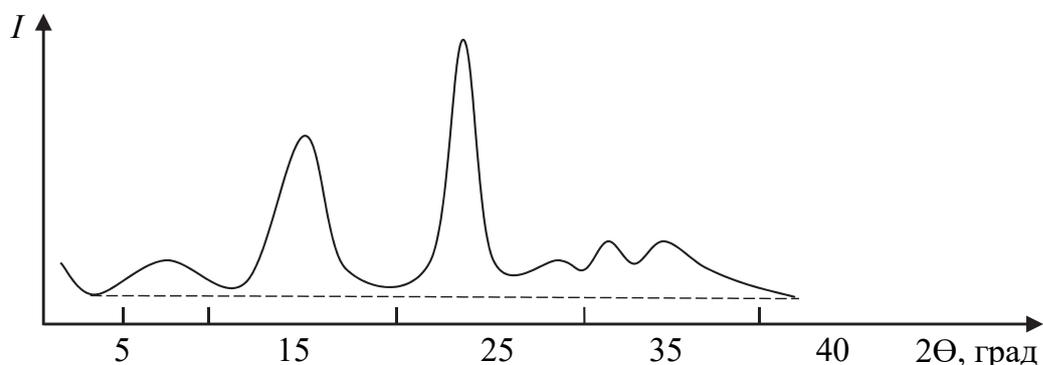


Рис. 20. Дифракционная кривая пентапласта с рефлексами, которые относятся к α - и β -модификации решетки

Для некоторых образцов с одинаковой относительной степенью кристалличности, но разным содержанием α - и β -фаз (это значит с разными соотношениями интенсивности относительных α - и β -пигов), по способу Германса можно построить зависимость между интенсивностями α -пика при $2\Theta = 21^\circ 37'$ и β -пика при $2\Theta = 14^\circ 35'$ (рис. 21).

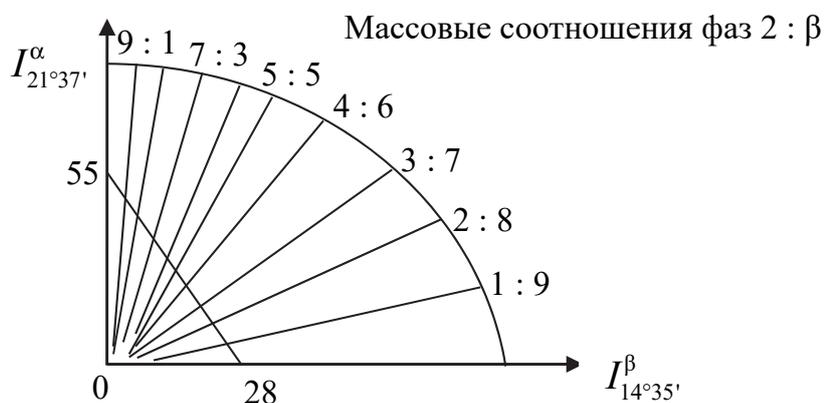
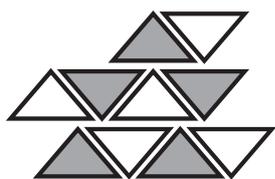


Рис. 21. Номограмма для определения относительного содержания α - и β -фаз в пентапласте

Вычислив относительную степень кристалличности для любого произвольного образца пентапласта, например 20%, и измерив интенсивность α - и β -пигов на дифрактограмме (например, 40 и 13 ед.), находим по номограмме их массовые соотношения в кристаллической фазе (в нашем примере 6 : 4, это значит 12 и 8%).



5. ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Термический анализ (термография) применяется для изучения свойств вещества и процессов, протекающих в нем при нагревании и охлаждении по заданной программе. Он проводится с помощью специальной аппаратуры, и основным его техническим результатом являются термические кривые – термограммы, зависящие главным образом от химического состава и структуры исследуемого объекта.

Самым распространенным и основным методом термического анализа выступает дифференциально-термический анализ (ДТА), который позволяет выявить и исследовать фазовые превращения и химические реакции, протекающие в веществе при нагревании или охлаждении, по термическим эффектам, сопровождающим эти изменения.

Наряду с ДТА широко применяется метод исследования вещества и процессов, происходящих в веществе при нагревании с изменением массы, который носит название термовесового или термогравиметрического анализа (ТГА).

Таким образом, термография является комбинацией двух наиболее распространенных термических методов:

- дифференциального термического анализа;
- термогравиметрического анализа.

5.1. Дифференциальный термический анализ

Дифференциальный термический анализ заключается в том, что в ходе длительного нагревания образца измеряют его энтальпию (теплосодержание). Для этого по мере нагревания температуру образца сравнивают с температурой эталона – вещества, температура которого практически совпадает с температурой печного пространства и он не претерпевает никаких изменений. В качестве эталона используется прогретый до 1200°C Al_2O_3 .

Если образец поместить в печь и нагреть с постоянной скоростью, то передаваемая от печи теплота вызовет повышение температуры образца лишь в том случае, если в нем не происходит никаких

физических или химических превращений. Если же при некоторых значениях температуры в образце начинаются фазовые превращения или химические реакции, сопровождающиеся поглощением тепла (эндотермический процесс), то подводимое от печи тепло будет тратиться на протекание этих процессов, образец будет нагреваться медленнее печного пространства. Только после завершения в образце превращений тепло будет тратиться на повышение его температуры.

Если при некоторых значениях температуры в образце начнутся превращения, которые сопровождаются выделением тепла (экзотермические процессы), то произойдет дополнительный разогрев образца и его температура будет выше температуры печного пространства до тех пор, пока не завершится экзотермическое превращение.

Кривая зависимости температуры образца от времени называется кривой нагрева или кривой T . Точки перегиба на кривой T будут свидетельствовать о наличии превращений в образце, но они почти не заметны, следовательно, пользуются дифференциальной формой записи – кривой ДТА. В ходе нагревания записывают разность температур образца и эталона (ΔT). Кривая зависимости ΔT от времени нагрева называется кривой ДТА.

На рис. 22 показано проявление физических и химических процессов на кривой ДТА.

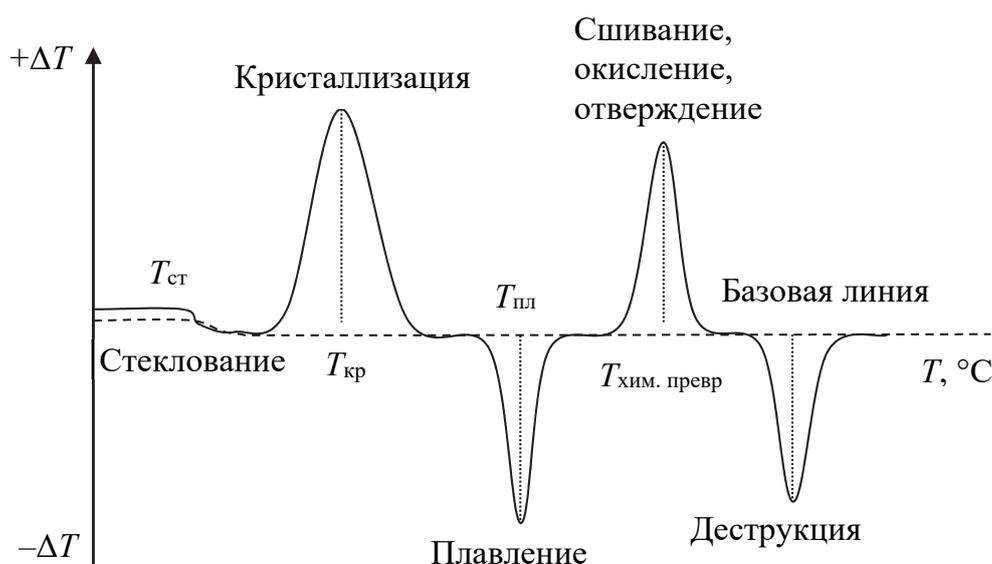


Рис. 22. Проявление физических и химических процессов на кривой ДТА

Часть кривой ДТА и дополнительные участки, отмеченные пунктиром, составляют базисную линию, которую можно получить, если в оба тигля поместить эталон, что соответствует отсутствию термических превращений в испытуемом веществе. Эндотермический максимум откладывается вниз, а экзотермический – вверх от базисной линии. Кривые ДТА регистрируются на современных приборах автоматически.

В табл. 7 представлена физико-химическая природа пиков кривых ДТА и ТГА.

Таблица 7

Физико-химическая природа пиков кривых ДТА и ТГА

Процесс	Изменение энтальпии	Процесс	Изменение энтальпии
Физические		Химические	
Кристаллизация	+	Полимеризация	+
Адсорбция	+	Горение	+
Абсорбция	+	Хемосорбция	+
Жидкокристаллический переход	+	Окислительная деструкция	+
Плавление	–	Кристаллизация	+
Испарение	–	Предварительное отверждение смол	+
Возгонка	–	Дегидратация	–
Десорбция	–	Разложение	–
Переход в точке Кюри	–	Восстановление в газовой атмосфере	–
Стеклование	Изменение хода базовой линии, пиков нет	Реакции окисления-восстановления	±

Физические переходы в полимерах, изучаемые методом ДТА, по мере увеличения температуры располагаются в следующем порядке: стеклование, холодная кристаллизация, переходы типа кристалл – кристалл, кристаллизация из расплава, плавление.

Стеклование, не являясь фазовым переходом, характеризуется постепенным изменением теплоемкости с температурой. На кривых ДТА это отражается отклонением от базовой линии в сторону ступенчатого уменьшения ΔT . За температуру стеклования обычно принимают начало этого отклонения.

