

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ
МЕТОДАМИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ.
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Н. М. Ровкина, А. А. Ляпков



www.e.lanbook.com



**ЭБС
ЛАНЬ**

Н. М. РОВКИНА, А. А. ЛЯПКОВ

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ
ПОЛИМЕРОВ
ИСХОДНЫЕ РЕАГЕНТЫ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ
И ИСПЫТАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

Учебное пособие



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •
• МОСКВА •
• КРАСНОДАР •
2020

УДК 678
ББК 24.7я73

Р 58 Ровкина Н. М. Химия и технология полимеров. Исходные реагенты для получения полимеров и испытание полимерных материалов. Лабораторный практикум : учебное пособие / Н. М. Ровкина, А. А. Ляпков. — Санкт-Петербург : Лань, 2020. — 432 с. — (Учебники для вузов. Специальная литература). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-3746-7

Лабораторный практикум представляет собой руководство для выполнения лабораторных работ, проводимых в рамках читаемых курсов «Общая химическая технология полимеров» и «Технология пластических масс». В пособии приведены сведения по очистке и анализу мономеров и вспомогательных веществ для синтеза полимеров, а также методы испытания и идентификации полимерных материалов.

Практикум предназначен для бакалавров направления «Химическая технология» профиля подготовки «Технология и переработка полимеров» и магистров направления «Химическая технология» профиля подготовки «Химическая технология высокомолекулярных соединений», а также может быть полезен для аспирантов вузов, студентов техникумов и инженерных работников, специализирующихся в области получения полимеров и полимерных материалов, переработки полимеров.

УДК 678
ББК 24.7я73

Рецензенты:

Н. А. БАУМАН — кандидат технических наук, директор дирекции химии и переработки полимеров ООО НИОСТ (г. Томск);

А. В. БОРИЛО — кандидат химических наук, главный технолог ИХН СО РАН.

Обложка
П. И. ПОЛЯКОВА

© Издательство «Лань», 2020
© Н. М. Ровкина, А. А. Ляпков, 2020
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2020

Оглавление

| | |
|---|-----|
| Предисловие | 4 |
| 1. Исходные реагенты для получения полимеров | 7 |
| Глава 1. Стирол | 7 |
| Глава 2. Винилацетат | 20 |
| Глава 3. Акриловая и метакриловая кислоты | 24 |
| Глава 4. Эфиры акриловой и метакриловой кислот | 27 |
| Глава 5. Акрилонитрил | 36 |
| Глава 6. 9-Винилкарбазол | 43 |
| Глава 7. 9-Аллилкарбазол | 47 |
| Глава 8. Капролактам | 50 |
| Глава 9. Алкиленоксиды | 52 |
| Глава 10. Эпоксикарбазолилпропан | 57 |
| Глава 11. 1,2-Эпитио-3-(9'-карбазолил)-пропан | 63 |
| Глава 12. Фенол | 66 |
| Глава 13. Трикрезол | 70 |
| Глава 14. Резорцин | 72 |
| Глава 15. 4,4'-Диоксидифенилпропан | 74 |
| Глава 16. Формальдегид | 76 |
| Глава 17. Ацетальдегид | 89 |
| Глава 18. Фурфурол | 92 |
| Глава 19. Бензальдегид и масляный альдегид | 95 |
| Глава 20. Алифатические дикарбоновые кислоты | 97 |
| Глава 21. Моно- и полифункциональные алифатические карбоновые кислоты | 100 |
| Глава 22. Ароматические дикарбоновые кислоты и их производные | 108 |
| Глава 23. Непредельные дикарбоновые кислоты | 117 |
| Глава 24. Алифатические дифункциональные спирты | 120 |
| Глава 25. Полифункциональные алифатические спирты | 126 |
| Глава 26. Амины | 130 |
| Глава 27. Амиды | 136 |
| Глава 28. Диизоцианаты | 140 |
| Глава 29. Этилен | 143 |
| Глава 30. Пропилен | 161 |
| Глава 31. Изобутилен | 163 |
| Глава 32. Хлористый винил | 168 |
| Глава 33. Инициаторы радикальной полимеризации | 177 |
| Глава 34. Катализаторы Циглера – Натта | 192 |
| Глава 35. Катализаторы катионной полимеризации | 200 |
| Глава 36. Поверхностно-активные вещества | 203 |
| Глава 37. Защитные коллоиды | 214 |
| Глава 38. Водород | 236 |
| Глава 39. Азот | 241 |
| Глава 40. Анализ газов | 245 |
| 2. Методы испытания и идентификации полимерных материалов | 272 |
| Глава 1. Основные свойства и физические состояния полимера | 272 |
| Глава 2. Определение эксплуатационных свойств полимерных материалов | 321 |
| Глава 3. Идентификация полимеров и полимерных материалов | 368 |
| Глава 4. Инфракрасная спектроскопия полимеров | 399 |
| Заключение | 423 |
| Список литературы | 425 |

Предисловие

Лабораторный практикум предназначен для углубления и закрепления знаний студентов по курсам «Общая химическая технология полимеров», «Химия и физика высокомолекулярных соединений» и «Технология пластических масс».

Лабораторные работы – важнейшее звено учебного процесса, поскольку они способствуют приобретению практических навыков и умений в работе с полимерами и полимерными материалами. Приступая к синтезу полимеров, студент выбирает методы их получения и способы практической реализации этих процессов. Успех синтеза в значительной степени зависит от исходного сырья. Выбирая то или иное сырье для синтеза, можно предопределить строение и свойства образующегося полимера, скорость протекания процесса, возможности управления им.

Третья часть лабораторного практикума по химии и технологии полимеров содержит характеристику свойств широкого спектра продуктов, используемых при получении полимеров и полимерных материалов, экспрессные и классические методы оценки чистоты этих продуктов, практические рекомендации по их очистке и меры безопасности, необходимые при работе с ними.

Пластические массы вошли в технический обиход сначала как заменители таких традиционных материалов, как металлы, бетон, керамика, стекло, дерево, а затем нашли самостоятельное применение. В настоящее время трудно представить развитие любой области техники без полимерных материалов, и особенно быстрыми темпами внедряется применение пластмасс в автомобилестроении, электротехнике, приборостроении, электронной промышленности, радио-, теле- и видеоаппаратуре, машинах оргтехники и вычислительной техники, промышленном оборудовании и т. п., причем появляются все новые области их использования. А объясняется такой спрос их большим разнообразием и широкими возможностями. Так, изделия из пластмасс легче, чем из других материалов. Они требуют меньшего ухода при эксплуатации, имеют хороший внешний вид, их обработка, окраска, отделка, металлизация менее трудоемки и энергоемки, чем других материалов. Переработка пластмасс в изделия также менее трудоемка и энергоемка, чем других материалов.

Пластмассы – хорошие тепло- и электроизоляционные материалы, обладают хорошими радиотехническими свойствами, характеризуются высокой химической стойкостью, имеют хорошее сопротивление ударным нагрузкам, в том числе при низких температурах.

В тех областях, где требуется сочетание стойкости к термическим и механическим нагрузкам, применение пластмасс менее эффективно, чем других материалов. Однако получены специальные пластмассы, которые по механическим свойствам соответствуют лучшим сортам стали и кратковременно могут выдерживать температуру до 500°С. Полимеры уступают металлам по электропроводности и магнитным свойствам. Однако выпускаются специальные пластмассы с хорошей электропроводностью и пластмассы, обладающие свойствами постоянных магнитов.

Каждый вид пластмассы имеет широкий спектр применения, но для эффективной эксплуатации изделий из пластмасс требуется, чтобы они работали при строго определенных температурах, силовых и временных нагрузках с учетом условий различных климатических зон. Наиболее ценные технические и экономические свойства пластмасс проявляются только при их правильном подборе и эксплуатации. В таблице В.1 дано качественное сопоставление основных свойств пластмасс и других материалов.

Таблица В.1

Сопоставление эксплуатационных свойств и перерабатываемости пластмасс и других материалов

| Показатель | Пластмассы | Металлы | Бетон | Керамика | Стекло | Дерево |
|-------------------------------------|------------|---------|-------|----------|--------|--------|
| Низкая плотность | + | – | + | + | + | + |
| Химическая стойкость | + | – | – | ± | + | – |
| Диэлектрические свойства | + | – | + | + | + | – |
| Теплоизоляционные свойства | + | – | + | + | – | + |
| Прозрачность | + | – | – | – | + | – |
| Сопrotивление ударным нагрузкам | + | + | – | – | – | + |
| Антифрикционные свойства | + | + | – | – | – | – |
| Жесткость | + | + | + | + | + | + |
| Сопrotивление ползучести | – | + | + | + | + | – |
| Высокая рабочая температура | – | + | + | + | + | – |
| Огнестойкость | ± | + | + | + | + | – |
| Окрашиваемость | + | – | + | – | + | – |
| Эффективность переработки в изделия | + | – | – | – | – | – |
| Энергоемкость при переработке | + | – | – | – | – | – |

Примечание: «+» – хороший показатель, «–» – плохой.

Выбор пластмассы – одна из важнейших задач, которые необходимо решить, чтобы обеспечить рациональное применение пластмасс.

Выбор пластмасс для изделий требует знания свойств, определяющих их поведение при переработке (технологические свойства) и эксплуатации (эксплуатационные свойства).

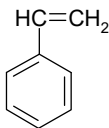
Технологические и эксплуатационные свойства пластмассы определяются основными (фундаментальными) свойствами полимера.

Данное пособие поможет студентам, магистрантам и аспирантам при выполнении лабораторных, курсовых и дипломных научно-исследовательских работ. Информация, содержащаяся в лабораторном практикуме, будет востребована также при выполнении выпускных квалификационных работ и дипломных проектов, поможет инженерно-техническим работникам, связанным с получением полимеров и материалов на их основе, а также с их применением и переработкой.

1. Исходные реагенты для получения полимеров

Глава 1. Стирол

1.1. Свойства стирола



Химическое название этого мономера – фенилэтилен или винилбензол. Стирол – тривиальное название.

Чистый стирол – бесцветная прозрачная жидкость с температурой кипения 145°C (760 мм рт. ст.). Плотность стирола $\rho^{20} = 906 \text{ кг/м}^3$, $\rho^{25} = 901,2 \text{ кг/см}^3$, показатель преломления $n_D^{20} = 1,5469$, $n_D^{25} = 1,5441$, молекулярный вес – 104,14.

В технике стирол получают синтетическим путем – дегидрированием этилбензола. В небольших количествах стирол может быть выделен из каменноугольного дегтя и продуктов пиролиза нефти.

Мономерный стирол очень хорошо растворим во многих органических растворителях (метаноле, этаноле, ацетоне, эфире, сероуглероде, алифатических, алициклических и ароматических углеводородах, уксусной кислоте, этилацетате, этил- и диэтилбензоле, циклогексаноне). Стирол сам является хорошим растворителем различных органических веществ, полистирола и других полимерных веществ. Растворимость стирола в многоатомных спиртах ограничена. В воде стирол также растворим незначительно: при 20°C в 100 г воды растворяется 0,0125 г стирола, а при 20°C – 0,066%.

Для стирола характерны химические превращения, присущие непредельным органическим веществам, а также ароматическим органическим соединениям. Стирол легко полимеризуется по радикальному, катионному, анионному, ионно-координационному механизму. Возбуждение полимеризации возможно практически всеми известными методами, из которых практическое использование нашли процессы термической (спонтанной) полимеризации стирола, а также процессы, инициированные химическими инициаторами радикального типа.

Легкость полимеризации стирола, в том числе и спонтанной, обуславливает необходимость его стабилизации на период хранения и транспортировки. В качестве стабилизаторов стирола могут быть использованы гидрохинон, *n*-третбутилпирокateхин, сера, фенол, алюминиевый порошок и другие вещества. Чаще всего для стабилизации стирола служит гидрохинон, который ингибирует полимеризацию стирола только в присутствии кислорода воздуха и лишь при температурах до 100°C.



Стирол активен не только в реакциях гомополимеризации, но и хорошо сополимеризуется с метилметакрилатом, акрилонитрилом, изобутиленом, дивинилбензолом, бутадиеном, а потому востребован для получения большинства многотоннажных сополимеров наряду с гомополимерами стирола. Основные свойства стирола и полимера на его основе приведены в таблицах 1–3.

Стирол, применяемый в производстве полимеров и сополимеров, должен удовлетворять техническим требованиям (ВТУ МХП 1635-50):

| | |
|---------------------------|--|
| внешний вид | — бесцветная прозрачная жидкость без видимых механических примесей; |
| плотность при 20°C | — 906...907 кг/м ³ ; |
| содержание стирола | — не менее 99,8%; |
| показатель преломления | — 1,5478...1,5480; |
| содержание дивинилбензола | — отсутствие; |
| стабильность: | а) стирол стабилизируется добавлением гидрохинона; б) после нагревания на кипящей водяной бане в течение 10 мин не должно образовываться заметных количеств полимера. |

Таблица 1

Важнейшие физические свойства стирола и α -метилстирола

| Свойства | Стирол | α -Метилстирол |
|--|---|---|
| Структурная формула |  |  |
| Молекулярный вес М | 104,14 | 119,14 |
| Температура кипения $T_{кип}$, °C (при 760 мм рт. ст.) | 145,2 | 165,38 |
| Градиент кипения dt/dp , °C/мм рт. ст. | 0,049 | 0,052 |
| Температура замерзания $T_{зам}$, °C (при 760 мм рт. ст.) | -30,628 | — |
| Плотность при 20°C ρ , кг/м ³ | 906 | 910,6 |
| Дипольный момент D , Кл·м | $0,37 \cdot 10^{-30}$ | — |
| Удельная теплоемкость c_p , кДж/(кг·К) | 1,735 | 2,04 |
| Вязкость μ , Па·с, (при 20°C) | 0,078 | 0,080 |
| Поверхностное натяжение σ , н/м | 0,0322 (20°C) | 0,0317 (25°C) |
| Теплота испарения r , кДж/моль (при 20°C) | 44,6 | 40,4 |
| Термический коэффициент объемного расширения β , 1/°C (при 25°C) | $9,719 \cdot 10^{-4}$ | $11 \cdot 10^{-4}$ |
| Критическая температура $T_{кр}$, °C | 373 | 386 |
| Критическое давление $P_{кр}$, МПа | 3,93 | 4,84 |
| Коэффициент преломления n_D^{20} | 1,54682 | 1,5386 |

Зависимость ряда физических свойств стирола от температуры дается эмпирическими уравнениями:

для давления паров P (P – в мм рт. ст., T – в °C):

$$\lg P = 7,2788 - \frac{1649,6}{T + 230};$$

для плотности ρ_T :

$$\rho_T = 0,9240 - 0,000918 \cdot T;$$

для поверхностного натяжения σ_T (30...90 °C):

$$\sigma_T = 34,16 - 0,10735 \cdot T - 0,0002466 \cdot T^2.$$

Таблица 2

Зависимость некоторых свойств стирола от температуры

| Температура, °C | Плотность, мг/м ³ | Вязкость, Па·с | Удельная теплоемкость, кДж/(кг·K) | Давление, мм рт. ст. | Теплота испарения, кДж/моль |
|-----------------|------------------------------|----------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------------|
| 0 | 0,9238 | 9,76 | 1,634 | 1,3 | 44,6 |
| 10 | 0,9150 | 8,77 | 1,660 | 2,6 | 44,2 |
| 20 | 0,9063 | 7,81 | 1,686 | 4,9 | 43,8 |
| 25 | 0,9019 | 7,30 | 1,700 | 6,6 | 43,6 |
| 30 | 0,8975 | 6,94 | 1,719 | 8,8 | 43,3 |
| 40 | 0,8887 | 6,21 | 1,748 | 15,2 | 42,9 |
| 50 | 0,8800 | 5,52 | 1,781 | 25,0 | 42,5 |
| 60 | 0,8712 | 4,90 | 1,809 | 39,8 | 42,0 |
| 70 | 0,8624 | 4,38 | 1,843 | 61,0 | 41,6 |
| 80 | 0,8537 | 3,92 | 1,884 | 92,0 | 41,2 |
| 90 | 0,8449 | 3,48 | 1,927 | 134,0 | 40,7 |
| 100 | 0,8361 | 3,12 | 1,980 | 192,0 | 40,2 |
| 110 | 0,8274 | 2,78 | 2,042 | 270,0 | 39,7 |
| 120 | 0,8186 | 2,48 | 2,110 | 371,0 | 39,3 |
| 130 | 0,8098 | 2,21 | 2,165 | 500,0 | 38,7 |
| 140 | 0,8011 | 1,96 | 2,240 | 665,0 | 38,2 |
| 150 | 0,7925 | 1,75 | 2,320 | 880,0 | 37,6 |

Таблица 3

Основные физические свойства полистирола

| Свойства | Численные значения |
|---|--|
| Плотность, мг/м ³ (при 20°C) | 1,04...1,065 (аморфн.) 1,12 (кристалл.) |
| Удельная теплоемкость, кДж/(кг·K) | 1,258 (при 20°C); 1,84 (при 100°C) |

Продолжение табл. 3

| Свойства | Численные значения |
|---|--|
| Термический коэффициент объемного расширения, $1/^\circ\text{C}$ | $(1,7 \dots 2,1) \cdot 10^{-4}$ при $T < T_d$ $(5,1 \dots 6,0) \cdot 10^{-4}$ при $T > T_d$ |
| ΔH сгорания, кДж/моль | $-434 \cdot 10^3$ |
| ΔH растворения, кДж/моль | $-3,59$ |
| Коэффициент преломления (в блоке) | $1,59 \dots 1,60$ |
| Коэффициент Пуассона | $0,325$ |
| Вязкость расплава η , Па·с (при 217°C) | $\lg \eta_r = (3,4 \cdot \lg \bar{M} - K) \cdot 0,1$ при $M > 38\,000$; $K = 13,4$ |
| dp/dt , мг/(м ³ ·К) | $-2,65 \cdot 10^{-4}$ при $T < T_d$ $-6,05 \cdot 10^{-4}$ при $T > T_d$ |
| dc_p/dt , кДж/(кг·К) | $40,4 \cdot 10^{-4}$ |
| Коэффициент теплопроводности λ , Вт/(м·К) | $0,1165$ (при 50°C) $0,1276$ (при 100°C) |
| ΔH плавления кристаллов, кДж/моль | $8,373$ |
| Диэлектрическая проницаемость, ϵ | $2,49 \dots 2,55$ |

1.2. Очистка стирола

Перед полимеризацией стирол необходимо очистить, так как он может содержать в качестве примесей ингибиторы (стабилизаторы), вводимые в мономер для предохранения его от полимеризации во время хранения. Кроме ингибиторов, примеси обычно состоят из небольших количеств этилбензола, хлоридов, воды, серы, альдегидов, а также полимеров.

Примеси, содержащиеся в мономерном стироле, в значительной степени влияют на качество получаемого из него полимера. Так, например, небольшое количество этилбензола, испаряясь из полистирола, может вызывать его растрескивание или потускнение. Большое количество этилбензола понижает молекулярный вес полистирола. Вода, растворенная в мономере, способна вызвать помутнение полимера и ухудшить его диэлектрические свойства. При действии на стирол кислорода воздуха в результате окисления стирола образуются альдегиды и перекиси. Альдегиды понижают молекулярный вес, ухудшают диэлектрические свойства полистирола. При разложении перекисей при повышенных температурах образуются газообразные вещества, например углекислый газ, что сопровождается присутствием в блочном полистироле пузырьков и пор. Сера понижает молекулярный вес и ухудшает светостойкость полученного полимера. Присутствие небольшого количества полимера, образующегося в стироле при продолжительном хранении, повышает его вязкость, но не мешает дальнейшей полимеризации. Присутствие полистирола в стироле может оказать вредное влияние в том случае, когда мономер применяют для получения сополимеров.

При очистке мономерного стирола следует избегать или свести к минимуму действие на него меди или ее сплавов, следов кислот, воздуха и нагревания (за исключением тех случаев, когда в стироле содержатся ингибиторы).

Мономер обычно очищается перегонкой под вакуумом, так как вследствие сравнительно высокой температуры кипения стирола (145°C) во время разгонки при нормальном давлении происходит его полимеризация. Перегонку ведут в колбе Кляйзена при нагревании на песчаной бане. Для предотвращения полимеризации стирола во время его перегонки в колбу необходимо добавить вещества, препятствующие полимеризации (ингибиторы). Обычно вводят гидрохинон в количестве около 0,2% от массы перегоняемого мономера, а также серный цвет, алюминиевый порошок, фенол и некоторые другие вещества. Очень эффективным стабилизатором стирола и против полимеризации, и против окисления является *n*-третбутилпирокатехин, введение 0,001% которого достаточно для стабилизации стирола, предназначенного для длительного хранения.

Перегонка под вакуумом должна проводиться при температуре не выше 100°C (давление 50...100 мм рт. ст.). Для предотвращения полимеризации во время перегонки в перегонный сосуд следует добавить 0,2...0,3% гидрохинона, серного цвета или *n*-третбутилпирокатехина.

Дистиллат собирают в чистый сухой сосуд, охлаждаемый льдом или ледяной водой до 5°C. Для предотвращения окисления стирола во время перегонки через капилляр перегонной колбы пропускают азот. Для уменьшения толчков при перегонке перед началом нагревания содержимого колбы в нее вводят кусочки необожженной глины или другие кипелки.

Перегоняющийся стирол собирают по фракциям. Первую фракцию, не имеющую постоянной температуры кипения при установленном неизменяющемся разрежении или мутную от присутствия влаги, отбрасывают. Вторую фракцию, имеющую постоянную температуру кипения при установленном разрежении (44...46°C при 40 мм рт. ст. или 60...63°C при 60 мм рт. ст.), собирают как чистый стирол. Третью фракцию, тоже не имеющую постоянной температуры кипения, часто содержащую возгоняющийся ингибитор, также отбрасывают. Для полимеризации употребляется вторая фракция, после предварительного анализа чистоты полученного стирола.

На рисунке 1 изображен прибор для разгонки в вакууме.

Так как процесс перегонки ведут под разрежением, для контроля остаточного давления в системе между приемником и предохранительной склянкой (на рис. 1 не показана) помещен ртутный манометр. Предохранительная склянка защищает вакуум-насос от попадания в масло насоса органических паров, а в случае использования водоструйного вакуум-насоса предотвращает попадание воды в приемник.

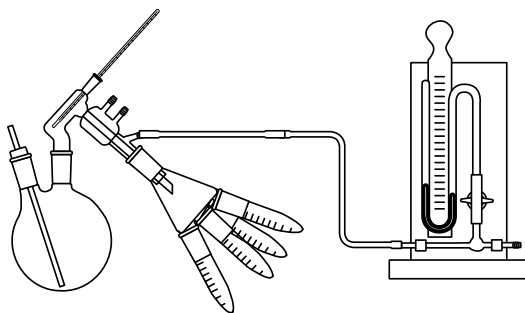


Рисунок 1 – Прибор для разгонки в вакууме

Если в стироле нет других загрязнителей кроме гидрохинона или *n*-третбутилпирокатехина, то последние можно удалить промывкой щелочью без последующей перегонки. В этом случае стирол несколько раз промывают в делительной воронке 5...10%-ным водным раствором щелочи до прекращения окрашивания щелочного раствора. Затем для удаления щелочи мономер промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции промывной воды. Поглощенная стиролом вода удаляется вымораживанием при температуре до -15°C или же высушиванием безводным сернокислым или хлористым кальцием либо силикагелем. Другие осушители применять не рекомендуется во избежание введения в стирол нежелательных загрязнений.

Стирол, предназначенный для полимеризации в эмульсии, после промывки водой можно не осушать. Хранить стирол следует в темноте и при низкой температуре для предотвращения полимеризации.

1.3. Анализ стирола

Качественное определение стирола

Качественное определение стирола можно осуществить путем фракционной перегонки и установления точки кипения или определением показателя преломления.

Определение показателя преломления

В средах неодинаковой плотности скорость распространения света различна. При прохождении из одной среды в другую луч меняет свое направление, т. е. преломляется.

Угол падения света с углом отражения связан следующим соотношением:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v_1}{v_2} = n_1,$$

где v_1 и v_2 – скорости распространения света в исследуемой среде и воздухе (или пустоте). Показатель преломления обозначается через n_D^{20} . Верхний индекс обозначает температуру, при которой проводилось определение, а нижний показывает, что определение было произведено в условиях натриевого света (при длине волны натриевой линии спектра, равной 589,3 мкм).

Величину показателя преломления определяют в приборах, называемых рефрактометрами (рис. 2).



Рисунок 2 – Общий вид рефрактометра Аббе

Основной типичный узел рефрактометров типа Аббе – комплекс призм – измерительной и осветительной. Тонкий слой исследуемой жидкости находится между плотно прижатыми гранями обеих призм. Поверхность осветительной призмы, соприкасающаяся с исследуемой жидкостью, матовая, шероховатая, рассеивает свет, входящий через нее в слой жидкости, вследствие чего лучи света пронизывают жидкость в разных направлениях.

Лучом, угол падения которого наиболее близок к прямому (предельный луч), видимое в зрительную трубу поле делится на темную и светлую половины. С помощью специального маховичка можно блок призм установить в такое положение, при котором предельный луч будет совмещен с оптической осью зрительной трубы, а граница светлого и темного полей – с видимым в трубу пересечением двух прямых линий, через которое проходит

эта воображаемая ось. По положению наблюдаемой в визирную трубку отсчетной линии на шкале определяют величину показателя преломления.

Граница темного и светлого полей оказалась бы размытой и окрашенной во все цвета радуги вследствие разложения белого света при прохождении его через измерительную призму. Для предупреждения этого явления в рефрактометрах типа Аббе применяются специальные устройства – компенсаторы дисперсии.

Коэффициент преломления жидкостей значительно изменяется под влиянием температуры. Поэтому в рефрактометрах для повышения точности применяется термостатирование. Термостатирование в рефрактометрах типа Аббе осуществляется циркуляцией воды определенной температуры через нижнюю и верхнюю камеры призмленного блока. Температура должна поддерживаться с точностью $\pm 0,1 \dots 0,5^\circ\text{C}$.

На нижнюю призму наносят несколько капель испытуемой жидкости, опускают верхнюю призму и устанавливают окуляр прибора на резкость (вдвигая и выдвигая его) соответственно глазу наблюдателя. Предварительно перед работой надо протереть обе призмы фланелевой тряпочкой, смоченной спиртом, а затем эфиром. Призмы должны быть совершенно чистыми. Протирать призмы чем-либо жестким не следует, так как стекло призм легко может быть поцарапано. Не следует также призмы трогать руками, чтобы не оставить на стекле жирных пятен.

Через окуляр прибора видна шкала показателя преломлений в интервале значений от 1,200 до 1,700. Ручку прибора, на которой прикреплен окуляр, можно поднимать и опускать вдоль шкалы. Окуляр направляют так, чтобы видимая граница раздела между темной и светлой частью поля зрения совпала с тремя черточками, нанесенными по диаметру окуляра.

Отсчет на шкале прибора нельзя производить, если пограничная линия размыта и окрашена в различные цвета радуги. Вращением винта-компенсатора на ручке прибора добиваются ясной, резко очерченной и бесцветной границы раздела между светлой и темной частями поля зрения.

Перед работой проверяют нулевую точку прибора по показателю преломления дистиллированной воды, величина которой равна 1,3330 (при 20°C). Если нулевая точка прибора сбита, то при помощи соответствующего ключа подвинчивают регулировочный винт до требуемого показания шкалы через люк, расположенный в верхней части прибора. Кроме воды, для проверки правильности показания прибора могут быть использованы и другие жидкости, имеющие точно определенные показатели преломления. Например, четыреххлористый углерод имеет значение $n_D^{20} = 1,4607$, хлороформ – 1,4490, а бензол – 1,5011.

Рефрактометрия может быть использована также для определения концентрации ряда веществ в растворах, для которых известно изменение величины показателя преломления на каждый процент растворенного вещества. Так, пользуясь данными таблицы 4, определяют глубину превращения стирола в полистирол в данный момент времени.

Таблица 4

Зависимость n_D от степени превращения стирола в полистирол

| Степень превращения стирола, % | Показатель преломления | Степень превращения стирола, % | Показатель преломления | Степень превращения стирола, % | Показатель преломления |
|--------------------------------|------------------------|--------------------------------|------------------------|--------------------------------|------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 0 | 1,5420 | 15 | 1,5495 | 29 | 1,5540 |
| 2 | 1,5429 | 16 | 1,5500 | 30 | 1,5543 |
| 3 | 1,5435 | 17 | 1,5504 | 31 | 1,5548 |
| 4 | 1,5441 | 18 | 1,5508 | 32 | 1,5552 |
| 5 | 1,5446 | 19 | 1,5511 | 33 | 1,5556 |
| 6 | 1,5451 | 20 | 1,5515 | 34 | 1,5563 |
| 7 | 1,5455 | 21 | 1,5518 | 35 | 1,5568 |
| 8 | 1,5461 | 22 | 1,5520 | 36 | 1,5574 |
| 9 | 1,5465 | 23 | 1,5523 | 37 | 1,5577 |
| 10 | 1,5468 | 24 | 1,5525 | 38 | 1,5581 |
| 11 | 1,5475 | 25 | 1,5528 | 39 | 1,5584 |
| 12 | 1,5482 | 26 | 1,5531 | 40 | 1,5589 |
| 13 | 1,5488 | 27 | 1,5534 | | |
| 14 | 1,5492 | 28 | 1,5537 | | |

Идентификация стирола

Идентификацию стирола можно проводить также окислением его до *n*-нитробензойной кислоты и восстановлением последней до *n*-аминобензойной кислоты. В результате диазотирования *n*-аминобензойной кислоты с β -нафтолом получают краситель ярко-красного цвета.

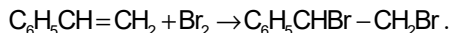
В круглодонную колбу с обратным шариковым холодильником помещают 0,1...0,2 г стирола, приливают 5 мл концентрированной азотной кислоты и нагревают при кипении в течение 1 ч. К раствору приливают 20 мл воды, переносят его в воронку и экстрагируют трижды по 10 мл серным эфиром. Экстракты соединяют, два-три раза промывают водой, промывные воды отбрасывают. Эфирные вытяжки три раза обрабатывают 5%-ным раствором NaOH по 5 мл. Эфирные слои отбрасывают, щелочные экстракты и промывную воду соединяют, нейтрализуют концентрированной HCl. Раствор нагревают на водяной бане и вносят 1 г гранулированного цинка для

восстановления нитробензойной кислоты. После растворения цинка жидкость нейтрализуют 20%-ным раствором NaOH, прибавляют избыток его для растворения гидроокиси цинка и экстрагируют эфиром. Эфирный слой отбрасывают. Щелочной раствор подкисляют концентрированной HCl, охлаждают до комнатной температуры и приливают 1 мл 0,5 н. раствора NaNO_2 . Полученную смесь вливают в избыток насыщенного раствора β -нафтола в 5%-ном растворе NaOH. Появление ярко-красного окрашивания, усиливающегося от прибавления 20%-ного раствора NaOH, указывает на присутствие стирола.

Количественное определение стирола

Количественное определение содержания стирола реактивом Кауфмана

Метод основан на определении количества брома, израсходованного на реакцию бромирования стирола, согласно уравнению



Приготовление реактива Кауфмана

Для приготовления реактива Кауфмана берут 13...14 вес. ч. бромистого калия, предварительно высушенного при 130°C , и растворяют в 100 вес. ч. перегнанного метилового спирта. Раствор фильтруют, затем к нему прибавляют 5,1 мл брома на 1 л раствора и оставляют стоять на 12...15 дней, после чего устанавливают его титр.

Определение титра приготовленного раствора

К 20 мл бромного раствора прибавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты и 20 мл 10%-ного йодистого калия. Смесь разбавляют равным количеством воды и оттитровывают выделившийся йод 0,1 н. гипосульфитом. После того как титр реактива Кауфмана практически перестанет изменяться, его используют для анализа.

Ход определения

В две конические колбы с пришлифованными пробками емкостью по 250 мл отвешивают на аналитических весах по 0,2 г стирола, приливают из бюретки по 30...35 мл реактива Кауфмана, взбалтывают и оставляют на 5...10 мин. После этого в каждую колбу из мерного цилиндра прибавляют по 10...15 мл 10%-ного раствора йодистого калия, разбавляют равным количеством воды, перемешивают и через 10...15 мин оттитровывают выделившийся йод 0,1 н. раствором гипосульфита натрия, прибавив в качестве индикатора несколько капель раствора крахмала. Параллельно ставят контрольный опыт (без навески стирола).

Содержание стирола x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(a - \epsilon) \cdot k \cdot 0,0052}{g} \cdot 100, \quad (1)$$

где a – количество 0,1 н. гипосульфита натрия, израсходованное на титрование контрольной пробы, мл; ϵ – количество 0,1 н. гипосульфита натрия, израсходованное на титрование пробы с навеской, мл; k – коэффициент нормальности 0,1 н. гипосульфита натрия; g – навеска стирола, г; 0,0052 – количество стирола, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. гипосульфита натрия, г.

Определение содержания стирола бромид-броматным методом

Реактивы. Бромид-броматный раствор, содержащий 5,939 г KBr и 1,66 г KBrO_3 в 1 л воды; концентрированная соляная кислота (плотность 1,19 г/см³); 10%-ный йодистый калий; 0,1 н. гипосульфит натрия; индикатор – раствор крахмала.

Ход определения

В две конические колбы с притертыми пробками емкостью по 250 мл отвешивают на аналитических весах по 0,1 г стирола. Растворяют каждую навеску в 5 мл этилового спирта-ректификата и приливают пипеткой по 50 мл бромид-броматного раствора. Затем в каждую колбу добавляют мерным цилиндром по 10 мл концентрированной соляной кислоты и, быстро закрыв колбу пробкой, перемешивают и оставляют в темном месте на 30 мин.

По истечении указанного времени в содержимое каждой колбы быстро вливают из мерного цилиндра по 10...15 мл 10%-ного водного раствора йодистого калия и титруют выделившийся йод 0,1 н. гипосульфитом натрия, добавив в качестве индикатора несколько капель раствора крахмала. Параллельно ставят контрольный опыт (без навески стирола).

Количество стирола определяют по формуле (1).

1.4. Меры безопасности при работе со стиролом

Стирол – горючий углеводород, поэтому при работе с ним и при его хранении должны соблюдаться меры предосторожности от пожара. Взрывоопасные концентрации паров стирола в смеси с воздухом при атмосферном давлении и температурах 29,3...65,3°C находятся в пределах от 1,1 до 6,1% об. При работе со стиролом следует избегать открытого огня, трения и статического электричества.

Пары стирола умеренно токсичны при вдыхании. Отличимый сладковатый, неприятный и резкий запах мономера, обусловленный присутствием альдегидов, легко распознается задолго до достижения токсичных концентраций паров мономера. Раздражение слизистых оболочек глаз и носа также ощущается уже при концентрациях 6,0...6,3 мг/л. Опасными считаются концентрации паров стирола в воздухе 10...12 мг/л, действующие в течение 8 ч, или концентрации 46 мг/л, действующие на организм 30...60 мин. Такие концентрации вызывают смерть у животных вследствие первичного действия на центральную нервную систему или пневмонии, происходящей от раздражения легких. Концентрация паров стирола 2 мг/л является максимально допустимой при действии на человека в течение 8 ч. Такая концентрация может быть определена по неприятному запаху.

Соприкосновения кожи с жидким стиролом следует избегать, так как повторное или продолжительное действие его вызывает раздражение.

Прием стирола внутрь опасен. Если он случайно попадет через рот, то немедленно необходимо принять рвотное, которое не должно содержать спирта, и вызвать врача.

При хранении стирола следует принять меры, предотвращающие самопроизвольную полимеризацию, для чего в мономер добавляют какой-либо ингибитор. Образование полимера во время хранения нежелательно не только потому, что это может отрицательно сказаться на последующей работе, но и вследствие выделения тепла во время полимеризации. Выделение тепла в закрытом сосуде может создать опасность взрыва из-за повышения давления паров мономера.

1.5. Дивинилбензол

Молекулярная масса дивинилбензола (диэтиленбензола, $C_6H_4(CH=CH_2)_2$) равна 130,18.

Известны три изомера дивинилбензола, свойства которых представлены в таблице 5.

Дивинилбензол вступает в большинство реакций, характерных для олефинов. Характерной особенностью дивинилбензола является его склонность к полимеризации. 1,4-дивинилбензол полностью полимеризуется в течение нескольких дней при комнатной температуре, 1,2-дивинилбензол полимеризуется в тех же условиях в течение нескольких недель. При нагревании или под действием света, а также под влиянием инициатора полимеризация ускоряется. Замедляется полимеризация дифениламином, дитретичным бутил- или амилгидрохиноном; гидрохинон и пирокатехин действуют на дивинилбензол гораздо слабее.

Полимеры дивинилбензола – прозрачные стеклообразные материалы, нерастворимые в органических растворителях. Это объясняется их сшитой структурой, обусловленной наличием двух винильных групп в структуре дивинилбензола.

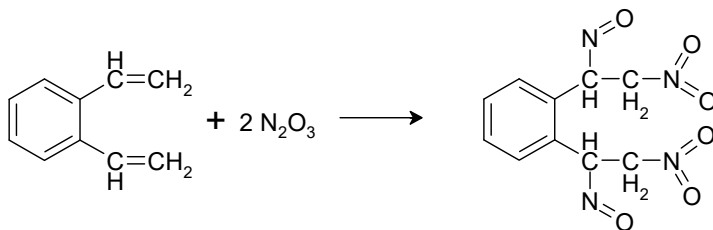
Таблица 5

Свойства изомеров дивинилбензола

| Изомер | $T_{пл}, ^\circ\text{C}$ | $T_{кип}, ^\circ\text{C}$ | $\rho_4^t, \text{кг/м}^3$ | n_D^t |
|---|--------------------------|--|---------------------------|---------------|
| <i>о</i> -дивинилбензол (1,2-дивинилбензол) | – | 7,5 (11 мм рт. ст.) | 934 (21°C) | 1,5760 (21°C) |
| <i>м</i> -дивинилбензол (1,3-дивинилбензол) | –52,25 | 210,55 (760 мм рт. ст.) При этой температуре полимеризуется | 929,4 (20°C) | 1,5746 (22°C) |
| <i>п</i> -дивинилбензол (1,4-дивинилбензол) | 31 | ≈ 180 (760 мм рт. ст.); 85...86 (16 мм рт. ст.); 52 (3 мм рт. ст.) | 913 (40°C) | 1,5280 (40°C) |

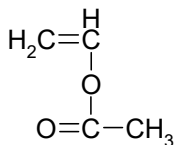
Именно поэтому дивинилбензол чаще всего применяют в качестве сомономера в производстве сополимеров со стиролом, акриловой и метакриловой кислотами, метилметакрилатом и метилакрилатом, с другими винильными мономерами. Соплимеры со стиролом обладают пониженной хрупкостью в сравнении с полистиролом, повышенной твердостью и термостойкостью. Нерастворимые сополимеры дивинилбензола с шарообразной формой гранул производят в промышленности для получения широкого ассортимента полимерных материалов с ионообменными свойствами.

Для количественного определения дивинилбензола используется реакция его с азотистой кислотой, в результате которой количественно образуется псевдонитрозит:



В промышленности дивинилбензол получают дегидрированием диэтилбензола. Технический дивинилбензол, как правило, 25...45%-ные растворы смеси изомеров дивинилбензола в этилстироле.

2.1. Свойства винацетата



Чистый винацетат представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с эфирным запахом. Температура кипения винацетата 73°C при 760 мм рт. ст. и 20°C при 90 мм рт. ст.; под давлением 30 мм рт. ст. винацетат кипит при 0°C; плотность $\rho_4^0 = 956,8 \text{ кг/м}^3$, $\rho_4^{20} = 934,2 \text{ кг/м}^3$; показатель преломления $n_D^{20} = 1,3958$;

молекулярный вес равен 86,5.

В промышленности винацетат получают из ацетилену и уксусной кислоты жидкофазным или парофазным способом.

Винацетат легко растворим в ароматических углеводородах (бензоле, толуоле, ксилоле), а также во многих других растворителях (например, в спирте, этилацетате). В воде при 20°C растворяется 2,5% винацетата, растворимость воды в винацетате при 20°C составляет 0,1%. Винацетат устойчив при нагревании до 400°C.

Ингибитором, обычно применяемым для стабилизации мономера, служит резинат меди (соль абиетиновой кислоты), сообщающий винил-ацетату синевато-зеленоватую окраску. Исчезновение окраски после продолжительного хранения показывает, что медь высадилась из раствора и ее стабилизирующее действие прекратилось. Добавления 0,05...0,2% резината меди вполне достаточно для стабилизации мономера, предназначенного для хранения и перевозок. В качестве ингибитора иногда применяют и дифениламин. Перед солями меди он имеет преимущество в том отношении, что замедляет появление нежелательной кислотности даже при продолжительном хранении винацетата в стальных резервуарах. Введение дифениламина в количествах 0,01...0,1% уже в значительной степени замедляет полимеризацию. При перевозках мономерный винил-ацетат рекомендуется стабилизировать 0,01...0,02% дифениламина с добавлением 0,01% резината или ацетата меди для большей гарантии. Стабилизированный таким образом мономер может храниться более 2 лет, не полимеризуясь и заметно не изменяя своих качеств. В качестве ингибиторов можно применять также серу и гидрохинон. Резинат меди и сера – нелетучие ингибиторы, поэтому имеют преимущества (особенно если мономер очищается перегонкой) перед летучим гидрохиноном. Нестабилизированный мономерный винацетат нельзя хранить более 24 ч. Хранение такого мономера дольше указанного времени, особенно в

больших количествах и в плотно закрытых сосудах опасно, так как может привести к взрыву.

Винилацетат применяется для гомополимеризации, а также сополимеризации с другими веществами, главным образом с винилхлоридом.

Мономерный винилацетат, применяемый в промышленности пластических масс, должен удовлетворять следующим техническим требованиям:

| | | |
|---|---|---|
| внешний вид | — | прозрачная бесцветная жидкость, не содержащая взвешенных частиц |
| содержание уксусной кислоты | — | не более 0,02% |
| перегоняется в пределах 71,8...73°C (при давлении 760 мм рт. ст.) | — | не менее 97% |
| содержание альдегидов | — | не допускается |

2.2. Очистка винилацетата

Перегонка является наиболее удобным методом отделения винил-ацетата от загрязнений и остатков веществ, применявшихся при его синтезе, а также от большинства ингибиторов. Обычно перегонка ведется при атмосферном давлении, поскольку винилацетат при температуре кипения (73°C) полимеризуется с небольшой скоростью. С целью разложения некоторых примесей рекомендуется, чтобы источник тепла имел температуру около 110°C. Перегонку можно вести также под вакуумом или с водяным паром. Если винилацетат был стабилизирован только резинатом меди, то последний можно удалить промывкой 10%-ным раствором уксуснокислого натрия или соды. В этом случае винилацетат подвергают последующей промывке водой и сушке безводным сульфатом натрия, не перегоняя его перед полимеризацией.

Перегонку винилацетата проводят нагреванием его в термостойкой круглодонной колбе со шлифом. С помощью шлифа колба соединяется с прямым холодильником. Аллонж соединяет холодильник с приемником. Не допускается нагревание на открытой плитке или открытом пламени горелки.

Для предотвращения полимеризации винилацетата во время перегонки в колбу необходимо добавить 0,2% гидрохинона от веса перегоняемого мономера. Для работы отбирают фракцию, кипящую в пределах 71...73°C. Фракции, кипящие ниже 71°C, а также выше 73°C, отбрасывают. Очищенный винилацетат употребляют для полимеризации, при необходимости проверяют его чистоту.

2.3. Анализ винилацетата

Качественное определение ацетальдегида

Приготовление спиртового раствора солянокислого гидроксилamina

В 1 л 95%-ного этилового спирта растворяют 5 г солянокислого гидроксилamina, затем прибавляют 5 мл 0,02%-ного раствора метил-оранжа. Цвет реакции доводят до оранжевого, добавляя по каплям раствор соляной кислоты. Реактив может храниться длительное время.

Ход определения

В пробирку помещают 5 мл реактива и прибавляют к нему 1 мл испытуемого винилацетата. Пробирку взбалтывают и через 1 мин сравнивают с цветом реактива до прибавления пробы. При отсутствии ацетальдегида изменения цвета не происходит. При содержании в пробе уже 0,05% альдегида наступает покраснение жидкости.

Определение содержания винилацетата

Реактивы

Реактив Кауфмана, 10%-ный раствор йодистого калия и 0,1 н. гипосульфит натрия, а также метанол, как и для количественного определения стирола.

Ход определения

В две конические колбы с пришлифованными пробками емкостью по 250 мл отвешивают на аналитических весах по 0,2 г винилацетата и вливают в них по 20 мл нейтрального метилового спирта. Колбы закрывают пробками и взбалтывают до полного растворения исследуемого продукта. Затем в каждую колбу приливают из бюретки по 30 мл реактива Кауфмана и оставляют их на 10 мин, после чего вводят по 10 мл 10%-ного раствора йодистого калия и по 20 мл дистиллированной воды. Спустя 5 мин выделившийся йод оттитровывают 0,1 н. гипосульфитом натрия в присутствии крахмала.

Параллельно ставят контрольный опыт (без навески). Содержание винилацетата x_1 (в %) вычисляют по формуле

$$x_1 = \frac{(a - b) \cdot k \cdot 0,0043}{g} \cdot 100,$$

где a – количество 0,1 н. гипосульфита натрия, израсходованное на титрование контрольной пробы, мл; b – количество 0,1 н. гипосульфита натрия, израсходованное на титрование пробы с навеской, мл; k – коэффициент нормальности 0,1 н. гипосульфита натрия; g – навеска винилацетата, г; 0,0043 –

количество винилацетата, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. гипосульфита натрия, г.

Определение содержания уксусной кислоты

В коническую колбу с притертой пробкой наливают 50 мл нейтрального этилового спирта, затем вводят навеску винилацетата в количестве 9...10 г, взбалтывают и быстро титруют 0,1 н. едким натром в присутствии фенолфталеина.

Содержание уксусной кислоты в винилацетате x_2 (в %) вычисляют по формуле

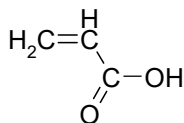
$$x_2 = \frac{a \cdot k \cdot 0,006}{g} \cdot 100,$$

где a – количество 0,1 н. едкого натра, израсходованное на титрование, мл; k – коэффициент нормальности 0,1 н. едкого натра; g – навеска винилацетата, г; 0,006 – количество уксусной кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. едкого натра, г.

2.4. Меры безопасности при работе с винилацетатом

Винилацетат представляет собой легковоспламеняющуюся жидкость с температурой вспышки (в открытом сосуде) 5°C. Исходя из этого, при работе с ним следует соблюдать необходимые меры противопожарной безопасности. Все работы с винилацетатом проводят вдали от источников открытого огня. Нагревание винилацетата с целью перегонки следует вести на предварительно нагретой водяной бане. Недопустимо хранение винилацетата в плотно закрытых сосудах без стабилизатора, так как при начавшейся полимеризации сильный разогрев массы может привести к взрыву.

3.1. Свойства акриловой кислоты



Акриловая кислота – бесцветная прозрачная жидкость с резким запахом, напоминающим уксусную кислоту. Температура кипения ее 141°C при 760 мм рт. ст., 71°C при 50 мм рт. ст. и 52...53°C при 22 мм рт. ст.; температура плавления 12,3...13,0°C; $\rho_4^{16} = 1062 \text{ кг/м}^3$, $\rho_4^{20} = 1051 \text{ кг/м}^3$; показатель преломления $n_D^{20} = 1,4224$; молекулярный вес равен 72,06.

