

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АБС ПЛАСТИКОВ В ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПЛАСТМАСС МЕТОДОМ ЯМР

In article the method of research of quality characteristics an ABS of plastics in manufacturing techniques of plastic is described by a method of NMR. Spectrums an ABS of plastic with high degree of polymerization and spectrums with presence of some of residual monomers are given.

В настоящее время на основе промышленных полимеров выпускают широкий ассортимент материалов, имеющих улучшенные эксплуатационные характеристики по сравнению с исходными составляющими. Характеристики полимеров зависят от их микро- и макроструктуры, типа и содержания добавок и остаточных компонентов производства. Важным требованием для всех материалов является хорошая перерабатываемость, которая определяется множеством физико-химических параметров. Кроме этого, важной характеристикой полимеров, применяемых в машиностроении для изготовления изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, является концентрация остаточных мономеров, так как многие мономеры ядовиты. В процессе производства изделий из данных полимерных материалов необходимо измерять и анализировать молекулярно-массовое распределение, в частности концентрацию остаточных мономеров. Автоматизация анализа, особенно рутинного, массового, является одним из решающих направлений развития методов исследования. Автоматизацию методов исследования можно понимать в двух аспектах: роботизация измерений; введение проточных систем анализа и создание на их основе систем полного химического анализа.

Проведение достоверного и точного анализа требует выполнения ряда последовательных операций, которые при этом часто приходится проводить в разное время и в разных помещениях. Автоматизация этой процедуры позволяет не только сократить время анализа, увеличить производительность, сохранить трудовые и материальные ресурсы, но и повысить точность и достоверность анализа.

Многие характеристики полимера можно в той или иной степени определить при помощи ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Эффект ЯМР позволяет получить информацию о молекулярном движении в полимерах, строении макромолекул, степени кристаллизации, структуре полимеров. Возможно изучение процессов полимеризации в сложных системах с определением глубины превращения, процессов поликонденсации, вулканизации и деструкции.

ЯМР относится к группе радиоспектроскопических явлений, заключающихся в вынужденных переходах микрочастиц между энергетическими уровнями, возникающими при опре-

деленных условиях. Эти переходы сопровождаются электромагнитным излучением или поглощением, лежащим в радиочастотном диапазоне [1].

В твердых телах, в том числе и полимерах, взаимное расположение ядер практически не меняется во времени, обмен энергией происходит очень быстро и время релаксации очень мало, что приводит к большой ширине линий в спектре твердых тел (до 10 000 Гц), и метод называется ЯМР широких линий. В растворах, где молекулы совершают интенсивное тепловое движение, время релаксации увеличивается до нескольких секунд, что приводит к появлению в спектре очень узких линий (доли Гц), метод называется ЯМР высокого разрешения.

Резонанс ядра в атоме наступает в области более высоких полей, чем резонанс ядра, полностью лишенного электронной оболочки. Разность в положении линий поглощения исследуемого ядра и аналогичного ядра без электронной оболочки называют химическим сдвигом. Поскольку не существует ядер без электронов, на практике для сравнения используют стандартные вещества, относительно которых измеряют химический сдвиг. Таким образом, химический сдвиг — взятая с соответствующим знаком разность напряженности магнитного поля (или частот) наблюдаемого сигнала ЯМР и того же условно выбранного эталонного сигнала (химический сдвиг выражается в миллионных долях — м. д., или в зарубежной литературе ppm — parts per million). Для перевода величины химического сдвига из Гц в ppm используют соотношение: $\delta(\text{ppm}) = \text{химический сдвиг (Гц)} / \text{радиочастота прибора (МГц)}$.

По спектру ЯМР можно определить концентрацию вещества в растворе и следить за ее изменением в ходе химических реакций по изменению интенсивности соответствующих пиков. Сравнение площадей пиков поглощения позволяет судить о количестве ядер в какой-либо группировке, что часто помогает при расшифровке структуры молекул.

Структура пика поглощения и значения констант расщепления позволяет говорить об окружении данной группировки, о том, какие группы влияют на сверхтонкое расщепление этого пика. При анализе спектра ЯМР рассчитывают химический сдвиг каждой группы и в таблицах химических сдвигов определяют

каким соединениям или группировкам можно отнести каждую из исследуемых групп пиков. На основе структурной формулы для данного вещества по интенсивности пиков находят отношение количества протонов в группах. Учитывая, что общее количество протонов известно, можно установить количество протонов в каждой группе и окончательную структуру вещества, а также относительное количество отдельных групп [2].