Кристаллизация полимеров чаще всего сопровождается выделением скрытой теплоты, что на термограммах выражается экзотермическими пиками (в том случае, если скорость кристаллизации выше скорости охлаждения или нагревания). Площади под пиками соответствуют теплоте фазовых превращений и по абсолютной величине одинаковы для кристаллизации и плавления. Однако отсутствие экзотермических пиков на термограммах не является доказательством того, что кристаллизация не происходит, поскольку она может осуществляться очень медленно. Характерными точками пика считаются температуры его начала, максимума и окончания. Некоторые полимеры (например, полиэферы, полиуретаны) могут кристаллизоваться при нагревании при температурах, значительно ниже температуры плавления, но выше их температуры стеклования. Это называется «холодной» кристаллизацией. При этом происходит упорядочение близлежащих соседних звеньев в аморфных областях, не сопровождающееся перестройкой в расположении молекул. Экзотермический пик «холодной» кристаллизации предшествует эндотермическому пику плавления полимера.

Особенно часто с помощью ДТА исследуют процесс *плавления* полимеров, т. е. переход из кристаллического состояния в аморфное. Из-за дефектности кристаллической структуры полимеров эндотермический пик плавления находится в температурном интервале, ширина которого обусловлена неоднородностью макромолекул по молекулярной массе и особенностью структуры полимеров (степенью кристалличности, размером и типом надмолекулярных образований). Начало плавления определяют по началу резкого отклонения кривой ДТА от базовой линии, а за температуру плавления принимают температуру, соответствующую максимуму пика. Для многих полимеров характерно наличие на кривой ДТА в области плавления не одного, а двух или нескольких пиков. Это объясняется существованием в полимерах кристаллитов различной степени совершенства, а также полиморфизмом полимера, т. е. его способностью существовать в нескольких кристаллических модификациях.

Амплитуда пика характеризует интенсивность термического процесса. Площадь, ограниченная пиком, пропорциональна величине теплового эффекта превращения. Таким образом, кривая ДТА позволяет обнаружить даже самые незначительные термические эффекты, но сама по себе не позволяет определить температуры соответствующих процессов, поэтому ее всегда записывают с кривой T одновременно.

С помощью ДТА можно изучать процессы получения полимеров (определять оптимальные условия реакции, исследовать влияние состава на их скорость и др.) и химические превращения полимеров. Например, можно определить оптимальные условия вулканизации каучуков, отверждения эпоксидных смол, охарактеризовать способность полимера к окислению. Кроме того, ДТА широко применяют для оценки термостабильности и термодеструкции полимеров.

ДТА дает возможность определить термическую устойчивость материала, температуру превращения, тепловые эффекты процесса, но не позволяет отличить физические превращения от химических. Более детальные сведения о термическом поведении полимеров дает совмещение ДТА с другими методами исследования: измерением электропроводности, термогравиметрией, термомеханическим методом, газовой хроматографией.

5.2. Термогравиметрический анализ (ТГА)

Поскольку большинство химических превращений (например, деструкция, окисление) сопровождаются изменением массы, то ценную информацию можно получить, взвешивая образец при нагревании.

Выделяют три вида термогравиметрии:

– *изотермическую*, или стационарную, при которой масса образца измеряется на протяжении некоторого времени при постоянной температуре (для определения термостойкости полимеров);

– *квазистатическую*, при которой масса образца измеряется при каждой из ряда возрастающих температур до достижения постоянного значения;

– *динамическую*, при которой температура среды, окружающей нагреваемый образец, изменяется по заданному закону (обычно с постоянной скоростью – 5–10°С/мин) (для определения термостабильности полимеров).

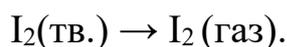
В настоящее время наибольшее распространение получила динамическая термогравиметрия. Для этого исследуемое вещество находится в тигле, опирающемся через термопару на коромысло высокоточных весов. Тигель равномерно нагревается в электрической печи, изменение массы регистрируется автоматически.

Кривая ТГА строится в зависимости от времени, но это то же самое, что от температуры, если скорость нагрева постоянна. В зависимости от типа весов изменение массы фиксируется с точностью от 0,5 до 0,1%, поэтому на основании ТГА можно производить точные стехиометрические и процентные расчеты.

Кривая ТГ имеет вид плато: горизонтальный участок говорит об устойчивости химического соединения в данном температурном интервале – нет химических превращений (но физические превращения могут происходить). Вертикальный отступ свидетельствует о химическом разложении материала.

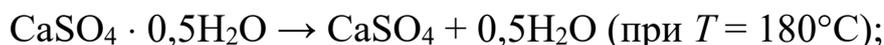
Таким образом, в основе термогравиметрии находится принцип, по которому при нагревании учитываются изменения, приводящие к уменьшению или увеличению массы изучаемого вещества. Уменьшение массы вещества при нагревании возможно при протекании следующих процессов.

1. При возгонке, например:

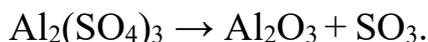


2. При испарении, например в ходе удаления межпакетной воды из минералов монтмориллонитового и гидрослюдистого типа.

3. При дегидратации, например:



4. При диссоциации, например:



5. При десорбции, например удаление воды и газов при нагревании цеолитов.

Увеличение массы вещества возможно при адсорбции газов, окислении и карбонизации исследуемого вещества. Так при нагревании куприта в интервале 300–900°C возможна следующая реакция:

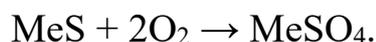


Теоретически по расчету этой реакции прибавка массы должна составлять 10,4%.

До температуры 900°C возможна следующая реакция:



Процесс окисления сульфидов и арсенидов в некоторых случаях складывается из нескольких стадий: 1) адсорбции молекулярного кислорода на поверхности; 2) окисления по схеме:



У большинства веществ при нагревании происходит несколько превращений, которые отражаются на термографической кривой при соответствующих температурах. Например, при нагревании гидромагнезита $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в интервале 420–450°C происходит его дегидратация и разложение, при 505°C – образование MgCO_3 из $\text{Mg}(\text{OH})_2$, который диссоциирует в интервале температур 550–600°C.

Для получения термогравиметрических кривых определяется потеря в массе вещества в процессе нагревания до высоких температур.

Кривая зависимости потери массы от температуры вычерчивается в следующих координатах: «абсцисса – температура», «ордината – потеря массы в граммах или процентах». Такая кривая называется простой или интегральной и показывает всю потерю массы от начала и до конца нагрева.

На рис. 23 показаны характеристики кривой уменьшения массы в случае одностадийной реакции.

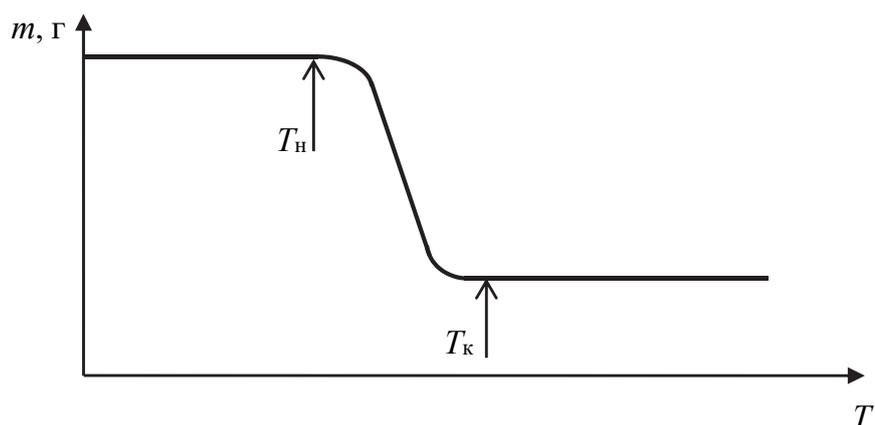


Рис. 23. Характеристика ТГ кривой в случае одностадийной реакции: T_n – начальная температура разложения; T_k – конечная температура разложения

Для любой одностадийной неизометрической реакции можно выбрать две характерные точки на ТГ кривой: а) начальную температуру разложения T_n , т. е. такую температуру, при которой суммарное

изменение массы достигает чувствительности термовесов; б) конечную температуру T_k , т. е. температуру, при которой суммарное изменение массы достигает максимального значения, соответствующего завершению реакции. Разность ($T_k - T_n$) называется интервалом реакции.

Количественные определения изменения массы производятся путем измерения расстояния между двумя точками на кривой в направлении от оси массы или между двумя горизонтальными уровнями массы.

При разработке различных методик качественного и количественного термического анализа очень часто возникают большие трудности в расшифровке простой кривой потери массы. Например, на простых термогравиметрических (ТГ) кривых часто не удается разделять стадии, непосредственно следующие друг за другом.

Значительное облегчение в количественной интерпретации простой кривой потери массы дает получение дифференциальной кривой потери массы (рис. 24). Внешний вид простой кривой потери массы, записанной в координатах «масса образца (m) – температура (T)», определяется уравнением $m = f(T)$. Математически дифференциальная кривая потери массы является графическим выражением производной по температуре от функции изменения массы исследуемого вещества $dm / dT = f(m)$, т. е. производной от $m = f(T)$. Практически построение этой кривой может производиться путем графического дифференцирования на основании данных, полученных в результате предварительной записи простой кривой потери массы изучаемого вещества (рис. 24). Для этого на графике через определенные температурные интервалы проводят вертикальные линии и измеряют высоту соответствующих ординат m (от оси абсцисс до точки на кривой). Разность между соседними значениями m заносят в таблицу в виде показателя Δm . По вычисленным значениям Δm строят дифференциальную кривую потери массы в координатах «абсцисса – T , ордината – Δm ». Графическое построение дифференциальной кривой потери массы трудоемко и недостаточно точно. Поэтому для устранения указанных недостатков применяются специальные термовесы, дающие возможность записывать дифференциальную кривую потери массы.