Акриловая кислота хорошо растворяется в спирте, эфире и смешивается с водой во всех соотношениях. Применяется для получения растворимых в воде полимеров, а также сополимеров с другими мономерами.

3.2. Очистка акриловой кислоты

Акриловая кислота очищается перегонкой под вакуумом в колбе Клайзена в присутствии 5% гидрохинона в качестве стабилизатора от веса перегоняемого продукта (см. рис. 1).

Температура кипения чистой акриловой кислоты зависит от давления:

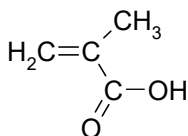
| | | | | | | | | | |
|-----------------------|-----|-----|-----|----|----|------|----|-------------|-----|
| P , мм рт. ст. | 760 | 753 | 249 | 50 | 30 | 15 | 14 | 12 | 7,7 |
| $T_{\text{кип}}$, °C | 141 | 140 | 100 | 71 | 70 | 48,5 | 42 | 39,5...40,2 | 20 |

3.3. Анализ акриловой кислоты

В две конические колбы с притертыми пробками емкостью 200...250 мл отвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г приблизительно по 1 г акриловой кислоты, быстро приливают в них по 15 мл нейтрализованного этилового спирта и после растворения навесок, добавив в качестве индикатора несколько капель фенолфталеина, содержимое колб титруют 0,5 н. едким кали до образования слабо-розового окрашивания. Содержание акриловой кислоты x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{a \cdot k \cdot 0,036}{g} \cdot 100,$$

3.4. Свойства метакриловой кислоты



Метакриловая кислота хорошо растворяется в воде, со спиртом и эфиром смешивается во всех соотношениях. Применяется для получения растворимых в воде полимеров, а также сополимеров с другими мономерами.

При повторной перегонке второй фракции выделяют еще некоторое количество чистого продукта.

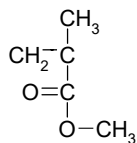
Анализ метакриловой кислоты проводят по методике, описанной выше для акриловой кислоты.

Содержание метакриловой кислоты x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{a \cdot k \cdot 0,043}{g} \cdot 100,$$

где a – количество 0,5 н. едкого кали, израсходованное на титрование, мл;
 k – коэффициент нормальности 0,5 н. едкого кали; g – навеска метакриловой кислоты, г; 0,043 – количество метакриловой кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. едкого кали, г.

4.1. Свойства метилового эфира и метакриловой кислоты



Метилловый эфир метакриловой кислоты (метилметакрилат – ММА) – бесцветная жидкость с эфирным запахом. Температура кипения ММА 100,3°C при 760 мм рт. ст.; показатель преломления $n_D^{20} = 1,414$, плотность $\rho_4^{20} = 936$ кг/м³; молекулярный вес равен 100,11.

Метилметакрилат легко смешивается с серным эфиром и спиртом и хорошо растворяется во всех обычных органических растворителях. Растворимость его в воде при комнатной температуре составляет 1,5%.

Метилметакрилат стабилизируется гидрохиноном, пирогаллолом, фенолом, резинатом меди и другими веществами. При хранении и перевозках мономер обычно стабилизируют гидрохиноном.

Применяется ММА как для гомополимеризации, так и для сополимеризации с другими веществами, например со стиролом, хлорстиролами, сложными диаллиловыми эфирами, с винилхлоридом, бутадиеном и др. Большое применение ММА нашел в производстве органического стекла.

Продажный метилловый эфир метакриловой кислоты, применяемый в промышленности пластмасс, должен удовлетворять следующим техническим требованиям:

| | |
|--|-------------------|
| содержание метилового эфира метакриловой кислоты | – не менее 99,7%; |
| содержание метакриловой кислоты | – не более 0,2%; |
| содержание головной фракции | – не более 3,5%; |
| активность | – 2...3,5 ч. |

4.2. Очистка метилметакрилата

Применяемый для полимеризации ММА необходимо очистить, так как он может содержать в качестве примесей ингибиторы (стабилизаторы), вводимые в мономер для предотвращения полимеризации во время хранения и перевозки. В качестве ингибитора обычно применяется гидрохинон, но могут быть использованы и другие вещества, например фенол, пирогаллол, алюминиевый порошок, резинат меди и др.

Метилметакрилат обычно очищается перегонкой при нормальном давлении, которая ведется в колбе Кляйзена (рис. 3) с дефлегматором или в

колбе Вюрца. Для предотвращения полимеризации ММА во время перегонки в колбу до нагревания ее содержимого вводят гидрохинон около 0,2% от веса перегоняемого мономера.

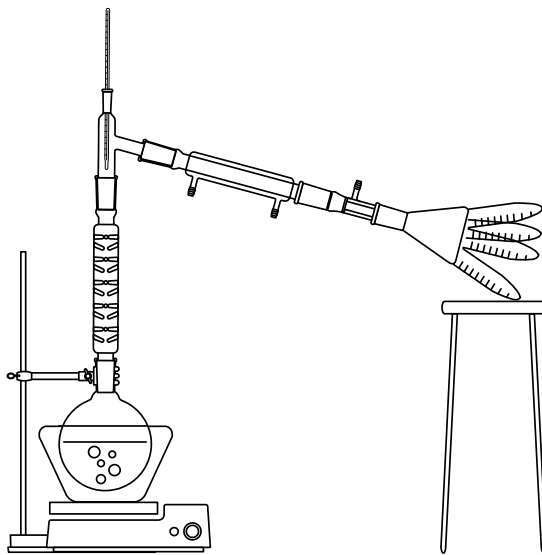


Рисунок 3 – Установка для очистки метилметакрилата

Перегоняющийся ММА собирают по фракциям. Первую фракцию, кипящую до 98°C или мутную от присутствия влаги, собирают отдельно. Вторую фракцию, кипящую в интервале температур $98\ldots 100,5^{\circ}\text{C}$, собирают в чистый сухой приемник. Третья фракция, кипящая при температуре выше $100,5^{\circ}\text{C}$, часто содержит возгоняющийся стабилизатор.

Первую и третью фракции отбрасывают, а вторую фракцию, являющуюся чистым продуктом, анализируют и употребляют для полимеризации.

4.3. Анализ метилметакрилата

Определение содержания свободной метакриловой кислоты в метилметакрилате

В две конические колбы с пришлифованными пробками емкостью по $100\ldots 150$ мл вводят по 10 мл нейтрализованного этилового спирта и взвешивают их на аналитических весах с точностью до $0,01$ г.

Затем туда же отвешивают по 10 г метилового эфира метакриловой кислоты и содержимое колб титруют 0,1 н. едким кали в присутствии фенолфталеина до не исчезающего в первый момент розового окрашивания. Во время титрования сильно взбалтывать колбы не рекомендуется.

Содержание метакриловой кислоты x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{a \cdot k \cdot 0,086}{g} \cdot 100,$$

где a – количество 0,1 н. едкого кали, израсходованное на титрование, мл; k – коэффициент нормальности 0,1 н. едкого кали; g – навеска метакриловой кислоты, г; 0,086 – количество метакриловой кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. едкого кали, г.

Определение содержания метилового эфира метакриловой кислоты

Реактивы. Этиловый спирт (нейтрализованный), 0,1 н. едкое кали, фенолфталеин, 0,5 н. спиртовой раствор едкого кали, 0,5 н. соляная кислота.

Ход определения

В две конические колбы емкостью по 250 мл, снабженные пришлифованными обратными холодильниками, отвешивают на аналитических весах по 1 г эфира, добавляют в них по 10...15 мл нейтрализованного этилового спирта и нейтрализуют содержащуюся в эфире метакриловую кислоту 0,1 н. едким кали в присутствии фенолфталеина до появления не исчезающего слабо-розового окрашивания. Затем в каждую колбу из бюретки приливают по 40 мл 0,5 н. спиртового раствора едкого кали, присоединяют колбы к обратным холодильникам и нагревают на кипящей водяной бане в течение 3 ч. Верхний конец холодильников закрывают трубками, наполненными натронной известью. Одновременно ставят контрольный опыт. По окончании нагревания колбы охлаждают и содержимое их оттитровывают 0,5 н. соляной кислотой.

Количество метилового эфира метакриловой кислоты x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(a - b) \cdot k \cdot 0,05}{g} \cdot 100,$$

где a – количество 0,5 н. соляной кислоты, израсходованное на титрование контрольной пробы, мл; b – количество 0,5 н. соляной кислоты, израсходованное на титрование пробы с навеской, мл; k – коэффициент нормальности 0,5 н. соляной кислоты; g – навеска эфира, г; 0,05 – количество метилового

эфира метакриловой кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. едкого кали, г.

Определение степени чистоты метилметакрилата

Степень чистоты метилового эфира метакриловой кислоты определяют по количеству брома, присоединившегося к мономеру в результате бромирования.

Реактивы

Уксусная кислота 50%-ной концентрации; 0,1 н. бромид-броматная смесь; соляная кислота (плотность 1,19 г/см³); йодистый калий 10%-ной концентрации, 0,1 н. гипосульфит натрия; 2%-ный раствор крахмала (индикатор).

Ход определения

В бюкс на аналитических весах отвешивают около 2 г вещества, растворяют навеску в небольшом количестве 50%-ной уксусной кислоты и через воронку переносят в мерную колбу емкостью 100 мл. Бюкс и воронку несколько раз обмывают кислотой и промывную жидкость сливают в колбу. Добавлением кислоты доводят уровень до метки и, закрыв мерную колбу притертой пробкой, смесь тщательно перемешивают. В две чистые сухие конические колбы с пришлифованными пробками емкостью по 500 мл вводят пипеткой по 50 мл бромид-броматного раствора и по 10 мл приготовленного раствора MMA в уксусной кислоте. Затем туда же мерным цилиндром быстро прибавляют по 10 мл концентрированной соляной кислоты, закрывают колбы пробками и оставляют на 20 мин на рассеянном дневном свете. После этого быстро (в один прием) мерным цилиндром прибавляют по 10 мл 10%-ного раствора йодистого калия, колбы встряхивают и выделившийся йод оттитровывают 0,1 н. гипосульфитом натрия, добавив в качестве индикатора несколько капель крахмала. Параллельно ставят контрольный опыт (без навески).

Количество присоединившегося брома, или бромное число, x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(a - b) \cdot k \cdot 0,00799 \cdot 100}{10 \cdot g} \cdot 100,$$

где a – количество 0,1 н. гипосульфита натрия, израсходованное на титрование контрольной пробы, мл; b – количество 0,1 н. гипосульфита натрия, израсходованное на титрование пробы с навеской, мл; k – коэффициент нормальности 0,1 н. гипосульфита натрия; g – навеска вещества, г; 0,00799 –

количество брома, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. гипосульфита натрия, г.

Степень чистоты ММА x_1 (в %) вычисляют по формуле

$$x_1 = \frac{x}{159,8} \cdot 100,$$

где x_1 – найденное бромное число; 159,8 – теоретическое бромное число метилметакрилата.

4.3.4. Определение содержания стабилизатора (гидрохинона)

Реактивы

0,5 н. раствор йода, 5%-ный раствор крахмала, 0,1 н. раствор гипосульфита натрия.

Ход определения

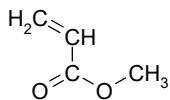
Метод определения основан на взаимодействии гидрохинона с йодом, взятым в избытке, и на последующем определении количества не вступившего в реакцию йода титрованием гипосульфитом натрия. При анализе ММА, содержащего не более 0,005% гидрохинона, в коническую колбу с притертой пробкой отвешивают 100 г испытуемого вещества, прибавляют туда 100 мл дистиллированной воды, точно 5 мл 0,5 н. раствор йода и около 5 мл 5%-ного раствора крахмала. Колбу энергично встряхивают в течение 1 мин и содержимое ее титруют 0,1 н. раствором гипосульфита натрия. Параллельно ставят контрольный опыт с образцом ММА, не содержащим гидрохинона.

Количество гидрохинона в процентах (x) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(a - b) \cdot k \cdot 0,0055}{g} \cdot 100,$$

где a – количество 0,1 н. гипосульфита натрия, израсходованное на титрование контрольной пробы, мл; b – количество 0,1 н. гипосульфита натрия, израсходованное на титрование пробы с навеской, мл; k – коэффициент нормальности 0,1 н. гипосульфита натрия; g – навеска образца ММА, г; 0,0055 – количество гидрохинона, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. гипосульфита натрия, г.

4.4. Свойства метилового эфира акриловой кислоты



Метилловый эфир акриловой кислоты (метилакрилат) представляет собой прозрачную жидкость с резким запахом. Температура кипения его 80,3°C при 760 мм рт. ст., 50°C при 270 мм рт. ст. и 20°C при 72 мм рт. ст.; показатель преломления $n_D^{20} = 1,404$ и $n_D^{25} = 1,401$, плотность $\rho_4^0 = 973,5$ кг/м³ и $\rho_4^{28} = 955,8$ кг/м³; молекулярный вес 86,09.

Метилакрилат легко растворяется в органических растворителях; растворимость его в воде составляет 5,2% вес.

Метилакрилат может быть стабилизирован гидрохиноном, серой, металлической медью, *n*-третбутилпирокатехином, пикриновой кислотой и некоторыми другими веществами. Пикриновая кислота обладает хорошим ингибирующим эффектом и при отсутствии кислорода, в то время как гидрохинон ингибирует мономеры только в его присутствии.

Применяется метилакрилат для гомополимеризации (с целью получения клеящих средств), а также для сополимеризации с винил- и винилиденхлоридом, бутадиеном, изобутиленом. Теплота полимеризации метилакрилата при 25°C равна 20,8±0,98 ккал/моль.

Технически пригодный метилакрилат имеет температуру кипения 79...82°C и кислотность (в пересчете на акриловую кислоту) 0,02%.

4.5. Очистка метилакрилата

Метилакрилат можно очистить от гидрохинона либо промывкой раствором щелочи с последующей отмывкой водой и сушкой сульфатом натрия, либо перегонкой под вакуумом. Методика очистки метилакрилата от гидрохинона аналогична методике очистки стирола.

Перегнанный и освобожденный от ингибитора мономер хранят при температуре не выше 5°C.

4.6. Анализ метилакрилата

Количественное определение содержания эфира

Количественное определение метилового эфира акриловой кислоты в исследуемом продукте проводят аналогично определению содержания метилового эфира метакриловой кислоты путем омыления навески вещества спиртовым раствором едкого кали. Методика определения содержания метилметакрилата приведена на с. 29.

Количество метилового эфира акриловой кислоты в процентах (*x*) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(a - b) \cdot k \cdot 0,043}{g} \cdot 100,$$

где a – количество 0,5 н. соляной кислоты, израсходованное на титрование контрольной пробы, мл; b – количество 0,5 н. соляной кислоты, израсходованное на титрование пробы с навеской, мл; k – коэффициент нормальности 0,5 н. соляной кислоты; g – навеска образца метилакрилата, г; 0,043 – количество метилового эфира акриловой кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. едкого кали, г.

Определение содержания стабилизатора (гидрохинона)

Содержание гидрохинона в метилом эфире акриловой кислоты определяют аналогично определению содержания гидрохинона в метилом эфире метакриловой кислоты (с. 31).

Определение кислотности (свободной акриловой кислоты)

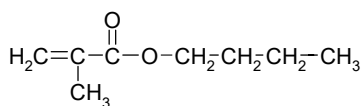
Методика определения кислотности (свободной акриловой кислоты) в метилакрилате аналогична методике определения свободной мет-акриловой кислоты в метилметакрилате (с. 28).

Количество свободной акриловой кислоты в процентах (x) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{a \cdot k \cdot 0,072}{g} \cdot 100,$$

где a – количество 0,1 н. едкого кали, израсходованное на титрование контрольной пробы, мл; k – коэффициент нормальности 0,1 н. едкого кали; g – навеска метилакрилата, г; 0,072 – количество акриловой кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. едкого кали, г.

4.7. Свойства бутилового эфира метакриловой кислоты



Бутилметакрилат (n -бутиловый эфир метакриловой кислоты) представляет собой прозрачную бесцветную жидкость. Температура кипения его 163...164°C при 760 мм рт. ст., 73°C при

30 мм рт. ст. и 51...52°C при 11 мм рт. ст.; показатель преломления $n_D^{15,6} = 1,426$ и $n_D^{25} = 1,421$, удельный вес $\rho_{15,6}^{15,6} = 889$ кг/м³, $\rho_4^{20} = 894$ кг/м³ и $\rho_{25}^{25} = 895$ кг/м³; молекулярный вес равен 142,19.

Бутилметакрилат хорошо растворяется в различных органических растворителях и практически не растворяется в воде. Он легко полимеризуется при нагревании в присутствии инициаторов. Применяется для производства стойких к атмосферным воздействиям пластических масс и эластичных пленок.

Полимер обладает хорошими адгезионными свойствами. При нагревании до 350°C полибутилметакрилат деполимеризуется с образованием мономера.

В технике бутилметакрилат получают из ацетонциангидрина и нормального бутилового спирта.

4.8. Очистка бутилметакрилата

Технический бутиловый эфир метакриловой кислоты в количестве 450...500 г загружают в круглодонную колбу, снабженную слочным дефлегматором высотой 0,5 м, прямым холодильником, термометром и приемником. В колбу также вставляют толстостенный капилляр, через который во время разгонки пускают углекислый газ или азот. Инертный газ должен проходить через две поглотительные склянки (Вульфа или Тищенко) с концентрированной серной кислотой для просушки и через пустую предохранительную склянку.

Вначале отгоняют головную фракцию, кипящую до 95°C при 300...400 мм рт. ст. Затем собирают фракции с температурой кипения 40...53°C при 29 мм рт. ст. и с температурой кипения 52...54°C при 12...13 мм рт. ст. (установка на рис. 3).

Выход второй (основной) фракции – около 131,5 г, что составляет 23% от теоретического.

Разогнанный бутиловый эфир метакриловой кислоты хранят на холоде в склянках из темного стекла с притертыми пробками, которые заливают парафином. Во избежание полимеризации в эфир вносят несколько кристалликов гидрохинона.

4.9. Анализ бутилметакрилата

Методы анализа бутилметакрилата сходны с методами анализа ММА и основаны на обычных реакциях определения эфирной группы (омылением) и двойной связи (бромированием).

При определении содержания бутилового эфира метакриловой кислоты в анализируемом продукте путем омыления навески вещества спиртовым раствором едкого кали (методика на с. 29) количество бутилметакрилата x (в %) рассчитывается по формуле

$$x = \frac{(a - b) \cdot k \cdot 0,071}{g} \cdot 100,$$

где a – количество 0,5 н. соляной кислоты, израсходованное на титрование контрольной пробы, мл; b – количество 0,5 н. соляной кислоты, израсходованное на титрование пробы с навеской, мл; k – коэффициент нормальности 0,5 н. соляной кислоты; g – навеска бутилметакрилата, г; 0,071 – количество бутилметакрилата, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. едкого кали, г.

Формулы для расчета бромного числа и степени чистоты бутилметакрилата такие же, как и для метилметакрилата (с. 31).

5.1. Свойства акрилонитрила

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ | \\ \text{C}-\text{N} \end{array}$$
 Акрилонитрил (нитрил акриловой кислоты) представляет собой прозрачную бесцветную жидкость. Температура кипения акрилонитрила $77,3^\circ\text{C}$ при 760 мм рт. ст.; показатель преломления $n_D^{20}=1,3911$ и $n_D^{25}=1,3884$, удельный вес $\rho_4^{20}=806 \text{ кг/м}^3$ и $\rho_4^{25}=800,4 \text{ кг/м}^3$; молекулярный вес равен 53,06.

Акрилонитрил во всех соотношениях смешивается с большинством полярных и неполярных растворителей (ацетоном, этиловым и метиловым спиртом, эфиром, этилацетатом, диоксаном, ароматическими углеводородами, четыреххлористым углеродом, петролейным эфиром, керосином). В воде при 20°C растворяется 7,3% вес. акрилонитрила; в свою очередь, растворимость воды в акрилонитриле при 20°C составляет 3,1% вес.

Акрилонитрил может продолжительное время (месяцами) храниться в металлической таре или стеклянных сосудах со стеклянными пробками в присутствии небольшого количества ингибитора (гидрохинона, пирогаллола, β -нафтиламина и др.). При температуре около 0°C образование полимера практически прекращается.

Применяется акрилонитрил в основном для сополимеризации с другими мономерами – метилметакрилатом, стиролом, хлористым винилиденом, для сополимеризации с бутадиеном с целью получения высококачественных бутадиен-нитрильных синтетических каучуков. В значительных количествах акрилонитрил применяется для изготовления синтетического волокна нитрон.

5.2. Очистка акрилонитрила

Так как акрилонитрил обычно хранят с небольшим количеством ингибитора, последний необходимо удалить прежде, чем продукт будет подвергнут полимеризации. Как правило, акрилонитрил очищают простой перегонкой. Если необходима особо тщательная очистка с удалением следов ингибитора, то продукт вначале промывают разбавленной серной кислотой или щелочью (в зависимости от природы ингибитора), затем сушат хлористым кальцием, после чего мономер перегоняют под небольшим вакуумом или без него, собирая фракцию, кипящую при температуре, отклоняющейся не более чем на $\pm 1^\circ\text{C}$.

Во время промывки следует принять меры предосторожности, так как вследствие значительной растворимости акрилонитрила в воде (до 7%) могут быть значительные потери его с промывными водами.

5.3. Анализ акрилонитрила

Для определения содержания акрилонитрила в исследуемом продукте пользуются либо методом Кьельдаля, либо определяют азот путем омыления нитрильных групп.

Определение содержания азота по методу Кьельдаля

Сущность метода состоит в том, что органическое вещество при нагревании с концентрированной серной кислотой разлагается до образования прозрачного бесцветного раствора. Углерод при этом окисляется в углекислоту, а азот превращается в аммиак, который остается в растворе в виде сернокислой соли. К разбавленному кислому раствору прибавляют избыток щелочи и отгоняют аммиак, улавливая его определенным количеством титрованной кислоты, остаток которой оттитровывают щелочью.

Процентное содержание акрилонитрила в исследуемом образце рассчитывают по количеству найденного азота.

Ход определения

Точную навеску анализируемого вещества в количестве 0,5...5,0 г помещают в круглодонную колбу емкостью 400...500 мл с длинным горлом (колба Кьельдаля), изготовленную из стекла хорошего качества. Сюда же прибавляют 20 мл концентрированной серной кислоты и колбу неплотно закрывают небольшим стеклянным шариком с короткой запаянной трубкой или маленькой воронкой. Затем колбу закрепляют с помощью лапки в слегка наклонном положении, ставят в вытяжной шкаф и нагревают.

Нагревание ведут постепенно, так как смесь может вспениться. После того как серная кислота в течение 15 мин доведена до кипения, в колбу прибавляют 10 г порошкообразного сернокислого калия и продолжают нагревание до тех пор, пока смесь не станет прозрачной и бесцветной или слегка окрашенной в соломенно-желтый цвет. После охлаждения жидкость переносят в перегонную колбу, содержащую 100 мл холодной воды и являющуюся частью прибора для отгонки аммиака. Колбу Кьельдаля многократно промывают небольшим количеством воды и промывные воды сливают в ту же перегонную колбу. Далее перегонную колбу соединяют с насадкой для дистилляции и стеклянной трубкой без водяного охлаждения. На рисунке 4 представлена колба Кьельдаля, а на рисунке 5 – прибор для дистилляции.

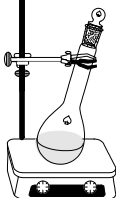


Рисунок 4 – Колба Кельдыля для определения содержания азота

Перед началом дистилляции через делительную воронку приливают 50 мл концентрированного раствора едкого натра. Во избежание толчков в колбу вносят 3...4 г цинкового порошка (или чистой цинковой фольги), который одновременно разлагает амидные соединения, если они образуются.

Перегонную колбу нагревают сначала осторожно, а затем до сильного кипения раствора. Выделяющиеся пары, содержащие аммиак, отгоняют и улавливают аммиак в приемной колбе, в которую налито 50 мл титрованной 1 н. серной кислоты.

В качестве индикатора применяют метилоранж или метилрот. Для выделения всего количества аммиака достаточно отогнать 100 мл дистиллята. Избыток серной кислоты, находящейся в приемной колбе, титруют 1 н. щелочью (NaOH или KOH) и по количеству выделившегося аммиака вычисляют содержание азота в анализируемом продукте.

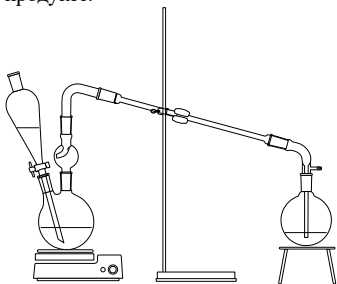


Рисунок 5 – Прибор для определения содержания азота (по Кельдалю)

Процентное содержание азота x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(a \cdot k - b \cdot k_1) \cdot 0,014}{g} \cdot 100,$$

где a – количество 1 н. серной кислоты, взятое для улавливания аммиака, мл; b – количество 1 н. щелочи, израсходованное на титрование избытка

серной кислоты после улавливания аммиака, мл; k – коэффициент нормальности 1 н. серной кислоты; k_1 – коэффициент нормальности 1 н. щелочи; g – навеска анализируемого акрилонитрила, г; 0,014 – количество азота, соответствующее 1 мл точно 1 н. серной кислоты, г.

На основании полученных данных вычисляют процентное содержание акрилонитрила x_1 (в %) по формуле

$$x_1 = \frac{x}{26,41} \cdot 100,$$

где x – найденное количество азота в анализируемом акрилонитриле, %; 26,41 – расчетный коэффициент для акрилонитрила.

Определение содержания азота омылением нитрильных групп

Сущность метода состоит в том, что нитрильную группу гидролизуют кипячением с избытком разбавленного раствора едкого натра и выделившийся аммиак оттитровывают кислотой. Но этот метод нельзя применять для определения летучих нитрилов, в частности акрилонитрила, поэтому метод видоизменяют нижеописанным способом.

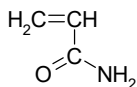
Вначале в колбе проводят реакцию взаимодействия 100 мл этилового спирта с небольшим кусочком металлического натрия. Затем навеску акрилонитрила вносят в стеклянную ампулу, которую помещают в колбу и там разбивают. Колбу закрывают пробкой и оставляют на 1 ч. Акрилонитрил вступает в реакцию, образуя высококипящий нитрил этоксипропионовой кислоты.

Ход определения

На аналитических весах в маленькой ампуле взвешивают 0,5...1 г акрилонитрила и переводят его в высококипящий нитрил этоксипропионовой кислоты по вышеприведенной методике. Полученный продукт переносят в перегонную колбу (такую же, как при определении затора по методу Кьельдаля, см. рис. 5) и, влив через делительную воронку избыток разбавленного раствора едкого натра, кипятят до полного гидролиза нитрильной группы. Выделяющийся аммиак улавливают титрованным раствором 1 н. серной кислоты.

Дальнейший ход анализа и расчеты проводят так же, как при определении содержания азота методом Кьельдаля.

5.4. Акриламид



Амид акриловой кислоты (акриламид) – белый хлопьевый порошок с температурой плавления 84,5°C и плотностью $\rho_4^{25} = 1270 \text{ кг/м}^3$; молекулярный вес равен 71,078.

Акриламид хорошо растворим в воде, метаноле и этаноле, ацетоне и слабее – в этилацетате, хлороформе и дихлорэтано. Перекристаллизовывается из бензольного раствора.

В щелочной среде реагирует с формальдегидом, образуя метилол-акриламид. Акриламид при хранении на воздухе в обычных условиях не полимеризуется, но очень быстро превращается в полимер при добавлении перекисных инициаторов в атмосфере инертного газа. Сополимеризация акриламида с непредельными соединениями проходит легко.

5.5. Меры безопасности при работе с акрилатами и метакрилатами

Все акриловые мономеры в той или иной степени токсичны, горючи и взрывоопасны и оказывают вредное воздействие на организм человека.

При вдыхании паров метилового эфира акриловой кислоты разрушается слизистая оболочка дыхательных путей. Длительное воздействие метилакрилата на организм вызывает острое отравление, сопровождающееся разрушением нервной ткани, внутренним кровоизлиянием и патологическими изменениями внутренних органов.

Попадание жидкого мономера на кожу вызывает ее раздражение, а попадание в глаза – раздражение, конъюнктивиты.

Содержание паров метилакрилата свыше 25 мг/л вызывает обильное выделение мокроты, что уже служит признаком недопустимых концентраций.

Учитывая сильное и опасное действие метилакрилата на организм, а также острый неприятный запах, работы с метилакрилатом следует проводить под тягой и с соблюдением соответствующих мер предосторожности.

Таблица 6

Свойства некоторых акрилатов и метакрилатов

| Свойства | Акрило- вая кис- лота | Метил- акрилат | Акрило- нитрил | Метакри- ловая кислота | Метил- метакри- лат |
|---------------------------------------|-----------------------------|-------------------|-------------------|------------------------------|---------------------------|
| Молекулярная масса | 72,06 | 86,09 | 53,06 | 86,09 | 100,11 |
| Плотность при 20°C, кг/м ³ | 1047,2 | 953,5 | 806 | 1015 | 944 |
| Температура, °C: | | | | | |
| плавления | 123 | – | –83 | 16,0 | –48 |
| кипения | 141,3 | 80,2 | 77,3 | 160,5 | 101,0 |

Продолжение табл. 6

| Свойства | Акрило- вая кис- лота | Метил- акрилат | Акрило- нитрил | Метак- риловая кислота | Метил- метак- рилат |
|---|-----------------------------|-------------------|-------------------|------------------------------|---------------------------|
| вспышки самовоспламенения | 48 440 | –15 465 | – 370 | 66 380 | 8,0 460 |
| Пределы взрываемости в смеси с воздухом, % об. | 1,9...5,4 | 1,2...13,0 | 3,0...17,5 | 0,7 | 1,5...12,5 |
| ПДК в воздухе производ- ственных помещений, мг/м ³ | 5,0 | 20,0 | 0,5 | 10,0 | 20,0 |

Метилметакрилат – горючий, легко воспламеняющийся продукт с очень низкой температурой вспышки (10°C), поэтому при работе с ним необходимо соблюдать правила противопожарной безопасности. В рабочем помещении обеспечивается хорошая вентиляция, не должно быть открытого пламени и искрящего оборудования, так как с воздухом метилметакрилат образует взрывоопасные смеси с пределами взрываемости 1,5...12,5 об. %.

Метилметакрилат в паровой фазе менее токсичен, чем этилацетат, и более токсичен, чем ацетон. Первый признак острого отравления – угнетенное состояние, после чего наступает нарушение дыхания, раздражение слизистой оболочки глаз.

Местное действие жидкого мономера на кожу оказывает временное слабое раздражение.

Высшие эфиры метакриловой кислоты (этил-, аллил- и бутилмет-акрилаты) вызывают токсическое действие, сходное с действием метилового эфира, но более слабое.

Акрилонитрил при нормальных условиях – жидкость, поэтому он может безопасно храниться в сосудах, предназначенных для обычных горючих веществ, например бензина, спирта и т. д.

При хранении и обращении с акрилонитрилом особенно необходимо иметь в виду такие его свойства, как легкая воспламеняемость, неустойчивость в присутствии перекисей и токсичность. Максимально допустимой концентрацией паров акрилонитрила в атмосфере рабочих помещений при ежедневном воздействии без вреда на организм считается концентрация 0,02%. Однако, несмотря на это, должны соблюдаться меры предосторожности, чтобы избежать действия паров акрилонитрила на организм даже при такой концентрации. Присутствие небольшого количества акрилонитрила в

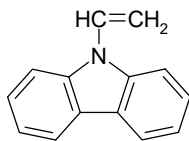
воздухе обнаруживается по запаху, сходному с запахом пиридина в разбавленном растворе. Необходимо избегать непосредственного соприкосновения кожи с жидким акрилонитрилом.

При длительном хранении акрилонитрила без ингибиторов необходимо иметь в виду его склонность к полимеризации, которая происходит только в присутствии перекисей. Хотя последние при действии кислорода воздуха обычно не образуются, однако даже небольшое количество загрязнений в мономере может легко привести к этому. Образующийся полимер, будучи нерастворимым в мономере, выпадает на дно сосуда, загрязняя продукт.

Низкая температура при хранении (около 0°C), так же как и ингибиторы, практически полностью предотвращает реакцию полимеризации.

Чтобы свести к минимуму образование перекисей вследствие возможного окисления содержащихся в мономере загрязнений, сосуды, в которых хранится акрилонитрил, следует заливать возможно полнее для уменьшения свободного воздушного пространства. Во избежание взрыва большие резервуары, предназначенные для хранения акрилонитрила, перед наполнением должны быть вычищены, высушены и продуты инертным газом.

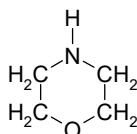
6.1. Свойства 9-винилкарбазола



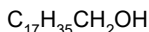
9-Винилкарбазол представляет собой бесцветный твердый кристаллический продукт с температурой плавления от 61 до 67°C. Чистый продукт, перекристаллизованный из метилового спирта, плавится при 67°C. Температура кипения при давлении 1 мм рт. ст. 110°C, при 2 мм рт. ст. 150...155°C; удельный вес расплавленного продукта при 70°C $\rho^{70} = 1094$ кг/м³, при 100°C $\rho^{100} = 1075$ кг/м³; молекулярный вес равен 193,24.

9-Винилкарбазол нерастворим в воде, растворяется в метаноле и этаноле, ацетоне, хлорбензоле, четыреххлористом углероде, эфире, уксусной кислоте, хлороформе, хлористом метиле, тетралине, гексане, циклогексане, диоксане, пентане, тетрагидрофуране, бензоле, лигроине.

Ингибиторами для мономера, предотвращающими продукт от потемнения во время хранения на свету, являются вещества основного характера – амины и амиды, например морфолин (тетрагидрооксазин), формамид, диметилформамид, а также некоторые спирты, например стеариловый и октадециловый. Наилучшие ингибиторы для 9-винилкарбазола – морфолин (I) и стеариловый спирт (II). Они надежно стабилизируют мономер при температурах до 100°C. Выше этой температуры действие указанных ингибиторов заметно снижается и при 120°C и выше совершенно прекращается.



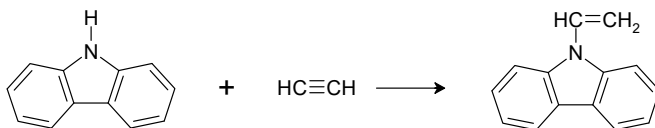
(I)



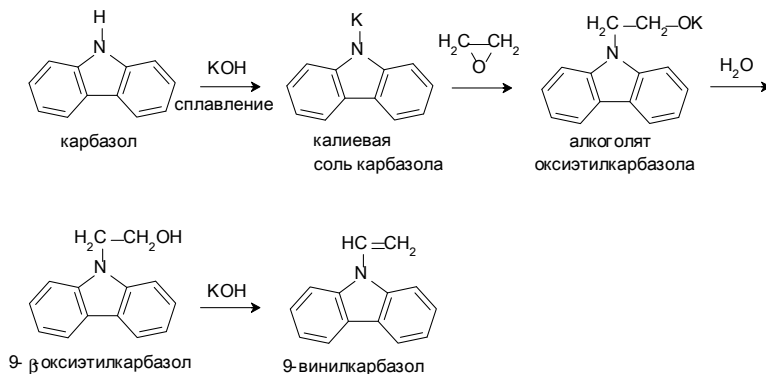
(II)

Применяется 9-винилкарбазол для гомополимеризации и главным образом для совместной полимеризации с другими мономерами с целью повышения теплостойкости полученных продуктов. 9-Винилкарбазол сополимеризуется со стиролом, акрилонитрилом, акриловой кислотой, этиленом, бутадиеном, полимеризующимися маслами (льняным, тунговым) и некоторыми другими веществами.

9-Винилкарбазол получают из карбазола и ацетилена при 180...200°C и давлении 10 атм по реакции:



С высоким выходом 9-винилкарбазол получается из карбазола и оксида этилена по схеме:



6.2. Подготовка 9-винилкарбазола для полимеризации

Чистота 9-винилкарбазола, применяемого для полимеризации, имеет большое значение: чем чище мономер, тем легче вызывается его полимеризация.

Мономер может быть очищен тщательной перегонкой под уменьшенным давлением в присутствии ингибиторов (например, щелочного металла или не слишком низкокипящего органического основания) для предотвращения полимеризации.

Чистый винилкарбазол, обладающий высокой склонностью к полимеризации, получают повторной кристаллизацией.

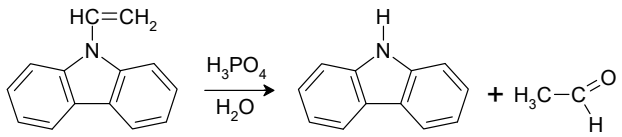
Кристаллический 9-винилкарбазол, полученный из растворителей, содержащих гидроксильные группы (например, из метилового спирта), полимеризуется медленнее, чем полученный из бензола или лигроина.

6.3. Анализ 9-винилкарбазола

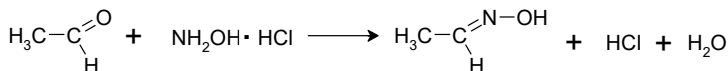
Содержание 9-винилкарбазола определяют методом оксимирования продукта его кислого гидролиза, элементным анализом на содержание азота, углерода и водорода, а также определением молекулярного веса и ненасыщенности (бромированием, с. 17).

Определение 9-винилкарбазола методом оксимирования продукта гидролиза

9-Винилкарбазол гидролизуются раствором ортофосфорной кислоты:



Выделившийся ацетальдегид определяют гидросиламиновым методом:



Ход определения

В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную форштоссом с брызгоуловителем, капельной воронкой и тубусом для введения мономера (рис. 6) вливают 50 мл этилового спирта и точную навеску 0,3...0,4 г 9-винилкарбазола.

В колбу-приемник наливают 25 мл 7%-ного спиртового раствора солянокислого гидросиламина и помещают ее в охлаждающую баню со снегом или льдом.

В капельную воронку наливают 3...4 мл 10%-ного раствора ортофосфорной кислоты.

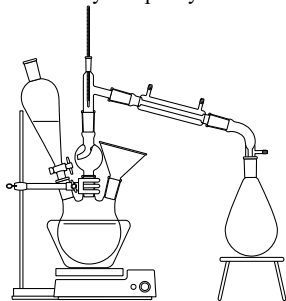


Рисунок 6 – Установка для определения 9-винилкарбазола методом гидролитического оксимирования

Сначала нагревают реакционную колбу на водяной бане до 50...60°C для растворения 9-винилкарбазола в спирте. Затем приливают по каплям ортофосфорную кислоту и на

кипящей бане отгоняют образовавшийся ацетальдегид в приемник, где он реагирует с солянокислым гидроксиламином. Отгонка продолжается около 1 ч, после чего в приемник вливают через воронку 100 мл воды, закрывают его пробкой и оставляют на 1 ч при 20°C.

В аналогичных условиях проводят контрольный опыт, для чего в колбу приливают 50 мл спирта, прибавляют из капельной воронки 3...4 мл раствора ортофосфорной кислоты и проводят перегонку в течение ≈ 1 ч, через воронку добавляют 100 мл воды, закрывают пробкой и оставляют на 1 ч при 20°C.

Обе пробы титруют раствором 0,5 н. NaOH из микробюретки в присутствии метилоранжа в качестве индикатора.

Содержание 9-винилкарбазола x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(a - b) \cdot k \cdot 0,0966}{g} \cdot 100,$$

где a и b – объемы 0,5 н. раствора NaOH, затраченные на титрование анализируемой и контрольной проб, мл; k – поправка к титру 0,5 н. NaOH; g – навеска мономера, г; 0,00966 – количество 9-винилкарбазола, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора NaOH.

6.4. Меры безопасности при работе с 9-винилкарбазолом

9-Винилкарбазол – токсичное вещество, поэтому при работе с ним необходимо соблюдать меры предосторожности.

При действии этого вещества на кожу развивается дерматит. Степень заболевания зависит от продолжительности воздействия и от чувствительности к 9-винилкарбазолу, которая у разных людей неодинакова.

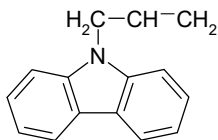
При отравлении винилкарбазолом в начале заболевания наблюдается резкое повышение температуры. Необходимо избегать вдыхания паров и пыли 9-винилкарбазола и их попадания на кожу.

При работе с 9-винилкарбазолом рекомендуется соблюдать следующие меры предосторожности:

- рабочее помещение должно иметь хорошую вентиляцию. Все работы с 9-винилкарбазолом проводить в вытяжном шкафу;
- во время работы с 9-винилкарбазолом необходимо надевать защитную одежду, включая резиновые перчатки;
- для защиты лица, шеи и других открытых частей тела, подвергающихся действию 9-винилкарбазола, следует смазывать их защитной мазью или вазелином.

Глава 7. 9-Аллилкарбазол

7.1. Свойства 9-аллилкарбазола



9-Аллилкарбазол – твердое кристаллическое вещество белого цвета с температурой плавления 56°С. 9-Аллилкарбазол нерастворим в воде, хорошо растворяется в метилэтилкетоне, ацетоне, диоксане, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, при нагревании растворяется в этаноле, метаноле, изопропаноле. На основе 9-аллилкарбазола могут быть получены полимеры в присутствии активаторов как радикального, так и ионного типа. Наиболее эффективными катализаторами полимеризации 9-аллилкарбазола, а также его сополимеризации с эпоксикарбазолилпропаном и карбазолиллирираном являются такие кислоты Льюиса, как эфират трехфтористого бора $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и диэтилалюминийхлорид $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$.

7.2. Очистка 9-аллилкарбазола

9-Аллилкарбазол в виде сухого осадка, полученного после синтеза, очищают от примесей перекристаллизацией из этилового или изопропилового спирта (6 мл/г) до температуры плавления 55...56°С, не изменяющейся при последующих перекристаллизациях.

7.3. Анализ 9-аллилкарбазола

Определение температуры плавления

Температуру плавления 9-аллилкарбазола определяют в стеклянном капилляре, запаянном с одного конца. Температуры плавления химически чистых веществ являются постоянными величинами. Побочные вещества приводят к снижению этих величин. Температура плавления – интервал двух температур: начальной, при которой вещество начинается плавиться, и конечной – когда вещество все расплавилось.

Для чистого вещества колебания этих величин в пределах не более 1...2°С. Наличие большого температурного интервала указывает на присутствие примесей в испытуемом веществе.

В справочной литературе и в государственном стандарте указывают обычно точку плавления – среднее арифметическое начальной и конечной температуры плавления.

Ход определения

Прибор для определения температуры плавления изображен на рисунке 7. Прибор состоит из круглодонной колбы, в которую налит глицерин, или вазелиновое масло (при температуре плавления исследуемого вещества не выше 290°C), или смесь ацетата калия и ацетата натрия в соотношении 3:2 (при температуре плавления исследуемого вещества от 290 до 400°C). Испытуемое вещество, предварительно высушенное в течение 2 ч при $100\ldots 105^{\circ}\text{C}$, помещают в запаянный с одного конца капилляр с диаметром 1 мм и длиной 4...6 см. Слой вещества в капилляре не должен превышать 3...5 мм. Для уплотнения набранного вещества капилляр бросают на твердую поверхность через стеклянную трубку длиной не более 60 см и диаметром 12...16 мм. Наполненный веществом капилляр закрепляют при помощи резинки к термометру и помещают в прибор.

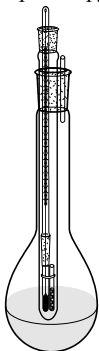


Рисунок 7. – Прибор для определения температуры плавления

Прибор нагревают до температуры на $20\ldots 30^{\circ}\text{C}$ ниже предполагаемой температуры плавления. Затем температуру поднимают со скоростью 2°C за минуту, а за 5°C до ожидаемой температуры на $0,5^{\circ}\text{C}$ в минуту.

Плавление первых капель расплавленного вещества в капилляре соответствует началу температуры плавления, а исчезновение последних крупинок твердого вещества – концу плавления. Процесс следует проводить в вытяжном шкафу с опущенным стеклом или в предохранительных очках.

Точность определения температуры плавления зависит от высоты вещества в капилляре и режима нагрева прибора.

ИК-спектроскопия 9-аллилкарбазола

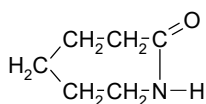
Небольшое количество 9-аллилкарбазола помещают на поверхность призмы приставки однократного нарушенного полного внутреннего отражения (Diamond ATR, ОНПВО) и записывают ИК-спектр области 600...4000 см^{-1} . Спектр содержит характерные полосы с максимумами поглощения при 1465, 1590 и 1601 см^{-1} (скелетные колебания карбазольного гетероцикла), 726 и 760 см^{-1} , подтверждающие наличие незамещенного карбазольного кольца, а также полосы при 912, 972 и 987 см^{-1} , соответствующие колебаниям атомов водорода у двойной аллильной связи.

Элементный анализ 9-аллилкарбазола

Микрометодом, общепринятым для всех органических соединений, может быть определено содержание атома азота в пробе 9-аллилкарбазола. Например, найденное количество азота составило 6,80%; вычисленное – 6,75%.

Содержание азота в пробе 9-аллилкарбазола определяют также полумикрометодом (метод Кьельдаля), описанным ранее (с. 37).

8.1. Свойства капролактама



Капролактam – лактам ϵ -аминокапроновой кислоты (ϵ -капролактam), по внешнему виду представляет собой белое кристаллическое вещество в виде порошка или плоских оплавленных кусочков с температурой плавления 69...70°C, температурой кипения 258°C при 760 мм рт. ст. и 139°C при 12 мм рт. ст.; удельный вес $\rho^{75} = 1020$ кг/м³; показатель преломления $n_D^{70} = 1,4784$, $n_D^{75} = 1,4768$, $n_D^{90} = 1,4710$.

| | |
|--|---------------------|
| порошок или кусочки толщиной | – не более 0,6 мм |
| температура затвердевания | – не менее 68,7°C |
| стабильность цвета раствора в уксусной кислоте | – 24 ч |
| прозрачность 25%-ного водного раствора | – не менее 10 см |
| влажность | – не более 0,2% |
| механические примеси | – не более 0,00075% |

Капролактam хорошо растворяется в воде. При обычной температуре можно получить растворы, содержащие до 80% вещества. Чистый капролактam растворим в органических растворителях (спирте, бензоле, ацетоне, эфире, хлороформе и др.), в растворах кислот и солей. Для очистки применяется уксусноэтиловый эфир, из которого капролактam выкристаллизовывается в виде снежно-белых кристаллов.

Вследствие гигроскопичности капролактam рекомендуется хранить в герметично закрытой таре.

Применяется капролактam для получения полимера поли- ϵ -капролактама (капрона), который представляет собой твердый роговидный продукт белого или серого цвета с удельным весом 1120...1130 кг/м³ и температурой плавления 215°C.

Капролактam, применяемый для получения капрона, должен удовлетворять требованиям ГОСТ 7850-2013.

8.2. Очистка капролактама

Капролактam очищается перекристаллизацией из уксусноэтилового эфира. Степень чистоты устанавливают по температуре плавления продукта.

8.3. Анализ капролактама

1. В водном растворе в присутствии иодида висмута-калия в кислой среде ϵ -капролактама дает оранжево-красный осадок с характерной кристаллической структурой. Цвет осадка зависит от кислотности раствора и концентрации реагента. Этот метод позволяет обнаружить менее 0,3% капролактама.

2. При кислотном гидролизе ϵ -капролактама после нейтрализации до $\text{pH} = 6,3 \dots 6,5$ и добавления раствора нингидрина образуется вещество фиолетового цвета, нерастворимое в эфире и четыреххлористом углероде.

3. Характерное окрашивание, зависящее от pH , получается в хлороформе и бензоле.