Для одной и той же группы атомов характера не одна линия, а некоторый интервал химических сдвигов. Это обусловлено влиянием заместителей, их расположением в пространстве, образованием водородных связей или другими факторами. Заместители в линейных и разветвленных макромолекулах оказывают разное влияние.

Одним из полимеров, широко применяемым в пищевом машиностроении, является АБС пластик (акрилонитрил бутадиенстирольный каучук). Данный пластик состоит из сополимеров: акрилонитрила $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ и бутадиенстирола $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Спектр сигнала ЯМР высокого разрешения для АБС пластика, имеющего высокую степень полимеризации, представлен на рис. 1. На рисунке видны значения химических сдвигов от множества компонент пластика. При проведении анализа данных сдвигов можно установить, что наиболее высокие пики в спектре соответствуют полиакрилонитрилу (27 ppm), полистиролу (128 ppm) и полибутадиену (26 ppm). Остальные пики обусловлены спин-спиновым взаимодействием молекул перечисленных трех мономеров.

Спектр сигнала ЯМР высокого разрешения АБС пластика, содержащего в своем составе большое количество остаточных мономеров акрилонитрила и стирола, представлен на рис. 2. Из рисунка видно, что спектр имеет в своем составе пики с такими же значениями химических сдвигов, что и у чистого АБС пластика, т. е. линии поглощения, соответствующие полиакрилонитрилу, полистиролу, полибутадиену и взаимодействиям молекул этих компонентов. Но кроме основных линий в спектре, на рис. 2 появляются линии меньшей амплитуды от остаточных мономеров стирола (20, 22 ppm) и акрилонитрила (9, 12 ppm).

Спектры сигналов ЯМР высокого разрешения могут быть аналитически построены по таблицам химических сдвигов различных типовых химических структур, которые приводятся в научной литературе [3], [4].

Поскольку для твердого пластика характерны широкие линии, для получения которых может быть использован дешевый и малогабаритный спектрометр ЯМР низкого разрешения, то представляет интерес сопоставление спектров сигналов ЯМР высокого и низкого разрешений.

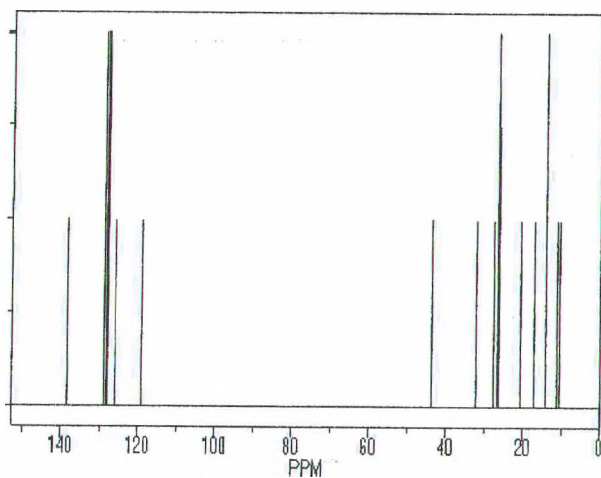


Рис. 1. Спектр сигнала ЯМР высокого разрешения АБС пластика с высокой степенью полимеризации

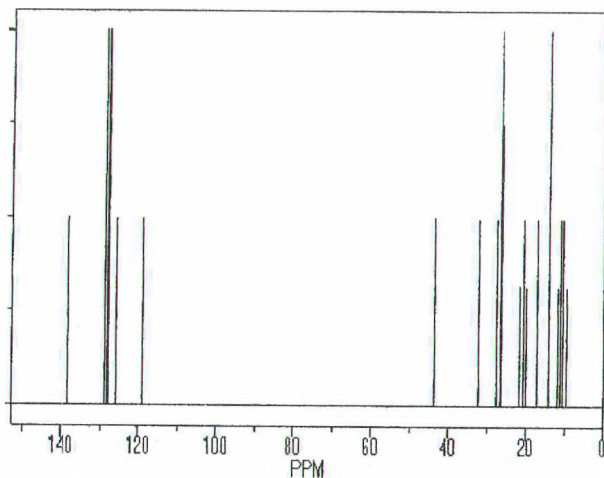


Рис. 2. Спектр сигнала ЯМР высокого разрешения АБС пластика, содержащего остаточные мономеры стирола и акрилонитрила

Спектр сигнала ЯМР широких линий представлен на рис. 3. На рисунке можно видеть амплитуды линий спектра, имеющих разные химические сдвиги. Эти линии дают различные компоненты АБС пластика с высокой степенью полимеризации. В данном спектре линии с химическим сдвигом в диапазоне 25–30 ppm принадлежат полиакрилонитрилу и полибутадиену, 125–130 ppm – полистиролу. Полиакрилонитрилу также принадлежит линия со сдвигом в диапазоне 12–16 ppm. Все остальные линии с меньшей амплитудой при других химических сдвигах появляются вследствие спин-спинового взаимодействия различных молекулярных групп АБС пластика.