Таким образом, пики на кривой ДТГ соответствуют максимальной скорости потери массы, т. е. истинной температуре химической реакции.

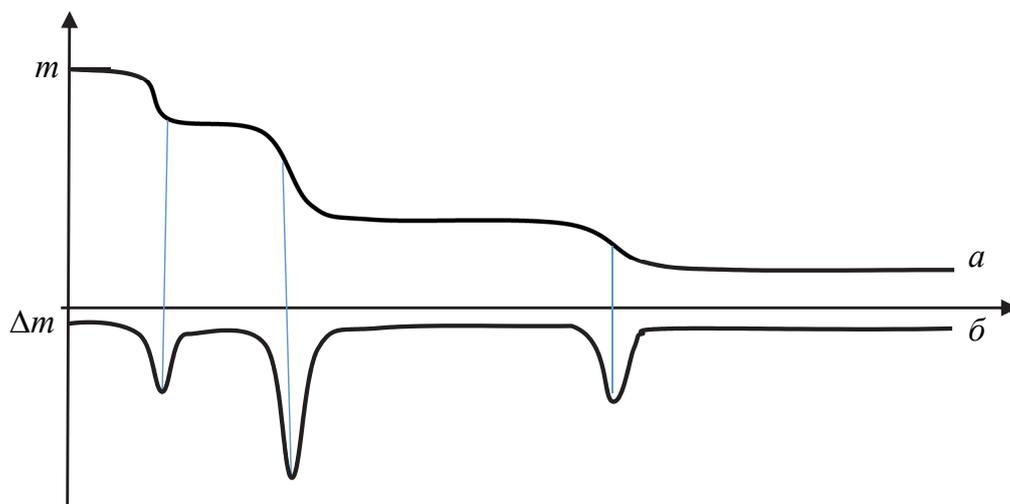


Рис. 24. Простая (а) и дифференциальная (б) кривые потери массы

Рассмотрим пример термограммы (рис. 25), полученной при нагревании кристаллогидрата щавелево-кислого кальция до 1000°C. Можно точно определить, при каких температурах произошли превращения, показанные на схеме реакции, и с какими изменениями массы они связаны:

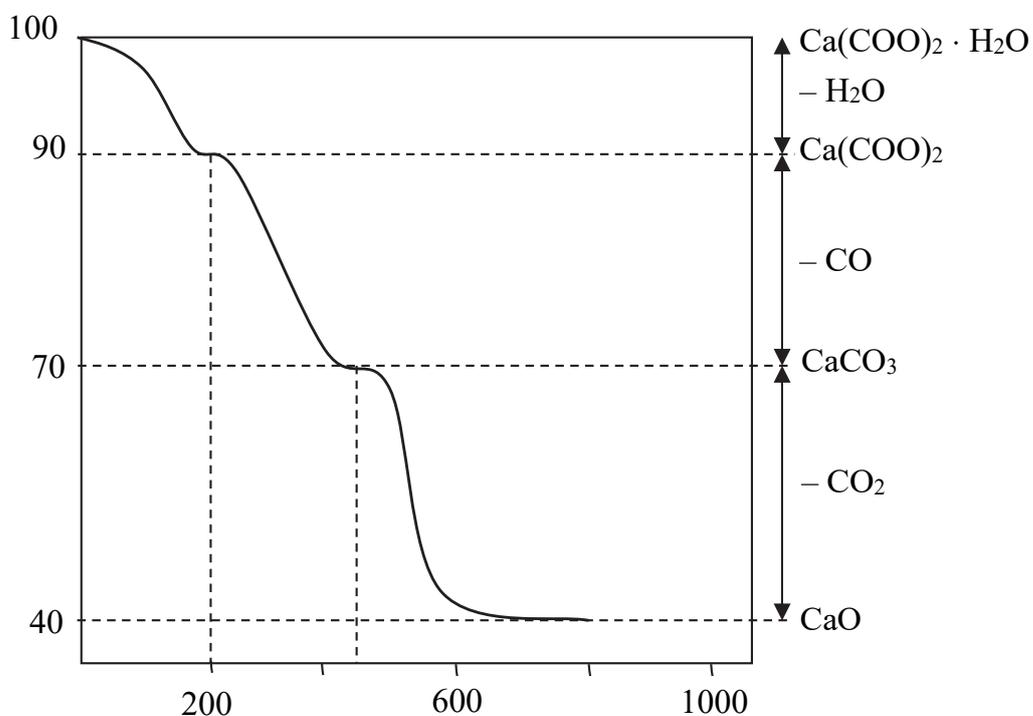


Рис. 25. Кривая ТГА для кристаллогидрата щавелево-кислого кальция

Однако термогравиметрический анализ не дает информации о тепловых эффектах химических реакций и не позволяет обнаружить физические превращения в анализируемом материале.

В промышленности методы ДТА и ТГА используются для идентификации химических соединений, определения их чистоты, количественного состава смеси, для составления диаграмм состояния, определения в веществе остаточного содержания растворителя, определения термостойкости и радиационной деструкции материалов, стойкости к окислению, определения реакционной способности химических соединений, каталитической активности, температуры, при которой начинается процесс полимеризации, стеклования или отверждения, определения термохимических констант.

Термогравиметрия (ТГ) находит широкое применение для анализа в металлургии, лакокрасочной промышленности, производстве керамических материалов, минералогии, органической и неорганической химии и пр. Можно перечислить лишь некоторые из многочисленных областей применения метода ТГ:

- 1) термическое разложение органических, неорганических и полиминеральных веществ;
- 2) реакции в твердой фазе;
- 3) обжиг и прокаливание минералов;
- 4) определение влажности, а также летучих и зольных компонентов;
- 5) исследование кинетики реакций.

В макромолекулярной химии термогравиметрия используется при исследовании термической деструкции полимеров (кинетика и механизм деструкции), термостойкости полимеров, окислительной деструкции, твердофазных реакций, определении влаги, летучих веществ и зольности полимеров, изучения процессов абсорбции, адсорбции и десорбции, состава композиционных полимерных материалов, идентификации полимеров.

5.2.1. Аппаратура метода и получение термогравиметрических кривых

Для проведения термического анализа применяются пирометрические установки (термовесы), позволяющие непрерывно определять массу образца в зависимости от температуры.

Качество термограмм прежде всего зависит от приборов, с помощью которых они выполняются. Все термические установки

состоят в основном из печи или нагревательного устройства, тигля, измерителей температуры печи, регулятора, обеспечивающего нагрев по заданной программе, регистратора термических кривых (самописца).

Для нагрева печи наиболее широко используются элементы сопротивления (в виде проволоки или ленты), позволяющие получать заданную температуру: хромель-копель $\sim 800^{\circ}\text{C}$, нихром – $1000\text{--}1100^{\circ}\text{C}$, хромель-алюмель – 1200°C , платина – 1400°C , платино-родиевый сплав – 1500°C , родий – 1800°C , вольфрам – 2800°C .

Выбор измерителя температуры зависит от той температуры, которая необходима для исследования. Обычно используют термопары, элементы сопротивления. Для высокотемпературных исследований применяют оптические пирометры.

Принцип работы термических установок основан на непрерывной регистрации зависимости изменения массы образца от времени или температуры при его нагревании в соответствии с выбранной температурной программой в заданной газовой атмосфере. Одновременно регистрируется выделение или поглощение тепла образцом, обусловленное фазовыми переходами или химическими реакциями.

Как и в любом другом методе измерений, в термогравиметрии существует много факторов, влияющих на характер, воспроизводимость и точность результатов эксперимента. Факторы, которые могут влиять на характер ТГ кривой, можно разделить на две группы. Это факторы, связанные с измерительным прибором, и факторы, связанные с характеристикой образца. К первым можно отнести скорость нагревания печи и скорость записи.

Многочисленные исследования показали, что $(T_{\text{к}} - T_{\text{н}})$ (см. рис. 25) при быстром нагреве больше, чем $(T_{\text{к}} - T_{\text{н}})$ при медленном нагреве. Это значит, что для любого заданного интервала температур степень разложения одного и того же образца при медленном нагревании больше, чем при быстром.

Как при быстром, так и при медленном нагревании скорость записи кривых изменения массы может заметно влиять на форму кривых. Так, с увеличением скорости записи кривая реакции медленного термического разложения становится более полой. В том случае, когда за медленной реакцией следует быстрая, при меньшей скорости записи они разделены менее четко.

Масса образца влияет на ход ТГ кривой вследствие:

1) отклонений измерения температуры образца от линейного закона при эндотермической или экзотермической реакции (чем больше масса образца, тем больше отклонение);

2) различий в скорости диффузии образующегося газа через пустоты между твердыми частицами;

3) существования больших градиентов температуры внутри образца, особенно если его теплопроводность низкая.