8.4. Меры безопасности при работе с капролактамом

ϵ -Капролактама имеет горький вкус, неприятный запах. При остром отравлении ϵ -капролактамом наблюдается одышка, судороги и смерть от остановки дыхания. Пыль капролактама действует на печень и почки. Смазывание кожи раствором капролактама вызывает гиперемию и шелушение. Длительное действие капролактама при концентрации в воздухе $0,003 \dots 0,009$ мг/л вызывает тошноту, потерю аппетита, утомление, головную боль. Все работы с ϵ -капролактамом следует проводить в вытяжном шкафу.

Глава 9. Алкиленоксиды

9.1. Свойства алкиленоксидов

Этиленоксид, пропиленоксид и эпихлоргидрин обладают высокой реакционной способностью, обусловленной наличием в их структуре α -окисного цикла. При замыкании трехчленного цикла, включающего два атома углерода, соединенных с атомом кислорода, происходит искажение валентных углов, что способствует возникновению новых валентных состояний у отдельных атомов, образующих цикл. Свойства этиленоксидов приведены в таблице 7.

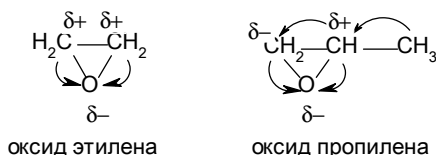
Таблица 7

Свойства алкиленоксидов

| Свойства | Этиленоксид | Пропиленоксид | Эпихлоргидрин |
|---|--|--|---|
| Строение | CH_2CH_2 O | $\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_3$ O | $\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ O |
| Внешний вид | Бесцветная жидкость со специфическим запахом | Бесцветная жидкость с эфирным запахом | Бесцветная жидкость с раздражающим хлороформоподобным запахом |
| Название | 1,2-эпоксизтан, оксиран | 1,2-эпоксипропан, α -пропиленоксид, метилоксиран | 3-хлор-1,2-эпоксипропан, α -эпихлоргидрин, хлорметилоксиран |
| Температура, °C: плавления кипения воспламенения | -111,7 10,73 — | -104,4 34,5...34,9 -30 | -25,6 116,11 40,5 |
| Растворимость в воде | Смешивается с водой во всех отношениях. Образует с водой гидрат с семью молекулами воды, хорошо растворим в органических растворителях | При 20°C растворимость в воде 40,5% вес., растворимость воды в пропиленоксиде 12,8% вес. | В воде растворяется плохо, растворим в большинстве органических растворителей |
| Плотность, кг/м ³ (при 20°C) | 890,9 (4°C) 883,9 (10°C) | 859 | 1180,66 |
| Молекулярная масса | 44,05 | 58,081 | 92,52 |
| Показатель преломления | 1,364 | 1,3667 | 1,43805 |
| Пределы взрываемости в смеси с воздухом, % об. | 3,0...80 | — | — |
| ПДК в воздухе рабочих помещений, мг/л | 0,001 | 0,001 | 0,001 |

| Свойства | Этиленоксид | Пропиленоксид | Эпихлоргидрин |
|---|--|------------------------|--|
| Действие на организм | Наркотик с сильной специфической ядовитостью | Подобно оксиду этилена | Ядовит, вызывает раздражение дыхательных путей. Проникает через кожу, вызывает дерматиты при длительном контакте |
| Содержание основного вещества в мономере для полимеризации, % | 99,5...99,8 | 99,5...99,9 | 99,5 |

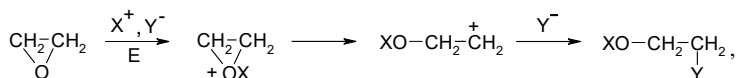
Благодаря высокой электроотрицательности атома кислорода молекула оксида этилена сильно поляризована:



Молекулы несимметричных алкиленоксидов тоже поляризованы, но распределение электронной плотности будет зависеть от характера заместителей в них. Например, две связи С–О в молекуле оксида пропилена неравноценны.

Взаимодействие α -оксидных соединений с различными реагентами протекает с раскрытием оксидного цикла разными путями.

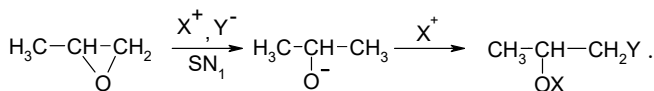
- Если реагент более кисел, чем исходный алкиленоксид, то взаимодействие с этим реагентом будет носить характер электрофильного раскрытия оксидного цикла и начнется с атаки катионом (протоном) атома кислорода в молекуле алкиленоксида:



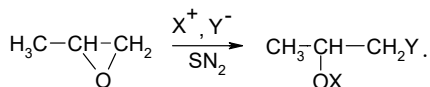
где X^+ – катион; Y^- – нуклеофил.

- Если реагент является более сильным основанием, чем алкиленоксид, то раскрытие оксидного цикла будет протекать в результате нуклеофильной атаки одного из атомов углерода. Для оксида этилена оба уг-

лерода равновероятно могут быть атакованы нуклеофилом, в несимметричных же оксидах главным образом атакуется атом углерода с наименьшей электронной плотностью:



- Если алкиленоксид и реагент сопоставимы по своей кислотно-основной силе, то раскрытие цикла произойдет в результате синхронной атаки реагента наиболее напряженной связи C–O в цикле



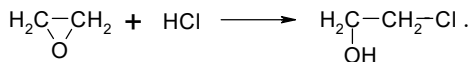
Последний процесс имеет большое практическое значение, так как позволяет получать полимеры алкиленоксидов. А поскольку такие процессы протекают медленно, их принято ускорять катализаторами как кислотного, так и основного характера, что позволяет проводить полимеризацию алкиленоксидов по катионному и анионному механизмам, управлять не только скоростью процесса образования полимеров, но и их свойствами.

9.2. Очистка алкиленоксидов

Очистку алкиленоксидов при необходимости осуществляют чаще всего перегонкой при атмосферном или пониженном давлении, отбирая постоянно кипящую фракцию в заданном интервале температур (табл. 7).

9.3. Анализ алкиленоксидов

Количественное определение алкиленоксидов основано на взаимодействии α-окисной группы с соляной кислотой. Реакция протекает количественно:



Ход определения

0,5...0,8 г оксида этилена отбирают в стеклянную шариковую ампулу. Для этого пустую ампулу взвешивают с точностью до 0,0002 г, затем опускают капиллярный конец ее в сосуд с оксидом этилена и шарик ампулы охлаждают кусочком твердого диоксида углерода, завернутым в асбестовую ткань. После наполнения ампулу вынимают из сосуда и запаивают на горелке, не прекращая охлаждения, а затем выдерживают в течение 10 мин при комнатной температуре и взвешивают.

Ампулу вносят в коническую колбу емкостью 150 мл, содержащую 50 мл 0,5 н. раствора HCl в насыщенном растворе NaCl. Колбу закрывают пробкой, через которую проходит стеклянная палочка. Содержимое колбы охлаждают в бане со льдом в течение 15...20 мин. Затем разбивают ампулу с оксидом этилена при помощи стеклянной палочки и выдерживают при комнатной температуре 40...45 мин, периодически взбалтывая. Избыток соляной кислоты оттитровывают 0,5 н. раствора NaOH в присутствии метилового оранжевого.

Содержание оксида этилена x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 1,07 \cdot 0,022}{g} \cdot 100,$$

где V_1 – объем точно 0,5 н. раствора HCl в насыщенном растворе NaCl, мл; V_2 – объем точно 0,5 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование, мл; 1,07 – поправочный коэффициент на неполноту реакции оксида этилена с соляной кислотой; g – навеска оксида этилена, г; 0,022 – количество оксида этилена, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора NaOH, г.

Анализ оксида пропилена проводят по методике, описанной для оксида этилена. Содержание оксида пропилена x_1 (в %) рассчитывают по формуле

$$x_1 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 1,07 \cdot 0,029}{g} \cdot 100,$$

где V_1 – объем точно 0,5 н. раствора HCl в насыщенном растворе NaCl, мл; V_2 – объем точно 0,5 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование, мл; 1,07 – поправочный коэффициент на неполноту реакции оксида пропилена с соляной кислотой; g – навеска оксида пропилена, г; 0,029 – количество оксида пропилена, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора NaOH, г.

Количественное определение *этихлоргидрина* проводят гидрохлорированием раствором HCl в органическом растворителе (ацетоне или пири-

дине). Для этого готовят 0,2 н. раствор HCl в ацетоне или пиридине, приливая к 1 л сухого перегнанного ацетона (пиридина) 17 мл концентрированной HCl ($\rho = 1,18 \dots 1,19 \text{ г/см}^3$).

Ход определения

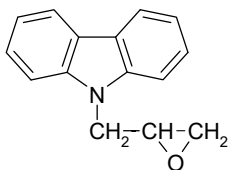
В круглодонную колбу помещают навеску 0,2...0,3 г эпихлоргидрина, взвешенную с точностью до 0,0002 г, приливают пипеткой 30 мл раствора HCl в растворителе. Содержимое колбы нагревают с обратным холодильником при спокойном кипении в течение 30 мин. После охлаждения в колбы добавляют 5...6 капель фенолфталеина и содержимое колб титруют 0,1 н. раствором NaOH до устойчивой розовой окраски.

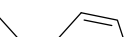
Анализируют две пробы. Из полученных результатов принимают среднее значение. Параллельно в тех же условиях проводят контрольный опыт. Содержание эпихлоргидрина x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,00925}{g} \cdot 100,$$

где V_1 – объем 0,1 н. раствора NaOH , израсходованного на титрование контрольной пробы, мл; V_2 – объем 0,1 н. раствора NaOH , израсходованного на титрование рабочей пробы, мл; F – поправочный коэффициент 0,1 н. раствора NaOH ; g – навеска эпихлоргидрина, г; 0,00925 – количество эпихлоргидрина, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора NaOH , г.

10.1. Свойства эпоксикарбазолилпропана



O=C1C=CC(=O)C1

1,2-Эпокси-3-(9-карбазолил)-пропан, эпосикарбазолилпропан (ЭКП) (9-пропеноксидкарбазол, 9-ПОК) – твердое кристаллическое вещество белого цвета с температурой плавления 109...110°С. ЭКП нерастворим в воде, хорошо растворяется в ацетоне, метилэтилкетоне, диоксане, тетрагидрофуране, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, в низших спиртах растворяется при нагревании.

Эпоксикарбазолилпропан обладает всеми свойствами органических соединений, содержащих α -оксидные циклы, в том числе и способностью к образованию полимеров.

10.2. Очистка эпоксикарбазолилпропана

Сухой осадок ЭКП, полученного после синтеза, подвергают перегонке при пониженном давлении, отбирая фракцию с $T_{кип}$ 185...190°C (ост. давление 1...2 мм рт. ст.). Выход вещества после вакуум-перегонки составляет 85% от загруженного в перегонную колбу. Полученное после перегонки вещество перекристаллизовывают из изопропилового спирта (6 мл/г). Выход перекристаллизованного вещества с $T_{пл}$ 109...110°C составляет 75% от взятого на перекристаллизацию.

10.3. Анализ эпоксикарбазолилпропана

Тонкослойная хроматография

В три тщательно вымытых и сухих стеклянных пузырька помещают на кончике скальпеля (3...5 мг) карбазол, полученный ранее чистый эпоксикарбазолилпропан и эпоксикарбазолилпропан, подготовленный для полимеризации в данном эксперименте. Вещество растворяют в 3...5 мл ацетона. Первые два вещества используют в качестве «свидетелей», третий образец – контрольный. На линию старта пластинки силуфола размером 40×150 мм тонким стеклянным капилляром (диаметром 0,3...0,5 мм, длиной 25...30 мм) наносят «свидетелей» и контрольную пробу на расстоянии 10 мм от центра каждого пятна, отступив от краев пластинки слева и справа по 10 мм. Линию старта проводят на расстоянии 15 мм снизу пластинки (рис. 8).

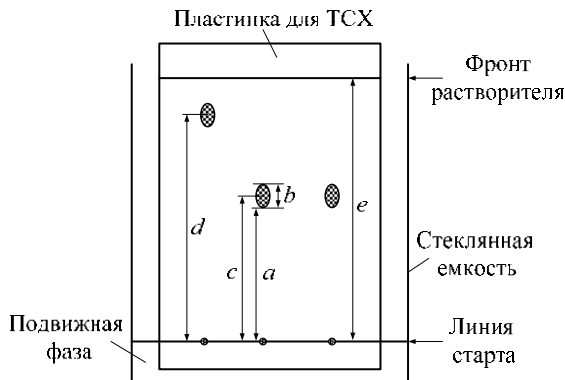


Рисунок 8 – Тонкослойная хроматография (ТСХ) фракций полимера и способы расчета величины R_f

Пластинку помещают в камеру, насыщенную парами элюента. Уровень элюента в камере на должен превышать 10 мм. Элюент должен подняться по слою сорбента до линии фронта, расположенной на расстоянии 100...120 мм от линии старта. Затем пластинку вынимают из камеры, отмечают линию фронта и подсушивают пластинку (под тягой!) на воздухе. Далее пластинку помещают в камеру, насыщенную оксидами азота, для проявления пятен на хроматограмме. Пятна окрашиваются в желтый цвет.

Положение пятна растворенного вещества описывается путем измерения величины фактора разделения R_f , которая определяется (рис. 8) как отношение

$$R_f = \frac{\text{Расстояние, пройденное от точки старта растворенным веществом}}{\text{Расстояние, пройденное от точки старта подвижной фазой}} = \frac{c}{d},$$

поэтому значения R_f всех адсорбированных веществ всегда меньше 1,00.

Чистым считается вещество, имеющее одно пятно на хроматограмме, и R_f этого пятна равно R_f «свидетеля» (чистого вещества). Если вещество получено впервые и (или) «свидетель» для него отсутствует, то данное вещество хроматографируют как минимум в трех элюентах с разной полярно-

стью. R_f контролируемого вещества при этом будет меняться, но чистое индивидуальное вещество во всех системах элюирования должно иметь одно пятно на хроматограмме.

10.3.1. Определение температуры плавления

Подтверждением чистоты любого вещества является соответствие его физических констант литературным значениям этих величин, надежно установленным ранее для чистого индивидуального образца этого вещества. Одной из таких констант для твердых веществ является температура плавления.

Температуру плавления ЭКП определяют в стеклянном капилляре. Для этого тонкоизмельченное и хорошо высушенное вещество помещают слоем 3...5 мм в запаянный с одного конца капилляр. Для этого открытый конец капилляра погружают в пробу вещества и набранное в верхний конец капилляра вещество стряхивают на дно капилляра, осторожно бросая его несколько раз внутри стеклянной трубки, вертикально установленной на жесткой поверхности.

Капилляр с веществом закрепляют на термометре при помощи резинового колечка. Проба должна находиться на уровне шарика ртутного термометра. Термометр закрепляют с помощью пробки в длинной пробирке из термостойкого стекла. Пробка в верхней части пришлифована к длинногорлой круглодонной колбе. Колба наполнена теплопередающей жидкостью, в качестве которой используется глицерин, серная кислота или силиконовая жидкость. Затем прибор медленно нагревают (4...6°C в минуту), доводя вещество до плавления.

Точкой плавления считают температуру в момент исчезновения последнего кристаллика вещества в капилляре, и тогда снимают показания на термометре (с. 47).

10.3.2. ИК-спектроскопия эпоксикарбазолилпропана

Поглощение органическими веществами излучений в инфракрасной области приводит к возбуждению колебаний в молекулах. Число колебаний определяется числом степеней свободы молекулы. Молекула, состоящая из n атомов, имеет $3n$ степеней свободы. Поглощение ИК-излучения молекулой наблюдается только в том случае, если происходящий при этом переход на более высокий колебательный уровень связан с изменением электрического дипольного момента молекулы. Особенно интенсивное поглощение обусловлено наличием в молекуле сильно полярных групп. Поскольку каждый колебательный переход сопровождается изменением вращательного

уровня энергии молекулы, инфракрасный спектр представляет собой вращательно-колебательный спектр. Из-за большого количества отдельных полос поглощения и взаимодействия молекул в твердом или жидком состоянии ИК-спектр проявляется не как линейный (дискретный), а как спектр полос поглощения.

Основные колебания подразделяются на валентные (или колебания в плоскости связи), при которых происходит изменение расстояния между атомами по оси связи, и на различного рода деформационные колебания, связанные с изменением валентных углов. Частота валентных колебаний возрастает с увеличением энергии связи между атомами и уменьшением приведенной массы. Энергия возбуждения деформационных колебаний атомов, не слишком отличающихся по массе, гораздо меньше, чем энергия, необходимая для смещения атомов по оси связи, поэтому валентные колебания проявляются в ИК-спектрах в более высокочастотной области, чем деформационные.

Исходя из взаимосвязи структуры вещества и частоты поглощения колебаний, можно получить информацию о строении химических соединений из анализа их ИК-спектров. Соединения, молекулы которых содержат определенный структурный элемент (например, $-\text{OH}$, $-\text{NH}$, $\equiv\text{C}-\text{H}$, $>\text{C}=\text{C}<$ и др.), поглощают в определенной области ИК-спектра, характерной только для этих групп. Характеристические частоты поглощения для основных типов структурных элементов приводятся в литературе.

Очень полезную информацию можно получить, сравнивая ИК-спектры исходного карбазола и полученного из него эпоксикарбазолилпропана. Для снятия ИК-спектров потребуется по 6...8 мг анализируемых веществ, которые предварительно тщательно очищают. Спектры записывают на Фурье ИК-спектрометре на приставке ОНПВО в области от 600 до 4000 см^{-1} , а затем анализируют.

Наличие интенсивных полос с максимумами поглощения при 730 и 758 см^{-1} свидетельствуют о присутствии в структуре этого вещества незамещенных $\text{C}-\text{H}$ связей в карбазольном гетероцикле, о наличии которого также свидетельствуют характерные полосы в области 1461 , 1570 и 1590 см^{-1} , относящиеся к скелетным колебаниям карбазольного цикла. Отсутствие в ИК-спектре ЭКП характерной полосы для NH -группы в области 3400 см^{-1} указывает на замещение у атома азота в карбазольном гетероцикле. Наличие эпоксидной группы в образце ЭКП подтверждается присутствием в его ИК-спектре полос при 921 , 1167 и 1234 см^{-1} , отвечающих колебаниям $\text{C}-\text{O}$ связей в эпоксидном кольце.

10.3.3. Определение эпоксидного числа

Эпоксидное число является важной количественной характеристикой чистоты эпоксикарбазолилпропана. Содержание эпоксидных групп может быть определено макро- и микрометодами.

Макрометод определения эпоксидного числа в эпоксикарбазолилпропане

В две круглодонные колбы емкостью 250 мл помещают навески эпоксикарбазолилпропана, равные 2,0 г, добавляют по 5 г хлористого кальция кристаллического, приливают по 20 мл 0,5 н. раствора соляной кислоты и по 75 мл ацетона. Параллельно в третьей колбе проводят контрольный опыт без навески.

Подготовленные колбы соединяют с обратными холодильниками, нагревают содержимое колб при 65°C в течение 90 мин.

После охлаждения содержимое колб титруют 0,1 н. раствором едкого натра в присутствии фенолового красного.

Содержание эпоксидных групп (в %) рассчитывают по формуле

$$\text{ЭЧ} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot k \cdot 0,0043}{g} \cdot 100,$$

где V_1 – объем 0,1 н. раствора щелочи, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл; V_2 – объем 0,1 н. раствора щелочи, израсходованный на титрование пробы с навеской, мл; k – поправочный коэффициент 0,1 н. раствора едкого натра, вычисляемый по формуле $k = \frac{N_{\text{NaOH}}}{0,1}$, где N_{NaOH} –

нормальность рабочего раствора едкого натра, определяемая титрованием последнего 0,1 н. раствором соляной кислоты; g – навеска исследуемого вещества, г; 0,0043 – количество эпоксидных групп, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора едкого натра, г.

В случае плохой растворимости вещества в ацетоне применяется пиридин.

Микрометод определения эпоксидного числа в эпоксикарбазолилпропане

При определении эпоксидного числа микрометодом для титрования используют рН-метр-милливольтметр. В две круглодонные колбы емкостью 50...100 мл помещают навески эпоксикарбазолилпропана, равные 0,1 г. В каждую колбу добавляют по 2 г кристаллического хлористого кальция, по 8 мл 0,5 н. раствора HCl и по 20 мл ацетона. В третьей колбе проводят контрольный опыт, внося в колбу все вышеперечисленные добавки, кроме навески контролируемого вещества. Колбы соединяют с обратными

холодильниками и нагревают содержимое при 65°C 90 мин, после чего колбы охлаждают до комнатной температуры и титруют 0,4 н. раствором едкого кали до резкого скачка потенциала в области pH = 7.

Перед титрованием необходимо подготовить pH-метр к работе. Прибор включают в сеть, при этом на панели загорается красная лампочка, и прогревают не менее 30 мин. Электроды вынимают из стакана с дистиллированной водой, где они хранятся в нерабочем состоянии, аккуратно вытирают их фильтровальной бумагой.

Анализируемый раствор переливают из колбы в стаканчик, опускают в него магнитную мешалку и электроды. Стаканчик помещают на столик магнитной мешалки. Расстояние между электродами и дном стакана 6...7 мм.

Измеряют температуру раствора термометром и фиксируют полученное значение на шкале прибора с помощью ручки «температура раствора». Включают магнитную мешалку.

Выбирают рабочий диапазон измерения pH. Не выключая прибор, начинают титрование, приливая из микробюретки небольшие порции раствора КОН до скачка потенциала в области pH = 7. Записывают объем раствора едкого кали, израсходованного на титрование. Аналогично оттитровывают контрольную пробу (без навески). Эпоксидное число (в %) рассчитывают по формуле

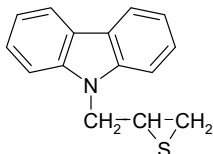
$$\text{ЭЧ} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot k \cdot 0,01172}{g} \cdot 100,$$

где V_1 – объем 0,4 н. раствора едкого кали, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл; V_2 – объем 0,4 н. раствора едкого кали, израсходованный на титрование пробы с навеской, мл; k – поправочный коэффициент к титру 0,4 н. раствора едкого кали, равный $\frac{N_{\text{КОН}}}{0,4}$, где $N_{\text{КОН}}$ – нормальность

рабочего раствора едкого кали, определяемая титрованием 0,1 н. раствора соляной кислоты; g – навеска пробы эпоксикарбазолилпропана, г; 0,01172 – количество эпоксидных групп, соответствующее 1 мл 0,4 н. раствора едкого кали, г.

Глава 11. 1,2-Эпитио-3-(9'-карбазолил)-пропан

11.1. Свойства 1,2-эпитио-3-(9'-карбазолил)-пропана



1,2-Эпитио-3-(9'-карбазолил)-пропан, (1,2-эпитиопропил-3-(9-карбазол), 9-карбазолилтиран, КТ) – твердое кристаллическое вещество белого цвета с температурой плавления 101°С. КТ нерастворим в воде, хорошо растворяется в большинстве органических растворителей, в низших спиртах растворяется при нагревании. КТ – реакционноспособное соединение, способное к образованию полимеров и к другим превращениям, сопровождающимся раскрытием тиранового цикла.

11.2. Очистка 9-карбазолилтирана

Очистку карбазолилтирана проводят перекристаллизацией его из этанола или изопропанола. С этой целью в круглодонную колбу с обратным холодильником загружают КТ и этанол из расчета 10 мл на 1 г загруженного КТ. Содержимое колбы нагревают до кипения и выдерживают при кипении до полного растворения вещества. Горячий раствор выливают в стакан, охлаждают до комнатной температуры и выдерживают несколько часов до полной кристаллизации. Кристаллы КТ отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают кристаллы на фильтре холодным спиртом, тщательно отжимают от этанола и сушат при комнатной температуре на воздухе. Очищенное сухое вещество подвергают анализу.

11.3. Анализ 9-карбазолилтирана

Тонкослойная хроматография

Методика выполнения анализа КТ методом тонкослойной хроматографии (рис. 9) аналогична анализу ЭКП этим методом (с. 57). В качестве «свидетелей» при анализе чистоты КТ используют ЭКП, карбазол и чистый КТ.

На хроматографическую пластинку 50×20...150 мм (сорбент – силифол) наносят также пробу анализируемого 9-карбазолилтирана. После элюирования (элюент – бензол) и проявления пятен на хроматограмме (конц. $\text{HNO}_3 + \text{NaNO}_2$) сравнивают R_f «свидетелей» и R_f анализируемой пробы.

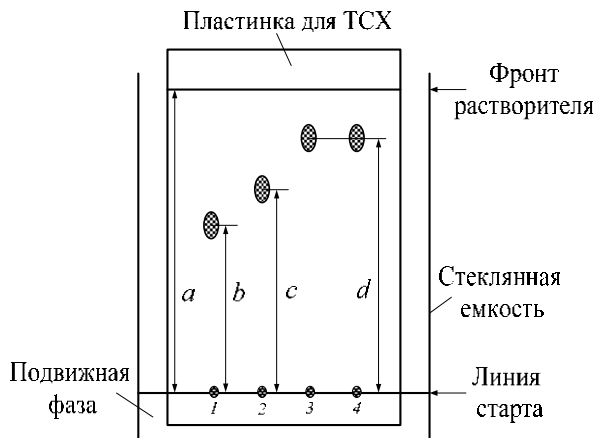


Рисунок 9 – Хроматографическая картина оценки чистоты карбазолилтиирана (сорбент – силуфол, элюент – бензол): 1 – метчик эпоксикарбазолилпропана; 2 – метчик карбазола; 3 – метчик чистого КТ; 4 – проба анализируемого КТ.

Исходя из рисунка 9, анализируемый карбазолилтииран является чистым индивидуальным веществом, так как в пробе КТ на хроматограмме содержится одно пятно, R_f которого совпадает с R_f чистого карбазолилтиирана. Если КТ получен впервые и (или) метчик для него отсутствует, то пробу хроматографируют как минимум в трех элюентах разной полярности. R_f контрольного вещества и «свидетелей» будут меняться, но чистое индивидуальное вещество во всех системах элюирования должно иметь одно пятно на хроматограмме с R_f , отличающимся от R_f других «свидетелей».

Определение температуры плавления 9-карбазолилтиирана

Методика определения температуры плавления КТ в капилляре аналогична методике, описанной для эпоксикарбазолилпропана (с. 60).

Температура плавления чистого КТ находится в интервале 100...101°C (от начала плавления до расплавления последнего кристаллика пробы вещества в капилляре).

Для вновь полученного вещества температуру плавления определяют несколько раз, совмещая с очисткой, до тех пор, пока температура плавления не перестанет изменяться после последующей перекристаллизации.

ИК-спектроскопия карбазолилтиирана

Для идентификации КТ полезно снять ИК-спектр с помощью приставки ОНПВО в интервале 500...4000 см^{-1} . Интерпретировать спектр КТ целесообразно путем сравнения его со спектром эпоксикарбазолилпропана, являющимся исходным веществом при синтезе карбазолилтиирана. При этом наглядно видно, что в спектре КТ сохраняются характерные полосы с максимумами поглощения 730 и 760 см^{-1} (незамещенные СН-связи карбазольного гетероцикла), полосы в области 1460, 1590 и 1601 см^{-1} (скелетные колебания карбазольного гетероцикла), исчезают полосы при 920, 1167 и 1235 см^{-1} , отвечающие колебаниям СО-связей в эпоксидном кольце, и появились полосы в области 615 и 655 см^{-1} , характеризующие колебания СS-связей в тирановом цикле.

Элементный анализ карбазолилтиирана

При необходимости выполняют элементный анализ карбазолилтиирана. Анализ выполняют микрометодом, общепринятым для всех органических соединений. Этот метод хотя и длительный, но не требует большого расхода анализируемого вещества и позволяет с точностью $\pm 5\%$ определить в анализируемой пробе сразу содержание углерода, водорода, азота и серы. Сравнивая найденные при анализе содержания элементов в пробе анализируемого КТ с расчетным содержанием этих элементов в КТ, судят о чистоте вещества.

Например, при анализе КТ микрометодом найдено, что содержание элементов в пробе составило:

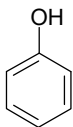
$$\begin{array}{ll} \text{C} = 75,28\%; & \text{N} = 6,02\%; \\ \text{H} = 5,46\%; & \text{S} = 13,41\%; \end{array}$$

Вычисленные значения элементов для карбазолилтиирана составляют:

$$\begin{array}{ll} \text{C} = 75,31\%; & \text{N} = 5,86\%; \\ \text{H} = 5,44\%; & \text{S} = 13,39\%. \end{array}$$

Приведенные данные подтверждают, что анализируемый образец представляет собой чистый карбазолилтииран.

12.1. Строение и свойства фенола



Бесцветное кристаллическое вещество белого цвета с молекулярным весом 94,11; температура его плавления 40,9°C, а температура кипения 182,2°C при 760 мм рт. ст. и 100,1°C при 40 мм рт. ст.; показатель преломления $n_D^{15} = 1,54027$; плотность фенола $\rho_4^{45} = 1054,5$ кг/м³. Фенол легко окисляется, под действием света и воздуха приобретает розовую окраску. Гигроскопичен, легко перегоняется с водяным паром. Примесь воды снижает температуру плавления фенола. При 15°C в 100 г воды растворяется 8,2 г фенола; при нагревании выше 65°C смешивается с водой. Растворяется в спирте, бензоле, эфире, хлороформе, диоксане, малорастворим в бензине. Слабая кислота с константой диссоциации $K^{25} = 1,3 \cdot 10^{-10}$. При растворении в водных растворах щелочей образует феноляты. Фенол вступает в реакции электрофильного замещения (бромирования, нитрования, сульфирования). С ацетоном фенол превращается в дифенилолпропан (диан). Фталевый ангидрид конденсируется с фенолом, образуя фенолфталейн. При поликонденсации фенола с альдегидами образуются фенолоальдегидные смолы. Фенол используется, кроме производства фенолоальдегидных смол, для получения капролактама, красителей и пестицидов, лекарственных веществ (аспирина, салициловой кислоты), поверхностно-активных веществ, присадок к бензинам и маслам, как антисептик.

12.2. Очистка фенола

Очистить фенол от примесей можно перегонкой при атмосферном давлении, при пониженном давлении, перегонкой с водяным паром. Перегонку следует проводить в вытяжном шкафу, используя для перегонки колбу Вюрца с низкоприпаиванной отводной трубкой и воздушный холодильник.

12.3. Меры безопасности при работе с фенолом

Фенол токсичен. При попадании на кожу вызывает ожоговые явления. При длительном действии на кожу даже разбавленные растворы фенола могут вызвать незаживающие поражения. Предельно допустимая концентра-

ция в воздухе 0,005 мг/л. Поэтому при измельчении фенола необходимо работать под тягой и в перчатках. При попадании фенола на кожу его необходимо тщательно смыть тампоном, смоченным спиртом.

12.4. Анализ фенола

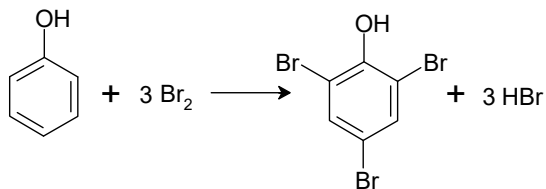
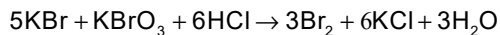
Качественные реакции на фенол

Качественные реакции на фенол следующие:

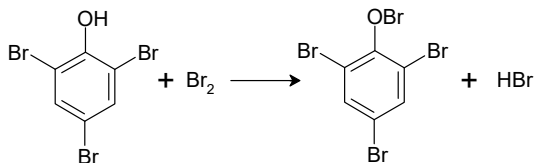
- с раствором хлорного железа – фиолетовое окрашивание, исчезающее при подкислении;
- при действии бромной воды – образование белого осадка трибромфенола;
- с гипохлоритом натрия в растворе аммиака – синяя окраска, переходящая в ярко-красную при подкислении соляной кислотой.

Количественное определение методом Коппешаара

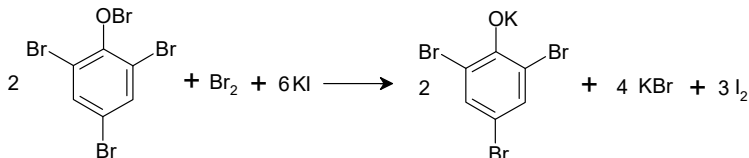
Метод основан на способности брома замещать атомы водорода фенольного кольца в *орто*- и *пара*-положениях по отношению к гидроксилу с образованием трибромфенола. В качестве бромлирующего реагента применяется раствор бромид-бромата калия, из которого при подкислении выделяется бром:



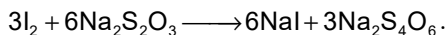
При выдержке в присутствии избытка свободного брома происходит замещение бромом водорода гидроксильной группы и образуется трибромфенолбромид:



При введении в реакционную смесь раствора йодистого калия свободный бром и бром, замесивший атом водорода гидроксильной группы, реагируют с йодистым калием, выделяя эквивалентное количество йода по уравнению



Выделившийся йод оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия:



Ход определения

0,1 н. раствор бромид-бромата калия готовят растворением в 1 л дистиллированной воды 10,0 KBr и 2,8 г KBrO₃ (обе соли квалификации х. ч.).

Около 1 г фенола, взвешенного с точностью до 0,0002 г, растворяют в стакане емкостью 50 мл в небольшом количестве дистиллированной воды, количественно переносят раствор в мерную колбу емкостью 500 мл и добавляют до метки дистиллированную воду. После тщательного перемешивания отбирают пипеткой 10 мл раствора, помещают в коническую колбу с пришлифованной пробкой емкостью 250 мл и прибавляют 50 мл 0,1 н. раствора бромид-бромата калия и 5 мл концентрированной соляной кислоты. Колбу закрывают пробкой и содержимое энергично перемешивают в течение 1 мин, затем добавляют 10 мл 10%-ного раствора KI (соляную кислоту и раствор KI вносят цилиндром) и через несколько минут выделившийся йод титруют 0,1 н. раствором Na₂S₂O₃ в присутствии 5...6 капель крахмала.

Для анализа берут две пробы. Параллельно проводят контрольный опыт, приливая в колбу вместо исследуемого раствора 10 мл дистиллированной воды.

Содержание фенола x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,001567 \cdot 500}{g \cdot 10} \cdot 100,$$

где V_1 – объем 0,1 н. раствора Na₂S₂O₃, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл; V_2 – объем 0,1 н. раствора Na₂S₂O₃, израсходованный на

титрование рабочей пробы, мл; F – поправочный коэффициент 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; g – навеска фенола, г; 0,001567 – количество фенола, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, г.

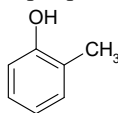
Примечание: метод применим для анализа фенола, не содержащего способных бромироваться примесей.

Определение температуры плавления фенола

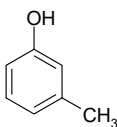
Для оценки чистоты фенола достаточно определить температуру плавления. Температуру плавления фенола определяют в стеклянном капилляре, по методике, описанной выше для определения температуры плавления эпоксикарбазолилпропана (с. 47). Чистым можно считать фенол с температурой плавления не ниже 40°C.

13.1. Строение и свойства трикрезола

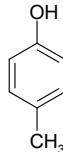
Технический трикрезол представляет собой смесь трех изомеров:



o-крезол,
37...49 %



м-крезол,
до 35 %



п-крезол,
около 25 %

Трикрезол – темная маслянистая жидкость с сильным характерным запахом, плохо растворимая даже в горячей воде, хорошо растворяется в спирте и эфире, в водных растворах щелочей с образованием фенолятов. Молекулярный вес трикрезола – 108,13; плотность – 1030...1050 кг/м³; температура кипения – 185...210°C. Разделить смесь изомеров, содержащихся в трикрезоле, из-за близких температур их кипения практически невозможно. Подобно фенолу, крезол обладает свойствами слабых кислот и растворяется в щелочах с образованием солей – крезолятов. Химические свойства крезолов связаны с наличием бензольного кольца, метильной и гидроксильной групп. Крезол легко вступает в реакции электрофильного замещения, легко галогенируется, нитруется, сульфuriруется и т. п. с образованием соответствующих моно- и полипроизводных. Подобно фенолу, крезол вступает в реакции поликонденсации с альдегидами.

Для получения фенолоальдегидных смол в реакциях поликонденсации с альдегидом используют смесь изомеров. Из трех изомеров самым активным в этих реакциях является *м*-крезол, который в 2,9 раза активнее фенола, тогда как активность *о*-крезола составляет 0,8, а *п*-крезола лишь 0,4 в сравнении с фенолом. Поликонденсация трикрезола с формальдегидом протекает медленнее, чем поликонденсация фенола с формальдегидом.

13.2. Очистка трикрезола

Трикрезол очищают перегонкой при атмосферном давлении, отбирая фракцию, выкипающую в интервале 185...210°C. Выполнение перегонки подобно описанной для очистки винилацетата (с. 21). Возможна также перегонка с водяным паром.

13.3. Меры безопасности при работе с крезоломи

Действие крезолов на организм человека подобно фенолу. Крезолы оказывают резкое раздражающее действие на кожу. Работу с крезоломи следует проводить в вытяжном шкафу. Кожу при попадании на нее крезола необходимо тщательно протереть тампоном, смоченным спиртом. Нагревание колбы с реакционной массой, содержащей крезолы, следует вести электронагревательными приборами с закрытым обогревом.

13.4. Определение суммарного содержания крезолов

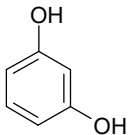
Для определения суммарного содержания крезолов в техническом трикрезоле используют метод бромирования. Анализ проводят по методике, описанной при количественном определении фенола. Результаты анализа могут быть рассчитаны на первичный фенол (с. 67).

По результатам бромирования можно также рассчитать потенциальную реакционную способность трикрезола по отношению к формальдегиду, если результаты анализа выразить в виде средней функциональности смеси крезолов. Среднюю функциональность смеси Φ можно вычислить по формуле

$$\Phi = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,008 \cdot 108,13}{g \cdot 79,90} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,010827}{g},$$

где V_1 – объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл; V_2 – объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование рабочей пробы, мл; F – поправочный коэффициент 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; g – навеска трикрезола, г; 108,08 – молекулярный вес крезолов; 79,90 – атомный вес брома.

14.1. Свойства резорцина



Резорцин (*м*-диоксибензол) – бесцветные кристаллы со слабым специфическим запахом и сладковатым жгучим вкусом, краснеющие под действием света и влажного воздуха. Растворимость в 100 г воды: 147,3 г (12,5°C) и 500 г (80°C), а в 100 г бензола – 0,4 г (24°C). Легко растворим в метиловом и этиловом спиртах и эфирах, почти нерастворим в хлороформе. Растворы в водных щелочах на воздухе не темнеют. Очень слабая кислота (константа диссоциации $K^{18} = 3,6 \cdot 10^{-10}$). Молекулярный вес равен 110,11; плотность $\rho_4^{15} = 1272$ кг/м³; температура плавления 110,3°C; температура кипения 275,9°C при 760 мм рт. ст. и 152,0°C при 10 мм рт. ст.

Химические свойства резорцина обусловлены наличием в его структуре бензольного кольца и двух гидроксильных групп. Его химические превращения аналогичны фенолу и крезолом, однако расположение гидроксильных групп в *м*-положении относительно друг друга способствует повышению реакционной способности резорцина.

14.2. Очистка резорцина

Для очистки резорцина от примесей можно перекристаллизовать его из бензола по методике, описанной для перекристаллизации эпоксикарбазолилпропана и карбазолилтирирана (с. 63).

14.3. Техника безопасности при работе с резорцином

При попадании на кожу резорцин может вызывать раздражение, поэтому работать следует в резиновых перчатках. При попадании резорцина на кожу его следует смыть тампоном, смоченным спиртом.

14.4. Анализ резорцина

Количественное определение резорцина

Для количественного определения резорцина пользуются методом бромирования. Реакции, проходящие в процессе анализа, описание методики определения и обозначения величин в расчетной формуле даны при анализе фенола по методу Коппешаара (с. 67).

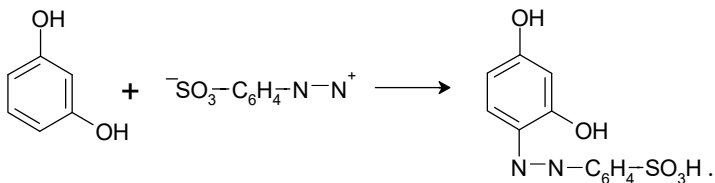
Содержание резорцина x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,001837}{g} \cdot 100,$$

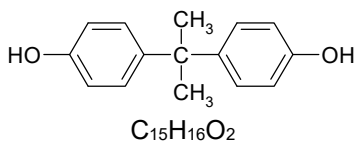
где 0,001837 – количество резорцина, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, г.

Чистоту резорцина проверяют по температуре плавления в капилляре. Методика определения температуры плавления приведена ранее (с. 47).

Для качественного открытия резорцина используют цветные реакции. Так, при взаимодействии резорцина с диазотированной сульфаниловой кислотой получается краситель резорциловый желтый:



15.1. Свойства диоксидифенилпропана



4,4'-Диоксидифенилпропан (дифенилолпропан, бисфенол А, диан) – белый кристаллический порошок с температурой плавления 156...157°C; температурой кипения 250°C (13 мм рт. ст.), молекулярным весом 228,3 и плотностью

$\rho = 1250 \text{ кг/м}^3$. Дифенилолпропан нерастворим в воде и маслах, растворяется в ацетоне, метаноле, этилацетате и глицерине, этаноле, изопропанолe, бутаноле, уксусной кислоте. Наличие двух гидроксильных групп и двух ароматических циклов обеспечивает дифенилолпропану высокую реакционную способность и широкое применение диана в качестве исходного продукта для получения диановых эпоксидных смол, полиарилатов типа Д, поликарбонатов, фенолоальдегидных смол.

15.2. Очистка дифенилолпропана

Технический дифенилолпропан очищают перекристаллизацией из растворителей (хлорбензол, толуол, уксусная кислота) или растворением в щелочах с последующим осаждением кислотами (серной, соляной, муравьиной, угольной).

Перекристаллизацию дифенилолпропана из хлорбензола проводят в присутствии сорбентов (активированный уголь или лучше алюмогель) и воды. Раствор дифенилолпропана в хлорбензоле при нагревании отфильтровывают от нерастворимых примесей. Для удаления окрашивающих примесей раствор встряхивают в делительной воронке с сорбентом и после отделения от него промывают водой для удаления фенолов и примесей кислого характера. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и сушат. Перекристаллизацию проводят дважды.

Дифенилолпропан очищают также двойной перекристаллизацией из 33%-ной уксусной кислоты (6 мл/г).

Первую перекристаллизацию проводят с добавлением активированного угля (1 г угля на 50 г дифенилолпропана) для удаления окрашивающих примесей. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, отмывают от кислых примесей водой, обрабатывают 0,3%-ным раствором аммиака и снова промывают водой до нейтральной реакции. Промывную воду проверяют на

присутствие фенола качественной реакцией с раствором гипохлорита натрия. Промывку прекращают, когда 20 мл промывной воды, смешанной с 0,5 мл 25%-ного раствора аммиака, и 1,5 мл 0,1 н. раствора гипохлорита натрия при кипячении не дают зеленоватого окрашивания. Дифенилолпропан сушат при 40...50°C (5...6 ч), затем при 70...80°C до постоянной массы.

15.3. Меры безопасности при работе с дифенилолпропаном

При высокой температуре дифенилолпропан в виде пыли в воздухе взрывоопасен: нижний предел взрывоопасности 22,8 г/м³. Диан обладает местным раздражающим действием. При попадании на кожу его следует смыть тампоном, смоченным спиртом.

15.4. Анализ дифенилолпропана

Чистоту дифенилолпропана проверяют по температуре плавления вещества в стеклянном капилляре так же, как описано для карбазолиптирана.

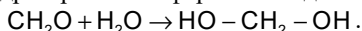
16.1. Строение и свойства формальдегида



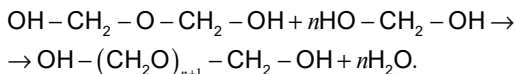
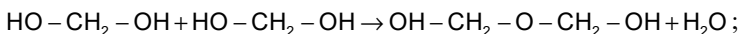
Формальдегид (альдегид муравьиной кислоты, муравьиный альдегид) – при нормальных условиях газ с резким характерным запахом, легкорастворимый в воде и водном растворе метилового спирта.

Несмотря на простое строение и химический состав молекул формальдегида, встречающиеся на практике модификации этого соединения отличаются большим многообразием свойств, представленных в таблице 8. Это связано с высокой реакционной способностью мономерного формальдегида, молекулы которого легко реагируют друг с другом с образованием линейных и циклических полимеров (олигомеров). Все эти модификации имеют одну и ту же brutto-формулу $(\text{CH}_2\text{O})_n$ и различаются только значением n .

Большая часть формальдегида в технике получается и применяется в виде водного раствора, содержащего 37% альдегида и 6...11% метанола, называемого формалином. Смешивается с водой и спиртом. В водных растворах формальдегид находится в гидратированной форме – в виде метиленгликоля:



Формальдегид в водных растворах любой концентрации склонен к уплотнению с образованием полиоксиметиленгликолей:



Равновесие между мономерной и полимерной формами зависит от концентрации формальдегида в растворе и температуры. При длительном хранении, низкой температуре и высокой концентрации формальдегида из формалина выпадает полимер – параформ, представляющий собой смесь полиоксиметиленгликолей с $n = 8 \dots 100$, который способен при нагревании расщепляться до метиленгликоля и растворяться в формалине. Благодаря наличию небольших количеств формальдегида его растворы (формалин и многие полимерные модификации, например параформ) обладают специфическим запахом.

При добавлении в формалин метилового спирта образуются монометиловые эфиры полиоксиметиленгликолей, которые препятствуют дальнейшему росту молекул полимера, а поэтому выпадение полимера замедляется.