Спектр широких линий пластика, содержащего в своем составе некоторое количество остаточных мономеров акрилонитрила и стирола, представлен на рис. 4.

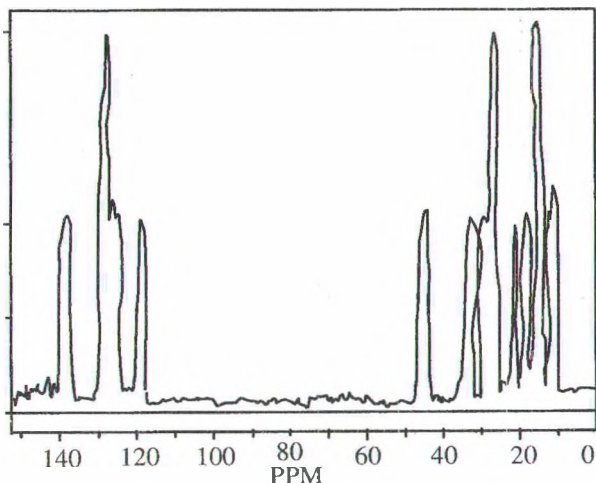


Рис. 3. Спектр сигнала ЯМР широких линий АБС пластика с высокой степенью полимеризации

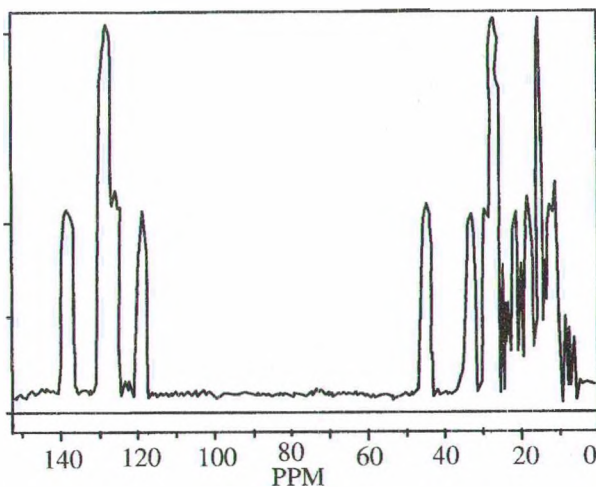


Рис. 4. Спектр сигнала ЯМР широких линий АБС пластика, содержащего остаточные мономеры акрилонитрила и стирола

Сравнивая спектр АБС пластика с высокой степенью полимеризации (рис. 3) со спектром пластика, содержащего остаточные мономеры (рис. 4), можно заметить, что в двух спектрах присутствуют химические сдвиги от основных составляющих пластика (полиакрилонитрила, полибутадиена и полистирола). Кроме этого, в спектре,

представленном на рис. 4, присутствуют линии, лежащие в диапазонах сдвигов 5–10 и 14–16 ppm, принадлежащие остаточным мономерам акрилонитрила, и 19–21, 21–24 ppm, принадлежащие остаточным мономерам стирола. Как видно из рис. 4, амплитуда этих линий значительно меньше амплитуды сигналов от чистого пластика. Это обусловлено тем, что концентрация остаточных мономеров акрилонитрила и стирола в АБС пластике значительно ниже содержания основной полимеризованной фракции и не оказывает существенного влияния на основной спектр.

Поскольку ядерный магнитный резонанс относится к бесконтактным и неразрушающим методом контроля, то на его основе можно изготовить датчик концентрации остаточных мономеров в АБС пластике. Этот датчик фактически представляет собой спектрометр ЯМР широких линий, работа которого основана на модуляционном методе прохождения условий резонанса с последующим синхронным детектированием. Основное магнитное поле спектрометра составляет 0,2 Тл, частота модуляции – 250 Гц, развертка резонансных условий осуществляется изменением несущей радиочастоты вокруг значения 8,46 МГц. Спектрометр можно применять при исследовании полимеризации пластмасс, изготовлении полимерного листа экструзией и т.д.

Литература

1. Слоним И.Я., Любимов А.Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. – М.: Химия, 1967. – 340 с.
2. И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. Методы исследования структуры и свойств полимеров: Учеб. пособие. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.
3. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы: Учеб. для хим. спец. вузов. – М.: Высшая шк., 1989. – 288 с.
4. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии: Учеб. пособие для вузов. – М.: Высшая шк., 1971. – 264 с.