Источником ошибок являются:

– выталкивающая сила воздуха, так как плотность газовой фазы убывает с возрастанием температуры. Так, например, при температуре 300°C эта плотность и, следовательно, выталкивающая сила, действующая на образец, уменьшается примерно в два раза по сравнению с соответствующими величинами при 25°C. В атмосфере воздуха это приводит к кажущемуся изменению массы на ~ 0,6 мг/см³;

– конвективные потоки и турбулентность в печи. Возможное кажущееся уменьшение массы обусловлено давлением на образец направленного вверх потока воздуха, а «увеличение» массы возможно из-за турбулентности воздушной струи;

– случайные колебания записывающего устройства и весов;

– индукционность печи;

– влияние электростатических сил на весы;

– измерение температуры и калибровка;

– химическое взаимодействие образца с материалом контейнера.

Для повышения точности термогравиметрических данных необходимо вводить поправки для учета ошибок или, по крайней мере, приблизительно определить их величину.

5.2.2. Анализ термогравиметрических кривых

Качественный анализ ТГ кривых основан на двух принципах: принципе соответствия и принципе характеристичности.

Принцип соответствия заключается в том, что каждому изменению массы пробы в процессе нагревания (охлаждения) соответствует скачок на кривой ТГ.

Принцип характеристичности заключается в том, что температурный интервал и количество изменения массы для каждого вещества строго характерны.

Все вещества имеют индивидуальную термическую характеристику, которая отражает их поведение при нагревании (охлаждении),

зависящее от состава, свойств, структуры, механизма и кинетики превращения.

Таким образом, по термограмме можно получить качественную характеристику исследуемого вещества.

Под качественным фазовым анализом подразумевается определение отдельного минерального вида или его разновидностей по термическим характеристикам. Качественный фазовый анализ основывается на том, что термические эффекты и характерные для них температуры остаются неизменными независимо от того, находится ли вещество в чистом виде или смеси с другими веществами, если только они не вступают между собой при температурах анализа в химическую реакцию и не образуют твердых растворов.

Процесс ТГ анализа состоит в основном из двух этапов: 1) техническое выполнение анализа и запись термограммы; 2) расшифровка термограммы. При анализе термограмму исследуемого вещества сравнивают с термограммами «стандартов» – чистых минералов (солей) – и по характерным термическим эффектам определяют присутствие их в исследуемом материале. Термограммы «стандартов» приводятся в соответствующих справочниках.

Можно пользоваться также справочными таблицами, в которых для различных минералов указаны характерные термические эффекты, соответствующие им температурные интервалы, а также изменение веса. Таким образом, при проведении качественного анализа необходимо на полученной экспериментальной ТГ кривой (простой и дифференциальной) определить температуру начала и конца эффекта. По полученным данным (согласно справочнику или таблицам) определяется природа исследуемого вещества. Например, если при проведении термогравиметрического анализа была получена ТГ кривая, на которой потеря массы соответствует трем температурным интервалам: 170–210; 400–450; 500–530°C, то сравнение полученных данных с таблицей указывает на то, что исследуемым веществом является гидрокарбонат магния.

Большие затруднения в процессе проведения качественного анализа вызывает интерпретация термограмм веществ, имеющих сходные термические характеристики. Следует отметить, что для выявления качественного состава веществ используется не один какой-либо метод, а несколько. Так, термогравиметрия, как правило, применяется одновременно с методом ДТА.

По своей сущности термогравиметрия является количественным методом анализа, поскольку с ее помощью можно точно определить изменение массы. Таким образом, с помощью термогравиметрических кривых можно определить количественный фазовый состав различных веществ.

Количественная оценка проводится после качественной идентификации исследуемого вещества. Значение состава исследуемого вещества позволяет выполнить количественное определение.

Так, например, если установлено, что исследуемое вещество глинистых минералов состоит из каолинита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, то можно определить его количество в пробе.

Пусть по кривой ТГ установлено, что в интервале температур 550–600°C потеря массы составляет 12%. По литературным данным известно, что в этом интервале температур происходит дегидратация каолинита с потерей 13,9% массы.

Составляем соотношение:

13,9% H_2O содержится в 100% каолинита;

12% H_2O содержится в навеске, состоящей из x % каолинита.

Определим содержание каолинита в глинистом минерале:

$$X = \frac{12 \cdot 100}{13,9} = 86,33.$$

Следовательно, в исследуемой навеске находится 86,33% каолинита. Если в образце при нагревании (охлаждении) происходит реакция, сопровождающаяся незначительным изменением массы, или реакции протекают в близких интервалах температур и отчасти перекрываются, одновременно с ТГ используются дифференциальные ТГ кривые, что позволяет точно установить изменение массы.

Практические примеры

1. *Определение истинной температуры плавления кристаллического полимера.* Для определения истинной температуры плавления кристаллического полимера (например, изотактического полипропилена или хлоропренового, натурального или изопренового каучука, которые кристаллизуются) используют метод ДТА при различных скоростях нагрева и вычисляют настоящую $T_{\text{пл}}$ полимера при скорости нагрева, стремящейся к нулю ($V_{\text{нагр}} \rightarrow 0$). Для этого четыре навески полимера по 100 или 200 мг помещают в тигли и проводят ДТА в одной и той же печи, но при различных

скоростях нагрева: 5, 10, 15 и 20°C/мин. Определяют $T_{пл}$ по положению максимума пика путем опускания перпендикуляра на линию изменения температуры во времени. Потом получают график в координатах ($T_{пл} - V_{нагр}$) и экстраполяцией полученной зависимости на нулевую скорость нагрева определяют истинную температуру плавления полимера.

2. *Определение степени кристалличности полимера по его теплоте плавления.* Определение степени кристалличности полимера (например, полиэтилена высокого и низкого давления) осуществляют методом ДТА по теплоте его плавления, которую измеряют по площади пика плавления. Для этого в тигли последовательно помещают навески исследуемых полимеров и калибровочного вещества (бензойная кислота) по 200 мг и последовательно проводят ДТА в идентичных условиях. Полученные пики плавления переснимают с учетом положения базисной линии на кальку, вырезают их и взвешивают на аналитических весах с точностью до четвертого знака. Отношение массы пика плавления полимера к массе пика плавления бензойной кислоты выражает отношение их площадей, а значит, отношение их теплот плавления. Зная удельную теплоту плавления бензойной кислоты (142 Дж/г), рассчитывают теплоту плавления исследуемого полимера, а потом по уравнению $\chi = \frac{\Delta H_{пл}}{\Delta H_{пл(кр)}} \cdot 100$ его степень кристалличности (χ , %),

предварительно находя в справочнике значение теплоты плавления кристалла (полностью закристаллизованного образца) исследуемого полимера.

3. *Оценка эффективности стабилизатора термоокислительной деструкции полимерного материала.* Для оценки эффективности стабилизатора термоокислительной деструкции полимерного материала необходимо провести ТГА исходного полимера и стабилизированного различным количеством стабилизаторов разной природы; определить и сравнить значения температур начала термоокислительной деструкции материалов T_d и энергий активации E_d этого процесса. Для этого навески сравниваемых образцов (по 100 мг) помещают в тигли и последовательно проводят ТГА со скоростью подъема температуры 5°C/мин в сравнимых условиях.

По кривым ДТА и ДТГ определяют $T_{дТА}$ и $T_{дТГ}$ (по положению точки пересечения касательных, проведенных к последним и крутым участкам этих кривых), рассчитывают $T_d = 1/2 (T_{дТА} + T_{дТГ})$.

Потом, начиная от T_d , по кривой ТГ через каждые 10° снимают значения Δm и отражают их в процентах (до степени превращения 35–40%). Методом двойного логарифмирования (методом Брайдо) рассчитывают $E_d : t_d = 8,31 \cdot \operatorname{tg} \alpha$ где α – угол наклона линии в координатах $\ln(\ln(100 / (100 - \Delta m))) - 10^3 / T, K$.

4. *Определение состава сополимера.* Метод ТГА позволяет определить состав сополимера (например, этилена с винилацетатом (СЭВА)). Для этого навеску исследуемого сополимера (СЭВА) массой 100 мг помещают в тигель и ставят в печь дериватографа. До начала нагревания в течение первого часа пропускают инертный газ для вытеснения воздуха из печи и тигля. Затем проводят ТГА со скоростью нагрева $5^\circ C/\text{мин}$. На полученной кривой ТГ будут точно проявляться две стадии: первая стадия при $350\text{--}390^\circ C$, связанная с выделением уксусной кислоты в результате термолиза винилацетатных звеньев СЭВА; вторая стадия при температуре свыше $400^\circ C$, которая обусловлена деструкцией оставшихся углеводородных сегментов этилена. Состав сополимера (содержание винилацетата) оценивается по потере массы на первой стадии. Поскольку молекулярная масса CH_3COOH равна 60, а звено $-CH_2-CH(OCOCH_3)-$ равно 86, то содержание винилацетатных звеньев (%) будет равно потере массы на первой стадии (%), умноженной на 1,433, поскольку $86 / 60 = 1,433$.

5. *Метод определения долговечности полимерных материалов по энергии активации их термоокислительной деструкции.* Метод определения долговечности полимерных изделий расчетным путем основан на определении энергии активации термоокислительной деструкции E_d материала.

Энергия активации термоокислительной деструкции – это избыток энергии (потенциальный барьер), необходимый для разрушения химических связей, образующих основную цепь полимера, под воздействием различных эксплуатационных факторов (тепло, кислород воздуха, УФ-излучение, химические реагенты, механические нагрузки и т. д.).

Расчет значения E_d осуществляют на основании уравнения Брайдо:

$$\ln\left(\ln\frac{100}{100 - \Delta m}\right) = -\frac{E_d}{RT} + \text{const},$$

где Δm – потеря массы образцом полимера в условиях термогравиметрических испытаний, %; R – универсальная газовая постоянная,

$R = 8,31 \cdot 10^{-3}$ кДж/(моль·К); T – температура, при которой фиксируется потеря массы Δm , К.