Таблица 8

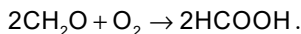
Физико-химические свойства модификаций формальдегида

| Модификация | Внешний вид | Значение n | Содержание химических соединений, % | | Растворимость в воде при 25°C, г/л (в %) | Плотность, (температура, °C), г/мл | $T_{пл}$, °C | $T_{кип}$, °C | Теплота испарения, кДж/моль |
|---|---|-------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--|------------------------------------|---------------|----------------|-----------------------------|
| | | | вода | другие вещества | | | | | |
| Мономерный формальдегид | Бесцветный газ | 1 | – | – | 0,001...0,002 (в %) | 0,8153 (–20) 0,9151 (–80) | –118 | –19,2 | 25,7 |
| Триоксан | Прозрачные иглоподобные и ромбовидные кристаллы | 3 | – | – | 211 | 1,17 (65) | 62...64 | 114,5 | 41,0 |
| Полиформальдегид (ацетальный гомополимер) | Бесцветное твердое прозрачное вещество | $10^3 \dots 10^4$ | – | Уксусный ангидрид $\approx 0,001$ | Нерастворим | 1,4 | 180...185 | – | – |
| Тетраоксан | Иглоподобные кристаллы | 4 | – | – | Растворим | – | 112 | – | – |
| Параформ (параформальдегид) | Бесцветное, рыхлое, аморфное вещество | $10 \dots 100$ | 2...6 | – | 250...300 | >1 | 150...160 | Возгоняется | 56,5 |
| η -Полиоксиметилен | Бесцветное аморфно-кристаллическое вещество | $10^2 \dots 10^4$ | – | – | Малорастворим | 1,4 | – | Возгоняется | – |

Продолжение табл. 8

| Модификация | Внешний вид | Значение n | Содержание химических веществ, % | | Растворимость в воде при 25°C, г/л | Плотность, (температура, °C), г/мл | Тпл, °C | Ткип, °C | Теплота испарения, кДж/моль |
|-------------------|--|-------------------|----------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------|-------------|-----------------------------|
| | | | вода | другие вещества | | | | | |
| η-Полиоксиметилен | Бесцветное аморфно-кристаллическое вещество | $10^2 \dots 10^4$ | – | – | Малорастворим | 1,4 | – | Возгоняется | – |
| α-Полиоксиметилен | Бесцветные кристаллы | >100 | $0,1 \dots 0,6$ | – | 100 | >1 | $163 \dots 168$ | Возгоняется | 68,1 |
| β-Полиоксиметилен | Прозрачные тетрагонально-призматические кристаллы | >100 | $0,1 \dots 0,6$ | Следы H_2SO_4 | $40 \dots 50$ | >1 | $163 \dots 168$ | Возгоняется | – |
| γ-Полиоксиметилен | Бесцветные кристаллы | $300 \dots 500$ | $0,1 \dots 0,2$ | Метанол – 0,1; следы H_2SO_4 | Нерастворим | – | $160 \dots 180$ (разл.) | – | – |
| δ-Полиоксиметилен | Пылевидный белый порошок | – | $0,1 \dots 0,2$ | Метанол – 0,1; следы H_2SO_4 | – | – | $150 \dots 170$ (разл.) | – | – |
| ε-Полиоксиметилен | Белый шелковистый бумажоподобный аморфный материал | – | – | – | Нерастворим | – | $195 \dots 200$ (разл.) | – | – |

Формалин всегда содержит немного муравьиной кислоты, количество которой увеличивается со временем вследствие окисления формальдегида:



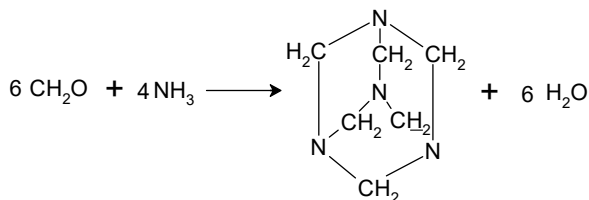
В таблицах 9 и 10 приведены некоторые свойства технического формалина.

Таблица 9

Технические требования к формалину

| Показатель | ГОСТ 1625-75 | |
|----------------------------------|---|----------------|
| | высший сорт | первый сорт |
| Внешний вид | Бесцветная прозрачная жидкость. При хранении образование белого осадка, растворимого при температуре не выше 40°C | |
| Массовое содержание, %: | | |
| формальдегида | 37,0 ± 0,5 | 37,0 ± 0,5 |
| метанола | 5,0...8,0 | Не более 11,0 |
| кислот в пересчете на муравьиную | Не более 0,02 | Не более 0,04 |
| Остаток после прокаливания, % | Не более 0,008 | Не более 0,008 |
| Железо, млн ⁻¹ | Не более 1 | Не более 5 |

Формальдегид легко конденсируется с аммиаком с образованием гексаметиленetetрамина – твердого кристаллического вещества, известного под тривиальным названием «уротропин»:



Эта реакция важна для получения уротропина, являющегося ценным компонентом в производстве фенолоальдегидных смол.

При поликонденсации формальдегида с фенолами образуются фенолоальдегидные смолы, а с аминами – аминоальдегидные, в том числе карбамидоформальдегидные, меламинаформальдегидные, анилиноформальдегидные.

Таблица 10

Вязкость технических растворов формальдегида

| Массовое содержание, % | | T, °C | $\eta \cdot 10^3$, Па·с | Массовое содержание, % | | T, °C | $\eta \cdot 10^3$, Па·с |
|------------------------|---------|-------|-----------------------------|------------------------|---------|-------|-----------------------------|
| формальдегид | метанол | | | формальдегид | метанол | | |
| 30 | 0 | 25 | 1,87 | 37 | 6 | 25 | 2,45 |
| 30 | 0 | 60 | 1,04 | 37 | 8 | 25 | 2,56 |
| 37 | 0 | 60 | 1,21 | 37 | 10 | 25 | 2,58 |
| 50 | 0 | 60 | 1,82 | 37 | 12 | 25 | 2,69 |

Ионная полимеризация газообразного формальдегида сопровождается образованием высокомолекулярного полиформальдегида – полимера, обладающего ценным комплексом технических свойств.

16.2. Меры безопасности при работе с формальдегидом

Формальдегид сильно действует на слизистые оболочки и дыхательные пути. Вдыхание паров формальдегида вызывает слезы и раздражение дыхательных путей. Присутствие в формалине метилового спирта может оказать вредное воздействие на центральную нервную систему и зрение, а присутствие в нем муравьиной кислоты вызывает раздражение кожи. Предельно допустимая концентрация его паров в воздухе 0,001 мг/л, запах формальдегида чувствуется при концентрации 0,0001 мг/л. Работу с формалином следует проводить в вытяжном шкафу. Кожу рук необходимо защищать резиновыми перчатками. Заполнение пипетки формалином обязательно производить с помощью резиновой груши.

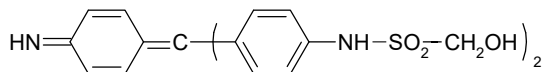
При попадании формалина на кожу или слизистые оболочки следует промыть их водой, 2%-ным раствором соды и снова водой.

16.3. Анализ формальдегида

Качественный анализ формальдегида

Качественная реакция на формальдегид с *фуксинсернистой кислотой*.

Для приготовления фуксинсернистой кислоты растворяют 1 г фуксина в 1 л дистиллированной воды и добавляют 20 мл раствора бисульфита натрия плотностью 1263 кг/м³. После обесцвечивания раствора его подкисляют 20 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор хранят в склянке из коричневого стекла. При взаимодействии 1 мл формальдегида или испытуемого раствора с 2 мл раствора фуксинсернистой кислоты в кислой среде появляется сине-фиолетовая окраска вследствие образования хиноидного красителя, имеющего следующую структуру:



Эта реакция специфична на формальдегид и очень чувствительна.

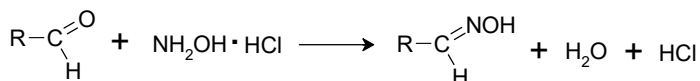
Реакция с фенолгидразином

К 5 мл испытуемого раствора прибавляют 1 мл свежеперегнанного и профильтрованного 1%-ного раствора солянокислого фенолгидразина – появляется ярко-красное окрашивание. Чувствительность реакции: 1 вес. ч. формальдегида в 100 000 вес. ч. H_2O .

Количественное определение формальдегида

Для количественного определения большинства альдегидов можно применять методы оксимирования, сульфитный, йодометрический и др.

Метод оксимирования основан на способности альдегидов реагировать с солянокислым или сернокислым гидроксиламином с образованием оксимов. При этом выделяется эквимолекулярное альдегиду количество кислоты, которую оттитровывают щелочью:



Анализ растворимых в воде альдегидов проводят в водных растворах, анализ нерастворимых в воде альдегидов – в спиртовых или водно-спиртовых растворах. В качестве индикатора при титровании выделившейся кислоты применяют бромфеноловый синий. Медленно реагирующие альдегиды требуют длительной выдержки до титрования кислоты.

Из уравнения реакции следует, что на 1 моль альдегида расходуется 1 моль щелочи и, следовательно, 1 мл 0,5 н. раствора щелочи расходуется на K граммов альдегида:

$$K = \frac{M \cdot 0,5}{1000},$$

где M – молекулярный вес альдегида.

Ниже приведены значения K (в г) для некоторых альдегидов.

| | |
|-------------------|-----------|
| Формальдегид | – 0,015 |
| Ацетальдегид | – 0,022 |
| Масляный альдегид | – 0,036 |
| Бензальдегид | – 0,05306 |
| Фурфурол | – 0,048 |

Необходимо приготовить растворы:

- 1 н. раствор солянокислого гидроксиламина готовят растворением 70 г реактива в 1 л дистиллированной воды или спирта;
- 1 н. раствор сернокислого гидроксиламина – растворением 82 г реактива в 1 л воды или спирта;
- 0,1%-ный раствор бромфенолового синего – растворением 0,1 г индикатора в 100 мл 30%-ного спирта.

Ход определения

В коническую колбу вносят пипеткой 20 мл раствора солянокислого гидроксиламина и взвешенную с точностью до 0,0002 г навеску (0,3...0,5 г) анализируемого альдегида, который предварительно нейтрализуют по бромфеноловому синему. При анализе ацетальдегида его навеску берут в колбу с раствором гидроксиламина, предварительно взвешенную с точностью до 0,0002 г. Навески менее летучих альдегидов можно брать по разности весов, пользуясь капельницей или пипеткой Лунге – Рея. Колбу закрывают пробкой, содержимое колбы перемешивают и выдерживают 30...60 мин (в зависимости от природы анализируемого альдегида). Затем в колбу приливают 100 мл дистиллированной воды и выделившуюся кислоту титруют 0,5 н. раствором **NaOH**.

Для анализа берут две пробы. Параллельно проводят контрольный опыт без навески альдегида. При титровании окраску анализируемых проб доводят до окраски контрольной пробы. Из двух полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание альдегида x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot k}{g} \cdot 100,$$

где V_1 – объем 0,5 н. раствора **NaOH**, израсходованный на титрование рабочей пробы, мл; V_2 – объем 0,5 н. раствора **NaOH**, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл; F – поправочный коэффициент 0,5 н. раствора **NaOH**; g – навеска альдегида, г; k – количество альдегида, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора **NaOH**.

Для определения объемного содержания формальдегида в формалине помещают 3...5 мл отмеренного микробюреткой формалина в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Для анализа берут две пробы по 10 мл раствора. Анализ проводят по описанной выше методике.

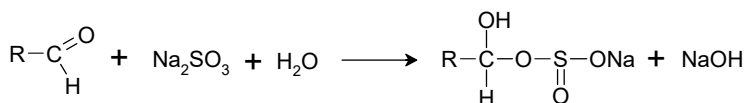
Содержание формальдегида x_1 (в % об.) рассчитывают по формуле

$$x_1 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot k \cdot 100}{a \cdot 10} \cdot 100,$$

где a – объем формалина, взятого для приготовления раствора, мл.

Описанный метод можно применять для количественного определения формальдегида в присутствии смолы для контроля реакционной смеси. Если в реакционной смеси содержится фенол, пробу сначала разбавляют 10...20 мл метилового спирта.

Сульфитный метод (метод Лемме) основан на способности альдегидов при взаимодействии с сульфитом натрия образовывать бисульфитное соединение и выделять эквивалентное количество щелочи:



По количеству кислоты, затраченной на титрование щелочи, рассчитывают содержание альдегида.

Для проведения анализа готовят необходимые растворы.

- 0,5 н. раствор соляной кислоты готовят растворением фиксаналов HCl в дистиллированной воде.
- 25%-ный раствор сульфита натрия – растворением 25 г $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл воды.
- 1%-ный раствор индикатора – растворением 1 г фенолфталеина в 100 мл спирта.

Ход определения

В коническую колбу приливают из бюретки 50 мл свежеприготовленного 25%-ного раствора Na_2SO_3 и отвешивают с точностью до 0,0002 г 1 г предварительно нейтрализованного альдегида. Навески альдегидов берут так же, как описано в методе оксимирования.

Анализируют две пробы. Параллельно проводят контрольный опыт без навески альдегида. Из полученных результатов берут среднее значение.

Содержание альдегида x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot k}{g} \cdot 100,$$

где V_1 – объем 0,5 н. раствора HCl, израсходованный на титрование рабочей пробы, мл; V_2 – объем 0,5 н. раствора HCl, израсходованный на титрование

контрольной пробы, мл; F – поправочный коэффициент 0,5 н. раствора HCl ; g – навеска альдегида, г; k – количество альдегида, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора HCl .

Сульфитный метод пригоден для определения фурфурола.

Определение плотности формалина

Плотностью вещества называют количество покоящейся массы в единице объема. Ее размерность – кг/м^3 . В анализе используют относительную плотность, представляющую собой отношение плотности данного вещества к плотности другого, взятого в определенных условиях. Относительную плотность жидких веществ определяют при 20°C или 15°C по отношению к плотности воды, взятой при 4°C , и записывают так: ρ_4^{20} . Относительная плотность выражается отвлеченным числом. Если плотность воды была измерена не при 4°C , то полученную величину относительной плотности жидкости необходимо пересчитать. Для этого плотность жидкости при данной температуре умножают на отношение плотности воды при той же температуре и плотности воды при 4°C . Например, если надо пересчитать относительную плотность жидкости, определенную при 20°C , на плотность воды при 4°C , то

$$\rho_4^{20} = \rho_{20}^{20} \cdot \frac{0,99823}{1,00000} = \rho_{20}^{20} \cdot 0,99823.$$

Для ряда жидкостей и растворов даны поправочные температурные коэффициенты α , позволяющие величину относительной плотности, определенную при произвольной температуре, привести к требуемой температуре (20°C) по формуле

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + \alpha \cdot (t - 20),$$

где t – температура, при которой определяется относительная плотность.

Плотность вещества, определенную без учета плотности воздуха, принято называть видимой плотностью. Видимая плотность (ρ') – это приближительное значение плотности. Для пересчета видимой плотности вещества в фактическую пользуются формулой

$$\rho_{20} = \rho'_{20} \cdot (0,99823 - 0,0012) + 0,0012,$$

где 0,99823 – плотность воды при 20°C ; 0,0012 – плотность воздуха при 20°C .

Определяют относительную плотность с помощью пикнометра, весов Мора – Вестфalia и ареометра. Результаты получаются более точными, если они определены пикнометром, а наиболее быстрыми, но менее точными – ареометром.

Определение относительной плотности при помощи пикнометра

Для определения используют пикнометры различной емкости – от 1 до 100 мл. Удобнее брать для работы пикнометры емкостью 25...50 мл.

Предварительно пикнометр должен быть тщательно вымыт и высушен в сушильном шкафу. Затем его взвешивают на аналитических весах (P_1). Взвешенный пикнометр наполняют водой и ставят в сосуд с водой на 5...10 мин. Температуру воды замеряют термометром. Когда вода в пикнометре примет температуру внешней среды, его вынимают, насухо вытирают, снимают жгутиком, сделанным из фильтровальной бумаги, лишнюю часть воды, находящуюся над уровнем штриха шейки пикнометра, закрывают стеклянной пробкой и производят второе взвешивание (P_2). Затем воду из пикнометра выливают и сушат его в сушильном шкафу. Для ускорения сушки можно предварительно сполоснуть пикнометр смесью спирта с эфиром. Затем заливают в пикнометр испытуемую жидкость, выдерживают в водяной бане до требуемой по стандарту температуры и взвешивают (P_3). Величину плотности жидкости вычисляют по формуле

$$\rho = \frac{P_3 - P_1}{P_2 - P_1},$$

где $P_3 - P_1$ – масса испытуемой жидкости; $P_2 - P_1$ – масса воды.

Величину относительной плотности вычисляют до четвертого десятичного знака и приводят к величине требуемой температуры воды.

Определение относительной плотности жидкости при помощи ареометра

Ареометр представляет собой стеклянный тонкостенный цилиндрический стержень, расширяющийся к низу и заканчивающийся шарообразной или цилиндрической емкостью, заполненной свинцовой дробью (рис. 10).

Верхняя часть ареометра снабжена шкалой с делениями, обозначающими плотности жидкостей, в которые погружают ареометр, и температуру, при которой следует проводить определение.

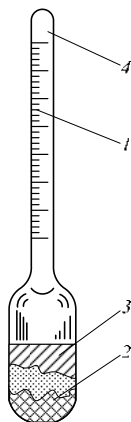


Рисунок 10 – Ареометр: 1 – шкала; 2 – груз; 3 – твердая замазка; 4 – трубка.

Для определения плотностей различных растворов от 0,650 до 1,840 применяют набор из 17 ареометров. Для менее точных измерений плотностей растворов от 1,000 до 1,840 существует набор из семи ареометров и один ареометр для определения плотности от 0,650 до 1,000.

Если температура жидкости отличается от температуры, которая указана на шкале ареометра, то для пересчета показаний ареометра в истинную относительную плотность ρ пользуются формулой

$$\rho = \rho_0 \cdot [1 - \beta \cdot (t - t_0)],$$

где ρ – истинная относительная плотность жидкости; ρ_0 – плотность по показаниям ареометра; β – коэффициент расширения стекла 0,0000244; t – температура жидкости; t_0 – температура шкалы ареометра.

Ход определения

Сухой и чистый ареометр медленно опускают в жидкость, не касаясь стенок цилиндра. Через 3...5 мин производят отсчет по шкале. Отсчет можно производить по нижнему или верхнему краю мениска (чаще всего по нижнему).

Ареометр после работы следует промыть водой, вытереть сухой тряпочкой и положить в набор. Если шейка ареометра покрыта жиром, то ее протирают тряпочкой, смоченной спиртом.

При использовании формалина в процессах синтеза фенолоальдегидных и аминоальдегидных смол важно определить содержание формальдегида в нем. Для

||| этого используют экспрессный метод – определение плотности раствора формальдегида (плотность формалина) денситометрическим методом. Зная плотность раствора, по табличным данным из литературных источников находят содержание формальдегида в растворе.

В таблице 11 приведены плотности водных растворов формальдегида разной концентрации.

Йодометрический метод (метод Ромийна) основан на способности йода в щелочной среде количественно окислять альдегид в соответствующую кислоту. Избыток йода оттитровывают раствором тиосульфата натрия:

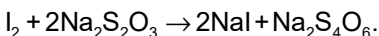
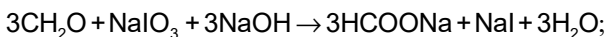


Таблица 11

Плотность водных растворов формальдегида (18°C)

| Концентрация, % | ρ, кг/м ³ | Концентрация, % | ρ, кг/м ³ |
|-----------------|----------------------|-----------------|----------------------|
| 2 | 1000,8 | 22 | 1066,5 |
| 4 | 1010,6 | 24 | 1073,0 |
| 6 | 1016,2 | 26 | 1079,5 |
| 8 | 1022,0 | 28 | 1085,9 |
| 10 | 1028,0 | 30 | 1092,1 |
| 12 | 1034,2 | 32 | 1098,3 |
| 14 | 1041,0 | 34 | 1104,3 |
| 16 | 1047,5 | 36 | 1110,8 |
| 18 | 1053,9 | 38 | 1117,3 |
| 20 | 1060,2 | | |

Из уравнений реакций следует, что на 1 моль альдегида расходуется 2 моль тиосульфата натрия и что, 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия расходуется на *k* граммов альдегида (метод оксимирования на с. 82).

Для выполнения анализа необходимо приготовить растворы. 0,1 н. раствор йода готовят в мерной колбе емкостью 1 л растворением 20...25 г йодистого калия квалификации х. ч. в 150 мл дистиллированной воды и добавляют 12,7 г йода х. ч. После растворения объем доводят дистиллированной водой до метки.

Ход определения

1 мл предварительно нейтрализованного раствора альдегида, отмеренного при помощи микробюретки, вносят в мерную колбу, взвешивают с точностью до 0,0002 г, приливают дистиллированную воду до метки и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 5 или 10 мл раствора, вносят в коническую колбу и добавляют 20 мл раствора щелочи и, в зависимости от объема взятой пробы, 20...30 мл раствора йода. Раствор щелочи и кислоты отмеряют цилиндром, раствор йода наливают из бюретки. Колбу закрывают пробкой, содержимое колбы перемешивают и оставляют на 15 мин. Затем добавляют 30 мл раствора HCl и титруют выделившийся йод раствором в присутствии крахмала, добавляемого в конце титрования, до исчезновения синей окраски.

Анализируют две пробы. Одновременно в тех же условиях проводят контрольный опыт, вводя вместо анализируемого раствора альдегида 5 или 10 мл дистиллированной воды. Из полученных результатов принимают для расчета среднее значение.

Содержание альдегида x (в % вес.) и y (в % об.) рассчитывают по формулам:

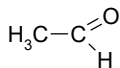
$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot k \cdot 250}{g \cdot 5 \text{ (или 10)}} \cdot 100 \quad \text{и} \quad y = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot k \cdot 250}{1 \cdot 5 \text{ (или 10)}} \cdot 100,$$

где V_1 – объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл; V_2 – объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование рабочей пробы, мл; F – поправочный коэффициент 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; g – навеска альдегида, г; k – количество альдегида, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, г.

Описанным методом нельзя пользоваться, если альдегид содержит вещества, легко вступающие в реакцию с иодом (спирт, ацетон). Метод наиболее распространен для определения формальдегида в очень разбавленных растворах, а также для анализа твердых полимеров формальдегида.

Навеску ацетальдегида (0,3...0,5 г) следует брать в колбу с водой, предварительно взвешенную с точностью до 0,0002 г.

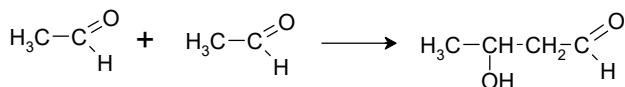
17.1. Строение и свойства ацетальдегида



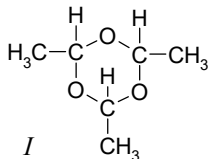
Ацетальдегид (уксусный альдегид) – бесцветная легкоподвижная жидкость с резким характерным запахом, с температурой кипения 20,2°С и температурой плавления 23,5°С. Молекулярный вес ацетальдегида $M = 44,05$, плотность

$\rho_4^{18} = 783 \text{ кг/м}^3$, а показатель преломления $n_D^{20} = 1,3392$. Смешивается с водой, спиртом, эфиром, хлороформом. Водный раствор расслаивается при добавлении твердого хлористого кальция.

В присутствии воздуха или влаги ацетальдегид медленно окисляется в уксусную кислоту. При действии щелочи происходит альдольная конденсация:



Для ацетальдегида характерны все реакции альдегидов. В присутствии минеральных кислот ацетальдегид легко полимеризуется в жидкий циклический тример – паральдегид ($T_{\text{кип}} = 124^\circ\text{C}$; $T_{\text{пл}} = 12,6^\circ\text{C}$) и кристаллический тетрамер – метальдегид. При нагревании обоих полимеров в присутствии серной кислоты происходит их полная деполимеризация.



Поскольку ацетальдегид очень летуч, удобнее во многих случаях применять паральдегид (*I*), представляющий собой бесцветную жидкость с характерным запахом, которая при охлаждении кристаллизуется. В 100 г воды при 13°С растворяется 12 г паральдегида. При нагревании растворимость его уменьшается (6 г при 100°С), раствор мутнеет и расслаивается.

17.2. Меры безопасности при работе с ацетальдегидом

Ацетальдегид летуч, с воздухом образует взрывоопасные смеси состава 3,97...57,0% об. Вызывает раздражение слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей. Смеси ацетальдегида с воздухом, содержащие 3,97...57,0% об., взрываются при 380...400°С, а смеси с кислородом –

при 140...143°C. Паральдегид легко воспламеняется. Температура вспышки 27°C. С воздухом паральдегид образует взрывоопасные смеси с нижним пределом взрывоопасности 1,3% об. Как и ацетальдегид, паральдегид раздражает слизистые оболочки верхних дыхательных путей и глаз.

Поэтому работу с ацетальдегидом и паральдегидом необходимо проводить в вытяжном шкафу, соблюдая меры безопасности: хранить ацетальдегид и паральдегид в герметично закрытых склянках, избегать открытых источников нагрева.

17.3. Очистка ацетальдегида и паральдегида

Паральдегид очищают перегонкой из колбы Вюрца с дефлегматором при нагревании на глицириновой бане.

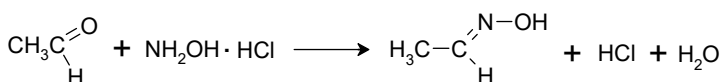
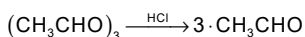
17.4. Анализ ацетальдегида и паральдегида

Количественное определение ацетальдегида

Количественное определение ацетальдегида может быть проведено методом оксимирования, а также сульфитным и йодометрическим методами. Методики анализа приведены в разделе количественного определения формальдегида.

Количественное определение паральдегида

Метод оксимирования. Метод основан на деполимеризации паральдегида в присутствии кислот и определении образующегося ацетальдегида.



Перед выполнением анализа готовят 0,5 н. раствор соляной кислоты, 1 н. раствор солянокислого (сернокислого) гидроксиламина, 0,5 н. раствор гидроксида натрия и 0,1%-ный раствор индикатора – бромфенолового синего.

Проводят также качественный анализ паральдегида на присутствие в нем свободного ацетальдегида. Для этого 6 мл паральдегида смешивают с 2 мл 20%-ного раствора КОН и 20 мл воды, выдерживают 1 ч при комнатной температуре. При наличии свободного ацетальдегида появляется коричневая окраска, а чистый паральдегид в таких условиях не окрашивается.

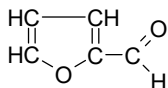
Ход определения

В коническую колбу наливают 10 мл раствора соляной кислоты и 20 мл раствора солянокислого гидроксилamina, а затем вносят 0,5 г предварительно нейтрализованного по бромфеноловому синему паральдегида, взвешенного с точностью до 0,0002 г. Затем колбу выдерживают 2 ч при комнатной температуре, периодически перемешивая, а затем 2 ч в термостате при 60°C. После охлаждения содержимое колбы оттитровывают раствором едкого натра в присутствии бромфенолового синего.

Для анализа берут две пробы, одновременно проводят контрольный опыт без навески. Из полученных результатов для расчета принимают среднее значение.

Содержание ацетальдегида рассчитывают по формуле, приведенной на с. 82.

18.1. Строение и свойства фурфурола



Чистый фурфурол – бесцветная или слегка желтоватая жидкость со своеобразным запахом, с молекулярным весом, равным 96,08; плотностью $\rho_4^{20} = 1159,8$ кг/м³; показателем преломления $n_D^{20} = 1,5261$; температурой плавления $-38,7^\circ\text{C}$; температурой кипения $161,7^\circ\text{C}$ при 760 мм рт. ст. и $56\dots 57^\circ\text{C}$ при 18 мм рт. ст.

В 100 г воды растворяется 9,1 г фурфурола (при 13°C), смешивается фурфурол с метиловым и этиловым спиртами, эфиром, бензолом и уксусной кислотой. От действия света, тепла, воздуха и минеральных кислот быстро темнеет и осмоляется, перегоняется с водяным паром.

Фурфурол – реакционноспособное соединение, химические свойства которого обусловлены наличием в его структуре сразу нескольких реакционных центров: двух непредельных связей, напряженного оксидного цикла, а также альдегидной группы.

18.2. Очистка фурфурола

Фурфурол очищают непосредственно перед применением перегонкой в вакууме из колбы Вюрца с дефлегматором при нагревании на водяной бане в вытяжном шкафу.

18.3. Меры безопасности при работе с фурфуролом

Фурфурол имеет температуру вспышки 56°C . Пары альдегида в смеси с воздухом взрывоопасны, нижний предел взрываемости 2,1% об. Пары его раздражают слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей, поэтому работу с фурфуролом следует проводить в вытяжном шкафу, избегая нагревания на открытых источниках нагрева, попадания вещества на кожу. В случае попадания фурфурола на кожу протереть места поражения ваткой, смоченной спиртом.

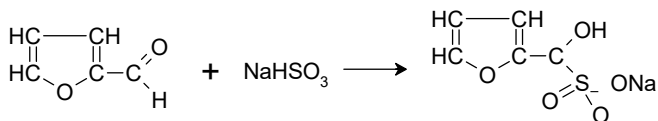
18.4. Анализ фурфурола

Метод оксимирования

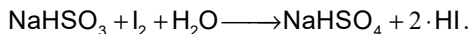
Подробно этот метод описан на примере количественного определения формальдегида (с. 81). Перед анализом фурфурола этим методом необходимо проверить рН фурфурола и довести его до 7.

Метод Руннера

Анализ основан на реакции фурфурола с бисульфитом натрия, в результате которой образуется стойкий продукт присоединения:



Избыток бисульфита натрия оттитровывают раствором йода:



Для выполнения анализа необходимо приготовить 0,1 н. раствор бисульфита натрия – NaHSO_3 , 0,1 н. раствор йода и 1%-ный раствор индикатора – крахмала.

Ход определения

0,9...1,0 г фурфурола, взвешенного с точностью до 0,0002 г, растворяют в мерной колбе в 100 мл дистиллированной воды. После тщательного перемешивания из мерной колбы отбирают пипеткой 25 мл раствора и помещают в коническую колбу, затем в эту колбу из бюретки или пипеткой добавляют 50 мл раствора NaHSO_3 . Содержимое колбы тщательно перемешивают, выдерживают 10...15 мин в темноте и титруют избыток бисульфита натрия 0,1 н. раствором йода.

Для анализа берут две пробы. Параллельно проводят контрольный опыт, в котором вместо раствора фурфурола приливают 25 мл дистиллированной воды. Из полученных результатов для расчета принимают средних.

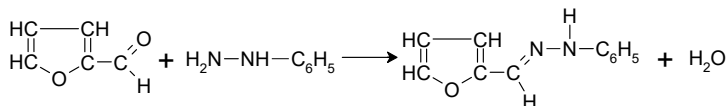
Содержание фурфурола x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,004804 \cdot 100 \cdot 100}{g \cdot 25},$$

где V_1 – объем 0,1 н. раствора йода, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл; V_2 – объем 0,1 н. раствора йода, израсходованный на титрование рабочей пробы, мл; F – поправочный коэффициент 0,1 н. раствора йода; g – навеска фурфурола, г; 0,004804 – количество фурфурола, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора йода, г.

Метод Толленса

Анализ основан на свойстве фурфурола образовывать с фенилгидразином нерастворимый осадок гидразона по уравнению



По количеству получаемого гидразона определяют содержание фурфуrolа.

Ход определения

Около 2 г фурфуrolа, взвешенного с точностью до 0,0002 г, растворяют в колбе емкостью 500 мл в 200 мл дистиллированной воды. Затем в колбу приливают 45 мл 10%-ного водного раствора уксуснокислого фенилгидразина и хорошо перемешивают содержимое колбы. Выпавший хлопьевидный осадок гидразона отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат в термостате при 40...50°C. Высушенный осадок растворяют в небольшом количестве диэтилового эфира и осаждают фенилгидразон петролейным эфиром. Кристаллы фенилгидразона отфильтровывают и сушат до постоянной массы при 40...50°C. Чистоту продукта проверяют по температуре плавления в стеклянном капилляре (97...98°C).

Проводят два параллельных определения. Содержание фурфуrolа x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{96 \cdot a}{g \cdot 186} \cdot 100,$$

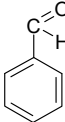
где a – масса полученного фенилгидразона, г; g – навеска фурфуrolа, г; 96 и 186 – молекулярные массы фурфуrolа и фенилгидразона.

Глава 19. Бензальдегид и масляный альдегид

Свойства бензальдегида и масляного альдегида приведены в таблице 12.

Таблица 12

Свойства альдегидов

| Свойства | Бензальдегид | Масляный альдегид |
|---|---|--|
| Структурная формула и брутто-формула |  | $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{O}$ |
| Молекулярный вес | 106,12 | 72,10 |
| Плотность ρ_4^{20} , кг/м ³ | 1044,7 | 817 |
| Показатель преломления n_D^{20} | 1,5456 | 1,3843 |
| Температура плавления, °C | -26 | -99 |
| Температура кипения, °C | 179,2 (760 мм рт. ст.); 73,8 (20 мм рт. ст.); 62 (10 мм рт. ст.) | 75,7 |
| Внешний вид, запах, цвет | Бесцветная жидкость с запахом горького миндаля | Бесцветная жидкость с резким удушливым запахом |
| Растворимость | В 100 г воды растворяется 0,3 г альдегида. Смешивается со спиртом, эфиром, бензолом и хлороформом | В 100 г воды растворяется 4 г альдегида. Смешивается со спиртом и эфиром |
| Действие на организм и меры безопасности | Раздражает слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей, но благодаря малой летучести вредное действие его сравнительно незначительно. Хранить бензальдегид необходимо в склянке с притрифованной пробкой. Работать в вытяжном шкафу | Раздражает слизистые оболочки глаз и кожу. При попадании на кожу альдегид следует смыть тампоном, смоченным спиртом. При раздражении глаз необходимо промыть их 2%-ным раствором бикарбоната натрия, а затем водой. Хранить альдегид необходимо в герметично закрытой склянке. Работать в вытяжном шкафу |
| Очистка перед синтезом полимеров | Бензальдегид очищают перегонкой в вакууме из колбы Кляйзена или Вюрца с дефлегматором при нагревании на кипящей водяной бане | Масляный альдегид очищают перегонкой из колбы Вюрца с дефлегматором на водяной бане в вытяжном шкафу |

Продолжение табл. 12

| Свойства | Бензальдегид | Масляный альдегид |
|----------------|---|---|
| Анализ чистоты | Количественно определение бензальдегида может быть проведено методами оксимирования и сульфитным, описание которых дано в разделе количественного определения формальдегида (с. 81) | Для количественного определения масляного альдегида могут быть применены методы оксимирования и сульфитный. Методики анализов приведены в разделе количественного определения формальдегида (с. 81) |

Глава 20. Алифатические дикарбоновые кислоты

Из алифатических дикарбоновых кислот практический интерес для получения полимеров нашли главным образом адипиновая и себациновая кислоты. Полимеры на основе других алифатических дикарбоновых кислот никаких преимуществ в свойствах перед адипинатами и себацинатами не имеют, однако менее доступны для промышленного применения.

Основные сведения об адипиновой и себациновой кислотах приведены в таблице 13.

Таблица 13

Свойства адипиновой и себациновой кислот

| Свойства | Адипиновая кислота | Себациновая кислота |
|---|--|---|
| Структурная формула и брутто-формула | $\text{H}-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\left(\text{CH}_2\right)_4-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$ $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ | $\text{HO}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\left(\text{CH}_2\right)_8-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$ $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ |
| Молекулярный вес | 146,14 | 202,24 |
| Плотность ρ_4^{20} , кг/м ³ | 1360 (1345) | 1207 (1231) |
| Показатель преломления | $n = 1,464; 1,506; 1,592$ | $n = 1,470; 1,507; 1,589$ |
| Температура плавления, °С | 152...153 (сублимируется) | 134...134,5 (возгоняется) |
| Температура кипения, °С | 265 (100 мм рт. ст.) | 352 (760 мм рт. ст., с разл.); 250 (20 мм рт. ст.) |
| Теплота сгорания, кал/г | 4579,7 | 6415,2 |
| Теплота растворения при 35...55°С, кал/моль | 16 400 | В бензоле – 210 000 |
| Внешний вид | Белый кристаллический порошок | Белые кристаллы в виде листочков |
| Растворимость, г/100 г воды | 1,44 (15°С); 3,08 (34,1°С); 17,6 (60°С); 94,8 (87,1°С). Очень хорошо растворима в метаноле, плохо – в бензоле (0,250 моль/л при 65°С), растворяется в этаноле, эфире, этилацетате | 0,004 (0°С); 0,10 (20°С); 0,16 (35°С); 0,22 (50°С); 0,42 (65°С). Плохо растворяется в воде, практически нерастворима в бензоле, но хорошо растворяется в спирте и эфире |

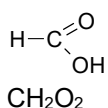
| Свойства | Адипиновая кислота | Себациновая кислота |
|---------------------|---|---|
| Методы очистки | Адипиновую кислоту очищают перекристаллизацией из воды по методике, описанной для карбазолилтирана (с. 63). Полученные кристаллы сушат при 80°C. Во избежание загрязнения адипиновой кислоты побочными дикарбоновыми кислотами проводят ряд перекристаллизаций из водных растворов азотной кислоты при 40...70°C | Себациновую кислоту очищают перекристаллизацией из спирта. Выделенные кристаллы сушат при 80°C. Методика очистки подобна очистке карбазолилтирана (с. 63) |
| Химические свойства | Константы диссоциации: $K_1^{25} = 3,76 \cdot 10^{-5}$; $K_2^{25} = 2,4 \cdot 10^{-6}$. Адипиновая кислота намного устойчивее более низких гомологов и пимелиновой кислоты. Обладает всеми свойствами карбоновых кислот, способна образовывать соли с минеральными и органическими основаниями. Адипиновая кислота вступает в реакции поликонденсации с ди- и полифункциональными спиртами с образованием сложных полиэфи-ров | Константы диссоциации: $K_1^{25} = 2,6 \cdot 10^{-5}$; $K_2^{25} = 2,6 \cdot 10^{-6}$. Себациновая кислота по термической стойкости превосходит все свои низшие гомологи, обладает всеми свойствами карбоновых кислот. При поликонденсации себациновой кислоты с гексаметилендиамином получают полиамид-6,10. Используют себациновую кислоту также для получения сополиамидов и сложных полиэфи-ров |
| | В результате поликонденсации с диаминами получают полиамиды. Кроме того, адипиновая кислота является сырьем для получения себациновой кислоты, гексаметилендиамина, гексаметилендиизоцианата, а поэтому является сырьем для получения пластификаторов, волокон, пластмасс, пенополиуретанов и для других целей | Последние представляют интерес в качестве пластификаторов, смазок, а полиамиды — в качестве пластических масс и волокон |

| Свойства | Адипиновая кислота | Себациновая кислота |
|----------------------|---|---|
| Токсические свойства | В отличие от глутаровой кислоты, обладающей нефротоксическим действием, адипиновая кислота оказывает лишь незначительное раздражающее действие на почки. Нетоксичность адипиновой кислоты ее позволяет широко использовать для подкисления продуктов питания | Себациновую кислоту можно отнести к разряду нетоксичных |
| Анализ чистоты | Адипиновую кислоту можно анализировать обычными титриметрическими методами, но лучше всего чистоту его определять измерением депрессии температуры плавления (с. 47). При анализе адипиновой кислоты и ее гомологов применяют также тонкослойную хроматографию (с. 57). В качестве элюентов используют смеси различных растворителей, например: 96%-ный этанол : вода : 25%-ный аммиак = 100:12:16; бензол : метанол : уксусная кислота = 45:8:4; диизопропиловый эфир : муравьиная кислота : вода = 90:7:3 | Себациновую кислоту можно анализировать титриметрическим методом, по депрессии температуры плавления (с. 48), а также методами тонкослойной хроматографии (с. 57), хроматографии на бумаге и газожидкостной хроматографии |

Глава 21. Моно- и полифункциональные алифатические карбоновые кислоты

21.1. Муравьиная кислота

Свойства муравьиной кислоты



Муравьиная кислота – бесцветная жидкость с резким запахом. Свойства муравьиной кислоты характеризуются следующими показателями.

| | |
|--|--------------------------|
| Молекулярный вес M | – 46,03 |
| Плотность ρ_4^{20} | – 1220 кг/м ³ |
| Показатель преломления n_D^{20} | – 1,37140 |
| Температура плавления, °C | – 8,25 (безводн.) |
| Температура кипения, °C | – 100,7 |
| Скрытая теплота плавления, кал/г | – 66 |
| Теплота испарения, кал/г | |
| при 100,5°C | – 115,5 |
| при 25°C | – 103,3 |
| Плотность водных растворов ρ_4^{25} , кг/м ³ | |
| 10% | – 1025,6 |
| 50% | – 1122,5 |
| 80% | – 1190,2 |
| 90% | – 1210,2 |
| 95% | – 1219,1 |

Муравьиная кислота смешивается с водой, спиртом, эфиром. Растворяет многие органические и неорганические соединения. С водой образует постоянно кипящую смесь (азеотроп) с температурой кипения 107,2°C, содержащую 77,4% кислоты. HCOOH – наиболее сильная органическая кислота с константой диссоциации $K^{25} = 2,4 \cdot 10^{-4}$. Она является сильным восстановителем и обладает всеми свойствами, присущими карбоновым кислотам. При нагревании ($\approx 160^\circ\text{C}$) муравьиная кислота разлагается на CO_2 и H_2 . Со спиртами в присутствии серной кислоты дает сложные эфиры – формиаты, которые находят широкое применение наряду с самой муравьиной кислотой.

Меры безопасности при работе с муравьиной кислотой

Пары муравьиной кислоты раздражают слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей, при попадании на кожу вызывает ожоги. С воздухом муравьиная кислота образует взрывоопасные смеси (муравьиная кислота:воздух = 1:6 и 1:2).

Работы с муравьиной кислотой необходимо выполнять в вытяжном шкафу. При работе необходимо надевать резиновые перчатки и очки или маску. Набирать кислоту в пипетку следует только при помощи резиновой груши.

При попадании на кожу пораженные места необходимо обильно (струей) промыть водой (после промывания раствором соды повреждения увеличиваются).

Очистка муравьиной кислоты от примесей

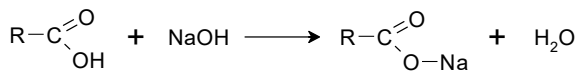
Муравьиную кислоту от примесей очищают перегонкой. Методика перегонки подобна описанной для очистки других жидких веществ (винилацетата – с. 21, метакриловой кислоты – с. 27 и др.).

Для получения безводной муравьиной кислоты водную кислоту нагревают с фталевым ангидридом в круглодонной колбе с мешалкой и обратным холодильником в течение 6 ч. Количество фталевого ангидрида зависит от содержания воды в исходной муравьиной кислоте и рассчитывается из расчета 1,5 моль фталевого ангидрида на 1 моль воды. При нагревании смеси ангидрид растворяется, а в дальнейшем при взаимодействии фталевого ангидрида с водой образуется фталевая кислота, которая по мере образования выпадает из раствора.

По окончании нагревания муравьиную кислоту отгоняют из реакционной смеси под небольшим вакуумом (например, в вакууме водоструйного насоса). Затем муравьиную кислоту повторно перегоняют из колбы Кляйзена с дефлегматором.

Анализ карбоновых кислот

Содержание карбоновых кислот определяют титрованием навески кислоты щелочью в присутствии фенолфталеина:



Из уравнения реакции следует, что на одну карбоксильную группу расходуется одна молекула щелочи. Следовательно, 1 мл 0,1 н. раствора NaOH расходуется на K г одноосновной, $1/2 K$ г двухосновной и $1/3 K$ г трехосновной кислоты.

Для одноосновной кислоты:

$$K = \frac{M \cdot 0,1}{1000},$$

где M – молекулярный вес анализируемой кислоты.

Условия выполнения анализа определяются растворимостью кислоты.

Перед выполнением анализа необходимо приготовить 0,1 н. раствор NaOH, 0,1 н. раствор HCl и 1%-ный раствор фенолфталеина.

Определение растворимых в воде кислот

Навеску 0,15...0,20 г кислоты, взвешенной с точностью до 0,0002 г, растворяют в 20...25 мл свежeproкипяченной дистиллированной воды и титруют 0,1 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до появления не исчезающей розовой окраски. Анализируют две навески и принимают средний результат.

Содержание кислоты x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{V \cdot F \cdot K}{g} \cdot 100,$$

где V – объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованный на титрование, мл; F – поправочный коэффициент 0,1 н. раствора NaOH; K – количество одноосновной кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора NaOH, г; g – навеска кислоты, г.

Определение нерастворимых в воде кислот

К 0,15...0,20 г кислоты, взвешенной с точностью до 0,0002 г, приливают 50 мл 0,1 н. раствора NaOH и выдерживают в закрытой пробкой колбе до полного растворения кислоты. Затем добавляют две-три капли фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором HCl до исчезновения окраски.

Анализируют две навески. Параллельно проводят контрольный опыт без навески кислоты. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание кислоты x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot K}{g} \cdot 100,$$

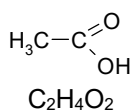
где V_1 – объем 0,1 н. раствора HCl, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл; V_2 – объем 0,1 н. раствора HCl, израсходованный на

титрование рабочей пробы, мл; F – поправочный коэффициент 0,1 н. раствора HCl ; g – навеска кислоты, г; K – количество одноосновной кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора HCl , г.

Для определения нерастворимых в воде кислот навеску можно растворить в спирте и титровать щелочью в присутствии фенолфталеина. После добавки большей части щелочи титрование заканчивают, разбавив раствор 1...2 объемами воды (окраска фенолфталеина в спирте и воде меняется при разных pH). Количество кислоты рассчитывают по приведенной для водорастворимых кислот формуле.

21.2. Уксусная кислота

Свойства уксусной кислоты



Уксусная кислота (метанкарбоновая, этановая кислота) – бесцветная жидкость с резким запахом, кислым вкусом. Свойства уксусной кислоты достаточно хорошо изучены. Молекулярный вес равен 60,05. Безводную уксусную кислоту называют «ледяной». Температура плавления безводной уксусной кислоты равна 16,73°C, а температура кипения — 118,1°C (760 мм рт. ст.), 109°C (560 мм рт. ст.), 98,1°C (400 мм рт. ст.), 62,2°C (100 мм рт. ст.) и 17,1°C (10 мм рт. ст.). Показатель преломления $n_D^{20} = 1,3720$. Температуры плавления водных растворов уксусной кислоты зависят от концентрации кислоты в растворе (табл. 14).

Таблица 14

Зависимость температуры плавления водных растворов уксусной кислоты от ее концентрации в них

| CH_3COOH , % | $T_{\text{пл}}$, °C | CH_3COOH , % | $T_{\text{пл}}$, °C |
|------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|
| 100 | 16,75 | 90,1 | 3,6 |
| 99 | 14,80 | 80,6 | -7,4 |
| 98 | 13,25 | 66,4 | -20,5 |
| 97 | 11,81 | 50,6 | -19,8 |
| 96 | 10,17 | 20,8 | -7,2 |
| 95,24 | 9,4 | 18,11 | -6,3 |

Удельная теплоемкость уксусной кислоты $c_p = 2,01$ Дж/(г·К) (17°C), теплота сгорания $Q_{\text{сг}} = 876,72$ кДж/моль, $\Delta H_{298}^0 = 487,34$ Дж/моль, вязкость $\mu = 1,21 \cdot 10^{-3}$ Па·с (20 °C), $0,79 \cdot 10^{-3}$ Па·с (50°C) и $0,46 \cdot 10^{-3}$ Па·с (100°C).

Уксусная кислота смешивается с водой, спиртом, эфиром, бензолом, четыреххлористым углеродом, пиридином и нерастворима в сероуглероде.

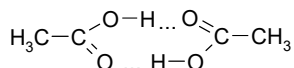
При разбавлении уксусной кислоты водой происходит сокращение объема раствора. Максимальная плотность $\rho = 1074,8 \text{ кг/м}^3$ отвечает моногидрату. Ниже приведена плотность водных растворов уксусной кислоты разной концентрации (табл. 15).

Таблица 15

Плотность водных растворов уксусной кислоты

| $\text{CH}_3\text{COOH}, \%$ | $\rho_4^{15}, \text{кг/м}^3$ | $\text{CH}_3\text{COOH}, \%$ | $\rho_4^{15}, \text{кг/м}^3$ |
|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 1 | 1007 | 60 | 1068,5 |
| 10 | 1014,2 | 70 | 1073,3 |
| 20 | 1028,4 | 77 | 1074,8 |
| 30 | 1041,2 | 80 | 1074,8 |
| 40 | 1052,3 | 90 | 1071,3 |
| 50 | 1061,5 | 100 | 1055,0 |

«Ледяная» уксусная кислота образует за счет водородных связей устойчивые до 250°C димеры:



Уксусная кислота принадлежит к слабым кислотам с константой диссоциации $K^{25} = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

Гидроксильная группа уксусной кислоты очень реакционноспособна и может обмениваться на галогены, SH , OC_2H_5 , NH_2 , NHNH_2 , NHOH и другие с образованием разных ее производных, например ацетила хлористого – CH_3COCl , уксусного ангидрида – $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, ацетамида – CH_3CONH_2 , сложных эфиров (ацетатов) – CH_3-COOR . Уксусная кислота находит разнообразное применение в технике.

Меры безопасности при работе с уксусной кислотой

Безводная уксусная кислота горюча, температура вспышки 40°C . Пары уксусной кислоты раздражают слизистые оболочки верхних дыхательных путей. Хроническое действие паров ведет к заболеваниям носоглотки и к конъюнктивитам. Предельно допустимая концентрация ее паров в воздухе $0,005 \text{ мг/л}$. На коже кислота с концентрацией выше 3% вызывает ожоги и экземы, для глаз опасны уже 2%-ные растворы. Работать с уксусной кислотой следует в вытяжном шкафу, в резиновых перчатках. Поврежденные места следует обильно промывать водой.

Очистка уксусной кислоты

Уксусную кислоту очищают перегонкой. При укреплении уксусной кислоты ангидридом последний следует вводить в кислоту порция-ми, добавляя следующую порцию лишь после прекращения разогрева. Быстрая добавка ангидрида может привести к выбросу смеси из колбы. Укрепление следует проводить в вытяжном шкафу.

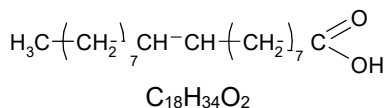
Анализ уксусной кислоты

Анализ уксусной кислоты проводят по методике, приведенной на с. 102.

21.3. Олеиновая кислота

Свойства олеиновой кислоты

Чистая олеиновая кислота (цис-октадецен-9-овая-1 кислота) – бесцветная или слабо-желтая маслянистая жидкость, без запаха. На воздухе кислота, особенно содержащая примеси, окрашивается в бурый цвет и приобретает прогорклый запах. Кристаллизуется олеиновая кислота в двух формах, отличающихся по свойствам: α -форме и стабильной β -форме. Свойства олеиновой кислоты характеризуются следующими показателями.



| | |
|---|-------------------|
| Молекулярный вес M | – 282,45 |
| Плотность ρ_4^{20} , кг/м ³ | – 890,6 |
| Показатель преломления n_D^{20} | |
| α -форма | – 1,45823 |
| β -форма | – 1,44179 |
| Температура плавления, °C | |
| α -форма | – 13,6 |
| β -форма | – 16,25 |
| Температура кипения, °C | |
| при 760 мм рт. ст. | – 360 (с разлож.) |
| при 10 мм рт. ст. | – 223...226 |
| при 1 мм рт. ст. | – 176,5 |
| Кислотное число, мг КОН/г | – 199 |
| Йодное число, % | – 89,87 |

Олеиновая кислота нерастворима в воде, растворяется в спирте, эфире, бензоле и бензине. Олеиновая кислота обладает свойствами ненасыщенной кислоты с изолированной двойной связью. Последняя разрывается

нормальным образом при окислении, озонировании, действии надкислот, галогенировании и т. д. В виде эфиров и глицеридов (часто в смеси с глицеридами других кислот) олеиновую кислоту применяют в качестве основы для получения лаков, покрытий, эмалей, олиф, красок. Некоторые эфиры применяются также в качестве пластификаторов. Соли олеиновой кислоты являются мылами и применяются в качестве эмульгаторов.

При попадании на кожу кислоту следует смыть тампоном, смоченным спиртом.

Очистка олеиновой кислоты

Для выделения более или менее чистой олеиновой кислоты смесь кислот (после гидролиза жира) фракционируют перегонкой в вакууме и затем подвергают неоднократной кристаллизации из 90%-ного метанола.

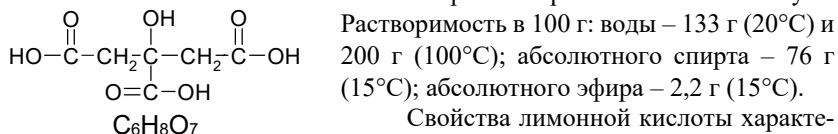
Анализ олеиновой кислоты

Анализ олеиновой кислоты проводят по методике, приведенной на с. 102.

21.4. Лимонная кислота

Свойства лимонной кислоты

Лимонная кислота – бесцветные ромбические призмы без запаха или белый порошок приятного кислого вкуса.



Растворимость в 100 г: воды – 133 г (20°C) и 200 г (100°C); абсолютного спирта – 76 г (15°C); абсолютного эфира – 2,2 г (15°C).

Свойства лимонной кислоты характеризуют приведенные ниже:

Молекулярный вес, *M*

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 210,14

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ – 192,12

Плотность, ρ_4^{20} (безводн.), кг/м³ – 1542

Температура плавления, °C

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 70...75

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ – 153

Константы диссоциации (18°C)

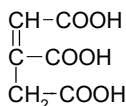
K_1 – $8,4 \cdot 10^{-4}$

K_2 – $1,7 \cdot 10^{-5}$

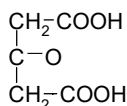
K_3 – $4 \cdot 10^{-6}$

Лимонная кислота обнаруживает обычные свойства многоосновных кислот, давая три ряда солей и эфиров – кислых и полных. Она может быть

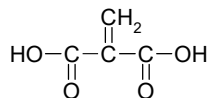
проацилирована по OH-группе. При нагревании до 175°C лимонная кислота переходит в аконитовую (I) и ацетондикарбоновую (II) кислоту, а выше 175°C образует итаконовую кислоту (III):



(I)



(II)



(III)

Лимонная кислота находит значительное применение в фармакологии и пищевой промышленности, в небольшом количестве ее употребляют в производстве некоторых алкидных смол. Триэтиловый и трибутиловый эфиры лимонной кислоты служат пластификаторами в производстве лаков.

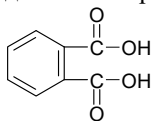
Очистка лимонной кислоты

Лимонную кислоту очищают перекристаллизацией из воды. Из водных растворов она кристаллизуется с одной молекулой воды в виде больших ромбических призм. Безводную кислоту получают высушиванием при 130°C. При перегонке лимонная кислота теряет CO₂ и дает смесь ангидридов цитраконовой и итаконовой кислот.

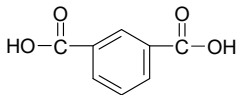
Глава 22. Ароматические дикарбоновые кислоты и их производные

22.1. Бензолдикарбоновые кислоты

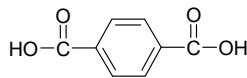
Наибольший практический интерес представляют бензолдикарбоновые кислоты $C_6H_4(COOH)_2$ с молекулярной массой, равной 166,13, которые представлены тремя изомерами:



o-бензолдикарбоновая кислота,
o-фталевая кислота
(фталевая)



m-бензолдикарбоновая кислота,
m-фталевая кислота
(изофталевая)



p-бензолдикарбоновая кислота,
p-фталевая кислота
(терефталевая)

Свойства фталевых кислот охарактеризованы в таблице 16.

При нагревании *o*-фталевой кислоты выше температуры плавления или при действии дегидратирующих агентов она превращается во фталевый ангидрид. Фталевый ангидрид применяют чаще, чем фталевую кислоту, в различных синтезах.

Таблица 16

Свойства фталевых кислот

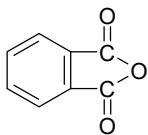
| Свойства | Фталевая кислота | Изофталевая кислота | Терефталевая кислота |
|--|---|---|---|
| Внешний вид и температура плавления, °C | Блестящие листочки с $T_{пл} = 200^\circ\text{C}$ (с разлож.) | Белые кристаллы с $T_{пл} = 348^\circ\text{C}$ | Белые кристаллы с $T_{пл} = 425^\circ\text{C}$ (в запаянном капилляре); при 300°C сублимируется |
| Растворимость | В 100 г растворителя: в воде – 0,57 г (20°C), 7,68 г (85°C); в этаноле – 13,8 г ($21,4^\circ\text{C}$); малорастворима в эфире, нерастворима в хлороформе | Плохо растворима в воде: 1 часть в 46 частях кипящей воды или в 7800 частях холодной воды | Растворима в горячей конц. H_2SO_4 , пиридине, диметилформамиде. Нерастворима в эфире, воде, ацетоне, хлороформе, уксусной кислоте. Плохо растворима в горячем спирте |
| Константы диссоциации (20°C) | $K_1 = 1,05 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 5,2 \cdot 10^{-6}$ | $K_1 = 5,3 \cdot 10^{-4}$; $K_2 = 3,5 \cdot 10^{-5}$ | $K_1 = 2,9 \cdot 10^{-4}$; $K_2 = 3,5 \cdot 10^{-5}$ |
| Источники в промышленности | Получают (в виде ее ангидрида) окислением нафталина или <i>o</i> -ксилола | Получают окислением <i>m</i> -ксилола | Получают окислением <i>p</i> -ксилола или <i>p</i> -толуиловой кислоты |

При взаимодействии со спиртами фталевая кислота образует сложные эфиры – маслянистые высококипящие жидкости, которые применяют в качестве пластификаторов (например, дибутилфталат или диоктилфталат), в газожидкостной хроматографии, в качестве манометрических жидкостей, рабочей жидкости в вакуумных диффузионных насосах. Диметилловый эфир (диметилфталат) обладает репеллентными свойствами и применяется в составах, отпугивающих насекомых. Диаллилловый эфир (диаллилфталат) применяют в качестве сшивающего агента в производстве ненасыщенных сложных полиэфиров.

При действии на фталевую кислоту PCl_5 образуется фталилхлорид (дихлорангидрид фталевой кислоты), который используется для получения ароматических сложных полиэфиров (полиарилатов) и ароматических полиамидов.

Свойства изофталевой и терефталевой кислот подобны свойствам фталевой. Из производных изофталевой кислоты наиболее востребован ее дихлорангидрид, а из производных терефталевой – ее дихлорангидрид и диметилловый эфир. Диметилловый эфир терефталевой кислоты (диметилтерефталат) – исходное сырье в производстве полиэтилентерефталата.

22.2. Фталевый ангидрид



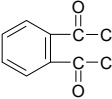
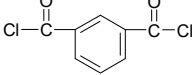
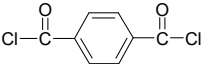
Фталевый ангидрид (ангидрид о-бензолдикарбоновой кислоты, ангидрид о-фталевой кислоты) представляет собой бесцветные иглы с температурой плавления, равной $130,8^\circ\text{C}$; температурой кипения 284°C ; молекулярной массой 148,11; плотностью $\rho_4^{20} = 1527 \text{ кг/м}^3$. Теплоемкость фталевого ангидрида $c_p = 1,09 \text{ Дж/(г}\cdot\text{К)}$, теплота испарения $r = 54,05 \text{ кДж/моль}$, теплота сгорания $Q_c = 3260,26 \text{ кДж/моль}$ ($P = \text{const}$), $\Delta H_{298}^0 = -461 \text{ кДж/моль}$. Фталевый ангидрид почти нерастворим в холодной воде (0,6% при 25°C). В горячей воде гидролизует в о-фталевую кислоту. Растворим в эфире, бензоле, хлороформе, мало растворим в бензине. При растворении в спиртах образует моноэфиры (кислые эфиры), с PCl_5 образует фталилхлорид, с NH_3 дает фталимид. При декарбоксилировании фталевого ангидрида в присутствии воды образуется бензойная кислота. При конденсации с фенолом фталевый ангидрид образует фенолфталейн. Фталевый ангидрид и фталевая кислота используются для синтеза промежуточных продуктов и красителей, а также для синтеза алкидных смол, полиарилатов, полиэфируретанов.

22.3. Хлорангидриды бензолдикарбоновых кислот

Свойства хлорангидридов бензолдикарбоновых кислот представлены в таблице 17.

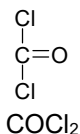
Таблица 17

Свойства хлорангидридов бензолдикарбоновых кислот

| Свойства | Хлорангидрид фталевой кислоты | Хлорангидрид изофтале- вой кислоты | Хлорангидрид тере- фталевой кислоты |
|---|---|---|--|
| Строение и название |  <p><i>o</i>-фталойлхлорид $o - C_6H_4 (COCl)_2$</p> |  <p><i>m</i>-фталойлхлорид $m - C_6H_4 (COCl)_2$</p> |  <p><i>p</i>-фталойлхлорид $p - C_6H_4 (COCl)_2$</p> |
| Молекулярная масса | 203,02 | 203,02 | 203,02 |
| Физическое состояние | Бесцветная маслянистая жидкость | Твердый белый порошок | Твердый белый порошок |
| Температура плавления, °C | 16 | 43...44 | 83...84 |
| Температура кипения, °C | 281 (760 мм рт. ст); 131 (10 мм рт. ст) | 263...266 (760 мм рт. ст); 141 (16 мм рт. ст); 112...115 (3 мм рт. ст) | 276 (760 мм рт. ст); 136 (11 мм рт. ст); 115...118 (3 мм рт. ст) |
| Плотность ρ_4^{20} , кг/м ³ | 1408,9 | 1388 | 1109,8 |
| Способ получения | Взаимодействием фталевого ангидрида с пятихлористым фосфором при 150°C в течение 12 ч | При кипячении изофтале-вой кислоты с хлористым тионилом с пиридином или без него (подобно терефталевой) | 1. Взаимодействием терефталевой кислоты (0,15 моль) и пятихлористого фосфора (0,3 моль) при 100°C в течение 10 мин. 2. Кипячением 100 г терефталевой кислоты, 500 г хлористого тионила и 2 мл пиридина в течение 12 ч |

22.4. Фосген

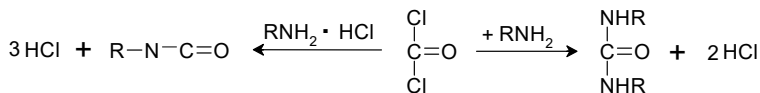
Свойства фосгена



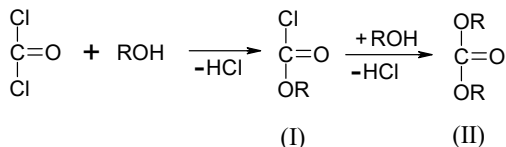
Фосген – дихлорангидрид угольной кислоты. Это бесцветный газ с запахом, напоминающим запах прелого сена. Его молекулярный вес 99,92; температура кипения 8,2°C; температура плавления –118°C; плотность $\rho_4^{20} = 1420,3 \text{ кг/м}^3$; температура критическая 182,3°C; давление критическое 56 атм. Теплота образования фосгена из CO и Cl₂ равна $\Delta H_{298}^0 = -263 \text{ кДж/моль}$; плотность паров фосгена по отношению к воздуху – 3,5.

Фосген плохо растворим в воде, очень хорошо растворим в органических растворителях.

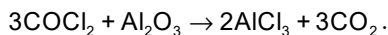
Газообразный фосген очень медленно гидролизуетс парами воды, в жидкой фазе гидролиз происходит быстро. Едкие щелочи моментально гидролизуют фосген. При взаимодействии фосгена с аммиаком образуются в основном мочевина и хлористый аммоний. С аминами фосген образует в зависимости от условий алкил(арил)-замещенные мочевины или изоцианаты (например, с хлоргидратом анилина):



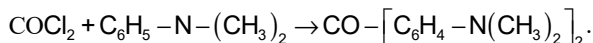
При взаимодействии фосгена со спиртами образуются хлоркарбонаты (I) и карбонаты (II):



С солями карбоновых кислот фосген образует ангидриды, а с оксидами металлов (при нагревании) – галогениды металлов:



С третичными аминами ароматического ряда (в присутствии AlCl₃, ZnCl₂) фосген образует производные ди- и трифенилметанового ряда, например с диметиланилином – кетон Михлера:



С гексаметиленetetраминоm (уротропином) фосген образует продукт присоединения (1:2).

Основным способом получения фосгена в промышленности является взаимодействие оксида углерода и хлора на активированном угле. Может быть получен также при окислении полихлорсодержащих углеводородов.

Фосген – важный промышленный продукт, применяемый для получения красителей ди- и трифенилметанового ряда, производных мочевины, треххлористого алюминия. Благодаря высокой реакционной способности находит применение для получения поликарбонатов при поликонденсации с бисфенолами.

Анализ фосгена

Качественное и количественное определение фосгена можно проводить по дифенилмочевине $\text{CO}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$, с температурой плавления 235°C , или по диэтоксифенилмочевине $\text{CO}(-\text{NHC}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, с температурой плавления 174°C , получаемым при взаимодействии фосгена с анилином $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ или *n*-фенетидином $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$.

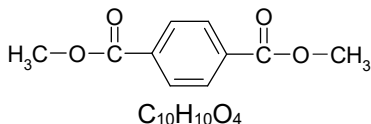
Можно использовать для качественного определения фосгена качественные реакции на хлор (окрашивание пламени в зеленый цвет, выпадение творожистого осадка при взаимодействии с AgNO_3), а для количественного определения – традиционные макро- и микрометоды определения С, О и Cl в органических соединениях.

Меры безопасности при работе с фосгеном

Фосген – типичный представитель отравляющих веществ удушающего действия. Концентрации фосгена порядка 0,005 мг/л являются опасными, концентрации 0,1...0,3 мг/л в течение 15 мин – смертельными. При отравлении фосгеном наблюдается скрытый период действия, который в зависимости от степени поражения длится от 2 до 12 ч.

Работа с фосгеном требует строгого соблюдения мер безопасности: обязательно наличие надежно работающей вентиляции, полной герметизации всего реакционного оборудования. Надежной защитой от фосгена является противогаз.

22.5. Диметиловый эфир терефталевой кислоты



Диметиловый эфир терефталевой кислоты (диметилтерефталат, ДМТФ) – это твердое кристаллическое вещество с температурой плавления 141...142°C, молекулярной массой 194,19. Выше точки плавления ДМТФ

возгоняется. Плотность его $\rho_4^{20} = 1630 \text{ кг/м}^3$. В 100 г горячей воды растворяется 0,33 г ДМТФ, он растворим в диэтиловом эфире, умеренно растворим в холодном этиловом спирте.

Диметилтерефталат может быть получен при пропускании хлористого водорода в суспензию терефталевой кислоты в метиловом спирте или при нагревании терефталевой кислоты с метиловым спиртом в присутствии серной кислоты.

Применяют ДМТФ в качестве исходного компонента для синтеза полиэфиров и, в частности, полиэтиленгликольтерефталата (полиэтилентерефталата, ПЭТФ). ПЭТФ перерабатывается в пленку и волокно лавсан.

22.6. Очистка бензолдикарбоновых кислот и их производных.

Меры безопасности при работе с ними

Способы очистки бензолдикарбоновых кислот и их производных, а также меры безопасности при работе с ними приведены в таблице 18.

Таблица 18

Очистка бензолдикарбоновых кислот и их производных.
Меры безопасности при работе с ними

| Вещество | Способ очистки | Меры безопасности при работе |
|-------------------|---|--|
| Фталевый ангидрид | Очищают сублимацией, а также перегонкой в вакууме в присутствии этиленгликоля или MgO , SO_2 , цеолитов, других добавок. Процесс ведут при остаточном давлении 80 мм рт.ст. в колонне с пятью теоретическими тарелками и флегмовым числом 3:1. Температура в кубе – 220°C. Собирают средний погон (85...90% от загрузки). Из кубовых остатков можно выделить дополнительно фталевый ангидрид экстракцией метилэтилкетон | Раздражает кожу и слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. При попадании на кожу следует смыть водой с мылом. Работать в перчатках, в вытяжном шкафу |

| Вещество | Способ очистки | Меры безопасности при работе |
|-----------------------------------|--|------------------------------|
| Диметилтерефталат | Очищают перегонкой в вакууме с добавкой адипиновой кислоты и (или) перекристаллизацией. При нагревании растворяют в метаноле, кипятят 1 ч, фильтруют при 60°C и охлаждают фильтрат в течение 1 ч при 10°C. Промывают холодным метанолом и сушат в вакуумном шкафу при 70°C | Подобно фталевому ангидриду |
| Терефталевая кислота | В зависимости от способа получения и характера примесей для получения мономерно чистой терефталевой кислоты используют разные способы очистки: фракционная кристаллизация, селективная экстракция растворителями, возгонка. В качестве экстрагентов пригодны вода, диэтиловый эфир, ацетон, ацетонитрил, уксусная кислота (50 г/г) | Подобно фталевому ангидриду |
| Изофталевая кислота | Способы очистки подобны очистке терефталевой кислоты. В основе большинства способов – не-сколько лучшая растворимость изофталевой кислоты в воде и органических растворителях | Подобно фталевому ангидриду |
| Хлорангидрид терефталевой кислоты | Перегоняют в вакууме из колбы Кляйзена с дефлегматором, отбирая фракцию с температурой кипения 115...116°C (3 мм рт. ст), затем кристаллизуют из сухого гексана (100 г/700 мл) и получают чистый хлорангидрид с температурой плавления 81...82°C | Подобно фталевому ангидриду |
| Хлорангидрид изофталевой кислоты | Очищают перегонкой в вакууме при 110°C (8 мм рт. ст.) с последующей перекристаллизацией из сухого гексана (50 мл гексана на 100 г хлорангидрида). После охлаждения до 21...24°C выкристаллизовывается чистое вещество с $T_{пл} = 42...43^\circ\text{C}$ | Подобно фталевому ангидриду |
| Хлорангидрид фталевой кислоты | Очищают перегонкой в вакууме, отбирая фракцию с $T_{кип} = 131...133^\circ\text{C}$ (9...10 мм рт. ст.). Затем приемник охлаждают в бане со смесью льда и соли, получают вещество с $T_{пл} = 11...12^\circ\text{C}$ | Подобно фталевому ангидриду |

22.7. Анализ бензолдикарбоновых кислот и их производных

Ароматические дикарбоновые кислоты и их производные анализируют теми же методами, что и другие кислоты, их ангидриды, эфиры или хлорангидриды.

Анализ бензолдикарбоновых кислот

Наиболее удобным и распространенным способом анализа бензолдикарбоновых кислот является титрование. Селективное титрование ароматических дикарбоновых кислот проводят в среде различных растворителей

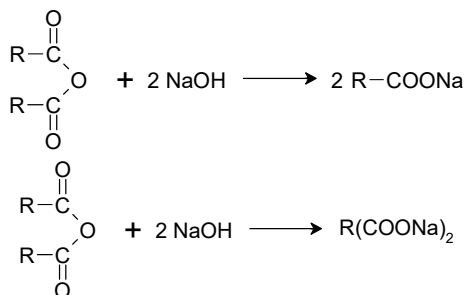
разными основаниями, например спиртовым гидроксидом калия в растворе алифатических кетонов, диметилформамида или смеси пиридина с бензолом. Определить дикарбоновые кислоты в смеси с другими карбоновыми кислотами можно методом потенциометрического титрования, воспользовавшись большими различиями их pK_a .

Количественный анализ трех изомерных бензолдикарбоновых кислот проводят спектрофотометрическим методом в среде хлористого водорода с водным метанолом. Максимум поглощения *o*-, *m*- и *p*-изомеров наблюдается при 275, 289 и 298 нм соответственно.

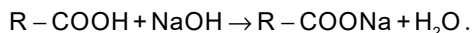
Анализ фталевого ангидрида

Количественное определение ангидридов проводят по одной из методик, описанных при анализе кислот (с. 100).

Содержание ангидридов карбоновых кислот определяют титрованием навески ангидрида щелочью в присутствии фенолфталеина:



Если в ангидриде присутствует кислота, она тоже оттитровывается щелочью:



Количество щелочи, затрачиваемое на титрование 1 г ангидрида и кислоты, различно, следовательно, различны и их кислотные числа:

$$KЧ_A = \frac{56,11 \cdot 2 \cdot 1000}{98} = 1145;$$

$$KЧ_K = \frac{56,11 \cdot 2 \cdot 1000}{116} = 967.$$

Для смеси малеинового ангидрида и малеиновой кислоты:

$$KЧ_{CM} = 1145 \cdot x + 967 \cdot (1 - x) = 967 + 178 \cdot x,$$

где x – содержание малеинового ангидрида в 1 г анализируемой смеси, г.

Содержание ангидрида в смеси x (в %) можно рассчитать по следующим формулам:

$$KЧ = \frac{KЧ_{CM} - 967}{178} \cdot 100 - \text{малеиновый ангидрид};$$

$$KЧ = \frac{KЧ_{CM} - 637}{73} \cdot 100 - \text{масляный ангидрид};$$

$$KЧ = \frac{KЧ_{CM} - 934}{165} \cdot 100 - \text{уксусный ангидрид};$$

$$KЧ = \frac{KЧ_{CM} - 675}{83} \cdot 100 - \text{фталевый ангидрид}.$$

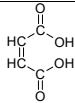
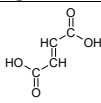
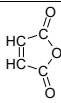
Примеси, содержащиеся во фталевом ангидриде, анализируют химическими методами, полярографией и ультрафиолетовой спектрофотометрией. Все имеющие значения примеси можно быстро и легко определить методом газовой хроматографии. Наилучшие результаты получены с использованием колонок диаметром 3 мм, заполненных кремнийорганическим абсорбентом. Колонку прогревают при 220°C и при этой температуре в изотермическом режиме при скорости пропускания гелия 60 мл/мин (давление на входе 2 атм) проводят анализ. Пробу фталевого ангидрида растворяют в 50 мл *o*-дихлорбензола. В хроматограф вводят пробу 10 мкл. Если раствор получается слегка мутным, часть *o*-дихлорбензола заменяют 5 мл ацетона.

Глава 23. Непредельные дикарбоновые кислоты

Практическое значение в синтезе полимеров имеют малеиновая и фумаровая кислоты, малеиновый ангидрид. Характеристики их свойств приведены в таблице 19.

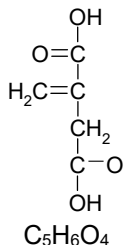
Таблица 19

Характеристика свойств непредельных кислот

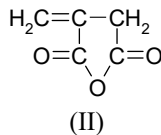
| Свойства | Малеиновая кислота | Фумаровая кислота | Малеиновый ангидрид |
|---|---|---|--|
| Структурная формула |  |  |  |
| Название | Цис-этилендикарбоновая кислота | Транс-этилендикарбоновая кислота | Ангидрид этилен-1,2-цис-дикарбоновой кислоты |
| Молекулярный вес | 116,07 | 116,07 | 98,06 |
| Внешний вид | Бесцветные кристаллы | Бесцветные моноклинные призмы | Бесцветные кристаллы (ромбовидные иглы) |
| Температура кипения, °С | 160 | 290 | 199,9 |
| Температура плавления, °С | 131 | 287 | 52,8 |
| Плотность ρ_4^{20} , кг/м ³ | 1590 | 1635 | 1480 |
| Растворимость | Легко растворяется в воде – 78,8 г в 100 г воды (25°C) и 392,6 г в 100 г воды (97,5°C); легко растворима в эфире, трудно – в бензоле | Трудно растворима в воде: 0,69 г в 100 г воды (17°C) и 9,8 г в 100 г воды (100°C); трудно растворима почти во всех растворителях, несколько лучше – в эфире | Смешивается с диоксидом, водой (с образованием малеиновой кислоты, теплота гидратации – 8,33 кал/моль), со спиртами (с образованием диалкилмалеинов). Хорошо растворяется в ацетоне (70%), этилацетате (53%), хлороформе (34%), бензоле (33%). Ограниченно растворяется в четыреххлористом углероде (0,6%), керосине (0,25%) |
| Другие свойства | Константы диссоциации: $K_1 = 1,5 \cdot 10^{-2}$ и $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-6}$. При нагревании выше 200°C или на свету легко переходит в фумаровую кислоту | Константы диссоциации: $K_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ и $K_2 = 3 \cdot 10^{-5}$. При УФ-облучении превращается в малеиновую кислоту | Вязкость, пз: 0,0153 (70°C), 0,0099 (100°C). Теплота сгорания 333,9 кал/моль. Теплота образования 112,2 кал/моль. Теплота кристаллизации 2,75 кал/г. Теплота парообразования 10,5 кал/г |

| Свойства | Малеиновая кислота | Фумаровая кислота | Малеиновый ангидрид |
|----------------------------|--|--|--|
| Получение в промышленности | Окислением бензола или фуфурола $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2$ $(\Delta H = -428 \text{ ккал/моль})$ | Кипячением 30...40%-ного водного раствора малеиновой кислоты с HCl. Содержится во многих растениях, особенно в грибах | Парофазным каталитическим окислением бензола, а также фуфурола над V_2O_5 . При перегонке малеиновой и фумаровой кислот над P_2O_5 |
| Химические свойства | Образует диметилловый эфир с $T_{\text{кип}} = 205^\circ\text{C}$; диэтиловый эфир с $T_{\text{кип}} = 223^\circ\text{C}$; имид с $T_{\text{пл}} = 93^\circ\text{C}$ | Образует диметилловый эфир с $T_{\text{пл}} = 70^\circ\text{C}$ и $T_{\text{кип}} = 147^\circ\text{C}$ (16 мм рт. ст.) | Взаимодействует с сопряженными диеновыми соединениями с образованием ангидридов циклогександикарбоновых кислот |
| | <p>Двойная связь в обеих кислотах легко восстанавливается, например амальгамой натрия, с образованием янтарной кислоты: $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$.</p> <p>Гидратация приводит к образованию рацемической яблочной кислоты: $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$. Поликонденсацией с ди- и полифункциональными спиртами образуют ненасыщенные сложные полиэфиры</p> | | Сополимеризуется с олефинами по свободнорадикальному механизму с образованием насыщенных полимеров линейного строения. Поликонденсация для получения ненасыщенных сложных полиэфиров |

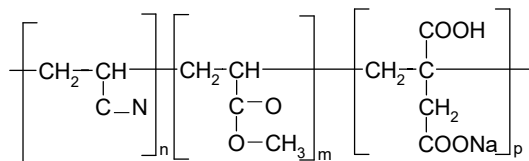
23.1. Итаконовая кислота



Итаконовая кислота является еще одним представителем дикарбоновых кислот, содержащих в своей структуре ненасыщенную двойную связь. Это твердое вещество с молекулярным весом 130,10, температурой плавления $167\ldots 168^\circ\text{C}$ и константой диссоциации (25°C): $K_1 = 1,5 \cdot 10^{-4}$ и $K_2 = 2,2 \cdot 10^{-6}$. Итаконовая кислота присоединяет по двойной связи галогены и галогеноводороды (против правила Марковникова). При обработке итаконовой кислоты хлористым тионилем образуется ангидрид (II), с температурой плавления 68°C .



Со спиртами образуются эфиры итаконовой кислоты, например диметилловый эфир с температурой кипения 208°C и диэтиловый с температурой кипения 155°C (95 мм рт. ст.). Итаконовая кислота легко при стоянии полимеризуется, а также сополимеризуется с акриловыми мономерами и со стиролом. Например, сополимер 97% акрилонитрила, 5,7% метилакрилата и 1,3% натриевой соли итаконовой кислоты используется в промышленности для получения волокна нитрон:



Элементарные звенья итаконата натрия в составе сополимера облегчают окрашивание волокна.

23.2. Анализ непредельных дикарбоновых кислот

Анализ непредельных дикарбоновых кислот подобен анализу алифатических и ароматических дикарбоновых кислот, описанных ранее на с. 101 и с. 114.

Чистоту кислот можно оценить, определяя температуры их плавления, содержание карбоксильных групп титриметрически, содержание непредельных групп бромид-броматным способом.

Глава 24. Алифатические дифункциональные спирты

24.1. Свойства алифатических диолов

Свойства наиболее востребованных в синтезе полимеров дифункциональных спиртов приведены в таблицах 20 и 21.

Таблица 20

Свойства дифункциональных спиртов

| Название спирта | Строение | M | ρ_4^{20} , кг/м ³ | n_D^{20} | $T_{пл}$, °C | $T_{кип}$, °C | η при 20°C, сп |
|---|--|--------|--------------------------------------|------------|------------------|---|------------------------|
| Этиленгликоль (гликоль) (ЭГ) | $\text{HO}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\text{OH}$ $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ | 62,07 | 1109 | 1,4346 | -13,0 | 197,7 (760 мм рт. ст.); 105,8 (20 мм рт. ст.); 96...98 (14 мм рт. ст.); 89 (10 мм рт. ст.) | 20,9 |
| Диэтиленгликоль (ДЭГ) | $\text{HO}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\text{OH}$ $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ | 106,12 | 1116 | 1,4472 | -7,2 | 287,4 (760 мм рт. ст.); 133 (14 мм рт. ст.); 128 (10 мм рт. ст.) | 35 |
| Пропиленгликоль (ПрГ) | $\text{HO}-\underset{\text{H}}{\text{C}}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\text{OH}$ $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ | 76 | 1036 | 1,4326 | — | 187,3 (760 мм рт. ст.); 85 (10 мм рт. ст.) | 56 |
| Дипропиленгликоль (смесь изомеров) (ДПрГ) | $\text{HO}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{OH}$ $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ | 131 | 1023 | 1,4440 | — | 232 (760 мм рт. ст.); 116 (10 мм рт. ст.) | — |
| Бутандиол-1,4 (БД) | $\text{HO}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\text{OH}$ $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ | 90 | 1019 | 1,4454 | 20,1 | 229 (760 мм рт. ст.); 118 (10 мм рт. ст.) | — |

Таблица 21

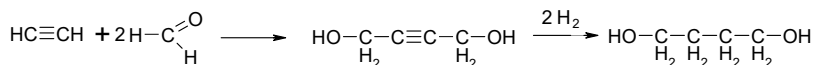
Растворимость гликолей

| Растворитель | Растворимость при 25°C, г в 100 г растворителя | | | |
|--------------------------|--|------|----------------------------------|-----|
| | ЭГ | ДЭГ | ПрГ | БД |
| Вода | Смешивается во всех соотношениях | | | |
| Этанол | То же | | | |
| Ацетон | То же | | | |
| Эфир | 8,9 | 19,5 | Смешивается во всех соотношениях | 3,1 |
| Бензол | 6,0 | 45,5 | 23,8 | 0,3 |
| Четыреххлористый углерод | 6,6 | 35,5 | 30,5 | 0,4 |

24.2. Очистка алифатических диолов

Среди различных диолов наиболее востребованы в качестве мономеров этилен- и диэтиленгликоли, пропилен- и дипропиленгликоли, а также бутандиол. Известны различные методы синтеза гликолей, однако основным промышленным способом их получения является гидратация соответствующих оксидов.

Бутандиол-1,4 получают взаимодействием ацетилена и формальдегида с последующим гидрированием образующегося в первом процессе бутиндиола водородом при 40...50°C, давлении около 10 атм на никеле Ренея:



Гликоли – бесцветные сиропобразные жидкости сладкого вкуса, без запаха, гигроскопичны. Очищают этиленгликоль и другие гликоли перегонкой в вакууме по методике, описанной ранее для очистки стирола (с. 9), метилметакрилата (с. 27), акрилонитрила (с. 36).

Бутандиол очищают перегонкой, отбирая фракцию с температурой кипения 106°C (0,7 мм рт. ст.).

24.3. Меры безопасности при работе с алифатическими диолами

Гликоли представляют собой стабильные вязкие жидкости или кристаллические вещества. Они не обладают корродирующим действием, и даже наиболее низкокипящий из них пропиленгликоль ($T_{\text{кип}} = 187,3^\circ\text{C}$) имеет точку воспламенения 107°C (открытая чашка).

Гликоли относятся к разряду малотоксичных веществ. Поскольку они имеют низкую упругость паров, то обычно при вдыхании при комнатной температуре не возникает опасности отравления. Вредное воздействие могут оказывать пары гликолей, брызги жидких и пыль твердых гликолей. Гликоли плохо проникают через кожу, не вызывают раздражения кожи.

При однократном пероральном введении этиленгликоля LD_{50} для крыс составляет 5,5...8,5 г/кг, для человека не превышает 1,4 г/кг. При переходе к полиэтиленгликолям токсичность резко уменьшается. Пропиленгликоль практически нетоксичен.

В целях безопасности следует работать с гликолями в вытяжном шкафу, избегать нагревания на открытом огне. При попадании на кожу смыть водой или протереть спиртом.

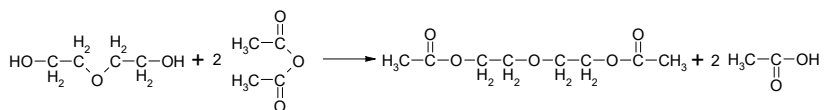
24.4. Анализ алифатических диолов

Чистоту гликолей можно контролировать с помощью газовой хроматографии. В большинстве случаев методы ИК- и ПМР-спектроскопии недостаточно чувствительны для определения небольшого количества примесей. Можно также судить о чистоте гликолей посредством определения их физических констант, приведенных выше (см. с. 120).

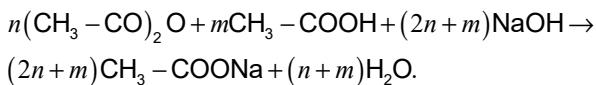
Количественный анализ гликолей основан, как правило, на этерификации их уксусным ангидридом. После гидролиза избытка ангидрида уксусную кислоту оттитровывают гидроксидом натрия.

Количественное определение диэтиленгликоля

Содержание ДЭГ определяют методом ацетилирования:



Избыток уксусного ангидрида и выделившуюся кислоту оттитровывают щелочью:



Реакцию ацетилирования проводят в среде пиридина, который связывает выделяющуюся уксусную кислоту и предотвращает гидролиз полученного сложного эфира. Для гидролиза образовавшейся соли перед титрованием добавляют воду.

Для выполнения анализа необходимо приготовить ацетилирующую смесь. Для этого 450 мл свежеперегнанного пиридина смешивают с 250 мл свежеперегнанного уксусного ангидрида и хранят в темной склянке. Для получения чистого и сухого пиридина его сушат твердым NaOH или KOH в течение суток, а затем перегоняют из колбы с елочным дефлегматором над твердым NaOH или KOH. Собирают фракцию, отгоняющуюся при 115...116°C. Для предотвращения попадания паров воды к форштосу или приемнику необходимо присоединить трубку с прокаленным хлористым кальцием.

Для выполнения анализа готовят также 1 н. раствор NaOH и 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина.

Ход определения

В две круглодонные колбы емкостью 300 мл с пришлифованными шариковыми холодильниками помещают навески 0,4...0,5 г диэтиленгликоля, взвешенного с точностью до 0,0002 г, и приливают пипеткой по 10 мл ацетилирующей смеси. Колбы соединяют с холодильниками и содержимое колб нагревают на закрытой плитке или песчаной бане при легком кипении в течение 20 мин. После охлаждения через верх холодильников в колбы приливают по 100 мл дистиллированной воды и содержимое колб титруют 1 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до появления устойчивой слабо-розовой окраски.

Параллельно проводят в тех же условиях контрольный опыт (без навески диэтиленгликоля). Из полученных результатов принимают среднее значение.

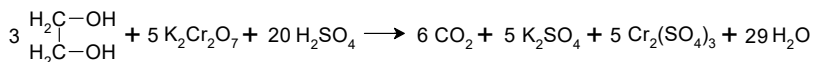
Содержание диэтиленгликоля x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,05306}{g} \cdot 100,$$

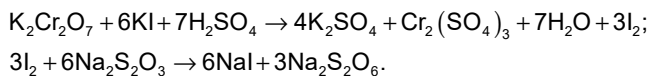
где V_1 – объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл; V_2 – объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованный на титрование рабочей пробы, мл; F – поправочный коэффициент 0,1 н. раствора NaOH; g – навеска диэтиленгликоля, г; 0,05306 – количество диэтиленгликоля, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора NaOH, г.

Количественное определение этиленгликоля бихроматным методом

Бихроматный метод основан на окислении этиленгликоля в кислом растворе бихромата калия с образованием диоксида углерода и воды:



Избыток бихромата калия реагирует с иодистым калием, выделяя йод, который оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия:



Для выполнения анализа готовят раствор бихромата калия: 76 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, химически чистого, высушенного при 110...120°C, растворяют в

250 мл дистиллированной воды, добавляют 150 мл концентрированной серной кислоты и доводят объем дистиллированной водой до 1 л. Кроме того, готовят 10%-ный раствор KI, 0,1 н. раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 1%-ный раствор крахмала.

Ход определения

Около 2 г этиленгликоля, взвешенного с точностью до 0,0002 г, помещают в мерную колбу емкостью 500 мл, растворяют в дистиллированной воде и добавляют воду до метки. 25 мл хорошо перемешанного раствора вносят пипеткой в коническую колбу емкостью 250 мл, добавляют пипеткой 25 мл раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и цилиндром 50 мл H_2SO_4 . Смесь нагревают на кипящей водяной бане в колбе, закрытой вставленной в нее воронкой в течение 2 ч.

После охлаждения содержимое колбы количественно переносят во вторую мерную колбу, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. 50 мл этого раствора переносят пипеткой в колбу емкостью 750 мл, добавляют цилиндром 20 мл раствора KI и закрывают колбу пробкой. Через 5 мин смесь разбавляют 400...500 мл воды и титруют выделившийся иод раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, добавляя в конце титрования крахмал.

Анализируют две пробы. Одновременно проводят контрольный опыт в тех же условиях, добавляя вместо исследуемого раствора гликоля 25 мл дистиллированной воды. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание этиленгликоля x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0006207 \cdot 20 \cdot 10}{g} \cdot 100,$$

где V_1 – объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл; V_2 – объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование рабочей пробы, мл; F – поправочный коэффициент 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; g – навеска этиленгликоля, г; 0,0006207 – количество этиленгликоля, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, г.

Определение содержания этиленгликоля методом ацетилирования

Содержание этиленгликоля (навеска около 0,3 г) можно также определить методом ацетилирования по методике, описанной для диэтиленгликоля (с. 122).

Содержание этиленгликоля x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,03104}{g} \cdot 100.$$

где V_1 – объем 0,1 н. раствора **NaOH**, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл; V_2 – объем 0,1 н. раствора **NaOH**, израсходованный на титрование рабочей пробы, мл; F – поправочный коэффициент 0,1 н. раствора **NaOH**; g – навеска диэтиленгликоля, г; 0,03104 – количество диэтиленгликоля, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора **NaOH**, г.

Глава 25. Полифункциональные алифатические спирты

25.1. Свойства полифункциональных алифатических спиртов

Свойства полифункциональных алифатических спиртов приведены в таблице 22.

Таблица 22

Свойства полифункциональных алифатических спиртов

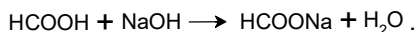
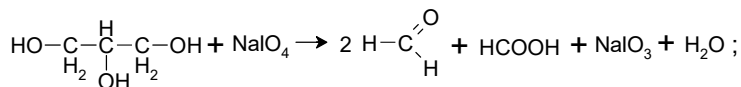
| Свойства | Глицерин | Пентаэритрит |
|---|--|---|
| Строение | $ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{OH} \quad \text{H}_2 \\ \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 \end{array} $ | $ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{H}_2 \\ \\ \text{OH} \\ \text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4 \end{array} $ |
| Молекулярный вес | 92,09 | 136,15 |
| Плотность ρ_4^{20} , кг/м ³ | 1260,4 | 1397 |
| Показатель преломления n_D^{20} | 1,47399 | — |
| Температура кипения, °С | 290 (с разложением); 182 (14 мм рт. ст.); 166 (9 мм рт. ст.) | 276 (30 мм рт. ст.) |
| Температура плавления, °С | 17,9 | 263,5 |
| Физическое состояние | Сиропообразная бесцветная вязкая жидкость сладкого вкуса, без запаха | Бесцветные кристаллы |
| Растворимость | Глицерин смешивается во всех отношениях с водой, этиловым и метиловым спиртами, анилином, ацетоном; растворяется в смеси $\text{CHCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:1); в абс. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (2:1). Не-растворим в бензоле, жирах, бензине, CS_2 и др. | В воде: 7,1% (25°C); 19,3% (55°C); 76,6 % (100°C). В этиленгликоле – 12,9% (100°C); глицерине – 10,3% (100°C); формамиде – 21 % (100°C); пиридине – 3,7 % (100°C). В ацетоне, эфире, бензоле и других растворителях малорастворим |

| Свойства | Глицерин | Пентаэритрит |
|---------------------|---|--|
| Другие свойства | Теплота образования – 157,9 ккал/моль (18°C, 760 мм рт. ст.); теплота испарения 21,1 ккал/моль (55°C). Теплоемкость $c_p = 0,5795$ ккал/моль (26,4°C). Вязкость 8,30 пуаз (20,3°C) | – |
| Способ очистки | Перегоняют в вакууме и с перегретым паром | Перекристаллизовывают из воды |
| Химические свойства | Свойства глицерина определяются наличием в нем трех гидроксильных групп: образуют металлические производные – глицераты, галогенгидрины, сложные эфиры и др. | Обладает всеми свойствами полиатомных спиртов: образует ацетаты, нитраты, сульфаты, ацетали, сложные эфиры и др. |

25.2. Анализ полифункциональных алифатических спиртов

Количественное определение глицерина периодатным методом

Метод основан на окислении глицерина периодатом натрия и определении количества выделившейся в результате окисления муравьиной кислоты:



Для количественного определения глицерина периодатным методом готовят раствор периодата натрия: 60 г NaIO_4 х. ч. растворяют в дистиллированной воде, содержащей 120 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 и доводят объем до 1 л. Для выполнения анализа также необходимо приготовить 0,125 н. раствор NaOH и 50%-ный водный раствор этиленгликоля.

Ход определения

0,3...0,4 г глицерина, взвешенного с точностью до 0,0002 г, помещают в конические колбы емкостью 500 мл и приливают 50 мл дистиллированной воды. Добавляя по каплям раствор NaOH , доводят pH раствора до $8,1 \pm 0,1$ (по универсальному

индикатору), после чего добавляют пипеткой 50 мл раствора NaIO_4 . Полученную смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 30 мин, добавляют 10 мл раствора этиленгликоля и еще через 20 мин титруют раствором NaOH до $\text{pH} = 8,1 \pm 0,1$ (по универсальному индикатору).

Анализируют две пробы. Одновременно в тех же условиях проводят контрольный опыт, вводя вместо раствора глицерина 50 мл дистиллированной воды. Контрольную пробу титруют до $\text{pH} = 6,5 \pm 0,1$.

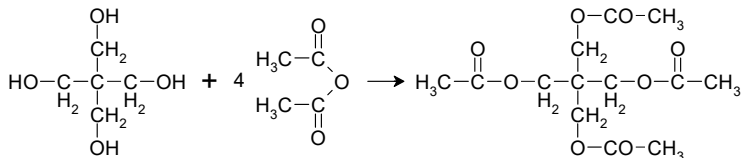
Содержание глицерина x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,01151}{g} \cdot 100,$$

где V_1 – объем 0,125 н. раствора NaOH , израсходованный на титрование контрольной пробы, мл; V_2 – объем 0,125 н. раствора NaOH , израсходованный на титрование рабочей пробы, мл; F – поправочный коэффициент 0,125 н. раствора NaOH ; g – навеска глицерина, г; 0,01151 – количество глицерина, соответствующее 1 мл точно 0,125 н. раствора NaOH , г.

Количественное определение пентаэритрита методом ацетилирования

Методом ацетилирования можно определить в пентаэритрите содержание гидроксильных групп, которые при взаимодействии с уксусным ангидридом превращаются в сложноэфирные:



Выделившуюся уксусную кислоту и непрореагировавший уксусный ангидрид оттитровывают щелочью.

Для выполнения анализа готовят ацетилирующую смесь, 1 н. раствор NaOH и 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина так же, как описано при выполнении анализа диэтиленгликоля (с. 122).

Ход определения

Навеску 0,3 г пентаэритрита, взвешенного с точностью до 0,0002 г, помещают в круглодонные колбы емкостью 250 мл с пришлифованными холодильниками, приливают пипеткой 10 мл ацетилирующей смеси и нагревают с обратным холодильником в течение 30 мин при легком кипении. Затем через верх холодильника

добавляют 50 мл дистиллированной воды, охлаждают до комнатной температуры и титруют раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до появления не исчезающей розовой окраски.