Отсюда значение энергии активации термоокислительной деструкции можно найти по формуле

$$E_d = -R \operatorname{tg} \varphi,$$

где $\operatorname{tg} \varphi$ – тангенс угла наклона на графике линейной зависимости $\ln(\ln(100 / (100 - \Delta m))) - 10^3 / T$.

Для нахождения $\operatorname{tg} \varphi$ необходимо построить линейную зависимость в координатах $\ln(\ln(100 / (100 - \Delta m))) - 10^3 / T_d$. Интервал температур, в котором фиксируется изменение массы образца материала, устанавливается экспериментально. Для этого используется кривая скорости изменения массы dm / dt от времени (ДТА), на которой отмечают значение потери массы (Δm) в процентах с точностью 0,1% с шагом 10°C в следующем интервале температур:

- от 260 до 320 – для полипропилена;
- от 360 до 410 – для сшитого полиэтилена высокой и средней плотности;
- от 350 до 410 – для полиэтилена низкого давления;
- от 340 до 410 – для полиэтилена высокого давления;
- от 240 до 290 – для поливинилхлорида.

Установленный температурный интервал деструкции полимера разбивается на шесть равных промежутков (семь точек). Для каждой из семи полученных температур определяется потеря массы dm / dt . Далее на основании уравнения Бройдо и полученных данных по температуре T и потере массы Δm методом наименьших квадратов находится $\operatorname{tg} \varphi$, вычисляется значение E_d . Погрешность методики не превышает ± 2 кДж/моль.

Расчетная долговечность изделия в годах (t_{T_3}) при конкретном значении температуры эксплуатации определяется по формуле

$$\tau_{T_3} = \frac{C e^{E_d / RT_3}}{m},$$

где C – коэффициент, характеризующий скорость процесса деструкции, τ (также зависит от типа полимера и является справочной величиной); E_d – энергия активации, определяющая уровень долговечности изделий, кДж/моль, зависит от типа полимера; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31 \cdot 10^{-3}$ кДж/(моль·К); T_3 – температура эксплуатации изделия, К; m – коэффициент перевода долговечности в годы.

Расчетная долговечность изделия в годах ($t_{\text{общ}}$) при переменных значениях температуры эксплуатации изделия определяется по формуле

$$\tau_{\text{общ}} = \left[\frac{\sum_{i=1}^{i=n} m_i}{\sum m_i} \right] \tau_{T_3},$$

где m_i – число часов воздействия конкретных значений температуры эксплуатации; $\sum m_i$ – общее число часов воздействия переменных значений температуры эксплуатации; τ_{T_3} – долговечность изделия в годах при конкретном значении температуры эксплуатации изделия.

Например, при определении долговечности профильных изделий из поливинилхлорида при конкретном (установленном) значении температуры эксплуатации (T_3) используют формулу

$$\tau_{T_3} = \frac{10^{-0,1176(E-\Delta E_{\text{уфм}})-0,136} \cdot e^{(E-\Delta E_{\text{уфм}}) / RT_3}}{8760},$$

где E – значение энергии активации материала изделия профильного до воздействия атмосферных факторов, определенное по 4,2 кДж/моль; $\Delta E_{\text{уфм}}$ – уменьшение значения энергии активации материала изделия профильного от воздействия атмосферных факторов, определяемое экспериментально, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31 \cdot 10^{-3}$ кДж/(моль·К); T_3 – температура эксплуатации изделия, К.

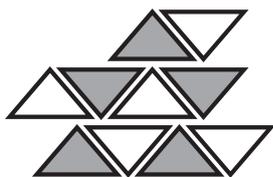
Расчетная долговечность профильных изделий ($\tau_{\text{общ}}$) в годах при переменных (установленных) температурах эксплуатации рассчитывается по вышеуказанной формуле.

Для климатических условий Республики Беларусь установлена следующая продолжительность в часах воздействия температур эксплуатации за год, от которых в материале изделия развиваются повышенные температуры: $m_{20} = 1120$, $m_{30} = 700$, $m_{40} = 250$, $m_{50} = 150$.

Подставив значения m_i в формулу для расчета $\tau_{\text{общ}}$, получают расчетную долговечность профильных изделий в годах:

$$\tau_{\text{общ}} = 0,5045\tau_{20} + 0,3153 \tau_{30} + 0,1126 \tau_{40} + 0,0676 \tau_{50},$$

где τ_{20} , τ_{30} , τ_{40} , τ_{50} – расчетная долговечность (τ_{T_3}) при конкретных (установленных) значениях температуры эксплуатации.



6. МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Структура и морфология полимеров исследуются уже более 60 лет. Первые исследования с использованием просвечивающей электронной микроскопии были связаны с изучением кристаллизации натурального каучука и полиэтилена низкой плотности. Келлером и Бассетом (1957 г.) с помощью просвечивающей электронной микроскопии были изучены пластинчатые кристаллы полиэтилена, полученные из разбавленного раствора, и выдвинута гипотеза о свернутых цепях. За этим последовало большое количество работ по изучению морфологии кристаллических полимеров. Методы, которые позволили использовать просвечивающую электронную микроскопию для исследования относительно сложных структур, таких как сферолиты, смеси полимеров и блок-сополимеры, были разработаны в 1960-х и 1970-х гг. Сканирующая электронная микроскопия была введена в 1960-х гг., и с тех пор она используется для исследования поверхностей разрушения, разделения фаз в смесях полимеров и кристаллизации сферолитов. На сегодняшний день электронная микроскопия высокого разрешения в сочетании с методами обработки изображений, а также атомно-силовая микроскопия позволяют рассматривать структуры вплоть до молекулярного уровня.

Основная причина разработки электронных микроскопов – улучшение их разрешающей способности.

Разрешающая способность (разрешение) – наименьшее расстояние между двумя элементами микроструктуры, видимыми на изображении раздельно.

Известно, что разрешающая способность оптических микроскопов ограничена длиной волны видимого света и составляет половину этой величины (около 0,2 мкм). После первой разработки оптических микроскопов в XVII в. усовершенствования, сделанные в основном Аббе, Цейссом и Шоттом в конце XIX в., привели к появлению микроскопов с таким разрешением и физическим доказательством предела разрешения.

Развитие электронных микроскопов привело к созданию в 1934 г. первого просвечивающего электронного микроскопа с лучшим разрешением, чем у оптического микроскопа. С тех пор произошли

огромные улучшения в разрешении. Последние достижения в используемых методах, а также в интерпретации и обработке изображений позволили достичь разрешения порядка 0,1 нм (= 1 Å) и даже выше для неорганических кристаллических структур.

Однако наилучшее разрешение, достигаемое при изучении полимеров, на практике ниже, чем для других объектов из-за специфических для полимеров проблем, связанных с высокой чувствительностью к электронному облучению и низким контрастом.

Следующий скачок в улучшении разрешающей способности микроскопов произошел с развитием сканирующей туннельной микроскопии и зондовой микроскопии, позволившей впервые получить трехмерное изображение поверхности твердых тел с атомарным разрешением. Сканирующие зондовые микроскопы не относятся к области электронной микроскопии. Однако они обычно используются в тесной связи с электронной микроскопией для оценки различных сложных структур. Полевая ионная микроскопия – еще один специальный поверхностный метод микроскопии с атомарным разрешением, который также обладает большими возможностями, но не применяется для исследования полимеров.

Электронную микроскопию (ЭМ) можно разделить на методы *просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)* и *сканирующей (растровой) электронной микроскопии (СЭМ)*. Сравнение по разрешающей способности показывает, что растровые электронные микроскопы занимают промежуточное положение между оптическими микроскопами (ОМ) и просвечивающими электронными микроскопами. Существенным преимуществом использования СЭМ по сравнению с ПЭМ является то, что первый может отображать поверхности объемных образцов с большой резкостью, что позволяет использовать СЭМ при малых увеличениях вместо оптических микроскопов.

Для изучения большого разнообразия морфологий и структур полимерных материалов, т. е. их размеров и форм, а также зерен и кристаллических структур порошков можно использовать все методы микроскопии (рис. 26).

В общем виде микроскопы можно классифицировать в зависимости от того, достигается ли изображение путем облучения объекта «лампой» или путем ощупывания поверхности «пальцем» либо «иглой» (рис. 27).