Анализируют две пробы. Параллельно в тех же условиях проводят контрольный опыт без навески.

Содержание пентаэритрита x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,03404}{g} \cdot 100,$$

где V_1 – объем 0,1 н. раствора NaOH , израсходованный на титрование контрольной пробы, мл; V_2 – объем 0,1 н. раствора NaOH , израсходованный на титрование рабочей пробы, мл; F – поправочный коэффициент 0,1 н. раствора NaOH ; g – навеска пентаэритрита, г; 0,03404 – количество пентаэритрита, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора NaOH , г.

Глава 26. Амины

26.1. Дифункциональные первичные алифатические амины

Свойства дифункциональных алифатических аминов представлены в таблице 23.

Таблица 23
Свойства дифункциональных алифатических аминов

| Свойства | Этилендиамин | Гексаметилендиамин | Полиэтиленполиамин |
|---------------------------|--|--|---|
| Строение и название | $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ (основание) 1,2-диаминоэтан | $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ $\text{C}_2\text{H}_{16}\text{N}_2$ 1,6-диаминогексан | $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N})_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$ H $n = 1 \dots 4$ |
| Молекулярный вес | 60,10 | 116,2 | 103...232 |
| Температура плавления, °C | 8,5 | 42 | — |
| Температура кипения, °C | 117,2 (760 мм рт. ст.) | 204...205 (760 мм рт. ст.) 100 (20 мм рт. ст.) | — |
| Растворимость | Смешивается с водой и спиртом. Нерастворим в бензоле и эфире | Растворим в воде, спиртах, феноле, бензоле, эфире | Растворяется в воде, спиртах, бензоле, эфире |
| Физическое состояние | Свободное состояние — бесцветная вязкая жидкость, сильнощелочная, с запахом аммиака. На воздухе дымит | Кристаллы с резким запахом, сильно дымящие на воздухе | Вязкая жидкость с резким характерным запахом аминов |
| Другие свойства | $\rho_4^{20} = 892 \text{ кг/м}^3$; $n_D^{26} = 1,4540$. С кислотами образует соли, хорошо растворимые в воде. Константа диссоциации $K^{25} = 8,5 \cdot 10^{-5}$. Обладает свойствами аминов: вступает в поликонденсацию с дикарбоновыми кислотами, образуя полиамиды. Отверждает эпоксидные смолы | Возгоняется при нагревании, образуя длинные игольчатые кристаллы. Гигроскопичен. С кислотами образует соли. Хорошо поглощает углекислый газ. Обладает всеми свойствами аминов: с дикарбоновыми кислотами образует полиамиды; отверждает эпоксидные смолы | Получается при аминировании дихлорэтана водным раствором аммиака. Гигроскопичен. С кислотами образует соли. Отверждает эпоксидные смолы |

| Свойства | Этилендиамин | Гексаметилендиамин | Полиэтиленполиамин |
|-------------------------------|---|--|--|
| Действие на организм человека | Раздражает слизистую оболочку носа. При длительном действии на кожу может вызвать ожоги. При попадании на кожу этилендиамин следует тщательно смыть водой | Ядовит, раздражает кожу. При попадании на кожу следует тщательно смыть водой | Ядовит. Вызывает раздражение верхних дыхательных путей, может вызывать дерматиты. При попадании на кожу необходимо тщательно смыть водой |
| Очистка от примесей | Этилендиамин очищают перегонкой из колбы с дефлегматором при нагревании на глицериновой бане. К форштоссу или приемнику следует присоединить трубку с прокаленным хлористым кальцием и натронной известью | Гексаметилендиамин перегоняют в вакууме. К форштоссу или приемнику присоединяют трубку с прокаленным хлористым кальцием и натронной известью | При перегонке в вакууме из ПЭПА отгоняются примеси этилендиамина и других низших диаминов |

26.2. Анализ алифатических диаминов

Количественное определение этилендиамина

Метод основан на способности этилендиамина образовывать соли с кислотами:



Для выполнения анализа готовят 0,1 н. раствор соляной кислоты и 1%-ный раствор индикатора – метилового оранжевого.

Ход определения

Навеску 0,1...0,15 г этилендиамина, взвешенного с точностью до 0,0002 г, растворяют в 15...20 мл свежeproкипяченной дистиллированной воды и титруют соляной кислотой в присутствии метилового оранжевого. Анализируют две пробы и из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание этилендиамина x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{V \cdot F \cdot 0,003}{g} \cdot 100,$$

где V – объем 0,1 н. раствора HCl , израсходованный на титрование, мл; F – поправочный коэффициент 0,1 н. раствора HCl ; g – навеска этилендиамина, г; 0,003 – количество этилендиамина, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора HCl , г.

Количественное определение гексаметилендиамина

Метод основан на особенности гексаметилендиамина образовывать соли с кислотами. Определение проводится по приведенной для этилендиамина методике (навеска около 0,2 г). Содержание гексаметилендиамина x (%) рассчитывается по формуле

$$x = \frac{V \cdot F \cdot 0,00581}{g} \cdot 100.$$

где V – объем 0,1 н. раствора HCl , израсходованный на титрование, мл; F – поправочный коэффициент 0,1 н. раствора HCl ; g – навеска этилендиамина, г; 0,00581 – количество гексаметилендиамина, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора HCl , г.

Количественное определение полиэтиленполиамины

Полиэтиленполиамин (ПЭПА) представляет собой смесь этилендиамина, диэтилентриамина, триэтилентетрамина и других более сложных продуктов, получаемых при аминировании дихлорэтана водным раствором аммиака.

Отверждающую способность ПЭПА по отношению к эпоксидным смолам можно охарактеризовать содержанием аминогрупп, т. е. аминным числом, которое определяют титрованием навески ПЭПА 1 н. раствором HCl . Каждая аминогруппа присоединяет 1 моль кислоты с образованием соли, поэтому можно рассчитать содержание аминогрупп, а затем и необходимое для отверждения количество ПЭПА.

Для выполнения количественного определения аминогрупп в ПЭПА требуется 1 н. раствор HCl и 1%-ный раствор метилового оранжевого.

Ход определения

Навеску 0,2...0,3 г полиэтилполиамины, взвешенного с точностью до 0,0002 г, растворяют в 15...20 мл свежeproкипяченной дистиллированной воды и титруют 0,1 н. раствором HCl в присутствии метилового оранжевого. Анализируют две пробы и из полученных результатов принимают среднее значение.

Аминное число – АЧ (в мг $\text{HCl}/\text{г}$) – рассчитывают по формуле

$$\text{АЧ} = \frac{V \cdot F \cdot 0,0365 \cdot 1000}{g},$$

где V – объем 0,1 н. раствора HCl , затраченный на титрование, мл; F – поправочный коэффициент 0,1 н. раствора HCl ; g – навеска ПЭПА, г.


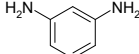
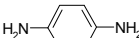
26.3. Свойства первичных ароматических диаминов

В таблице 24 представлены свойства первичных ароматических аминов.

Ароматические первичные амины – реакционноспособные соединения. С минеральными кислотами они образуют соли, ацилируются, диазотируются, взаимодействуют с альдегидами.

Таблица 24

Свойства первичных ароматических аминов

| Свойства аминов | Анилин | <i>m</i> -Фенилендиамин | <i>p</i> -Фенилендиамин |
|------------------------------|--|---|---|
| Строение |  $C_6H_5NH_2$ Аминобензол (фениламин) |  $C_6H_8N_2$ <i>m</i> -Диаминобензол |  $C_6H_8N_2$ <i>p</i> -Диаминобензол |
| Физическое состояние | Бесцветная вязкая жидкость со своеобразным запахом | Бесцветные ромбические кристаллы (из спирта), темнеющие на свету и на воздухе | Бесцветные пластинчатые кристаллы (из эфира), темнеющие на свету и на воздухе |
| Молекулярный вес | 93,12 | 108,14 | 108,14 |
| Температура плавления, °С | -6,15 | 63...64 Сублимируется | 147 Сублимируется |
| Температура кипения, °С | 184,4 (760 мм рт. ст.); 102 (50 мм рт. ст.); 92 (33 мм рт. ст.); 71 (9 мм рт. ст.) | 287 (760 мм рт. ст.); 147 (10 мм рт. ст.) | 267 (760 мм рт. ст.) |
| Плотность, кг/м ³ | $\rho_{15}^{15} = 1026,8$ | $\rho_{20}^{80} = 1142,1$ | — |
| Показатель преломления | $n_D^{20} = 1,5863$ | $n_D^{57,7} = 1,6339$ | — |
| Растворимость | Смешивается со спиртом, бензолом, эфиром, ацетоном во всех соотношениях. В 100 г воды растворяется 3,4 г (20°С), 6,4 г (90°С). Анилин растворяет ряд металлов (К, Na, Mg, Ca и др.) с образованием металламидов | Легко растворим в воде и спирте, меньше – в эфире | Растворим в спирте, эфире, хлороформе, бензоле, малорастворим в воде |

| Свойства аминов | Анилин | <i>m</i> -Фенилендиамин | <i>p</i> -Фенилендиамин |
|-------------------------------|---|--|---|
| Очистка от примесей | Анилин очищают перегонкой при атмосферном давлении или в вакууме. Степень очистки контролируется по показателю преломления | Можно очистить перекристаллизацией из воды или спирта. Степень очистки контролируют по температуре плавления | Очищают перекристаллизацией из эфира. Степень очистки контролируют по температуре плавления |
| Действие на организм человека | Ядовит. Действует на кровь, вызывая превращения оксигемоглобина в метгемоглобин. Всасывается через кожу. Предельно допустимая концентрация его в воздухе 3 мг/м ³ (0,005 мг/л) | Все изомеры фенилендиаминов обладают токсическим действием на центральную нервную систему, расширяют сосуды слизистых оболочек, действуют на кровь, превращая оксигемоглобин в метгемоглобин | |
| | Работать с аминами необходимо в вытяжном шкафу, защищать руки перчатками. При попадании на кожу тщательно смыть ватным тампоном, смоченным спиртом, а затем водой | | |


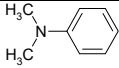
Ароматические первичные амины находят широкое применение в производстве красителей, используются для синтетических и аналитических целей, а также для получения анилиноформальдегидных смол и ароматических полиамидов, противостарителей синтетических каучуков и резин.

26.4. Третичные амины

Свойства третичных аминов представлены в таблице 25.

Таблица 25

Свойства третичных аминов

| Свойства | Пиридин | Диметиланилин |
|---|--|---|
| Строение |  C_5H_5N |  $C_8H_{11}N$ |
| Молекулярный вес | 79,1 | 121,18 |
| Плотность ρ_4^{20} , кг/м ³ | 981,9 | 956 |
| Показатель преломления n_D^{20} | 1,5102 | 1,56083 |
| Температура плавления, °С | –41,8 | 2,45 |
| Температура кипения, °С | 115,5 (760 мм рт. ст.) | 194 (760 мм рт. ст.); 126 (100 мм рт. ст.) |

| Свойства | Пиридин | Диметиланилин |
|-------------------------------|---|--|
| Физическое состояние | Бесцветная жидкость со специфическим запахом | Желтоватая маслянистая жидкость с характерным неприятным запахом |
| Растворимость | Гигроскопичен. Образует с водой постоянно кипящую смесь состава $C_6H_5N \cdot 3H_2O$ с $T_{кип} 92...93^\circ C$. Смешивается с водой, спиртом, эфиром и многими органическими растворителями | Нерастворим в воде, растворим в спирте, эфире, хлороформе, бензоле и ксилолах |
| Другие свойства | Пиридин – слабое основание, образующее соли с сильными кислотами. Константа диссоциации $K^{25} = 2,4 \cdot 10^{-9}$ | Перегоняется с водяным паром. Слабое основание. Константа диссоциации $K^{18} = 2,42 \cdot 10^{-10}$. Соли минеральных кислот неустойчивы в водных растворах |
| Действие на организм человека | Вызывает раздражение слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей, действует на кожу. При попадании на кожу пиридин следует тщательно смыть водой. Пиридин образует с воздухом взрывоопасные смеси состава 1,8...12,4 об.%. Температура вспышки $20^\circ C$ | Обладает токсическим действием как при вдыхании паров, так и при попадании на кожу жидкого диметиланилина. Следует его немедленно смыть тампоном, смоченным спиртом или раствором борной кислоты |
| Очистка от примесей | Для получения чистого и сухого пиридина его сушат твердым NaOH или KOH в течение суток, а затем перегоняют из колбы с елочным дефлегматором над твердыми NaOH и KOH. Собирают фракцию, отгоняющуюся при $115...116^\circ C$. Для предотвращения попадания паров воды к форштоссу или приемнику необходимо присоединить трубку с хлористым кальцием | Диметиланилин очищают перегонкой в вакууме из колбы Клайзена с небольшим елочным дефлегматором. О степени чистоты судят по показателю преломления |

27.1. Свойства мочевины и меламина

В таблице 26 представлены свойства мочевины и меламина.

Таблица 26

Свойства мочевины и меламина

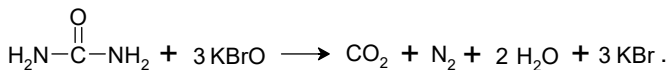
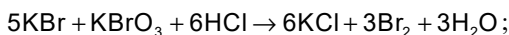
| Свойства | Мочевина | Меламин |
|--|---|--|
| Строение | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{H}_2 \end{array}$ <p>Карбамид</p> | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{N}-\text{NH}_2 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{N} \quad \quad \text{N} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p>2,4,6-триамино-1,3,5-триа- зин; цианурамид</p> |
| Молекулярный вес | 60,06 | 126,12 |
| Плотность ρ_4^{20} , кг/м ³ | 1335 | 1571 |
| Температура плавления, °С | 132,7 | 250 |
| Физическое состояние | Бесцветные длинные иглы или плоские призмы | Белый кристаллический порошок |
| Термостойкость | <p>Достаточно устойчива при $T_{\text{пл}}$, но при более высокой температуре разлагается, выделяя аммиак и бисурет</p> $2 \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}_2$ <p>При нагревании в вакууме до 120...130°C возгоняется</p> | <p>При сублимации (около 345°C) разлагается</p> |
| Растворимость | В 100 г воды при 20°C растворяется 105 г мочевины; при 100°C – 745 г; в 100 г спирта при 15°C растворяется 20 г и при 100°C – 100 г. Почти не растворяется в эфире, хлороформе, бензоле | Хорошо растворяется в растворах щелочей, горячей воде (хуже в холодной) и горячем спирте, глицерине, гликоле и пиридине. Не растворяется в эфире и других органических растворителях |

| Свойства | Мочевина | Меламин |
|-----------------------------|--|---|
| Основность | Водные растворы мочевины имеют нейтральную на лакмус реакцию, но наличие NH_2 -групп обуславливают слабый основной характер: константа диссоциации $K^{25} = 1,5 \cdot 10^{-14}$ | Слабое, но более сильное, чем мочевины, основание: водные растворы меламин имеют слабощелочную реакцию |
| Способы очистки от примесей | Мочевину очищают от примесей перекристаллизацией из воды или спирта | Меламин очищают перекристаллизацией из воды |
| Другие свойства | Теплоемкость 22,4 кал/(моль·К) (при 24,8°C); теплота образования (из элементов) 79 ккал/моль; теплота сгорания 151,6 ккал/моль; теплота плавления 57,8 кал/г; теплота растворения в воде 57,8 кал/г, в спирте 50,2 кал/г | Константы диссоциации в воде: $K_1 = 1,26 \cdot 10^{-9}$; $K_2 = 1,58 \cdot 10^{-14}$; $K_3 = 1,0 \cdot 10^{-17}$. С кислотами меламин образует соли |
| Опасности при работе | Аэрозоль с концентрацией до 500 мг/м ³ воздуха не взрывается | Пыль меламин взрывается в воздухе при концентрации 252 г/м ³ |

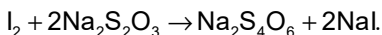
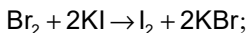
27.2. Анализ амидов

Количественное определение карбамида методом Бородин – Плена

Метод основан на способности бромноватисто-кислых солей разлагать мочевины с выделением диоксида углерода, азота и воды:



Избыток брома выделяет из иодистого калия иод, который оттитровывают раствором тиосульфата натрия:



По количеству вступившего в реакцию брома определяют содержание мочевины.

Для выполнения анализа необходимо приготовить: 0,1 н. раствор бромид-бромата калия, растворением в 1 л дистиллированной воды 10,0 г KBr х. ч. и 2,8 г KBrO_3 х. ч.; раствор HCl $\rho = 1,124 \text{ г/см}^3$; 25%-ный раствор KOH ; 10%-ный раствор KI ; 0,1 н. раствор тиосульфата натрия; 1%-ный раствор крахмала.

Растворы HCl , KOH , KI , дистиллированную воду отмеряют цилиндром.

Ход определения

Примерно 1 г мочевины, взвешенной с точностью до 0,0002 г, растворяют в мерной колбе емкостью 500 мл в дистиллированной воде и доливают воду до метки. В конические колбы с притертыми пробками емкостью 500 мл наливают из бюретки 50 мл раствора бромид-бромата калия и 5 мл соляной кислоты. Смесь хорошо перемешивают и приливают 12 мл раствора KOH . Цвет раствора при этом изменяется от коричневого до светло-желтого. Колбы закрывают пробками и через 5 мин приливают 30 мл дистиллированной воды и пипеткой 10 мл раствора мочевины. После перемешивания содержимое колбы нейтрализуют несколькими каплями 1 н. раствора HCl до желто-коричневой окраски (необходимо избегать избытка кислоты!), перемешивают и выдерживают 1 ч при комнатной температуре. Затем приливают 20 мл 10%-ного раствора KI и 10 мл соляной кислоты. Выделившийся иод оттитровывают 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$, добавляя к концу титрования крахмал.

Анализируют две пробы, параллельно проводят контрольный опыт, в котором вместо раствора мочевины, приливают 10 мл дистиллированной воды.

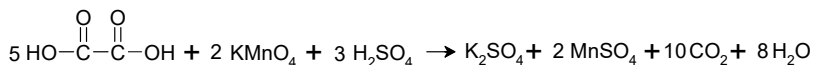
Содержание мочевины x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,001 \cdot 50}{g} \cdot 100,$$

где V_1 – объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл; V_2 – объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$, израсходованный на титрование рабочей пробы, мл; F – поправочный коэффициент 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$; g – навеска мочевины, г; 0,001 – количество мочевины, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$, г.

Количественное определение меламина оксалатным методом

Метод основан на способности меламина количественно осаждаться щавелевой кислотой в виде монооксалата меламина $C_3H_6N_6 \cdot C_2H_2O_4$ в условиях, при которых его растворимость в воде минимальна. Высушенный осадок монооксалата меламина растворяют затем в разбавленной серной кислоте и титруют выделившуюся щавелевую кислоту раствором перманганата калия:



Для выполнения анализа потребуется: 20%-ный раствор щавелевой кислоты в спирте-ректификате; этиловый спирт-ректификат, лед; 1 н. раствор H_2SO_4 ; 0,05 н. раствор KMnO_4 , приготовленный растворением 1,58 г KMnO_4 в 1 л дистиллированной воды.

Ход определения

Примерно 0,1 г меламина, взвешенного с точностью до 0,0002 г, растворяют при нагревании в конической колбе емкостью 50 мл в 20 мл дистиллированной воды до полного растворения пробы. Полученный раствор охлаждают и при непрерывном перемешивании сливают в стакан, в который предварительно налито 5 мл 20%-го раствора щавелевой кислоты. Для количественного переноса исследуемого образца колбочку тщательно ополаскивают 5 мл дистиллированной воды, которую приливают в стаканчик.

Смесь выдерживают при температуре ниже 4°C в течение 30 мин, а затем фильтруют через фильтр Шота, используя для полного переноса осадка часть фильтрата. Осадок на фильтре промывают 5 раз порциями спирта-ректификата по 5 мл, предварительно охлажденного до температуры ниже 4°C . Промытый осадок сушат при 105°C в течение 30 мин, растворяют в 100 мл 1 н. раствора серной кислоты, нагревают до 70°C и титруют 0,05 н. раствором KMnO_4 до слабой, сохраняющейся в течение 1 мин, светло-фиолетовой окраски.

Содержание меламина x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{V \cdot F \cdot 0,00315}{g} \cdot 100,$$

где V – объем 0,05 н. раствора KMnO_4 , израсходованный на титрование, мл; F – поправочный коэффициент 0,05 н. раствора KMnO_4 ; g – навеска меламина, г; 0,00315 – количество меламина, соответствующее 1 мл точно 0,05 н. раствора KMnO_4 , г.

Глава 28. Диизоцианаты

28.1. Свойства диизоцианатов

Диизоцианаты – продукты взаимодействия первичных алифатических или ароматических ди- и триаминов с фосгеном. В таблице 27 приведены физические свойства некоторых диизоцианатов, применяемых при получении полиуретанов.

28.2. Меры безопасности при работе с диизоцианатами

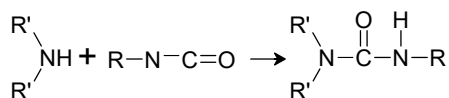
Диизоцианаты относятся к веществам раздражающего действия, поражающим слизистые оболочки органов дыхания и глаз. При попадании на кожу могут вызвать дерматиты. Алифатические диизоцианаты, например гексаметилендиизоцианат, более летучи, чем толуилендиизоцианаты, и, следовательно, более токсичны. Дифенилметандиизоцианат – твердое вещество, а потому более безопасен. В результате раздражения гортани появляется кашель, после чего наблюдается учащенное дыхание и общие симптомы астмы. После изолирования пострадавших от источника раздражения они быстро выздоравливали, но у многих оставалась повышенная чувствительность (идиосинкразия).

Все работы с диизоцианатами следует проводить в вытяжном шкафу, применяя защитные очки и перчатки. При попадании диизоцианатов на кожу следует промыть пораженное место спиртом, а затем водой с мылом. При попадании в глаза надо немедленно промыть их водой или растительным маслом.

28.3. Количественное определение аминного эквивалента

Аминный эквивалент – характеристика реакционной способности изоцианатных групп – может быть определен для любого диизоцианата.

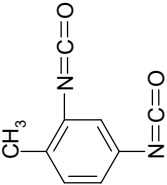
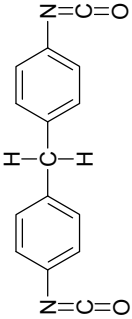
Аминным эквивалентом называют число граммов диизоцианата, вступающего в реакцию с 1 моль вторичного амина с образованием производных мочевины:



Для выполнения анализа потребуется: 0,5 н. раствор HCl; 2 н. раствор дибутиламина в толуоле; 0,5%-ный раствор бромфенолового синего; изопропиловый спирт; толуол.

Таблица 27

Свойства диизоцианатов

| Название | Формула | ρ_4^{20} , кг/м ³ | n_D^{20} | $T_{пл}$, °C | $T_{кип}$, °C | Твсп, °C |
|------------------------------|---|--------------------------------------|--------------------|---------------|---|-------------|
| 2,4-Толулендиизоцианат |  | 174,15 | 1,5678 | 19,5...21,5 | 121 (10 мм рт. ст.) | 132 |
| 1,6-Гексаметилендиизоцианат | $O=C=N-(CH_2)_{6/6}-N=C=O$ | 168,19 | 1,4580 | -67 | 127 (10 мм рт. ст.); 140...142 (21 мм рт. ст.) | 140 |
| 4,4'-Дифенилметандиизоцианат |  | 250 | 1190 ⁵⁰ | 37...38 | 194...199 (5 мм рт. ст.) | 202 |

Ход определения

В две чистые сухие колбы Эрленмейера (конические колбы) емкостью 250...500 мл с пришлифованными пробками вносят навески диизоцианата (1...3 г), взвешенного с точностью до 0,0002 г, приливают пипеткой по 25 мл толуола и после растворения взбалтыванием добавляют по 20 мл 2 н. раствора дибутиламина в толуоле.

Колбы закрывают пробками, хорошо перемешивают содержимое и выдерживают 30 мин при комнатной температуре. Затем добавляют по 100 мл изопропилового спирта и титруют 0,5 н. раствором HCl в присутствии индикатора – бромфенолового синего – до появления желтой окраски. Параллельно проводят контрольный опыт без навески диизоцианата.

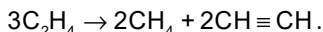
Аминный эквивалент A рассчитывают по формуле

$$A = \frac{g}{(V_2 - V_1) \cdot F},$$

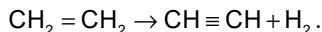
где V_2 – объем 0,5 н. раствора HCl, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл; V_1 – объем 0,5 н. раствора HCl, израсходованный на титрование рабочей пробы, мл; F – поправочный коэффициент 0,5 н. раствора HCl; g – навеска диизоцианата, мг.

29.1. Свойства этилена

| | |
|--|--|
| $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ | Этилен (этен) – простейший непредельный углеводород. При нормальных условиях представляет собой бесцветный газ со слабым сладковатым запахом. Свойства этилена характеризуют нижеследующие показатели. |
| Молекулярный вес | 28,05 |
| Температура плавления, °C | 169,5 |
| Температура кипения, °C | 103,8 |
| Плотность, кг/м ³ | |
| при –103,8°C | 569,9 |
| при 0 °C и 760 мм рт. ст. | 0,9740 |
| | (по отношению к воздуху) |
| при 0 °C и 760 мм рт. ст. | 1,26 |
| Показатель преломления $n_D^{-103,8}$ | 1,363 |
| Критические параметры | |
| Давление, МПа (кгс/см ³) | 5 (50) |
| Температура, К (°C) | 282,5 (9,5) |
| Плотность, кг/м ³ (г/см ³) | 220 (0,22) |
| Удельная теплоемкость, | |
| при –193°C, кал/моль | 14,8 |
| при 15°C, кал/моль | 10,07 |
| при 20°C, Дж/(кг·K) (ккал/(кг·°C)) | 2325 (0,55) |
| Теплота испарения при 133,3 Па, кДж/кг (ккал/кг) | 481 (115) |
| Теплота сгорания, ккал/моль | |
| при $P = \text{const}$ | 333,35 |
| при $\vartheta = \text{const}$ | 341,4 |
| Растворимость газообразного этилена в 1 объеме растворителя: 0,25 в воде; 3,59 в спирте. При нагревании выше 350...400°C этилен разлагается: | |



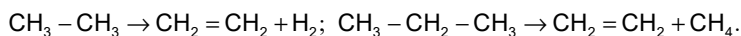
При более высоких температурах этилен преимущественно дегидрируется:



Этилен – это очень реакционноспособное соединение. Его химические свойства обусловлены межуглеродной двойной связью и проявляются в большой склонности к реакциям присоединения. К числу производств, основанных на использовании этилена и получивших широкое промышленное развитие, относятся в первую очередь полимеризация и сополимеризация этилена, его окисление в этиленоксид, гидратация в этиловый спирт. Из общего количества

используемого в различных странах этилена 25...40% расходуется в производстве полиэтилена, 20...40% перерабатывается в спирт, до 25% идет на получение оксида этилена, около 10% приходится на долю производства стирола (через этилбензол), примерно столько же на дихлорэтан, хлорвинил и другие хлорпроизводные.

Основные методы получения дешевого этилена в больших масштабах связаны с переработкой нефти и природного газа. Так, газы парового или жидкофазного крекинга нефтепродуктов при 700...800°C содержат 17...20% этилена. После разделения газов методами дробной абсорбции, глубокого охлаждения и ректификации под давлением выделяют этиленовую фракцию с 90...95% этилена и примесью 1...3% пропилена, 1...4% метана и 3...6% этана. Дешевый этилен производится также пиролизным дегидрированием при 800...900°C этан-пропановой смеси, выделенной из попутных нефтяных газов:



29.2. Анализ этилена

Концентрация этилена и допускаемые в нем примеси определяются дальнейшим его использованием. Так, при получении дихлорэтана и этилхлоргидрина можно применять газ с 20% этилена. Для гидратации этилена пригоден газ с 40% этилена. Для получения полиэтилена требуется тщательно очищенный этилен, отвечающий требованиям ГОСТ 25070-87, представленным в таблице 28.

Таблица 28

Состав этилена

| Компонент | Количество, % об. |
|--|-------------------|
| Этилен, не менее | 99,9 |
| Метан и этан, не более | 0,1 |
| Пропилен, не более | 0,005 |
| Ацетилен, не более | 0,001 |
| Бутадиен, не более | 0,0005 |
| Оксид углерода, не более | 0,0005 |
| Диоксид углерода, не более | 0,001 |
| Кислород, не более | 0,0002 |
| Сернистые соединения в пересчете на серу, не более | 0,001 |
| Вода, не более | 0,0001 |
| Водород, не более | 0,001 |
| Объемная доля аммиака, не более | 0,0001 |
| Объемная доля метанола, не более | 0,001 |

Анализ этилена на содержание основного компонента и микропримесей осуществляется хроматографическим методом.

Хроматографический метод анализа

Содержание ацетилена, диеновых углеводородов, водорода, оксида и диоксида углерода, метана в этилене и пропилене определяют методом газовой хроматографии. Для определения применяют газовый хроматограф (схема приведена на рис. 11) с пламенно-ионизационным детектором (ПИД).

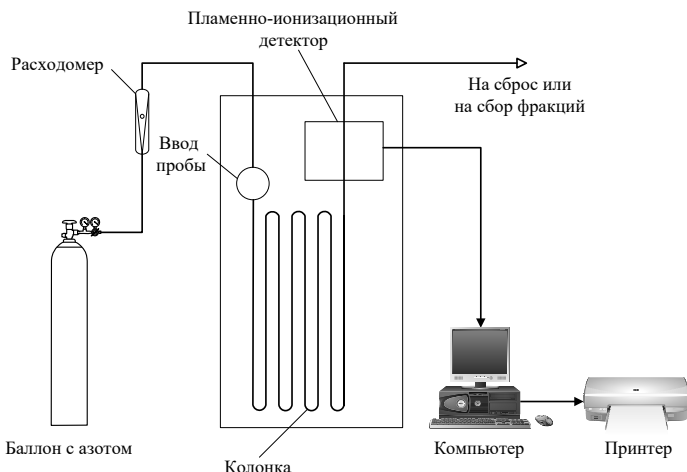


Рисунок 11 – Схема газового хроматографа с пламенно-ионизационным детектором

Хроматографическая колонка длиной 3 м заполнена сорбентом – оксидом алюминия с частицами размером 0,2...0,5 мм. Газом-носителем служит азот. В пламенно-ионизационном детекторе образующиеся при сгорании пробы ионы собираются на заряженном электроде и возникающий в результате ток измеряют с помощью электрометрического усилителя. На рисунке 12 приведена схема ПИД. Газ-носитель (обычно азот), выходящий из колонки, смешивается с равным объемом водорода и сгорает в металлической форсунке в атмосфере воздуха. Форсунка (или окружающее ее кольцо) – это отрицательный электрод, а петля или цилиндр из инертного материала, окружающие пламя, – положительный электрод.

Чувствительность обнаружения органических соединений примерно пропорциональна числу атомов углерода. Чувствительность ПИД примерно в 1000 раз выше, чем чувствительность детектора по теплопроводности. ПИД – отличный детектор многоцелевого назначения. Особенно важную роль, учитывая его высокую чувствительность, он играет в капиллярной хроматографии. Поскольку сигнал этого детектора не зависит от скорости потока, он пригоден для количественных аналитических измерений.

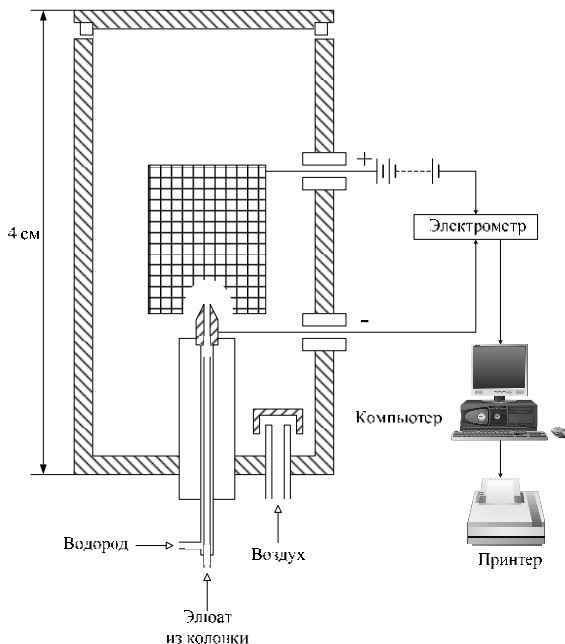


Рисунок 12 – Схема водородного пламенно-ионизационного детектора

Анализ выполняется при следующих условиях:

- температура термостата колонки – 50...100°C
- скорость нагрева – 10...25°C/мин
- время при изотермическом режиме – 0...2 мин
- расход газа-носителя – 2 ± 0,3 л/ч
- объем пробы, не более – 0,5 мл

После выхода этилена (или пропилена) температуру термостата колонки поднимают до 250°C для регенерации сорбента.

Типовая хроматограмма пробы этилена с объемной долей метана – 0,0015%, этана – 0,01%, пропилена – 0,0002% приведена на рисунке 13.

Объемную долю каждой примеси (x_i) в процентах вычисляют по формуле

$$x_i = K_i^S \cdot S_i \cdot M_i \text{ или } x_i = K_i^h \cdot h_i \cdot M_i,$$

где K_i^S или K_i^h – градуировочный коэффициент; S_i – площадь пика, мм²; h_i – высота пика, мм; M_i – коэффициент записи пика.

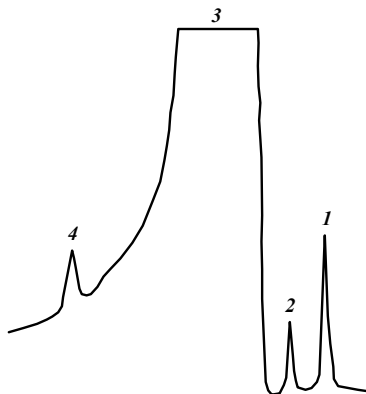
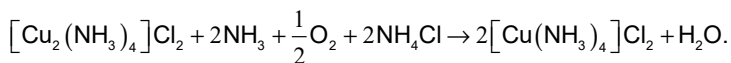
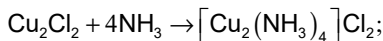


Рисунок 13 – Хроматограмма этилена (включение программы после ввода пробы при скорости нагрева 10...12°C/мин): 1 – метан; 2 – этан; 3 – этилен; 4 – пропилен.

Площади пиков в современных приборах измеряются автоматически и сразу переводятся в объемные проценты или *ppm*. Площадь пиков на хроматограмме можно вычислить путем умножения высоты пика на его ширину, измеренную на половине высоты. Высоту пика измеряют линейкой от основания до вершины, включая толщину линии. Ширину пика измеряют от внешнего контура одной стороны до внутреннего контура другой стороны с помощью измерительной лупы или измерительного микроскопа. Результаты измерений записывают с точностью до 0,5 мм для высоты пика и с точностью до 0,1 мм для ширины пика.

Определение кислорода

Определение содержания кислорода в этилене (и пропилене) проводят колориметрически. Метод основан на взаимодействии кислорода с аммиачным раствором хлористой меди с образованием окрашенного в синий цвет комплекса:



Содержание кислорода в исходном газе x (в % об.) вычисляют по формуле

$$x = \frac{a \cdot F \cdot 0,28}{v} \cdot 100,$$

где a – количество 0,05 н. раствора CuSO_4 , израсходованное на титрование контрольной пробы; F – поправочный коэффициент 0,05 н. раствора CuSO_4 ; 0,28 – объем кислорода при нормальных условиях, соответствующий 1 мл точно 0,05 н. раствора CuSO_4 , мл; v – объем анализируемого газа, приведенный к нормальным условиям, мл.

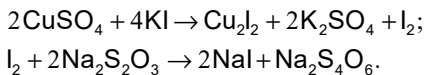
Для выполнения анализа готовят необходимые следующие растворы.

Аммиачный раствор хлористой меди. В колбу емкостью 1 л, заполненную чистыми медными стружками и снабженную пробкой с сифоном, наливают 800 мл дистиллированной воды, в которой растворяют 30 г NH_4Cl и 10 г Cu_2Cl_2 при нагревании на водяной бане. Затем в раствор вводят 120 мл 25%-ного раствора аммиака. При этом раствор приобретает синюю окраску, которая исчезает при нагревании до 70°C и вновь может появляться при длительном хранении раствора.

Раствор хлористого аммония. К 800 мл насыщенного при комнатной температуре раствора NH_4Cl приливают 200 мл раствора аммиака.

Раствор сернокислой меди. Навеску 12,49 г кристаллического сульфата меди (CuSO_4) растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и доводят водой до метки. Раствор тщательно перемешивают.

Далее определяют поправочный коэффициент 0,05 н. раствора CuSO_4 , для чего 25 мл приготовленного раствора переносят в коническую колбу, прибавляют 2...3 мл ледяной уксусной кислоты и 10 мл раствора KI . Выделившийся иод титруют 0,05 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, прибавляя в конце титрования 2...3 мл раствора крахмала:



Поправочный коэффициент F вычисляют по формуле

$$F = \frac{a \cdot K}{25},$$

где a – количество 0,05 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованное на титрование, мл; K – поправочный коэффициент 0,05 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Ход определения

Определение кислорода проводят колориметрически в сосуде, изображенном на рисунке 14.

Перед началом анализа тщательно смазывают краны и проверяют прибор на герметичность.

К одному из кранов 1 или 5 присоединяют емкость с газом, к другому – гидравлический затвор, изолирующий прибор от попадания в него воздуха.

Отбор пробы осуществляют продуванием через прибор исследуемого газа в количестве, в 7...10 раз превышающем объем прибора. После заполнения прибора газом краны 3 и 5 закрывают. Прибор отсоединяют и поворотом крана 5 сообщают его с атмосферой.

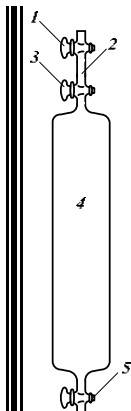


Рисунок 14 – Сосуд для определения содержания кислорода в этилене: 1, 3, 5 – краны (диаметр канала 3...4 мм); 2, 4 – емкости по 10 мл и 1500 мл.

В емкость 2 с помощью капилляра, введенного через кран 1, быстро наливают аммиачный раствор Cu_2Cl_2 , вынимают капилляр и закрывают кран. При этом газ из емкости 2 вытесняется. Если реактив в емкости 2 имеет голубоватую окраску, необходимо подобрать к нему контрольную пробу. Для этого в пробирку наливают насыщенный раствор NH_4Cl и титруют раствором CuSO_4 из микробюретки до получения такой же окраски раствора, как в емкости 2. Затем открывают кран 3 и энергичным встряхиванием переводят реактив в емкость 4. Встряхивание продолжают до тех пор, пока интенсивность окраски поглотительного раствора не станет постоянной. После этого раствор снова переводят в емкость 2 и титруют контрольную пробу раствором CuSO_4 , пока она не окрасится в тот же цвет, что и раствор в емкости 2. Для сравнения окраски оба раствора помещают перед освещенным экраном.

Содержание кислорода в исследуемом газе вычисляют по формуле, приведенной на стр. 147.

Определение влаги

Определение влаги производится при анализе сырья, вспомогательных материалов и готовой продукции. Влага может являться частью анализируемого вещества, входящей в его состав либо в постоянных (кристаллизационная вода), либо в переменных соотношениях (гигроскопическая вода). Требования к содержанию влаги в реагентах сильно отличаются в зависимости от характера и способа проведения процессов, в которых участвуют реагенты.

Различают методы прямого и косвенного определения влаги. К методам прямого определения влаги относится метод Дина и Старка.

Определение влаги по методу Дина и Старка

Этот метод основан на дистилляции смеси, состоящей из навески вещества и органического растворителя, не смешивающегося с водой. В качестве таких растворителей используют бензол, толуол, ксилол и др.

Дистиллят собирают в градуированный приемник (рис. 15) и отмечают объем перегнанной воды, которая, будучи более тяжелой, чем органический растворитель, собирается на дне приемника. Приемник градуирован на 10 мл,

причем в диапазоне от 0 до 1 мл имеет цену деления 0,05 мл, а от 1 до 10 мл – 0,2 мл.

Метод Дина и Старка позволяет определять содержание влаги во многих органических веществах (как твердых, так и жидких), нефтепродуктах и эфирных маслах. Он выполняется быстрее, чем метод высушивания в сушильном шкафу. Этим методом пользуются при анализе веществ, содержащих более 10...15% влаги.

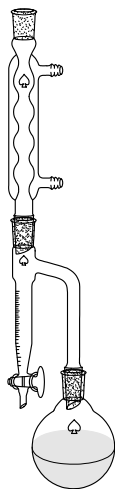


Рисунок 15 – Прибор Дина и Старка

Определение проводят в медной или стеклянной круглодонной колбе емкостью 500 мл, предварительно вымытой и высушенной в сушильном шкафу. В колбу вносят навеску, взвешенную с точностью до 0,1 г (в количестве, предусмотренном стандартом).

Затем в колбу приливают 100 мл растворителя (бензола, толуола или ксилола), насыщенного водой при температуре окружающего воздуха, и опускают запаянные с одного конца капилляры для равномерного кипения жидкости.

Колбу присоединяют к отводной трубке приемника (рис. 15) и нагревают на песочной или масляной бане. При кипении жидкости пары воды и растворителя попадают в холодильник, конденсируются в нем и конденсат стекает в приемник.

Перегонка считается законченной, когда объем воды в приемнике больше не увеличивается. Дав остыть прибору, стеклянной палочкой (с надетой на ее конец резиновой трубкой) сталкивают в приемник отдельные капли воды, приставшие к внутренней стенке трубки холодильника и верхним стенкам приемника.

Отсчет объема воды производят, когда слой растворителя над водой станет прозрачным.

Расчет содержания влаги x (% вес.) производят по формуле

$$x = \frac{v}{\rho \cdot a} \cdot 100,$$

где v – объем отогнанной воды в приемнике, мл; ρ – плотность воды при рабочей температуре, г/мл; a – навеска вещества, г.

Главными источниками ошибок в определении влаги в веществах методом Дина и Старка являются:

- прилипание капель воды к стенкам внутренней трубки холодильника и градуированного приемника;
- образование на границе двух слоев (вода – растворитель) эмульсии, затрудняющей измерение объема отогнанной воды.

Чтобы повысить точность определения, надо брать сравнительно большие навески испытуемого вещества.

Косвенные методы составляют основную массу производимых определений влаги.

Определение влаги высушиванием

Кристаллизационную и гигроскопическую влагу определяют методом высушивания.

Гигроскопическую влагу удаляют в сушильном шкафу при температуре 100...105°C, кристаллизационную – при 120...130°C, а иногда и выше. Некоторые вещества сушат вначале при температуре 50...60, а затем при 110°C до постоянной массы.

Определение гигроскопической влаги в органических веществах часто связано с рядом побочных процессов, являющихся источником ошибок в определении влаги. Например, при высушивании уменьшение массы вещества может происходить не только за счет гигроскопической влаги, но и вследствие удаления летучих составных частей вещества. Возможны также процессы разложения или окисления вещества при его высушивании.

В таких случаях гигроскопическую влагу определяют высушиванием в вакуум-эксикаторах над водоотнимающими веществами (серная кислота, фосфорный ангидрид, прокаленный хлорид кальция и т. д.). Такой способ определения влаги отнимает много времени, что является его основным недостатком.

В предварительно вымытый и высушенный до постоянной массы бюкс помещают навеску вещества, закрывают крышкой и взвешивают на аналитических весах. Величина взятой навески определяется по разности взвешиваний бюкса с навеской и без нее.

Затем, приоткрыв крышку бюкса, помещают его в сушильный шкаф и сушат до постоянной массы. Если два последующих взвешивания в течение 30 мин дают разницу, не превышающую 0,0005 г, то масса вещества считается постоянной.

Бюкс с навеской вещества вынимают из сушильного шкафа и помещают в эксикатор на 30 мин для того, чтобы он принял комнатную температуру, затем снова взвешивают. Условия высушивания каждого вещества приводятся в стандартах. Продолжительность процесса определения влаги составляет 2...3 ч.

Содержание влаги x (% вес.) производят по формуле

$$x = \frac{a_1 - a_2}{a_3} \cdot 100,$$

где a_1 – масса бюкса и исследуемого вещества, г; a_2 – масса бюкса и высушенного вещества, г; a_3 – масса испытуемого вещества, г.

Определение влаги облучением инфракрасными лучами

Высушивание твердых веществ инфракрасными лучами основано на том, что при встрече с нагреваемым предметом последние переходят в тепловую энергию. Времени для высушивания этим способом требуется в 10...40 раз меньше, чем в обычных условиях. Техника сушки проста. Время сушки для каждого вещества определяется экспериментально.

Прибор для сушки веществ инфракрасными лучами (рис. 16) представляет собой алюминиевый или стеклянный кожух, внутри которого на штативе укреплена лампа мощностью 500 Вт. Наблюдения производят через вырез, сделанный в нижней части кожуха. При работе следует пользоваться защитными темными очками.

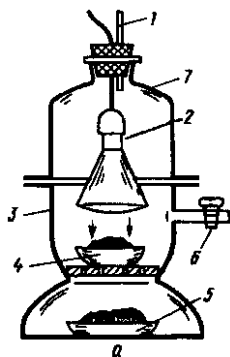


Рисунок 16 – Прибор для сушки веществ с помощью инфракрасного излучения: 1 – капилляр; 2 – ИК-излучатель; 3 – вакуум-эксикатор; 4 – чашка с веществом; 5 – осушитель; 6 – вакуумный кран; 7 – колпак.

Вещество можно сушить в чашках Петри, алюминиевых бюксах и другой посуде. Расстояние от лампы должно быть 5...10 см. Высушиваемое вещество помещают в центр светового круга лампы. Навеску можно ставить на асбест, на кольцо штатива или на подставку штатива.

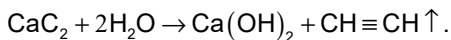
Продолжительность сушки 3...10 мин. Для сушки берут 5...10 г измельченного вещества. Расчет содержания влаги x (% вес.) производят по формуле

$$x = \frac{a_1}{a_2} \cdot 100,$$

где a_1 – масса высушенного вещества, г; a_2 – масса исследуемого вещества, взятого для высушивания, г.

Карбидный метод определения влаги

В жидкостях и твердых веществах воду определяют также газометрически. Для этого анализируемое вещество смешивают с карбидом кальция и по выделившемуся объему ацетилена рассчитывают содержание воды:



По этому методу определяют содержание влаги от 0,2 до 50%. В зависимости от содержания влаги в испытуемом веществе берут разные навески и пользуются газовыми бюретками различной емкости.

Метод нельзя использовать, если карбид кальция или выделяющийся ацетилен способны реагировать с анализируемым веществом. Продолжительность определения составляет 15...20 мин.

Прибор для определения влаги в жидкостях (например, в спирте) состоит из реакционного сосуда емкостью 30 мл (рис. 17) с отростком для заполнения его карбидом кальция, газовой бюретки с ценой деления 0,2 мл емкостью 100 мл.

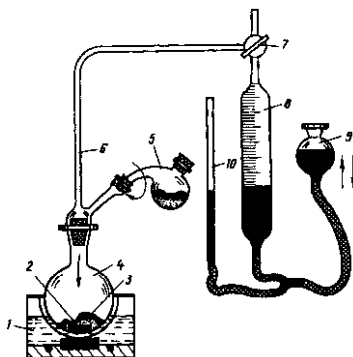


Рисунок 17 – Волюмометрический прибор Горбаха – Юринки: 1 – масляная баня; 2 – якорь магнитной мешалки; 3 – анализируемое вещество; 4 – реакционный сосуд; 5 – реторта с CaC_2 ; 6 – соединительная трубка; 7 – трехходовой кран; 8 – градуированная газовая бюретка; 9 – уравнивающий сосуд; 10 – контрольная трубка.

В сосуд 4, находящийся в масляной бане 1, совмещенной с магнитной мешалкой, помещают якорь 2 (заплавленный в стекло кусочек железа) и тонко измельченную навеску анализируемого вещества 3, из которого по расчету после реакции с CaC_2 должно выделиться 10...35 мл C_2H_2 . В реторту 5, имеющую пришлифованный конец, вносят 3...4-кратный (относительно массы навески испытуемого вещества) избыток CaC_2 с размером частиц 0,5...0,8 мм.

Сосуды 4 и 5 соединяют с помощью трубки 6 с остальной частью аппарата, а трехходовой кран 7 открывают на атмосферу. Всю установку приводят в состояние теплового равновесия с окружающей средой. Затем уровень ртути в газовой бюретке 8 доводят при помощи уравнительного сосуда 9 до нуля и закрывают кран 7. Записывают значения давления и температуры окружающего воздуха, после чего реторту 5 переворачивают в пришлифованных поверхностях так, чтобы CaC_2 попал в колбу 4, которую начинают нагревать до $120\ldots 150^\circ\text{C}$, непрерывно перемешивая смесь при помощи магнитной мешалки.

В ходе реакции уравнительный сосуд 9 держат в опущенном положении, чтобы предотвратить чрезмерное возрастание давления ацетилена. Нагревание продолжают до тех пор, пока не прекратится выделение C_2H_2 (10...30 мин), о чем судят по прекращению понижения столбика ртути в газовой бюретке 8. После этого убирают баню и дают возможность установке прийти в тепловое равновесие с окружающим воздухом (10 мин). Затем ртуть в бюретке 8 и контрольной трубке 10 доводят до одного уровня перемещением сосуда 9.

На основании закона Авогадро количество воды, соответствующее 1 мл ацетилена при нормальных условиях, рассчитывают следующим образом:

$$g = \frac{m}{V_0} = \frac{2 \cdot 18,015}{22,41383 \cdot 1000} = 0,001607 \text{ г.}$$

Измеряют объем C_2H_2 в бюретке 8 и пересчитывают его значение на нормальные условия (0°C и давление 101 325 Па):

$$v_0 = \frac{v \cdot (p - b) \cdot T_0}{T \cdot p_0},$$

где v – измеренный объем газа в бюретке, мл; p_0, p – нормальное и барометрическое давления, мм рт. ст.; b – упругость насыщенного водяного пара при температуре опыта (табл. 29), мм рт. ст.; T_0, T – нормальная и опытная температуры, К.

Таблица 29

Упругость насыщенного водяного пара для температур $10\ldots 28^\circ\text{C}$

| Температура, $^\circ\text{C}$ | Упругость водяного пара b , мм рт. ст. | Температура, $^\circ\text{C}$ | Упругость водяного пара b , мм рт. ст. |
|-------------------------------|--|-------------------------------|--|
| 10 | 9,2 | 21 | 18,6 |
| 12 | 10,5 | 22 | 19,8 |
| 13 | 11,2 | 23 | 21,1 |
| 14 | 12,0 | 24 | 22,4 |
| 16 | 13,6 | 25 | 23,8 |
| 17 | 14,5 | 26 | 25,2 |
| 18 | 15,5 | 27 | 26,7 |
| 19 | 16,5 | 28 | 28,3 |
| 20 | 17,5 | | |

Содержание воды x (% вес.) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{v_0 \cdot g}{a} \cdot 100,$$

где v_0 – объем выделившегося ацетилена, приведенный к нормальным условиям, мл; g – количество воды, точно соответствующее 1 мл ацетилена при нормальных условиях, г; a – навеска анализируемого вещества, г.

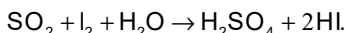
Волюмометрический метод с использованием CaC_2 дает более точные результаты по сравнению с методом высушивания порошка до постоянной массы, так как он позволяет определять только содержание воды, а не всех летучих примесей.

Йодометрическое определение влаги по методу Фишера

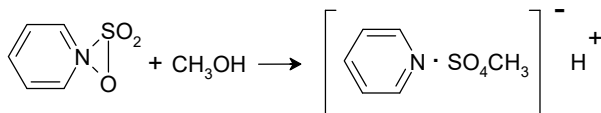
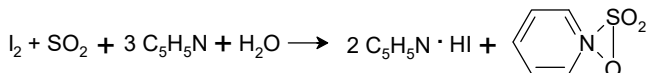
Этот метод позволяет быстро и точно определить содержание свободной воды как в органических, так и в неорганических соединениях, в различных растворителях, а также в летучих веществах, в которых определение воды другими методами затруднено или невозможно.

Метод Фишера позволяет также определять гигроскопическую и кристаллизационную влагу.

В основе определения лежит реакция окисления сернистого ангидрида йодом в присутствии воды:



Реакция эта обратима и поэтому не может быть использована для количественных определений. Для того чтобы связать выделившуюся йодистоводородную кислоту, а также понизить летучесть сернистого ангидрида, реакцию проводят в присутствии пиридина как очень слабого основания:



Реактив Фишера представляет собой раствор сернистого ангидрида, йода и пиридина в метаноле.

Этот метод неприменим к соединениям, реагирующим с одним или несколькими компонентами реактива. Так, например, альдегиды, кетоны, амины, гидрокарбонаты, карбонаты щелочных металлов и многие другие соединения мешают прямому титрованию реактивом Фишера. В таких случаях необходимо предварительно устранить влияние мешающих титрованию веществ. Для этого, например, амины предварительно ацетилируют.

Метод Фишера применим также для определения содержания влаги в газах. Для этого нужное количество газа пропускают через замеренный объем метанола, хорошо поглощающего влагу, а затем раствор титруют реактивом Фишера и рассчитывают содержание влаги в газах.

Содержание влаги в этилене (пропилене) определяют с помощью реактива Фишера электрометрически. Схема электрометрической установки приведена на рисунке 18.

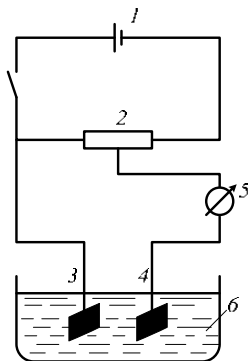


Рисунок 18 – Схема электрометрической установки: *I* – батарея напряжения (1,28...1,5 В); 2 – переменное сопротивление на 2000...10000 Ом; 3, 4 – платиновые электроды; 5 – микроамперметр на 100...150 мА; 6 – сосуд для титрования.

К платиновым электродам 3 и 4, погруженным в исследуемый раствор 6, прилагают небольшую разность потенциалов от батареи *I*, которая уравнивается ЭДС поляризации раствора. Ток в цепи не протекает и стрелка микроамперметра 5 не отклоняется. Как только появляется избыток реактива Фишера – окислителя, катод деполяризуется, в результате чего в цепи проходит ток и стрелка прибора отклоняется. Сила тока в цепи при титровании зависит от величины поверхности платиновых электродов, расстояния между ними и напряжения, поданного на электроды.

Для выполнения анализа необходимо выполнить подготовительные операции: приготовить реактив Фишера и определить его водный эквивалент.

Приготовление реактива Фишера

В сухую склянку из темного стекла вносят 85 г металлического йода и 265 мл пиридина, склянку плотно закрывают и выдерживают при комнатной температуре при периодическом взбалтывании до полного растворения йода. Затем добавляют 665 мл метанола, закрывают склянку пробкой и тщательно взбалтывают. Помещают склянку в холодную воду со льдом и насыщают раствор сернистым газом через стеклянную трубку, доходящую до дна склянки, до тех пор, пока вес склянки с содержимым не увеличится на 65...75 г.

Определение водного эквивалента реактива Фишера

В колбу для титрования (рис. 19) наливают абсолютированный метиловый спирт в количестве, необходимом для погружения электродов, и титруют реактивом Фишера влагу, содержащуюся в нем (следы), и влагу, адсорбированную стенками сосуда и электродами.

Титрование заканчивают, когда стрелка микроамперметра установится на определенном положении и останется в нем в течение 1...1,5 мин. Расход реактива фиксируют.

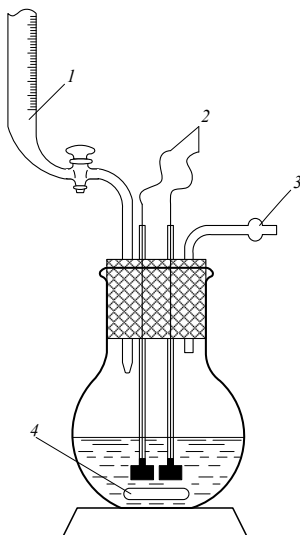


Рисунок 19 – Колба для титрования влаги реактивом Фишера: 1 – микробюретка; 2 – платиновые электроды; 3 – трубка, заполненная хлористым кальцием; 4 – магнитная мешалка.

Затем через отверстие в пробке, закрытое заглушкой, вносят навеску воды из капельницы, взвешенную с точностью до 0,0002 г, и оттитровывают влагу реактивом Фишера.

Водный эквивалент реактива Фишера K (в г/мл) и содержание влаги x (в вес. %) в анализируемой пробе вычисляют по формулам:

$$K = \frac{b}{a}; \quad x = \frac{a_1 \cdot K \cdot 100}{b_1},$$

где b и b_1 – навески воды и анализируемой пробы, г; a и a_1 – количество реактива Фишера, израсходованное на титрование навески воды и анализируемой пробы, мл.

Для получения водного эквивалента 0,0002...0,0005 г/мл исходный реактив Фишера с водным эквивалентом 0,003...0,005 г/мл разбавляют смесью метилового спирта с пиридином в соотношении 2,5:1.

Ход определения

В ловушку (рис. 20) вливают из бюретки 1 разбавленный реактив Фишера с водным эквивалентом 0,0002...0,0005 г/мл в количестве, необходимом для погружения электродов 2; при этом стрелка микроамперметра отклоняется за пределы шкалы. В это время через ловушку при включенной магнитной мешалке 5 пропускают исследуемый газ до тех пор, пока стрелка микроамперметра не остановится на заданном делении шкалы, установленном экспериментально при определении водного эквивалента разбавленного раствора Фишера. Затем в ловушку вводят из бюретки точное количество реактива Фишера (1,0...5,0 мл) и пропускают анализируемый газ до тех пор, пока стрелка микроамперметра не займет вновь прежнего положения.

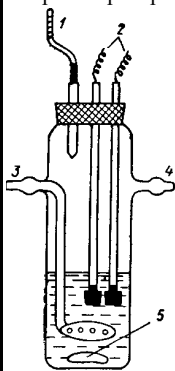


Рисунок 20 – Ловушка для определения содержания влаги в этилене: 1 – микробюретка; 2 – платиновые электроды; 3 – трубка для ввода анализируемого газа; 4 – трубка для вывода газа, присоединенная к газовым часам; 5 – магнитная мешалка.

На газовых часах отмечают объем газа, пропущенного через ловушку. Содержание влаги в этилене x (в г/м³) вычисляют по формуле

$$x = \frac{a \cdot K \cdot 1000}{V},$$

где a – объем реактива Фишера, взятый для анализа, мл; K – водный эквивалент реактива Фишера, г/мл; V – объем анализируемого газа, приведенный к нормальным условиям, м³.

Таким образом, метод основан на абсорбции растворителей воды из анализируемой пробы продукта и титровании полученного раствора реактивом Фишера.

Допускается применять обратное титрование, добавляя избыточное количество реактива Фишера с последующим титрованием его раствором воды

в соответствующем растворителе. Метод применяют для анализа продуктов, массовая доля воды в которых не менее 0,001%.

Титр реактива Фишера (T) в миллиграммах воды на кубический сантиметр реактива Фишера вычисляют по формуле

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

где m – масса воды в мг; V – объем реактора Фишера, израсходованный на титрование, см³.

За титр реактива Фишера принимают среднее арифметическое результатов двух определений, абсолютное расхождение между которыми при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает допускаемое расхождение, равное 0,005 мг/см³. Титр свежеприготовленного реактива соответствует приблизительно 0,005 г воды.

Массовую долю воды x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{V \cdot T}{V_1 \cdot \rho \cdot 1000} \cdot 100,$$

где V – объем реактива Фишера, израсходованный на титрование воды, абсорбированной из пробы анализируемого продукта, мл; T – титр реактива Фишера, мг/см³; V_1 – объем пробы анализируемого продукта, взятой для анализа, л; ρ – плотность анализируемого продукта (1,25 г/л для этилена и 1,87 г/л – для пропилена).

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух определений, абсолютное расхождение между которыми, при доверительной вероятности $P = 0,95$, не превышает допускаемое расхождение, равное 0,0003% для массовой доли воды от 0,001 до 0,01 и 0,001% для массовой доли воды свыше 0,01 до 0,02%.

Результат анализа округляют до третьего десятичного значения. Для приготовления реактива Фишера применяют как пиридин, так и метанол с предельным содержанием влаги не более 0,1%. Для этого их предварительно подвергают абсолютированию.

Получение абсолютированного метилового спирта

Для абсолютирования предварительно 1 л метилового спирта перегоняют, собирая отгон в сухую колбу.

150 мл полученного отгона помещают в сухую колбу емкостью 500 мл, вносят 10 г магниевой стружки и 0,6 г йода. Колбу соединяют с обратным холодильником, защищенным сверху хлоркальциевой трубкой, и оставляют стоять некоторое время. Когда начнется бурная реакция, колбу ставят в баню с холодной водой, где держат до прекращения реакции.

Затем прореагировавший спирт переносят в круглодонную колбу, приливают 850 мл перегнанного метилового спирта, вносят несколько запаянных с одного конца капилляров (для равномерного кипения жидкости) и перегоняют, собирая отгон в колбу, закрытую пробкой со вставленной в нее хлоркальцевой трубкой.

Процесс абсолютирования повторяют еще раз в том же порядке. Абсолютированный метиловый спирт содержит влаги не более 0,04%.

Получение абсолютированного пиридина

Для абсолютирования используют пиридин, температура кипения которого 114...120°C, или фракцию пиридиновых оснований с температурой кипения не выше 135°C.

1 л пиридина кипятят в течение 20 ч в колбе, соединенной с обратным холодильником, над 400 г свежепрокаленного оксида кальция, взятого в кусках.

После отстаивания раствор с помощью сифона переводят в сухую склянку, содержащую 300 г свежепрокаленного оксида кальция, и оставляют жидкость стоять в течение 10 сут.

Перед употреблением пиридин берут прямо из этой склянки. Предельное содержание влаги после абсолютирования не превышает 0,04%.

29.3. Меры безопасности при работе с этиленом

Этилен обладает сильным наркотическим действием. При высоких концентрациях вызывает удушье из-за недостатка кислорода. Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны составляет 50 мг/м³. В смеси с воздухом этилен образует взрывоопасные смеси с нижним пределом взрываемости 2,75 об. % и верхним – 35,0% об. Кроме того, этилен горюч. При работе с этиленом необходима надежно работающая приточно-вытяжная вентиляция, исключение источников открытого огня, полная герметизация оборудования, контроль концентрации этилена в воздухе помещения и в реакционной среде.

30.1. Свойства пропилена

$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_3$ Пропилен (препен) при нормальных условиях представляет собой бесцветный газ со слабым запахом.

Свойства пропилена характеризуют нижеследующие показатели.

| | |
|--------------------------------------|-------------------------|
| Молекулярный вес | – 42,07 |
| Температура, К (°С) | |
| кипения при 0,1 МПа | – 225,3 (–47,7) |
| плавления | – 87,75 (–185,25) |
| самовоспламенения | – 728 (455) |
| Плотность, кг/м ³ | |
| при 0,1 МПа и 0°С | – 1,915 |
| при давлении насыщенного пара | – 0,5139 |
| Удельная теплоемкость, кДж, (кг·К) | |
| при 298 К (25°С) | – 5,57 10 ^{–3} |
| Теплота испарения при температуре | |
| кипения и давлении 0,1 МПа, кДж/кг | – 439,2 |
| Теплопроводность, Вт/(м·К) | – 0,05 |
| Критические параметры | |
| давление, МПа (кгс/см ²) | – 4,54 (44,54) |
| температура, К (°С) | – 365 (92) |
| плотность, кг/м ³ | – 0,233 |

Пропилен содержится в значительных количествах (5...18 вес. %) в газах крекинга и пиролиза нефтепродуктов. В промышленности пропилен выделяют из пропан-пропиленовой фракции, получаемой при крекинге и пиролизе нефтяных продуктов, а также при пиролизе легких низкооктановых бензинов.

Выделенная пропиленовая фракция, содержащая около 80 % пропилена, подвергается тщательной очистке путем низкотемпературной ректификации, селективного гидрирования, дробной абсорбции. В результате получают пропилен, пригодный для полимеризации.

Пропилен очень реакционноспособен, легко присоединяет по двойной связи разнообразные соединения. Регулируемым окислением смеси пропилена с аммиаком в промышленности получают акрилонитрил. Каталитическим окислением пропилена, в зависимости от условий, получают оксид пропилена, акролеин или ацетальдегид. При 500°С с хлором пропилен образует хлористый аллил – полупродукт в производстве глицерина и эпихлоргидрина. Действуя на пропилен формальдегидом, можно получить бутандиол и бутадиен. При полимеризации пропилена получают полипропилен. Пропилен – важное сырье в производстве пластмасс, каучуков, химических волокон, моющих средств, высокооктановых компонентов моторных топлив, растворителей.

30.2. Анализ пропилена

Чистота пропилена имеет для полимеризации важное значение. В промышленных условиях при полимеризации используется пропилен, отвечающий требованиям ТУ 38-10276–74 (высшая категория качества). Состав пропилена приведен в таблице 30.

Анализ пропилена на содержание основного компонента и микропримесей осуществляется хроматографически, так же как описано для этилена. Аналогично с этиленом определяется содержание кислорода и влаги в пропилене.

Таблица 30

Состав пропилена

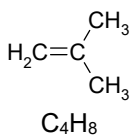
| Компонент | Содержание | |
|--|-------------|-----------------|
| | Согласно ТУ | Фактически |
| Пропилен, об. %, не более | 99,8 | 99,8...99,94 |
| Пропан, об. %, не более | 0,2 | 0,2...0,06 |
| Этилен, масс. %, не более | 0,005 | 0,001...0,004 |
| Оксид углерода, масс. %, не более | 0,0005 | Отсутствует |
| Диоксид углерода, масс. %, не более | 0,002 | Отсутствует |
| Метилацетилен, масс. %, не более | 0,0005 | Следы |
| Пропадиен, масс. %, не более | 0,005 | Отсутствует |
| Кислород, масс. %, не более | 0,0002 | 0,0002...0,0005 |
| Влага, масс. %, не более | 0,001 | До 0,002 |
| Дивинил, масс. %, не более | 0,0005 | 0,003 |
| Сера суммарная, мг/м ³ , не более | 1,0 | 0,6...1,0 |
| Сумма бутиленов, масс. %, не более | 0,002 | 0,0009...0,003 |

30.3. Меры безопасности при работе с пропиленом

Пропилен обладает более сильным наркотическим действием, чем этилен. При содержании 0,4 об. % физиологически безвреден, при высоких концентрациях вызывает удушье из-за недостатка кислорода. Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочих помещений – 50 мг/м³. С воздухом пропилен образует взрывоопасные смеси состава 2,0...11,1 об. %. Температура самовоспламенения – 455°C. При работе с пропиленом необходимо соблюдать меры безопасности:

- герметизация оборудования, исключая утечку газа;
- исключение искрообразования;
- наличие эффективной приточно-вытяжной вентиляции;
- наличие средств индивидуальной защиты;
- контроль за санитарным состоянием рабочих помещений, воздушной среды в них.

31.1. Строение и свойства изобутилена



Изобутилен – непредельный углеводород класса олефинов несимметричного строения с молекулярным весом 56,108. При комнатной температуре изобутилен – бесцветный газ с температурой кипения $-6,9^\circ\text{C}$ и температурой плавления $-140,35^\circ\text{C}$ (при 760 мм рт. ст.). В таблице 31 приведены величины плотности изобутилена.

Таблица 31

Плотность жидкого изобутилена

| Температура, $^\circ\text{C}$ | Плотность жидкого изобутилена, кг/м^3 | |
|-------------------------------|--|-----------|
| | экспериментальная | расчетная |
| 0,0 | 618,1 | 618,1 |
| -17,0 | 636,5 | 636,7 |
| -30,9 | 651,7 | 651,9 |
| -51,4 | 674,5 | 674,4 |
| -70,0 | 694,8 | 694,8 |

В таблице 32 – физико-химические константы изобутилена.

Таблица 32

Физико-химические константы изобутилена

| Физико-химические свойства | Числовое значение и единицы измерения |
|---|---------------------------------------|
| Теплота образования газа при $+25^\circ\text{C}$ | $-4,04$ ккал/(г·моль) |
| Показатель преломления при -25°C | 1,3814 |
| Плотность при -10°C | $594,2$ кг/м^3 |
| Температура воспламенения | 465°C |
| Пределы взрываемости с воздухом при 760 мм рт. ст. и 20°C | 1,8...8,8 об. % |
| Критическая плотность | $0,234 \pm 1\%$ г/мл |
| Критическое давление | $39,48 \pm 0,05$ атм |
| Критическая температура | $144,73 \pm 0,05^\circ\text{C}$ |
| Критический объем | $0,240 \pm 1\%$, моль $^{-1}$ |
| Теплоемкость при 25°C | $0,3552$ ккал/(кг·K) |
| Теплота сгорания при 25°C | $645,43$ ккал/(г·моль) |
| Скрытая теплота парообразования при температуре кипения | $5,286$ ккал/(г·моль) |

В таблице 33 и на рисунке 21 представлены значения упругости паров изобутилена в широком температурном интервале, а рисунок 22 позволяет определить удельный вес углеводородов C_4 при различных температурах.

Упругость паров изобутилена

| Давление, мм рт. ст. | Температура, °C | Давление, мм рт. ст. | Температура, °C | Давление, мм рт. ст. | Температура, °C |
|-------------------------|--------------------|-------------------------|--------------------|-------------------------|--------------------|
| 10 | -81,95 | 250 | -32,23 | 750 | -7,238 |
| 20 | -73,37 | 300 | -28,46 | 760 | -6,900 |
| 30 | -67,90 | 400 | -22,23 | 770 | -6,565 |
| 40 | -63,79 | 500 | -17,13 | 780 | -6,234 |
| 50 | -60,47 | 600 | -12,79 | 790 | -5,906 |
| 60 | -57,664 | 700 | -8,983 | 800 | -5,581 |
| 80 | -53,05 | 710 | -8,626 | 900 | -2,497 |
| 100 | -49,31 | 720 | -8,274 | 1000 | +0,333 |
| 150 | -42,11 | 730 | -7,925 | 1200 | +5,391 |
| 200 | -36,67 | 740 | -7,580 | 1500 | +11,88 |

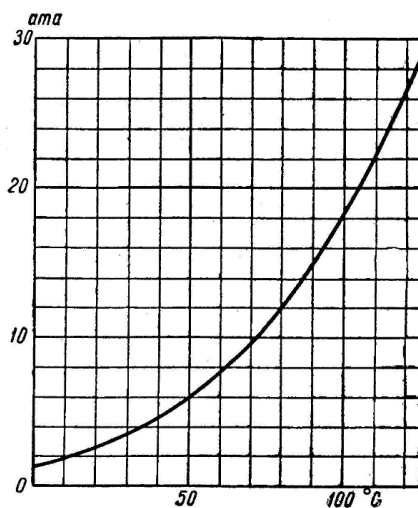


Рисунок 21 – Упругость паров изобутилена

В промышленности изобутилен получают каталитической дегидрогенизацией изобутилена на окисных катализаторах (Cr_2O_3 на Al_2O_3) при $500\ldots 600^\circ\text{C}$, а также дегидратацией изобутанола.

Изобутилен легко полимеризуется по катионному механизму под действием протонных и апротонных кислот, сополимеризуется с различными непредельными соединениями олефинового ряда. Изобутилен применяют также для алкилирования ароматических соединений.

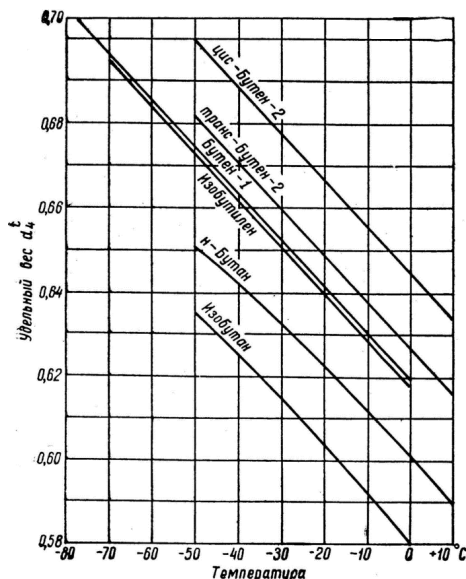


Рисунок 22 – Удельный вес углеводородов C₄

31.2. Идентификация и количественное определение изобутилена

Существуют разнообразные методы для качественной идентификации изобутилена. Так, изобутилен в виде желтого осадка идентифицируется с помощью серной кислоты и оксида ртути. Желтый осадок образуется также при введении изобутилена в раствор нитрита ртути. Эта реакция очень точна и специфична. Ярко-красный осадок образуется при действии на изобутилен ацетата ртути.

Если пропускать хлористый водород через сжиженную бутиленовую смесь, то при низких температурах изобутилен мгновенно реагирует (с образованием третичного бутилхлорида), в то время как *н*-бутилены в реакцию не вступают.

Изобутилен может быть также идентифицирован физическими методами. Так, коэффициент преломления изобутилена при -25°C равен 1,3814. Изобутилен определяется по температуре замерзания, а содержащиеся в нем примеси – криоскопически.

Изобутилен может быть идентифицирован по инфракрасному спектру, а также методом парофазной хроматографии. Специальная колонка высотой 1,8288 м (6 футов) и внутренним диаметром 0,635 см (1/4 дюйма) заполняется абсорбентом. Последний пропитывается нелетучим растворителем (например, этилацетонатом, диметилформамидом), после чего через колонку пропускается исследуемая газовая смесь углеводородов C₄. Отдельные компоненты смеси проникают на различную глубину и с различной скоростью.

Пропуская через колонку инертный газ, например азот с температурой 0°C и скоростью 2000 мл/ч (давление газа на выходе 1 атм), компоненты смеси поочередно выдуваются из колонки и идентифицируются детектором. Состав смеси записывается в виде хроматографического спектра. В спектре каждому из компонентов соответствует свой пик, площадь которого пропорциональна концентрации данного компонента.

На рисунках 23...25 представлены данные, помогающие при количественном определении и идентификации изобутилена криоскопическим, ИК-спектроскопическим и хроматографическим методами соответственно.

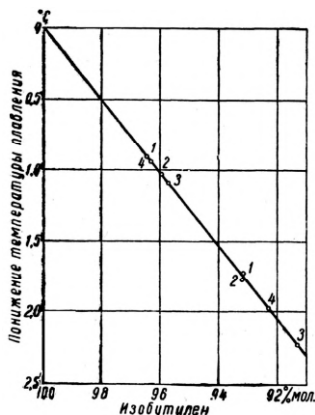


Рисунок 23 – Понижение температуры плавления и застывания изобутилена после добавки навесок определенных примесей: 1 – изобутан; 2 – α -бутилен; 3 – цис- β -бутилен; 4 – транс- β -бутилен.

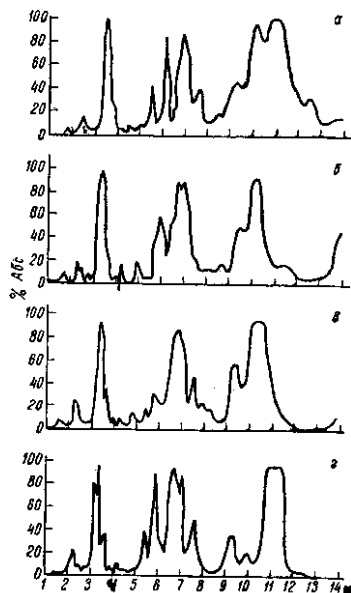


Рисунок 24 – Инфракрасные спектры изомеров

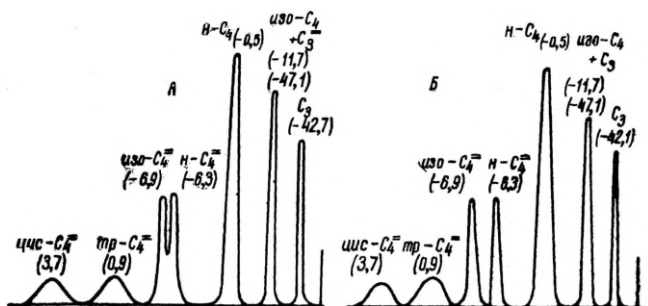


Рисунок 25 – Хроматографическое разделение углеводородов C_4 с помощью различных жидкостей: А – этилацетат; Б – диметилформамид.

31.3. Меры безопасности при работе с изобутиленом

При вдыхании паров изобутилен оказывает наркотическое действие, однако физиологического отравления организма не наблюдается.

Изобутилен взрывоопасен и образует с воздухом и кислородом взрывчатые смеси. Под давлением его можно сжижать, хранить в жидком виде и транспортировать. Хранить изобутилен необходимо при обычной температуре в стальных резервуарах и емкостях. Его можно перевозить в вагонах-цистернах под давлением, в цистернах-контейнерах под давлением и в стальных баллонах под давлением.

Очистка изобутилена от примесей

В результате проведения многопроходных (с рециркуляцией) ступеней изомеризации и ректификации получается изобутилен чистоты 96...97% мол.

32.1. Свойства хлористого винила

$\text{NH}_2 = \text{CHCl}$ Хлористый винил (винилхлорид, хлорэтилен) при комнатной температуре и атмосферном давлении представляет собой бесцветный газ с характерным эфирным запахом. Чистый хлористый винил обладает следующими физическими свойствами.

| | |
|---|--------------------------|
| Молекулярный вес | 62,5 |
| Температура кипения | -13,9°C |
| Температура замерзания | -159,7°C |
| Показатель преломления для жидкого вещества n_D^{-15} | 1,38 |
| Вязкость (сжиженного) при -20°C | 0,281 спз |
| при -10°C | 0,263 спз |
| Теплоемкость (газообр.) | 12,83 кал/(моль·К) |
| Теплота образования | 120 кал/г |
| Теплота полимеризации | 23 кал/моль |
| Теплоемкость (жидкого) | 0,38±0,003 ккал/(г·град) |
| Теплота сгорания | 281,5 кал/г |
| Температура вспышки | 43°C |
| Температура самовоспламенения | 545...550°C |
| Критическое давление | 55 атм |
| Критическая температура | 156,5°C |
| Плотность жидкого вещества ρ (-12,96°C) | 0,9692 г/см ³ |

Плотность хлористого винила может быть вычислена по эмпирической формуле:

$$\rho = 0,9471 - 0,001746 - 0,00000324 \cdot t^2,$$

где ρ – плотность жидкости, г/см³; t – температура, °C.

Для вычисления давления паров хлористого винила также имеется эмпирическая формула, дающая величины, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными:

$$\lg P = 0,842 + \frac{1150,9}{T} + 1,75 \cdot \lg T - 0,002415 \cdot T,$$

где P – давление, атм; T – абсолютная температура, К.

Некоторые данные о плотности, удельном объеме, давлении паров и скрытой теплоте испарения хлористого винила приведены в таблицах 34...37.

Таблица 34

Плотность хлористого винила (жидкого)

| Температура, °C | Плотность, г/см | Температура, °C | Плотность, г/см |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| –12,96 | 0,9692 | +39,57 | 0,8733 |
| +1,32 | 0,9443 | +48,20 | 0,8555 |
| +13,49 | 0,9223 | +59,91 | 0,8310 |
| +28,11 | 0,8955 | | |

Таблица 35

Удельный объем насыщенного пара хлористого винила

| Температура, °C | Удельный объем, см ³ /г | Температура, °C | Удельный объем, см ³ /г |
|-----------------|------------------------------------|-----------------|------------------------------------|
| –30 | 635 | +20 | 105,4 |
| –20 | 418 | +30 | 79,7 |
| –10 | 284 | +40 | 60,3 |
| 0 | 199 | +50 | 46,3 |
| +10 | 143,3 | +60 | 36,2 |

Таблица 36

Скрытая теплота испарения

| Температура, °C | Скрытая теплота испарения, кал/г | Температура, °C | Скрытая теплота испарения, кал/г |
|-----------------|----------------------------------|-----------------|----------------------------------|
| –20 | 85,7 | +20 | 80,2 |
| –10 | 84,1 | +30 | 78,5 |
| 0 | 83 | +40 | 76,6 |
| +10 | 81,7 | +50 | 74,4 |

Таблица 37

Давление насыщенных паров хлористого винила

| Температура, °C | Давление пара, мм рт. ст. | Температура, °C | Давление пара, мм рт. ст. | Температура, °C | Давление пара, мм рт. ст. |
|-----------------|---------------------------|-----------------|---------------------------|-----------------|---------------------------|
| –28,73 | 395,6 | –1,57 | 1224,8 | +33,53 | 3789 |
| –23,02 | 513,0 | +4,01 | 1490,6 | +39,72 | 4500 |
| –16,61 | 677,6 | +5,53 | 1582 | +46,80 | 5434 |
| –13,61 | 767,5 | +16,21 | 2258,0 | +54,87 | 6676 |
| –8,32 | 949,0 | +25,72 | 3027 | +60,34 | 7603 |

| Расчет по уравнению Нернста: $\lg P = a + b/T + 1,75 \cdot \lg T + c \cdot T$ (где $a = 0,8420$; $b = 1150,9$; $c = -0,002415$) | | | | | |
|---|---------------|-------|-----------------|---------------|-------|
| Температура, °C | Давление пара | | Температура, °C | Давление пара | |
| | мм рт. ст. | ат | | мм рт. ст. | ат |
| -20 | 520 | 0,685 | 70 | 9670 | 12,71 |
| -10 | 891,4 | 1,172 | 80 | 12 200 | 16,05 |
| 0 | 1300 | 1,171 | 90 | 15 300 | 20,15 |
| 10 | 1816 | 2,455 | 100 | 18 900 | 24,85 |
| 20 | 2570 | 3,385 | 110 | 23 100 | 30,40 |
| 30 | 3453 | 4,540 | 120 | 27 900 | 36,70 |
| 40 | 4511 | 5,940 | 130 | 33 400 | 43,95 |
| 50 | 6150 | 6,880 | 140 | 39 700 | 52,25 |
| 60 | 7529 | 9,910 | 150 | 46 800 | 61,55 |

Винилхлорид растворим в обычных органических растворителях: этиловом и метиловом спиртах, дихлорэтано, трихлорэтилене, хлороформе, сольвент-нафте, керосине, ксилоле, соляровом масле, диэтиловом эфире, диоксане, бензоле, толуоле, ацетоне, тяжелых нефтяных фракциях. Лучшим растворителем является дихлорэтан. В воде хлористый винил растворяется плохо (0,25 вес.% при 0°C). В таблице 38 приведена растворимость хлористого винила в некоторых растворителях.

Таблица 38

Растворимость хлористого винила (объем газа при нормальных условиях, растворяющийся в 1 объеме растворителя)

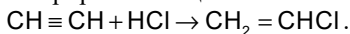
| Давление пара, мм рт. ст. | Растворимость | | | Дихлорэтан (при 0°C) | Этиловый спирт (при 0°C) | Соляровое масло (при 0°C) |
|---------------------------|---------------|---------|-----------|----------------------|--------------------------|---------------------------|
| | при -20°C | при 0°C | при +20°C | | | |
| 760 | — | 125 | 40 | — | — | — |
| 700 | — | 110 | 37 | — | — | — |
| 600 | — | 85 | 31 | — | — | 60 |
| 500 | — | 62 | 25 | — | — | 44 |
| 400 | — | 43 | 19 | 106 | 47 | 33 |
| 300 | 125 | 129 | 13,5 | 76 | 33 | 24 |
| 200 | 77 | 18 | 9 | 48 | 22 | 16 |
| 100 | 37 | 8 | 4,5 | 24 | 10 | 8 |

Винилхлорид легко присоединяет галогены (хлор, бензол) с образованием тригалогенэтанов, галогенводороды присоединяются согласно правилу Марковникова. Важнейшее свойство хлорвинила – раскрытие двойной связи при полимеризации и сополимеризации с винилацетатом, винилиденхлоридом и другими мономерами по радикально-цепному механизму.

32.2. Получение и очистка хлористого винила

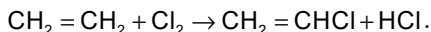
В промышленности винилхлорид может быть получен разными методами.

Из ацетилена при действии на него хлористого водорода получение винилхлорида осуществляется в жидкой или паровой фазах. Жидкофазное гидroxлорирование ацетилена и хлористого водорода при 60°C через раствор катализатора ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$) в 12...15%-ной соляной кислоте. Образующийся винилхлорид выделяют из паровой смеси и ректифицируют. Наиболее распространено парофазное гидroxлорирование ацетилена



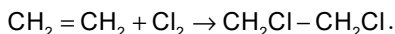
Процесс проводят при 120...180 °C над катализатором, представляющим собой активированный уголь, пропитанный раствором сулемы. Над освобождением от примесей винилхлорид ректифицируют. Конечный продукт содержит не менее 99%. Его хранят и транспортируют в стальных емкостях без добавления стабилизаторов при температуре от –30 до –50°C под азотом, он может быть стабилизирован гидрохиноном или *n*-третбутилпирокатехином (достаточна 0,005%-ная концентрация последнего).

Разработан одностадийный способ получения винилхлорида высокотемпературным хлорированием этилена:

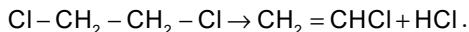


С повышением температуры хлорирования от 350 до 600°C степень превращения этилена в винилхлорид возрастает. Концентрация мономера в продуктах реакции до 55 об. %. Основной недостаток метода – выделение хлористого водорода в качестве побочного продукта (550...650 кг на 1000 кг винилхлорида).

Получение винилхлорида из этилена и хлора через дихлорэтан протекает в две стадии. На первой стадии проводят жидкофазное хлорирование этилена при 45...60°C в присутствии катализатора – хлорида железа (хлорида меди или сурьмы) в среде дихлорэтана:

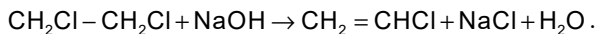


Полученный дихлорэтан подвергают пиролизу при 480...500°C и давлении 0,15...0,20 МПа над активированным углем, оксидом алюминия, силикагелем или пемзой:



Степень превращения за цикл достигает 70%. Дихлорэтан после отделения возвращается в цикл. При этом протекают побочные реакции, а получаемый винилхлорид недостаточно чист для полимеризации.

Дегидрохлорирование дихлорэтана проводят также под действием спиртового раствора щелочи в среде метанола при температуре около 50 °С:



Получаемый различными методами винилхлорид необходимо подвергать тщательной очистке от ацетилена, хлористого водорода и других примесей.

Винилхлорид для получения поливинилхлорида должен содержать не менее 99,9% мономера и минимальное количество примесей. В лабораторных условиях для полного освобождения от дихлорэтана метилового спирта сжиженный винилхлорид перегоняют при комнатной температуре, собирая газобразный мономер в сборник, охлаждаемый сухим льдом. Ректификация сырца хлористого винила проводится в непрерывно действующей насадочной колонне с выносным кипятильником. Температура в верхней части колонны при давлении 760 мм рт. ст. не должна превышать –13°С.

32.3. Анализ винилхлорида

Хотя полученный в промышленности винилхлорид является довольно чистым продуктом, его необходимо подвергнуть анализу для установления степени чистоты.

Определение удельного веса

Удельный вес жидкого винилхлорида определяют гравиметрически с использованием весов Мора – Вестфаля.

Ход определения

Испытуемый продукт помещают в чистый сухой цилиндр весов и с помощью термостата доводят до нужной температуры. В жидкий мономер несколько раз погружают чистый сухой груз весов до тех пор, пока он целиком не смочится и на проволоке не будут оставаться капельки, после чего груз поднимают над поверхностью жидкости. При установленном равновесии положение разновесов на плече весов покажет удельный вес с точностью до четвертого десятичного знака.

Определение хлористого водорода

Для выполнения анализа необходимо приготовить 0,1 н. раствор едкого натра.

Ход определения

Во взвешенную на аналитических весах круглодонную колбу емкостью 200 мл, снабженную пробкой и отводной трубкой с зажимом, помещают около 20 г жидкого винилхлорида. Колбу закрывают пробкой и погружают в баню с жидким винилхлоридом. С помощью бани температура в колбе поддерживается около –13°С и в ней не создается

давление выше атмосферного. Колбу с винилхлоридом быстро взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,1 г, для этого ее вынимают из охлажденной бани на очень короткое время. Отводную трубку колбы соединяют с промывной склянкой, в которой содержится дистиллированная вода, затем открывают зажим и колбу вынимают из бани. За счет тепла помещения колба постепенно нагревается, и испаряющийся винилхлорид барботирует через воду. Когда колба освободится от жидкости, осторожным нагреванием удаляют из нее оставшиеся пары. Если вода в промывной склянке имеет кислую реакцию, что указывает на присутствие хлористого водорода, последний оттитровывают 0,1 н. раствором едкого натра, применяя в качестве индикатора фенолфталеин.

Содержание хлористого водорода x (в %) рассчитывается по формуле

$$x = 0,0036 \cdot \frac{a \cdot k}{g} \cdot 100,$$

где a – количество 0,1 н. раствора NaOH, израсходованное на титрование, мл; k – коэффициент нормальности 0,1 н. раствора NaOH; g – навеска винилхлорида; 0,0036 – количество хлористого водорода, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора NaOH, г.

Определение содержания связанного хлора по методу Кариуса

Для выполнения анализа по методу Кариуса потребуется азотнокислое серебро, дымящая азотная кислота (удельный вес 1,5 г/мл). Сущность метода заключается в полной деструкции анализируемого вещества дымящей азотной кислотой в присутствии азотнокислого серебра в запаянной трубке при высокой температуре. Хлор, содержащийся в исследуемом продукте, взаимодействует с серебром с образованием нерастворимой соли, в которой затем определяют содержание хлора взвешиванием.

Ход определения

Для анализа вещества по методу Кариуса, применяют тугоплавкие трубки длиной 50 см внешним диаметром 16 мм и толщиной стенок 2 мм. Подготовка трубок приведена на рисунке 26.

Один конец трубки запаивают следующим образом. Трубку, вращая, нагревают в пламени паяльной горелки до тех пор, пока к ее концу можно будет припаять отрезок толстой стеклянной палочки. Продолжая вращать трубку, сильно нагревают участок ее, находящийся приблизительно на расстоянии 2,5 см от конца до тех пор, пока стенки не станут более толстыми и внутренний диаметр в этом месте не уменьшится вдвое. Трубку вынимают из пламени и, не переставая вращать, осторожно вытягивают, пока толщина стенок в оттянутой части не будет равна ~2 мм (рис. 26, I).

Вытянутый участок снова разогревают и оттягивают, конец трубки с припаянной палочкой удаляют (рис. 26, II). Затем направляют очень узкий язык пламени паяльной горелки на оттянутый участок и осторожно оттягивают конец трубки таким образом, чтобы создать в ней еще одно сужение (рис. 26, III). Операции повторяют до тех пор, пока трубка не примет вид, указанный на рисунке 26, IV.

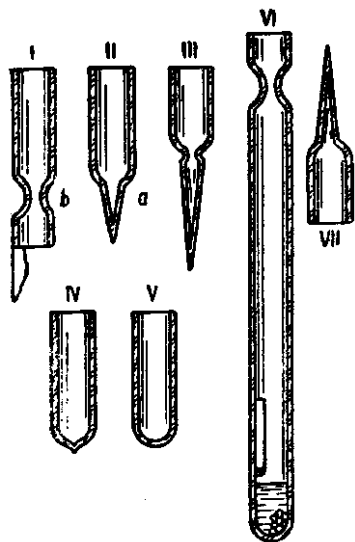


Рисунок 26 – Подготовка тугоплавких трубок для анализа на содержание хлора по методу Кариуса

Запаянный конец трубки при непрерывном вращении нагревают на полном пламени паяльной горелки, пока стенка ее не будет практически одинаковой толщины, а дно не станет совершенно гладким (рис. 26, V). Горячий конец трубки продолжают вращать в коптящем пламени, пока он не покроется слоем сажи, после чего трубке дают очень медленно остыть.

Совершенно остывшую трубку промывают дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу. Из узкой стеклянной трубки приготавливают небольшую пробирку длиной около 50 мм и диаметром 8 мм. Края открытого конца пробирки оплавливают на газовой горелке. Пробирку ставят в стакан для взвешивания, взвешивают на аналитических весах тару, а затем вводят в пробирку 0,1...0,2 г анализируемого вещества и снова взвешивают.

Для анализа трубку закрепляют в вертикальном положении и устанавливают на такой высоте, чтобы острый конец ее находился несколько выше поверхности лабораторного стола. В трубку вставляют воронку с длинным отводом, через которую вводят небольшой избыток грубо измельченного азотнокислого серебра (около 0,5 г) и 1,5...2 мл (20...30 капель) дымящей азотной кислоты. Прибавление большего количества кислоты значительно повышает опасность разрыва трубки при нагревании. Воронку осторожно вынимают из трубки, так чтобы жидкость, задержавшаяся в открытом конце воронки, не соприкасалась со стенкой трубки. Затем вынимают трубку из штатива и осторожным вращением, в слегка наклонном положении, смачивают внутреннюю ее часть длиной 7...10 см. Пробирку с навеской анализируемого вещества осторожно опускают по стенке в трубку так, чтобы она задержалась на смоченной поверхности и содержимое пробирки не пришло в соприкосновение с дымящей азотной кислотой до запаивания трубки. Трубку запаивают следующим образом: первые две операции (рис. 26, I, II и VI) проводят аналогично ранее описанным, после чего конец оттянутой части трубки отрезают. Затем трубку нагревают на паяльной горелке, направляя огонь в середину оттянутой части до тех пор, пока ее стенки не станут более толстыми, а просвет – капиллярным. Далее вынимают трубку из пламени и конец ее медленно оттягивают до образования толстого капилляра длиной около 4 см. Капилляр запаивают (рис. 26, VII) и дают трубке медленно

остыть. На оттянутый капилляр надевают просверленную большую пробку и трубку вставляют в прочный железный футляр. Пробка предохраняет капилляр от поломки и поддерживает запаянную трубку на определенном уровне, не давая ей соскользнуть вниз. Трубку помещают в горизонтальную, обогреваемую снизу печь из листового железа. Для безопасности печь рекомендуется установить в специальной кирпичной камере, закрывающейся скользящими железными дверцами и имеющей небольшое окно. Горелки зажигают под печью, причем пламя регулируют так, чтобы температура в обоих концах печи достигла через два часа 250...260°C. Эту температуру поддерживают в течение 4...5 ч, после чего горелки гасят и трубке дают медленно остыть. Лучше всего оставить трубку в печи на ночь.