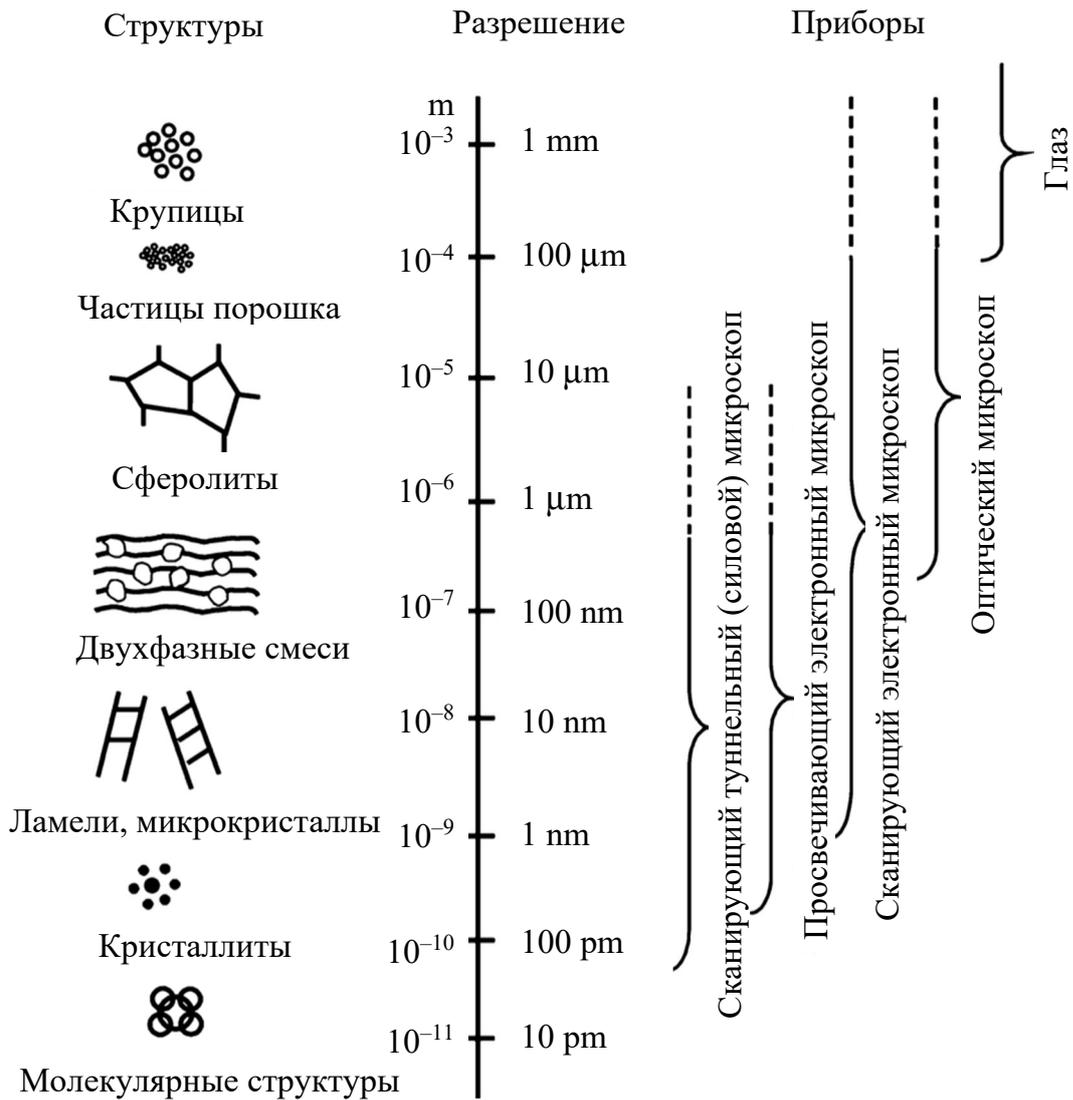


Рис. 26. Разрешающая способность методов микроскопии

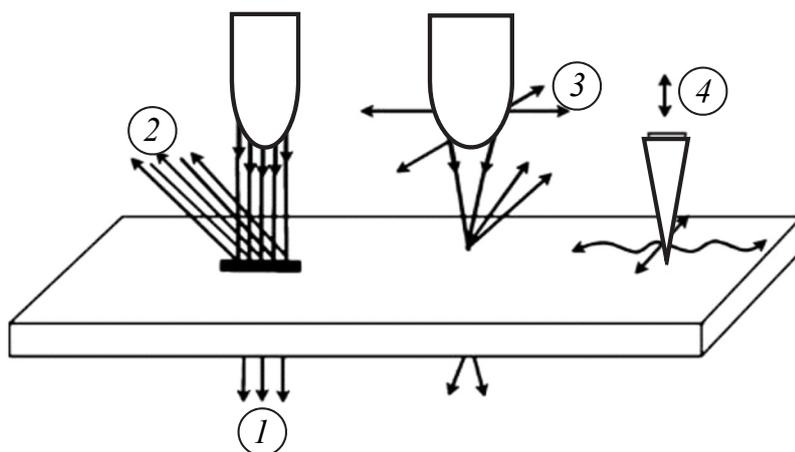


Рис. 27. Схематическое изображение принципов работы различных типов микроскопов:

- 1 – проходящий пучок; 2 – отраженный пучок;
3 – сканирующий пучок; 4 – сканирующий наконечник

Выделяют следующие принципы работы микроскопов:

1. Неподвижный пучок света или электронов пропускается через тонкий образец (как проходящий пучок). Так работают оптические микроскопы в режиме пропускания и просвечивающие электронные микроскопы.

2. Неподвижный пучок отражается от поверхности образца. На таком принципе основана работа оптических микроскопов в режиме отражения или электронно-зеркальных микроскопов (последние не применяются для исследования полимеров).

3. Тонко сфокусированный пучок сканирует поверхность образца. Данный принцип работы характерен для сканирующих просвечивающих и конфокальных лазерных микроскопов, а также сканирующих электронных микроскопов.

4. Механический наконечник сканирует образец и одновременно исследует различные физические свойства образца. Так работают туннельные микроскопы и атомно-силовые микроскопы (АСМ).

При изучении сыпучего материала объектом микроскопических исследований является поверхность материала или его внутренняя часть (рис. 28).

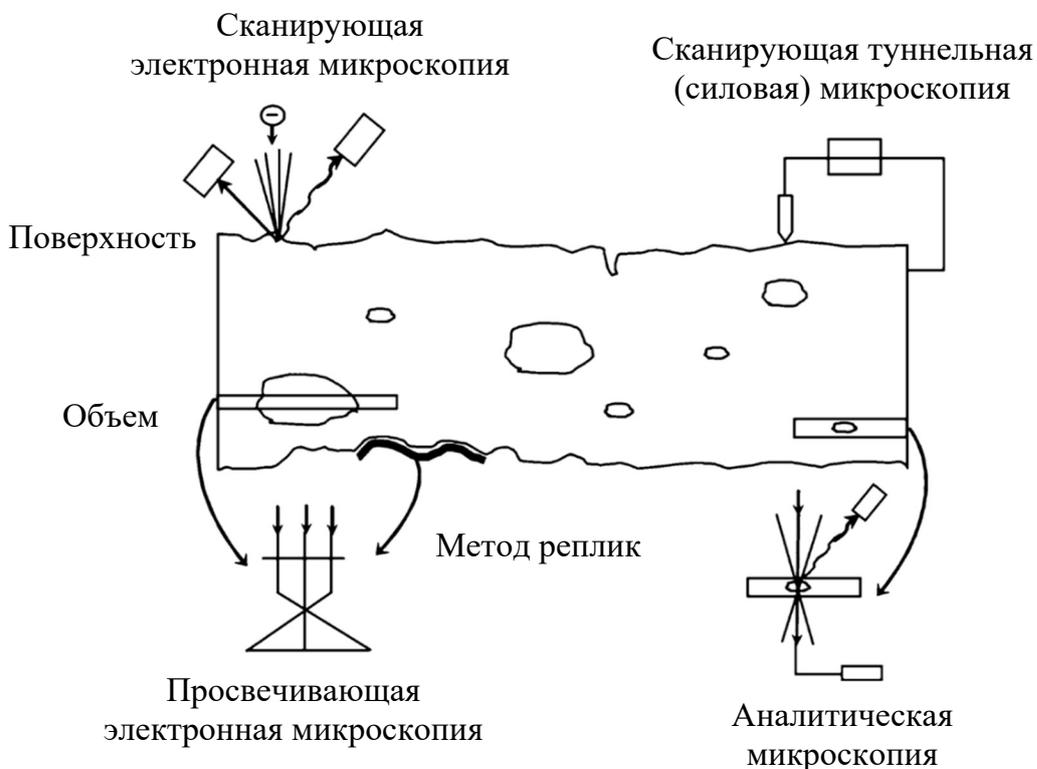


Рис. 28. Применение различных микроскопических методов для изучения поверхности и внутренней части сыпучего полимерного материала

Поверхность можно изучать непосредственно с помощью СЭМ, атомно-силовой микроскопии и косвенно, непосредственно после репликации, с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Ультратонкие и полутонкие срезы изнутри можно применять для ПЭМ, а более толстые срезы – для аналитических ПЭМ и СЭМ или для АСМ.

Традиционным методом электронной микроскопии является ПЭМ со стационарным пучком, который применим к широкому кругу материалов, включая полимеры. Основное ограничение этого подхода состоит в том, что необходимо подготовить прозрачную тонкую фольгу, устойчивую к повреждению электронным лучом. В дополнение к этому традиционному методу ПЭМ было разработано специальное оборудование для достижения высокого разрешения, позволяющее использовать высокие (высоковольтные ПЭМ) или низкие ускоряющие напряжения (низковольтные ПЭМ), для сканирующей передачи, голографии и спектроскопии или эмиссии рентгеновских лучей в аналитических микроскопах.

СЭМ в настоящее время является наиболее популярной из микроскопических методов. Это связано с удобством применения аппарата, простотой подготовки образцов и общей простотой интерпретации изображений. Очевидным ограничением является то, что легко доступны только поверхностные элементы. С помощью СЭМ обычно возможен химический анализ различных элементов (энергодисперсионный или волновой дисперсионный анализ рентгеновских лучей).

Ранее ЭМ использовалась в основном для определения структуры и морфологии, однако в настоящее время она также широко применяется для исследования различных процессов, т. е. изменений в материале, вызванных взаимодействием нескольких факторов, такими как тепло, электрические или магнитные поля, жидкости или газы. Особый интерес представляет изучение микромеханических процессов деформации и разрушения, например при микроскопии *in situ*.

6.1. Электронная микроскопия полимеров

Полимеры, изучаемые с помощью электронной микроскопии, могут использоваться в различной форме, иметь разное строение и размеры образцов. Образцы могут быть представлены в виде

порошков, полученных непосредственно в результате синтеза макромолекул, гранул, полученных в ходе прессования или экструзии, а также в виде отлитых под давлением и экструзионно-формованных образцов. В целом прямые исследования полимеров с помощью ЭМ связаны с тремя проблемами:

- обычные методы подготовки, применяемые к неорганическим образцам, особенно для исследований ПЭМ, не могут быть использованы, а приготовление ультратонких образцов из высокомолекулярных полимеров часто затруднено;

- полимеры (поскольку они являются органическими веществами) особенно чувствительны к облучению электронным пучком;

- контраст между структурными деталями часто очень низок, поскольку полимеры обычно состоят из одних и тех же легких элементов (С, Н, О и др.), слабо взаимодействующих с электронным пучком.

6.2. Подготовка образцов для микроскопического анализа

Исследование морфологии полимеров в виде *порошков*, *мелких частиц и волокон* можно осуществлять без какой-либо дополнительной обработки. После закрепления на держателе образца его форму, размер и структуру поверхности можно изучать непосредственно в СЭМ. Дисперсии очень мелких частиц или волокон могут быть нанесены на сетку для непосредственного анализа с помощью ПЭМ. Для изучения внутренней структуры образцов в ПЭМ широко используется ультрамикротомия (метод разрезания образцов на чрезвычайно тонкие срезы).

Размеры надмолекулярных структур или морфологических особенностей *объемных образцов полимеров* варьируются от мельчайших частиц, имеющих размеры чуть менее 1 нм, до структур размером более 100 мкм. Для изучения структуры доступно несколько различных способов подготовки образцов и микроскопических методов. Однако существует общая методология определения структуры, которую следует применять ко всем микроскопическим исследованиям.

Методы подготовки для исследования морфологии *объемных образцов* отличаются от методов, используемых для неорганических

материалов. Обычный метод, применяемый к неорганическим веществам – химическое или электролитическое разбавление – неприменим к полимерам. Чаще всего доступны три метода исследования морфологии полимеров:

- подготовка специальных поверхностей (например, поверхностей хрупкого излома, гладких и выборочно протравленных), дающих информацию о внутренней структуре материала. Эти поверхности исследуются с помощью реплик в ПЭМ или непосредственно в СЭМ или АСМ;

- подготовка тонких срезов с помощью ультрамикротомии, как правило, после выполнения специальных процедур фиксации и окрашивания. Исследования проводятся с помощью обычных ПЭМ, высоковольтной просвечивающей микроскопии или АСМ;

- подготовка специальных тонких пленок с дополнительной обработкой окрашиванием (как при ультрамикротомии) и последующим изучением с помощью ПЭМ или АСМ.

Эти три группы методов получения обычно применимы к различным полимерам, однако некоторые из них более удобны для одних групп полимеров, тогда как другие лучше подходят для других. Успех этих различных методов подготовки и исследования зависит от вида изучаемого образца и деталей его структуры, и они не работают в одинаковой степени для всех морфологических типов, поэтому для полного структурного определения часто необходимо применять несколько методик.

6.3. Чувствительность полимеров к облучению

Первичными эффектами взаимодействия электронов с органическим веществом являются процессы неупругого рассеяния, приводящие к ионизации и разрыву химических связей. Вторичными эффектами выступают главным образом разрыв цепи или сшивка, потеря массы и кристалличности, выделение тепла и др. Чувствительность к облучению снижается с увеличением содержания углерода в полимерных образцах, т. е. в последовательности: политетрафторэтилен, поливинилхлорид, полиметилметакрилат, поликарбонат, полиэтилен, полистирол. При использовании ЭМ процессы облучения протекают очень быстро, а это означает, что исследования полимеров часто проводят уже на сильно поврежденных макромолекулах.

Также поврежденные образцы часто хорошо подходят для исследования надмолекулярной структуры (морфологии), поскольку морфология обычно не изменяется молекулярными процессами. Чаще всего это справедливо для аморфных полимеров, поскольку формирование изображения основано на различиях в толщине массы (например, между разными полимерными фазами, частицами, доменами). Однако для полукристаллических полимеров кристаллическую структуру следует исследовать также с помощью дифракционного контраста, который исчезает при молекулярном повреждении. Повреждение образца можно уменьшить, приняв меры предосторожности в отношении инструментов и способа работы. Для этого используют следующие приемы:

- по возможности следует применять «малодозовые» методики, что означает фокусирование на одном месте образца и микрофотографирование другого (т. е. ранее необлученного) места. Методы с низкой дозой включают в себя настройку таких параметров, как увеличение, согласование дозы с чувствительностью среды просмотра и фокусировку на области образца, прилегающей к элементу. Затем луч перемещается с помощью катушек отклонения луча и затвор закрывается, чтобы уменьшить облучение участка, прилегающего к объекту. Луч направляется на объект только во время его записи;

- чувствительность фотоматериала может быть повышена за счет использования специальных эмульсий с повышенным содержанием галогенидов серебра или специальной техники проявления, а также может быть полезным применение электронных усилителей яркости изображения с сопряженной записью изображения;

- использование более высокого ускоряющего напряжения для электронов приведет к уменьшению сечения неупругого рассеяния. Соответствующее увеличение радиационной стойкости при переходе от 100 к 200 кВ составляет около 50%, а при переходе от 100 кВ к 1 МВ оно возрастает примерно в 3 раза. Однако следует также помнить, что экспозиция фотопленки зависит от процесса ионизации, поэтому время экспонирования также увеличивается;

- в электронной микроскопии сверхвысокого напряжения с ускоряющим напряжением 1000 кВ и более высокие энергии электронов позволяют использовать высокочувствительные фотопленки, например специальные рентгеновские пленки с двойным покрытием из толстых слоев эмульсии и более высокое содержание галогенида серебра. Такие пленки нельзя применять в обычном ПЭМ из-за меньшей проникающей способности электронов 100–200 кВ;

– использование сканирующего просвечивающего электронного микроскопа вместо микроскопа с фиксированным лучом позволяет получить более точные результаты;

– при охлаждении образцов до низких температур (криомикроскопия) подвижность молекул полимера и все вторичные процессы (например, потеря массы, скорость аморфизации кристаллов, сшивание) могут быть снижены. Охлаждение образцов осуществляется до температуры жидкого азота или жидкого гелия.

С другой стороны, можно также применять чувствительность полимерных материалов к облучению для проявления контраста:

- в случае смесей полимеров разная чувствительность полимерных компонентов может привести к большей потере массы одного компонента по сравнению с другим, что вызовет развитие контраста в начале облучения в ЭМ;

- в случае полукристаллических полимеров первичные процессы облучения (разрыв химических связей, ионизация и т. д.) одинаковы, но вторичные процессы сшивания могут быть сильнее в аморфных областях, чем в кристаллических. Это приводит к некоторым другим эффектам, и результатом является развитие контраста между аморфной и кристаллической частями.

Как упоминалось выше, радиационные изменения (на макромолекулярном уровне) часто не препятствуют морфологическим исследованиям, проводимым на надмолекулярном уровне. Кроме того, морфология образцов может быть стабилизирована с помощью химической фиксации и окрашивания в основном путем сшивания макромолекул и включения атомов тяжелых элементов, что часто необходимо при подготовке ультратонких срезов для ПЭМ или поверхностей для исследований с помощью СЭМ.

Полное предотвращение каких-либо эффектов, вызванных облучением, возможно только в том случае, если исследуются реплики интересующих материалов или если используется АСМ.

6.4. Низкая контрастность полимеров

Третьей проблемой, связанной с прямым исследованием полимеров методом ПЭМ, является низкий контраст структурных элементов.

Однако есть несколько методов, которые можно использовать для усиления контраста:

– химическое окрашивание элементов может быть достигнуто за счет селективного включения атомов тяжелых металлов. Различные структурные элементы (ламели, аморфные участки, границы раздела, участки с разной плотностью молекулярной упаковки или разным свободным объемом, несколько полимерных фаз и др.) обладают разной реактивностью к окрашивающим средам. Кроме того, к разным материалам применимы различные окрашивающие среды (например, четырехокись осмия, четырехокись рутения, фосфорно-вольфрамовая кислота, хлорсульфоновая кислота);

– в дополнение к обычно используемому методу окрашивания существуют некоторые физические методы, усиливающие контраст между структурными элементами. Один из методов основан на упомянутой выше различной чувствительности разных полимерных материалов к облучению. Изменения, вызванные облучением, также могут усиливать контрастность полукристаллических полимеров, например структура и расположение пластин внутри сферолитов. Другой физический метод включает создание контраста между различными полимерными компонентами путем механического напряжения образца;

– структуры на поверхностях образцов могут быть получены методами химического или физического травления.

6.5. Технические возможности и области применения растровой электронной микроскопии

Сканирующая электронная микроскопия позволяет:

1) исследовать большие площади поверхностей на массивных образцах и даже готовых изделиях в широком диапазоне увеличений от 10 до 50 000 и выше с достаточно высоким разрешением. При этом в отличие от ПЭМ не требуется выполнения сложных и длительных операций по специальной подготовке образцов (изготовление реплик, прозрачных для электронного луча). Это позволяет исключить погрешности, вызываемые деформацией реплик при снятии их с объекта и под действием электронного луча;

2) наблюдать объемное изображение структуры с возможностью ее количественной оценки благодаря большой глубине фокуса

сканирующей микроскопии. Для изучения структуры материала создаются поверхности с сильно развитым рельефом, например изломом. Такой прием позволяет увидеть особенности процесса роста трещин, а также влияние неоднородности структуры материала. Для выявления отдельных включений материалы с хорошей пластичностью разрушают при криогенных температурах;

3) изучать порошки, в которых важно оценить морфологию частиц, их дисперсность и другие параметры, требующие получения объемной информации. Обилие полутонов на изображениях создает впечатление объемности и часто позволяет правильно представить пространственную конфигурацию элементов структуры исследуемого объекта;

4) изучать химический состав поверхности образца и получать более полную информацию о нем благодаря микроанализаторам. В СЭМ предусматривается установка различных приставок для получения дополнительной информации о материалах. Например, характеристическое рентгеновское излучение служит для оценки химического состава материала, в том числе его локальных областей.

Предельная разрешающая способность СЭМ – порядка 100 \AA , предельное увеличение – до 100 000 раз.

ЭВМ в системе СЭМ позволяет количественно анализировать изображение методами математической статистики, корреляционного анализа и др.



ЛИТЕРАТУРА

1. Аскадский, А. А. Физико-химия полимерных материалов и методы их исследования / А. А. Аскадский. – М.: АСВ, 2015. – 408 с.
2. Аверко-Антонович, И. Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров: учеб. пособие / И. Ю. Аверко-Антонович, Р. Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.
3. Новополецева, О. М. Современные физико-химические методы исследования органических веществ и полимеров [Электронный ресурс] / О. М. Новополецева, Б. С. Орлинсон, О. В. Бычкова. – Волгоград: ВПИ, 2012. – 100 с.
4. Ильичев, И. С. Основы физико-химического анализа продуктов нефтепереработки и нефтехимического синтеза: электрон. учеб.-метод. комплекс / И. С. Ильичев, М. А. Лазарев, А. А. Щепалов. – Нижний Новгород: ННГУ, 2010. – 163 с.
5. Жирнов, А. Е. Структура полимеров / А. Е. Жирнов, М. С. Аржаков. – М.: МГУ, 2013. – 41 с.
6. Лирова, Б. И. Анализ полимерных композиционных материалов / Б. И. Лирова, Е. В. Русинова. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2008. – 187 с.
7. Лобанов, А. Н. Полимеры: физико-химические свойства, способы получения и методы идентификации / А. Н. Лобанов, И. А. Лобанова, Я. М. Станишевский. – М.: РУДН, 2016. – 78 с.
8. Рабек, Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. В 2-х ч.: пер. с англ. / Я. Рабек; под ред. В. В. Коршака. – М.: Мир, 1983. – Ч. 2. – С. 171–202.
9. Павлова, С. А. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений / С. А. Павлова, И. В. Журавлева, Ю. И. Толчинский. – М.: Химия, 1983. – 120 с.
10. Термический анализ: в 2 ч. / В. И. Ивлев [и др.]. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2017. – Ч. 1: Методы термического анализа. – 44 с.
11. Хавезов, И. Атомно-абсорбционный анализ / И. Хавезов, А. Цалев. – Л.: Химия, 1983. – 144 с.
12. Купцов, А. Х. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров / А. Х. Купцов, Г. Н. Жижин. – М.: Техносфера, 2013. – 696 с.

13. Глоба, И. И. Оптические методы и приборы контроля качества промышленных и продовольственных товаров. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие / И. И. Глоба, А. А. Галиновский. – Минск: БГТУ, 2012. – 250 с.

14. Редькин, Н. А. ИК-Фурье спектроскопия и масс-спектрометрия в идентификации органических соединений: учеб. пособие / Н. А. Редькин. – Самара: Самарский университет, 2019. – 92 с.

15. Кузьяков, Ю. Я. Методы спектрального анализа / Ю. Я. Кузьяков, К. А. Семенов, Н. Б. Зоров. – М.: МГУ, 1990. – 214 с.

16. Глоба, И. И. Оптические методы и приборы контроля качества фармацевтических товаров. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие / И. И. Глоба. – Минск: БГТУ, 2012. – 218 с.

17. Казицына, Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицына, Н. Б. Куплетская. – М.: Высш. шк., 1971. – 264 с.

18. Колебания молекул / М. В. Волькенштейн [и др.]. – М.: Наука, 1972. – 699 с.

19. Миронов, В. А. Спектроскопия в органической химии / В. А. Миронов, С. А. Янковский. – М.: Химия, 1985. – 232 с.

20. Мартынов, М. А. Рентгенография полимеров / М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина. – Л.: Химия, 1972. – 96 с.

21. Иголинская, Н. М. Рентгеноструктурный анализ полимеров / Н. М. Иголинская, О. В. Костенко. – Кемерово: КузГТУ, 2008. – 28 с.

22. Рентгенографические методы изучения полимерных систем / Ю. С. Липатов [и др.]. – Киев: Наук. думка, 1982. – 296 с.

23. Глоба, И. И. Хроматографические и спектральные методы анализа / И. И. Глоба, С. А. Ламоткин. – Минск: БГТУ, 2008. – 352 с.

24. Шаповалова, Е. Н. Хроматографические методы анализа / Е. Н. Шаповалова, А. В. Пирогов. – М.: МГУ, 2007. – 205 с.

25. Благодатских, И. В. Жидкостная хроматография полимеров / И. В. Благодатских. – М.: МГУ, 2010. – 205 с.

26. Царев, Н. И. Практическая газовая хроматография / Н. И. Царев, В. И. Царев, И. Б. Катраков. – Барнаул: АГУ, 2000. – 156 с.

27. Стыскин, Е. Л. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография / Е. Л. Стыскин, Л. Б. Ициксон, Е. В. Брауде. – М.: Химия, 1986. – 207 с.

28. Мак-Махон, Дж. Аналитические приборы. Руководство по лабораторным, портативным и миниатюрным приборам / Дж. Мак-Махон. – СПб.: Профессия, 2009. – 351 с.

29. Высокомолекулярные соединения: учеб. и практикум для академ. бакалавриата / под ред. А. Б. Зезина. – М.: Изд-во Юрайт, 2016. – 340 с.

30. Michler, G. H. Electron Microscopy of Polymers / G. H. Michler // Springer Science & Business Media, 2008. – 473 p.

31. Андреева, В. Д. Электронная микроскопия материалов: учеб. пособие / В. Д. Андреева, И. И. Горшков. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2016. – 139 с.

32. Малышев, А. И. Анализ резин / А. И. Малышев, А. С. Помогайбо. – М.: Химия, 1977. – 232 с.



ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
1. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ	4
2. ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	9
2.1. Анализ полимерных композиционных материалов	11
2.1.1. Оценка внешних физических характеристик образца	11
2.1.2. Определение растворимости образца	12
2.1.3. Характеристика поведения образца в пламени	12
2.1.4. Определение содержания различных химических элементов в макромолекулах	15
2.2. Анализ функциональных групп полимеров	17
3. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	19
3.1. Газовая хроматография	25
3.1.1. Газоадсорбционная хроматография	28
3.1.2. Реакционная газовая хроматография	29
3.1.3. Пиролитическая газовая хроматография	30
3.1.4. Газожидкостная хроматография	36
3.1.5. Практическое применение газовой хроматографии	39
3.2. Жидкостная хроматография	40
3.2.1. Ионообменная хроматография	41
3.2.2. Эксклюзионная хроматография	45
3.3. Качественный и количественный хроматографический анализ	48
4. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	59
4.1. Атомно-абсорбционный анализ	61
4.2. Фотометрические методы анализа	64
4.2.1. Физические основы фотометрических методов анализа	65
4.2.2. Приборы для проведения фотометрического анализа	66
4.2.3. Подготовка проб анализируемого вещества к фотометрическому анализу	67
4.3. ИК-спектроскопия	74
4.3.1. Физические основы ИК-спектроскопии	74
4.3.2. Аналитические возможности ИК-спектроскопии	79

4.3.3. Подготовка проб анализируемого вещества к анализу	80
4.3.4. Принципиальная схема ИК-спектрометра и функции его основных узлов	83
4.3.5. Интерпретация ИК-спектров.....	86
4.3.6. Особенности ИК-спектроскопии при исследовании полимеров.....	91
4.4. Рентгенофазовый анализ.....	104
4.4.1. Физические основы РФА.....	104
4.4.2. Аппаратура для РФА	107
4.4.3. Подготовка образцов, съемка дифрактограмм, их расшифровка.....	109
5. ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	114
5.1. Дифференциальный термический анализ	114
5.2. Термогравиметрический анализ (ТГА)	118
5.2.1. Аппаратура метода и получение термогравиметрических кривых	123
5.2.2. Анализ термогравиметрических кривых	125
6. МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	132
6.1. Электронная микроскопия полимеров	136
6.2. Подготовка образцов для микроскопического анализа.....	137
6.3. Чувствительность полимеров к облучению.....	138
6.4. Низкая контрастность полимеров.....	140
6.5. Технические возможности и области применения растровой электронной микроскопии	141
ЛИТЕРАТУРА	143

Учебное издание

Прокопчук Николай Романович
Глоба Анастасия Ивановна
Усс Елена Петровна
Любимов Александр Геннадьевич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Учебно-методическое пособие

Редактор *Е. И. Гоман*
Компьютерная верстка *Е. В. Ильченко*
Дизайн обложки *П. М. Никитина*
Корректор *Е. И. Гоман*

Подписано в печать 19.10.2022. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 8,6. Уч.-изд. л. 8,9.
Тираж 25 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.