На следующий день трубку вскрывают, не вынимая из печи. Для этого капилляр сначала осторожно нагревают газовой горелкой, чтобы отогнать жидкость назад в трубку, если она скопилась в капилляре. Затем капилляр нагревают сильнее, до тех пор, пока стекло не размягчится и капилляр, вследствие повышенного давления в трубке, не вскрыется. После выхода газов из трубки через образовавшееся отверстие капилляр отламывают щипцами. Эта предосторожность необходима для того, чтобы быть уверенным в том, что в трубке нет повышенного давления, так как часто отверстие капилляра забивается твердыми частицами и тогда возникает опасность разрыва трубки при обрезании ее конца. Далее трубку вынимают из печи. На трубке, ниже оттянутой ее части, делают глубокий надрез напильником, вызывают растрескивание трубки прикосновением раскаленного докрасна конца стеклянной палочки к краю надреза. Образовавшуюся трещину увеличивают, обводя раскаленной палочкой вокруг трубки, после этого верхнюю часть трубки снимают. Край открытой трубки необходимо тщательно вытереть чистой тряпкой, чтобы предотвратить возможность попадания осколков стекла в осадок хлористого серебра.

Содержимое трубки разбавляют дистиллированной водой и переносят в стакан. Трубку, а также находившуюся в ней пробирку с веществом многократно промывают водой, до тех пор, пока все хлористое серебро не будет удалено, причем промывные воды тоже сливают в стакан. Смесь в стакане нагревают до кипения, комки осадка разминают стеклянной палочкой, чтобы полностью растворить механически задержанное осадком азотнокислое серебро.

Осадок хлористого водорода отфильтровывают дистиллированной водой, высушивают и взвешивают на аналитических весах. Осадок удобно собирать на взвешенном тигле Гуча, высушенном при 120°C. Один и тот же тигель можно многократно применять для одинаковых анализов без удаления накопившегося осадка.

Содержание хлора в анализируемом веществе x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{p \cdot a}{g \cdot (b + a)} \cdot 100,$$

где p – вес осадка; a – атомный вес хлора (35,46); g – навеска вещества, г; b – атомный вес серебра (109,7).

32.4. Меры безопасности при работе с винилхлоридом

По физиологическому действию хлористый винил сходен с наркотическими средствами. Вначале он вызывает потерю равновесия и координации движения, а затем потерю сознания. Хлористый винил менее токсичен, чем хлороформ и четыреххлористый углерод, но более токсичен, чем хлористый

этил. Максимально допустимой концентрацией хлористого винила в воздухе можно считать 0,05%, при воздействии такой концентрации в течение нескольких часов серьезных нарушений деятельности организма не происходит. На предприятиях максимально допустимая концентрация винилхлорида в воздухе 0,03 мг/л.

В смеси с воздухом хлорвинил образует взрывоопасные смеси с пределами взрываемости от 4 до 21,7% об.

Максимальное давление при взрыве смеси воздуха с 15% об. хлористого винила – 6,8 атм.

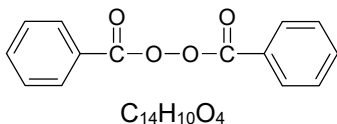
Раздражающий запах винилхлорида проявляется лишь при высоких концентрациях в воздухе, поэтому не является достаточным предостережением о его присутствии. При высоких концентрациях наркотическое действие винилхлорида проявляется очень быстро, поэтому человек не замечает начальных предостерегающих симптомов, так как потеря сознания и беспомощность могут наступить раньше, чем будет обнаружено его присутствие.

При хранении и во время работы с винилхлоридом должны быть созданы условия, предотвращающие утечку и потерю продукта и обеспечивающие безопасность. Такими условиями являются, с одной стороны, низкая температура, при которой винилхлорид должен находиться в жидком состоянии (-14°C), с другой – хранение в герметически закрытых сосудах, выдерживающих более или менее значительное давление (баллоны, автоклавы), в лабораторных условиях – запаянные ампулы из прочного стекла. Если жидкий винилхлорид хранится в запаянных ампулах, ампулы должны быть помещены в сосуд Дьюара, наполненный сухим льдом, а сами ампулы завернуты в металлическую сетку.

Отмечен положительный лечебный эффект пахикарпина, показанного при всех формах профессионального ангионевроза (наблюдается среди рабочих производства хлористого винила).

33.1. Перекись бензоила

Свойства перекиси бензоила



Перекись бензоила представляет собой ромбические бесцветные кристаллы без запаха, плавящиеся при 106...108°C с разложением. Молекулярная масса его 242, 23.

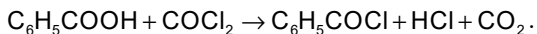
Пероксид бензоила нерастворим в воде, растворяется в ацетоне, эфире, ледяной уксусной кислоте, бензоле, толуоле, пиридине, мономерах, дихлорэтано, хлороформе и горячем спирте.

Перекись бензола бурно реагирует с крепкой серной кислотой, вспыхивая и выделяя большое количество тепла. При нагревании перекись бензоила распадается на свободные радикалы, способные к кратковременному существованию. Пероксид содержит 6,5% активного кислорода. Период полураспада: 13 ч при 70°C и 24 мин при 100°C. Промышленностью выпускается в виде 66%-ной пасты в диметилфталате или с содержанием 25% воды.

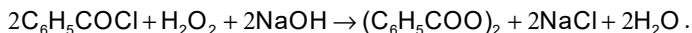
Получение перекиси бензоила и применение

Получение перекиси бензоила включает две стадии.

Сначала фосгенированием бензойной кислоты получают хлористый бензоил:



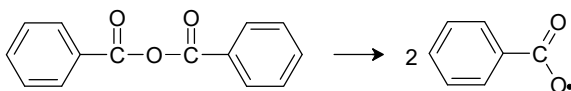
Затем при действии на хлористый бензоил перекисью водорода в присутствии щелочи образуется перекись бензоила:

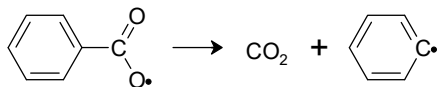


Получаемая в промышленности техническая перекись бензоила должна удовлетворять следующим требованиям:

- содержание влаги в пасте – 20...35%;
- содержание перекиси бензоила в сухом продукте – не менее 96%;
- температура плавления сухого продукта – не ниже 98°C.

При нагревании в растворах перекись бензоила разлагается на два бензоатных радикала, которые в дальнейшем могут распадаться с образованием фенильного радикала и выделением диоксида углерода:





Оба типа радикалов инициируют процесс полимеризации, поэтому перекись бензоила используется главным образом в качестве инициатора в различных процессах полимеризации. Кроме того, пероксид бензоила может применяться для осветления растительных и животных жиров и масел, для обесцвечивания целлюлозы и т. п.

Очистка от примесей и контроль чистоты пероксида бензоила

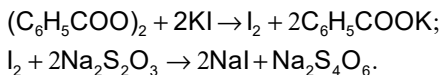
Перекись бензоила очищают от примесей перекристаллизацией. Определяют температуру плавления перекристаллизованного продукта в запаянном капилляре и анализируют очищенную перекись одним из методов. Если результаты анализа неудовлетворительны, перекристаллизацию повторяют до получения продукта необходимой чистоты одним из нижеприведенных способов.

1. Концентрированный раствор перекиси бензоила в хлороформе отфильтровывают от нерастворимых примесей, а затем тонкой струйкой при перемешивании выливают в двойной объем перегнанного и охлажденного водой со льдом этилового спирта. Выпавшие кристаллы перекиси бензоила отфильтровывают на фильтре Шотта и сушат в вакууме при комнатной температуре. Маточный раствор выдерживают при комнатной температуре в стакане, накрытом фильтровальной бумагой. Кристаллы, выпавшие из раствора по мере испарения растворителя, отфильтровывают и сушат.

2. Концентрированный раствор перекиси бензоила в горячем этиловом спирте-ректификате (50...60°C) отфильтровывают от нерастворимых примесей, а затем охлаждают водой со льдом. Выпавшие кристаллы перекиси бензоила отфильтровывают и сушат, как описано выше. Маточный раствор упаривают при комнатной температуре. Кристаллы, выпавшие при охлаждении раствора, отфильтровывают и сушат.

Количественное определение перекиси бензоила

Методы количественного определения основаны на способности перекиси бензоила в кислой среде выделять йод из йодистого калия:



По количеству выделившегося йода рассчитывают содержание перекиси бензоила.

Для выполнения анализа *по методу Медведева* потребуется ледяная уксусная кислота, насыщенный раствор KI и 0,1 н. раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Ход определения

Взвешенную с точностью 0,0002 г навеску (около 0,1 г) перекиси бензоила помещают в коническую колбу и приливают цилиндром 10 мл ледяной уксусной кислоты и пипеткой 1 мл йодистого калия. Содержимое колбы выдерживают 5 мин без перемешивания, после чего выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания.

Анализируют две пробы. Параллельно в тех же условиях проводят контрольный опыт без навески. Из полученных результатов вычисляют среднее значение.

Содержимое перекиси бензоила x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,01211}{g} \cdot 100,$$

где V_1 – объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование рабочей пробы, мл; V_2 – объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл; F – поправочный коэффициент 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 0,01211 – количество перекиси бензоила, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, г; g – навеска перекиси бензоила, г.

Для выполнения анализа *по методу Германа и Гелиссена* необходимо приготовить 0,1 н. раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, насыщенный раствор KI , 1%-ный раствор крахмала, а также потребуется ацетон и ледяная уксусная кислота.

Ход определения

Взвешенные с точностью 0,0002 г навески (около 0,2 г) перекиси бензоила растворяют в двух конических колбах емкостью 150 мл с пришлифованными пробками в 10 мл ацетона и добавляют в обе колбы по 3 мл раствора йодистого калия. Раствор слегка подкисляют несколькими каплями уксусной кислоты, и после добавления 15 мл дистиллированной воды выделившийся йод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала, добавляемого в конце титрования.

Анализируют две пробы. Параллельно в тех же условиях проводят контрольный опыт без навески. Из полученных результатов принимают средний. Содержание перекиси бензоила рассчитывают по приведенной выше формуле (см. *метод Медведева*).

Меры безопасности при работе с перекисью бензоила

Сухая 98%-ная перекись бензоила взрывается при трении и ударах, горюча, бурно разлагается при температуре плавления. При работе с перекисью бензоила необходимо строго соблюдать меры предосторожности:

- взвешивание, очистку, сушку необходимо проводить в отдалении от нагревательных приборов, избегая трения и ударов;
- для очистки следует брать не более 2 г перекиси;

- хранить ее следует в темноте и вдали от нагревательных приборов, во влажном состоянии;
- при попадании на кожу следует смыть спиртом.

33.2. Перекись водорода

Свойства перекиси водорода и ее источники в промышленности

Пероксид водорода – бесцветная жидкость с молекулярным весом 34,02, смешивается с водой во всех соотношениях, растворима в эфире.

Чистая (100%-ная) перекись водорода обладает следующими физическими свойствами.

Относительная плотность, кг/м³

| | |
|-------------------|----------|
| ρ_4^0 | – 1464,9 |
| ρ_4^{20} | – 1450 |
| $\rho_{7,5}^0$ | – 1463,7 |
| $\rho_{7,5}^{18}$ | – 1446,5 |

Показатель преломления:

| | |
|------------|----------|
| n_D^{22} | – 1,6139 |
| n_D^{25} | – 1,4067 |
| n_D^0 | – 1,4087 |

Температура плавления, °C

– 0,43

Температура кипения, °C

– 151,4 (760 мм рт. ст.)

– 80,2 (47 мм рт. ст.)

Теплота плавления (–0,43°C)

– 2,987 ккал/моль

Теплота парообразования (25°C)

– 12,33 ккал/моль

Теплота растворения жидкой перекиси водорода в воде

– 460 кал/г

Вязкость

при 20°C

– 1,245 спз

при 19,6°C

– 0,01272 спз

Занимая по степени окисления промежуточное положение между молекулярным кислородом и водой, перекись водорода обладает как окислительными, так и восстановительными свойствами. Она окисляет нитрит в нитрат, выделяют йод из йодида, окисляет бензол в фенол, анилин в азоксибензол, расщепляет ненасыщенные соединения по месту двойной связи и т. д. С другой стороны, перекись водорода восстанавливает соли золота и серебра, перманганат калия в кислой среде и т. п. Окисление органических веществ во многих случаях идет через стадию образования органических перекисей.

Широкое применение в качестве инициатора для процессов эмульсионной полимеризации получила перекись водорода в виде 28...30%-ного вод-

ного раствора. Применяют также перекись водорода для отбели шелка, шерсти, меха, древесной массы и т. д. Этому способствует сочетание в ней высокого окислительного потенциала с эффективностью и специфичностью действия, а также безвредность продуктов реакции. Кроме того, перекись применяется как в чистом виде, так и в виде водных растворов в аналитической химии, в медицине, в качестве пенообразователя при производстве пористых материалов (губчатая резина, пенопласты и т. д.), для получения органических перекисей, для инициирования процессов полимеризации и других реакций с участием свободных радикалов. Являясь сильным окислителем, перекись водорода получила применение в реактивной технике.

Из многочисленных методов получения перекиси водорода наиболее экономичным является способ электролиза сернокислого раствора бисульфата аммония с получением в качестве промежуточного продукта персульфата аммония. При окислении изопропилового спирта получают в промышленности пероксид водорода и ацетон.

Очистка от примесей и оценка чистоты перекиси водорода

Несмотря на тщательную очистку растворов, поступающих на электролиз, и последующую дистилляцию электролита, в товарных растворах перекиси водорода всегда содержатся небольшие количества примесей. Раствор перекиси водорода может загрязняться также и во время хранения. Примеси каталитически ускоряют разложение перекиси водорода и потерю активного кислорода. Особенно вредны примеси солей меди, железа, хрома.

Повышение температуры хранения (выше 30°C) также способствует разложению перекиси водорода. Большое значение для предупреждения разложения перекиси водорода имеет рН ее раствора. Так, 25%-ный раствор перекиси водорода с рН = 5 разлагается при 25°C в течение 2 лет, а с рН = 11 – в течение 9 ч.

Для повышения устойчивости перекиси водорода ее получают очень чистой, а также вводят стабилизаторы. Перекись водорода выпускается в водных растворах двух сортов: техническая и медицинская, содержание перекиси водорода в которых должно быть в пределах 27,5...31 вес. % и 3% соответственно. Наибольшие количества допустимых примесей в растворах перекиси водорода показаны ниже.

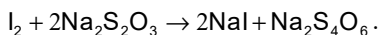
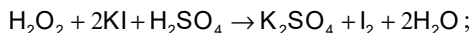
| Допустимые примеси | Медицинская перекись водорода | Техническая перекись водорода |
|--|-------------------------------|-------------------------------|
| Свободные кислоты в пересчете на серную кислоту, % | 0,3 | 0,6 |
| Нелетучий остаток, % | 0,6 | 1,65 |
| Остаток после прокаливании, % | 0,25 | 0,55 |
| Механические примеси, % | 0,01 | 1,0 |

Для растворов технической перекиси водорода, разлитых в стеклянные бутылки, допускается содержание до 1 г/л свободных кислот (в пересчете на серную). Водный раствор перекиси водорода стабилизируют смесью салициловой кислоты с пирофосфатом натрия. Общее количество стабилизаторов не

должно превышать 1,0 г/л. В случае хранения и транспортировки перекиси водорода в алюминиевых емкостях в нее добавляют также ингибитор коррозии – нитрат аммония – в количестве не более 0,2 г/л.

Количественное определение перекиси водорода

Метод количественного определения основан на способности перекиси водорода в кислой среде выделять йод из раствора йодистого калия:



По количеству выделившегося йода рассчитывают содержание перекиси водорода.

Для выполнения анализа потребуется 2%-ный раствор KI, 0,1 н. раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 1%-ный раствор крахмала и серная кислота с плотностью 1,5 г/см³.

Ход определения

Около 2 г пергидроля, взвешенного с точностью до 0,0002 г, помещают в мерную колбу емкостью 100 мл и добавляют дистиллированную воду до метки. В коническую колбу емкостью 250 мл с притертыми пробками вносят 100 мл раствора йодистого калия и 30 мл серной кислоты, а затем 10 мл тщательно перемешанного раствора перекиси водорода. Через 5 мин выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала, добавляемого в конце титрования.

Анализируют две пробы. Параллельно проводят контрольный опыт, в котором вместо раствора перекиси водорода добавляют 10 мл дистиллированной воды. Из полученных результатов для расчета берут средний.

Содержание перекиси водорода x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0017}{g} \cdot 100 ,$$

где V_1 – объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование рабочей пробы, мл; V_2 – объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл; F – поправочный коэффициент 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 0,0017 – количество перекиси водорода, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, г; g – навеска пергидроля, г.

Меры безопасности при работе с перекисью водорода

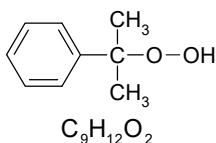
При наличии примесей, ускоряющих разложение (щелочи, соли тяжелых металлов и многие органические соединения), перекись водорода взрывается. Благодаря способности выделять кислород является сильным окислителем. Различные органические вещества самовозгораются при действии водных растворов с концентрацией перекиси водорода выше 70%. При попадании

на кожу вызывает жжение и зуд, кожа белеет, действие усиливается с повышением концентрации перекиси.

При работе с большим количеством пергидроля следует надевать защитные очки или маску из органического стекла. При попадании перекиси водорода на кожу или глаза пораженные места следует обильно промыть водой, болезненные явления после этого скоро исчезают. Применение корковых и резиновых пробок при хранении растворов с концентрацией выше 10% не допускается.

33.3. Гидроперекись изопропилбензола

Свойства гидроперекиси изопропилбензола и ее источники в промышленности

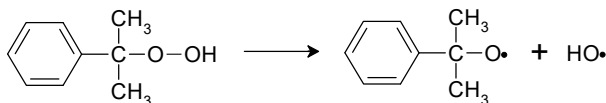


Гидроперекись изопропилбензола (гидроперекись кумола, гипериз) – бесцветная маслянистая жидкость, хорошо растворимая в органических растворителях, плохо – в воде. Свойства гипериза характеризуются нижеследующими показателями.

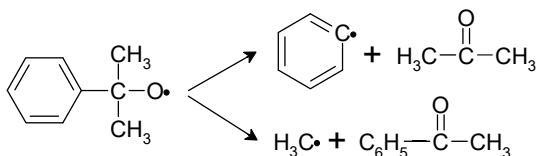
| | |
|--|----------|
| Молекулярный вес | – 152,19 |
| Плотность ρ_4^{20} , кг/м ³ | – 1062 |
| Показатель преломления n_D^{20} | – 1,5231 |
| Температура кипения при 0,2 мм рт. ст., °C | – 60 |
| Период полураспада $\tau_{1/2}$ при 145°C, ч | – 29 |

Катализаторы окисления (нафтенат кобальта и др.) и повышенная температура ускоряют распад гидроперекиси. Следы кислот вызывают бурное экзотермическое разложение с образованием главным образом фенола и ацетона. Обладает слабыми кислотными свойствами. С гидроксидами щелочных и щелочноземельных металлов образует соли, растворимые в воде.

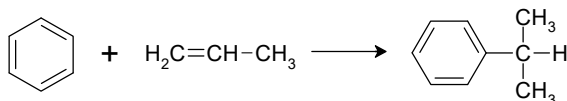
При нагревании в растворах распадается с образованием двух радикалов:



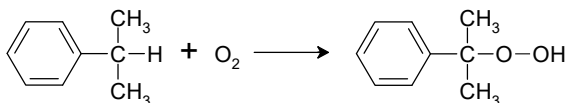
Разложение протекает далее с образованием фенильных или метильных радикалов и в качестве побочных стабильных продуктов – ацетона или ацетофенона:



Образующиеся радикалы инициируют процесс полимеризации. Используется гипериз также в окислительно-восстановительных иницирующих системах в присутствии небольшого количества восстановителей (промогаторов), ускоряющих процесс распада гидроперекиси. Гидроперекись изопропилбензола получают в промышленности из бензола и пропилена. На первой стадии алкилируют бензол пропиленом с образованием изопропилбензола (кумола):



При жидкофазном каталитическом окислении изопропилбензола кислородом воздуха получают гидроперекись изопропилбензола (гипериз):



Разложением гипериза серной кислотой получают в промышленности фенол и ацетон.

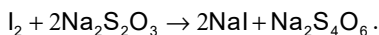
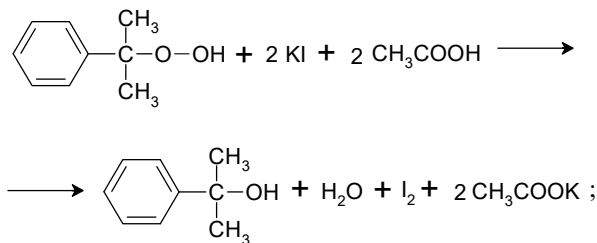
Очистка гидроперекиси изопропилбензола и контроль ее чистоты

Из технического продукта, содержащего около 70% гидроперекиси изопропилбензола, последняя может быть выделена и очищена по изложенному ниже методу.

Для выделения чистого продукта 120 мл технической смеси разбавляют 240 мл петролейного эфира и перемешивают. К охлажденному до 5°C раствору прибавляют по частям 30 г концентрированного раствора едкого натра. Выделившиеся кристаллы натриевой соли отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают небольшим количеством воды (20...30 мл) и петролейным эфиром (около 50 мл). Затем кристаллы суспендируют в воде, суспензию охлаждают до 5°C и соль гидроперекиси разлагают 2 н. соляной кислотой до слабокислой реакции по метиловому оранжевому. Масляный слой разбавляют петролейным эфиром, отделяют от воды в делительной воронке, промывают два раза водой (по 50 мл), 1%-ным раствором бикарбоната натрия и снова водой до нейтральной реакции. После сушки раствора прокаленным сульфатом натрия петролейный эфир отгоняют при остаточном давлении 100...200 мм рт. ст. Оставшуюся после отгонки петролейного эфира гидроперекись перегоняют под вакуумом и анализируют.

Количественное определение гипериза

Метод основан на способности гидроперекиси изопропилбензола при взаимодействии с йодистым калием в присутствии уксусной кислоты выделять йод:



По количеству выделившегося йода рассчитывают содержание гидроперекиси изопропилбензола в исследуемой пробе.

Определение проводят по методу Медведева (с. 178). Перед титрованием добавляют 50 мл дистиллированной воды и титруют в присутствии крахмала.

Содержание гидроперекиси изопропилбензола x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_2 - V_1) \cdot F \cdot 0,0076095}{g} \cdot 100,$$

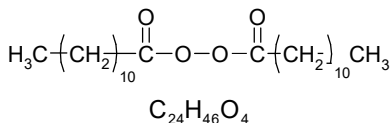
где 0,0076095 – количество гидроперекиси изопропилбензола, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, г.

Меры безопасности при работе с гидроперекисью изопропилбензола

Гидроперекись изопропилбензола взрывоопасна. Температура воспламенения 80°C , температура взрываемости – 170°C . Гипериз обладает общим токсическим действием. Вызывает раздражение кожи, слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей. Глаза при поражении необходимо немедленно обильно в течение 10...15 мин промыть проточной водой (лучше 2%-ным раствором бикарбоната натрия или 5%-ным раствором аскорбината натрия с последующим промыванием водой). При попадании на кожу – удалить тампоном, смоченным спиртом, затем промыть водой с мылом и смазать ланолином.

Категорически запрещается проводить взвешивание и загрузку гидроперекиси изопропилбензола вблизи открытого огня, а также вводить гидроперекись в нагретую реакционную смесь. Хранить гидроперекись следует в темноте и вдали от нагревательных приборов.

33.4. Перекись лаурила



Перекись лаурила, или лаурилпероксид, является более активным инициатором, чем перекись бензоила. Молекулярная масса – 398.

Достоинством перекиси лаурила является также то, что остатки лауриновой кислоты, входящие в состав макромолекул получаемого полимера, например поливинилхлорида, оказывают стабилизирующее действие.

Техническая перекись лаурила выпускается в виде гранул или белого порошка со слабым запахом. Она должна отвечать следующим требованиям.

Содержание перекиси лаурила, %, не менее – 94 (остальное – лауриновая кислота)

Содержание активного кислорода, вес.% – 3,8

Температура плавления, °C – 48...50

Период полураспада, ч:

при 70°C – 3,4

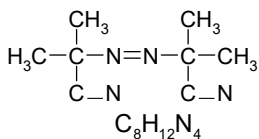
при 100°C – 0,1

Продукт должен быть свободен от солей тяжелых металлов.

Количественное определение перекиси лаурила проводят тем же способом, что и перекиси бензоила. Меры безопасности при работе с бензоилпероксидом и лаурилпероксидом также аналогичны.

33.5. Динитрил азобисизомасляной кислоты

Свойства динитрила азобисизомасляной кислоты и ее источники

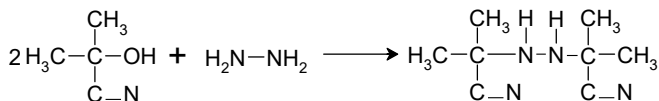


Динитрил азобисизомасляной кислоты (2,2-азо-бис-изобутиронитрил, диниз, ДАК, порофор-N) – белый мелкокристаллический порошок с молекулярным весом 164,20 и температурой плавления 105...106°C. ДАК почти нерастворим в воде, растворим в большинстве

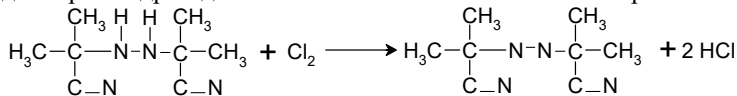
органических растворителей, полярных и неполярных (например, в спирте, эфире, ацетоне).

Динитрил азоизомасляной кислоты получают по схеме:

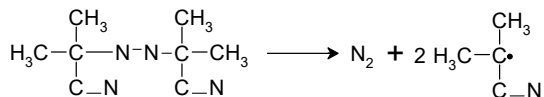
- действием гидразина на ацетонциангидрин получают динитрил гидразодиизомасляной кислоты:



- динитрил гидразодиизомасляной кислоты окисляют хлором:



При температуре плавления динитрил азодиизомасляной кислоты распадается с образованием двух радикалов и выделением азота по уравнению



Поэтому ДАК используется в качестве инициатора радикальной полимеризации многих непредельных мономеров, а также в качестве вспенивающего агента при получении пенообразующих полимерных композиций и пенопластов на их основе.

Очистка от примесей и контроль чистоты динитрила азобисизомасляной кислоты

ДАК, применяемый в качестве инициатора полимеризации, должен удовлетворять следующим требованиям.

| | |
|--|---|
| Внешний вид | – белый кристаллический порошок |
| Температура плавления, °С, не ниже | – 98 |
| Влажность, %, не более | – 4 (но может поставляться в виде пасты, содержащей около 30% воды) |
| Газовое число (число миллилитров приведенного к нормальным условиям газа, выделяемое одним граммом вещества) | – 136 |
| Период полураспада, ч: | |
| при 50°С | – 75,9 |
| при 80°С | – 1,28 |

Очистку динитрила от примесей проводят следующим образом. ДАК растворяют при нагревании на водяной бане до 40...50°С в перегнанном этиловом спирте до получения насыщенного раствора. Горячий раствор фильтруют для отделения нерастворимых примесей и оставляют в стакане, покрытом фильтровальной бумагой, или охлаждают ледяной водой. Выпавшие из раствора по мере испарения спирта или охлаждения кристаллы отфильтровывают и сушат в вакууме при комнатной температуре.

О чистоте перекристаллизованного динитрила азобисизомасляной кислоты судят по его температуре плавления, определенной по стандартной методике (с. 47).

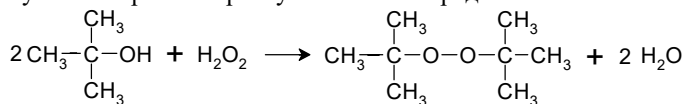
Меры безопасности при работе с динитрилом азобисизомасляной кислоты

ДАК огнеопасен и очень чувствителен к повышенным температурам. При температуре выше 112°С спонтанно разлагается с обильным газовыделением, но не является взрывчатым веществом.

При работе с ДАК следует избегать открытого огня и нагревания до температур выше 112°С.

33.6. Перекись третбутила

Получение перекиси третбутила можно представить схемой:



Молекулярная масса третбутила – 146,2.

Методика синтеза

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 750 мл, снабженную механической мешалкой, помещают 148 г (2 моль) третбутилового спирта и 90 г (0,6 моль) 70%-ной серной кислоты. После охлаждения содержимого колбы на бане с охлаждающей смесью до -2°C из двух капельных воронок одновременно при энергичном перемешивании в течение 90 мин приливают по каплям 256 г (2,5 моль) концентрированной серной кислоты ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) и 84 г (0,66 моль) 27%-ной перекиси водорода. Содержимое колбы перемешивают еще 2 ч, переносят в делительную воронку емкостью 1 л, отделяют верхний слой, трижды промывают его водой (по 25 мл) и сушат безводным серноокислым магнием.

Выход сырого продукта 80...85 г (50...58% от теоретического в пересчете на третбутиловый спирт). Полученный сырой продукт достаточно чист для применения в качестве инициатора полимеризации.

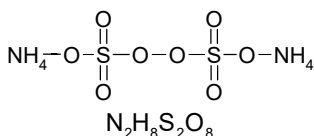
При необходимости полученная после синтеза перекись третбутила может быть очищена перегонкой. Перегонку можно осуществлять при пониженном давлении на водяной бане при $30...35^{\circ}\text{C}$, отбирая фракцию с температурой кипения $12...13^{\circ}\text{C}$ при 20 мм рт. ст. При этом приемник должен охлаждаться охлаждающей смесью и через холодильник необходимо пропускать воду, охлаждаемую льдом.

Перекись третбутила относительно устойчива, и чистый продукт, не содержащий гидроперекиси, можно разогнать даже при атмосферном давлении (температура кипения $109...109,2^{\circ}\text{C}$ при 760 мм рт. ст.). О чистоте перекиси третбутила можно судить также, определив физические константы. Например, для чистого вещества должна быть $\rho^{20} = 795 \text{ кг/м}^3$, а $n_D^{20} = 1,3863$.

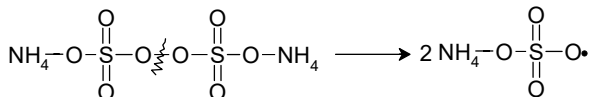
Перекись третбутила не дает реакции, характерной для перекисей.

33.7. Персульфат аммония

Свойства персульфата аммония



Персульфат аммония (аммоний надсерноокислый) – бесцветные, иногда слегка зеленоватые пластинчатые кристаллы с молекулярным весом 228,21, плотностью $\rho = 1982 \text{ кг/м}^3$ и температурой разложения 120°C . В 100 г воды при 0°C растворяется 58,2 г персульфата аммония. В органических растворителях не растворяется. В водных растворах персульфат аммония распадается на два свободных радикала уже при комнатной температуре, однако при нагревании процесс разложения протекает интенсивнее:

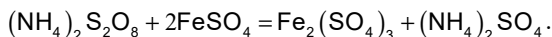


Образующиеся радикалы способны инициировать полимеризацию, поэтому персульфат аммония широко применяется при эмульсионной полимеризации различных непредельных мономеров.

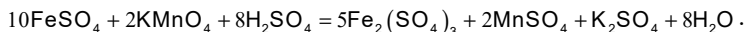
Очистка персульфата аммония от примесей и контроль его чистоты

Персульфат аммония очищают перекристаллизацией из воды. Для этого 70 г соли растворяют в 70 мл теплой (40...45°C) дистиллированной воды, быстро фильтруют через складчатый фильтр и охлаждают фильтрат льдом. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством ледяной воды и сушат при температуре не выше 40°C. Маточный раствор можно использовать для перекристаллизации следующих порций.

В основе количественного определения лежит способность персульфата аммония окислять двухвалентное железо в трехвалентное:



Избыток сульфата железа (II) оттитровывают раствором перманганата калия:



Для выполнения анализа необходимо приготовить 0,1 н. раствор KMnO_4 (готовят растворением 3,16 г KMnO_4 х. ч. в 1 л дистиллированной воды), 25%-ный раствор H_2SO_4 и 0,2 н. раствор соли Мора (готовят растворением 7,8432 г соли в 1 л дистиллированной воды). Соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – смешанная соль, зеленоватые растворимые кристаллы, устойчивое соединение Fe(II) .

Ход определения

В коническую колбу с точностью до 0,0002 г отвешивают 0,3 г персульфата аммония, растворяют в 10...12 мл воды и добавляют 5 мл серной кислоты и 30 мл раствора соли Мора. Воду и серную кислоту отмеряют цилиндром. Раствор соли Мора наливают из бюретки. Затем приливают 100 мл нагретой до 70...80°C дистиллированной воды и избыток соли Мора титруют 0,1 н. раствором KMnO_4 .

Анализируют две пробы. В тех же условиях проводят контрольный опыт. Из полученных результатов принимают среднее значение. Содержание персульфата аммония x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,01141}{g} \cdot 100,$$

где V_1 – объем 0,1 н. раствора KMnO_4 , израсходованный на титрование контрольной пробы, мл; V_2 – объем 0,1 н. раствора KMnO_4 , израсходованный на титрование рабочей пробы, мл; F – поправочный коэффициент 0,1 н. раствора KMnO_4 ; 0,01141 – количество персульфата аммония, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора KMnO_4 , г; g – навеска персульфата аммония, г.

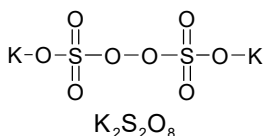
Меры безопасности при работе с персульфатом аммония

В чистом сухом состоянии персульфат аммония устойчив в течение многих месяцев, сохраняясь без разложения неограниченное время. В присутствии

влаги разлагается с выделением кислорода, содержащего озон. Персульфат аммония отличается сильным окислительным действием. При 120°C сухой персульфат аммония распадается с образованием пироксернокислого аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ и выделением кислорода. При работе с персульфатом аммония следует избегать высоких температур, а при хранении – воздействия влаги. При попадании на кожу протереть ваткой, смоченной спиртом, после чего тщательно промыть водой.

33.8. Персульфат калия

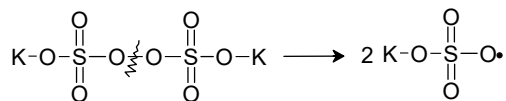
Свойства персульфата калия



Персульфат калия (калий надсернокислый) – мелкие триклинические призмы или (при медленной кристаллизации) большие пластинчатые кристаллы с молекулярной массой 270,33 и плотностью $\rho = 2480 \text{ кг/м}^3$. В 100 г воды при 20°C растворяется 4,5 г персульфата калия, при 40°C – 11 г.

В органических растворителях не растворяется.

При нагревании в водных растворах распадается на два радикала, способных инициировать полимеризацию:

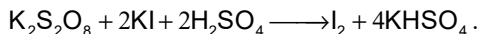


Персульфат калия нашел поэтому широкое применение в процессах эмульсионной полимеризации.

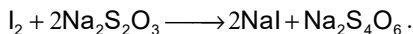
Очистка персульфата калия и контроль его чистоты

Персульфат калия очищают перекристаллизацией из воды. Подвергаемую очистке соль растворяют в горячей (55...60°C) дистиллированной воде до получения раствора, близкого к насыщенному (20 г соли на 100 мл воды). Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр и фильтрат охлаждают льдом. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат при 50°C.

Количественное определение основано на способности персульфата калия выделять в кислой среде свободный йод из раствора йодистого калия:



Выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия:



По количеству выделившегося йода рассчитывают содержание персульфата калия.

Для выполнения анализа необходимо приготовить 20%-ный раствор H_2SO_4 , 0,1 н. раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,5%-ный раствор крахмала.

Ход определения

Взвешенную с точностью до 0,0002 г навеску (0,25...0,3 г) анализируемой соли растворяют в конической колбе в 20...30 мл воды, добавляют 2 г KI и приливают 15 мл 20%-ного раствора H_2SO_4 . Колбу закрывают пробкой и ставят в темное место на 3 ч. Выделившийся йод оттитровывают 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии крахмала, добавляемого в конце титрования.

Анализируют две пробы, одновременно в тех же условиях проводят контрольный опыт. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание персульфата калия x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0135165}{g} \cdot 100,$$

где V_1 – объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл; V_2 – объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование рабочей пробы, мл; F – поправочный коэффициент 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 0,0135165 – количество персульфата калия, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, г; g – навеска персульфата калия, г.

Меры безопасности при работе с персульфатом калия

При нагревании уже при температуре, близкой к 100°C , персульфат калия начинает выделять кислород. При действии на растворы солей некоторых металлов происходит разложение на H_2SO_4 , K_2SO_4 и O_2 , причем металлы, способные окисляться до перекисей (Mn, Ni, Co, Pb), в присутствии щелочей образуют черные осадки перекисей. В сухом виде срок хранения неограничен.

При работе с персульфатом калия следует избегать высоких температур, контакта с легкоокисляющимися металлами. При попадании на кожу следует протереть пораженное место ваткой, смоченной спиртом, а затем тщательно промыть водой с мылом.

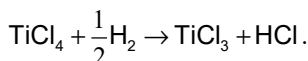
В настоящее время известно свыше 250 катализаторов стереоспецифической полимеризации, однако в промышленной практике чаще всего используют комплексы на основе треххлористого титана и алюминийорганических соединений.

34.1. Треххлористый титан

Получение треххлористого титана

Исходным веществом для получения треххлористого титана TiCl_3 служит четыреххлористый титан TiCl_4 , который можно восстановить водородом, металлами (алюминием, кремнием, титаном, натрием) и металлоорганическими соединениями (диэтилалюминийхлоридом, этилалюминийдихлоридом, триэтилалюминием или их смесями).

Восстановление TiCl_4 водородом происходит по реакции



Реакция восстановления четыреххлористого титана водородом с достаточно высокой скоростью протекает лишь при температуре 1073...1273 К (800...1000°C) и более. Равновесие реакции в нормальных условиях полностью смещено в сторону образования TiCl_3 и HCl , однако реакция идет очень медленно. С повышением температуры скорость реакции возрастает, но равновесие смещается в сторону образования TiCl_4 и TiCl_2 . По мере повышения температуры возрастает содержание TiCl_2 , который образуется из TiCl_3 по уравнению



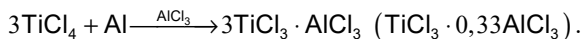
Смесь TiCl_4 с водородом пропускают через нагретые трубки и подают на раскаленные палладиевые и вольфрамовые сетки, решетки или пластины.

Водородный способ получения TiCl_3 имеет существенные недостатки:

- применение при синтезе высоких температур;
- использование высокой очистки водорода;
- использование большого избытка TiCl_4 ;
- использование специальных кислотостойких материалов.

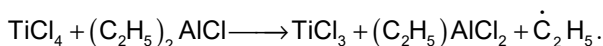
Это привело к необходимости поиска других путей получения TiCl_3 . В качестве восстановителей TiCl_4 были использованы тонкоизмельченный (пудра) алюминий и алюминийорганические соединения.

При восстановлении TiCl_4 порошком алюминия в присутствии AlCl_3 получают сокристаллизованные хлориды титана и алюминия:

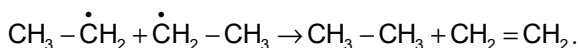


Роль треххлористого алюминия в процессе синтеза сводится к снятию оксидной пленки с порошкообразного алюминия и активации процесса восстановления. Процесс восстановления проводят в среде углеводородного растворителя или в среде самого TiCl_4 при температуре 373...473 К (100...200°C) и давлении до 1 МПа (до 10 кгс/см²) в течение 3600...10 800 с (1...3 ч). Высушенный продукт подвергается активации (переводится из α - и γ -структур в δ -структуру) путем дробления в шаровых или вибрационных мельницах при атмосферном давлении и температуре 293...323 К (20...50°C) в течение 4...24 ч. Разные структуры TiCl_3 (α , γ , δ) отличаются друг от друга взаимным расположением ионов хлора и титана в кристаллической решетке. Активированный треххлористый титан после гомогенизации (усреднения) затаривают во взвешенные контейнеры и направляют на полимеризацию.

Восстановлением TiCl_4 алюминийорганическими соединениями (например, диэтилалюминийхлоридом) получают микросферический TiCl_3 коричневой β -модификации:



При взаимодействии этильных радикалов образуются этилен и этан:



Восстановление проводится при температуре 270...253 К (от -3 до -20°C) в течение 2...6 ч при соотношении $\text{TiCl}_4:(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl} = 1:1$ в среде углеводородного растворителя (гептана, гексана, изогексана и т. д.). Обработка TiCl_3 диизоамилловым (дибутиловым) эфиром проводится при 308 К (35°C) в течение 1 ч и при соотношении $\text{TiCl}_3:\text{эфир} = 1:1$. Получение фиолетового TiCl_3 повышенной эффективности достигается обработкой полученного продукта в атмосфере очищенного азота (содержание кислорода и влаги в азоте до 0,0005 масс. %) TiCl_4 при 333...339 К (60...65°C) в течение 2 ч.

Свойства треххлористого титана

Треххлористый титан – кристаллический порошок темно-фиолетового цвета или фиолетового цвета с насыпной массой 1000 кг/м³. Под действием влаги и кислорода воздуха он разлагается с выделением хлористого водорода. Растворяется в соляной кислоте, спиртах, кетонах, не растворится в эфире и углеводородах (растворимость TiCl_3 в алифатических углеводородах: гексане, гептане или их фракциях – 0,002...0,003 кг/м³). Молекулярный вес TiCl_3 – 154,25; плотность при 25°C – 2656 кг/м³; температура плавления при 20°C (760 мм рт. ст.) – и 920°C под давлением газообразного TiCl_4 ; теплота плавления – 327,6 кДж/кг; температура кипения – 750 °C. Размеры кристаллитов

$3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3 - 120 \dots 180 \text{ \AA}$, микросферического $\text{TiCl}_3 - 10 \dots 30 \text{ \AA}$. Удельная поверхность соответственно $(20 \dots 40) \cdot 10^3$ и $(40 \dots 200) \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$. Свойства TiCl_4 представлены в таблице 39.

Таблица 39

Состав треххлористого титана

| Компонент | Количество, масс.% | |
|----------------------------------|---|----------------------------------|
| | $\text{TiCl}_3 \cdot 0,33\text{AlCl}_3$ | Микросферический TiCl_3 |
| Титан треххлористый | 23,2...24,0 | 26,0...28,5 |
| Хлор | 67,0...72,0 | 57,9...69 |
| Алюминий | 4,5...4,9 | 0,09...1,2 |
| Железо (свободное) | 0,04...0,2 | до 0,005 |
| Углерод | 0 | 3...5 |
| Водород | 0 | 0,7...1,2 |
| Титан четыреххлористый, не более | 0,8 | 1,0 |

Меры безопасности при работе с треххлористым титаном

В мелкодисперсном состоянии сухой порошок TiCl_3 способен воспламеняться на воздухе. Треххлористый титан под действием влаги и кислорода воздуха, как уже упомянуто выше, разлагается с выделением хлористого водорода. Поэтому при соприкосновении с кожей треххлористый титан вызывает ожоги вследствие образования соляной кислоты. Пары хлористого водорода при вдыхании вызывают поражение органов дыхания. Предельно допустимая концентрация паров хлористого водорода в воздухе производственных помещений – не более 3 мг/м^3 . Все работы с треххлористым титаном проводятся в среде инертного газа (азота) в помещениях с надежно работающей приточно-вытяжной вентиляцией. Обязательной также является защита рук и органов дыхания.

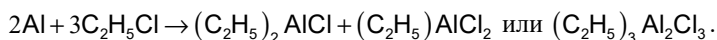
34.2. Диэтилалюминийхлорид

Получение диэтилалюминийхлорида

Диэтилалюминийхлорид $((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl})$, ДЭАХ) является вторым компонентом каталитической системы для полимеризации олефинов (этилен, пропилен). ДЭАХ в промышленности может быть получен сесквихлоридным двухстадийным методом или методом прямого синтеза.

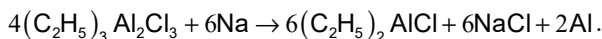
Реакции получения ДЭАХ сесквихлоридным методом описываются нижеследующими уравнениями.

1. Получение сесквихлорида взаимодействием порошкообразного алюминия с хлористым этиленом:

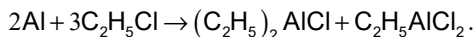


Реакцию проводят в растворителях (гексановой или гептановой фракциях) при температуре 90...100°C в течение 5...6 ч с интенсивным перемешиванием.

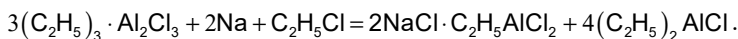
2. Полученную смесь диэтилалюминийхлорида с этилалюминийдихлоридом (сесквихлорид) обрабатывают расплавленным металлическим натрием и небольшим количеством хлористого этила при 120...145°C в течение 4...5 ч:



3. Для связывания алюминия добавляют хлористый этил, образующий дополнительное количество сесквихлорида:



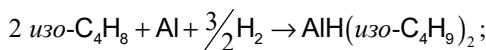
Образовавшийся этилалюминийхлорид взаимодействует с хлористым натрием с выделением комплексов $\text{NaCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$. Реакция получения ДЭАХ описывается суммарным уравнением:



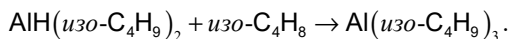
Полученный ДЭАХ отделяют от шлама центрифугированием, разбавляют растворителем до 10%-ной концентрации, после чего дополнительно очищают от примесей фильтрованием.

Прямой синтез ДЭАХ позволяет получать более чистый продукт взаимодействием триэтилалюминия с треххлористым алюминием. Процесс включает ряд стадий.

- Синтез триизобутилалюминия:
 - а) образование моногидридиизобутилалюминия:

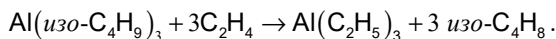


- б) образование триизобутилалюминия:



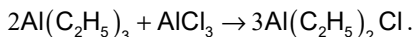
Процесс осуществляют при давлении 16 МПа (160 кгс/см²) и температуре 155°C.

- Синтез триэтилалюминия и регенерации изобутилена:



Эту стадию проводят при давлении 1,2 МПа (12 кгс/см²) и температуре 100°С в присутствии катализаторов на основе соединений никеля в среде вазелинового масла. Образующийся изобутилен собирают в отдельной секции и используют вновь.

- Синтез и очистка диэтилалюминийхлорида:



Синтез осуществляют при атмосферном давлении и температуре 100°С с последующей вакуумной дистилляцией продукта при 120°С и давлении $1,13 \cdot 10^3 \dots 0,66 \cdot 10^3$ Па (1...5 мм рт. ст.). Полученный ДЭАХ разбавляют растворителем до 10%-ной концентрации.

Свойства диэтилалюминийхлорида

Диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ) – прозрачная, слегка желтоватая жидкость.

Плотность при 20°С, кг/м³ 974

Температура кипения, °С:

при 0,1 МПа 208

при 133,3 Па 44

Динамическая вязкость при 23°С, Па·с $1,45 \cdot 10^{-3}$

Свойства диэтилалюминийхлорида приведены в таблице 40.

Таблица 40

Состав диэтилалюминийхлорида

| Компонент | Количество, масс. % | |
|--|---|--|
| | $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ прямого синтеза | $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ сесквихлорид- ного синтеза |
| Диэтилалюминийхлорид (в растворе по алюминию) | 8...10 | 8...10 |
| Этилалюминийхлорид, не более | Отсутствует | 2 |
| Шлам, не более | Отсутствует | 0,05 |
| Соотношение хлора к алюминию | 1,29...1,35 | 1,24...1,35 |
| Механические примеси | Отсутствуют | Отсутствуют |

Меры безопасности при работе с триэтилалюминием и диэтилалюминийхлоридом

Концентрированные растворы ДЭАХ (более 20%) при контакте с кислородом воздуха мгновенно самовоспламеняются. Малоконцентрированные растворы дымят на воздухе. Область воспламенения 2,17...12,1 об. %. ДЭАХ с веществами, содержащими гидроксильные группы (вода, спирты и т. д.), реагируют со взрывом.

При попадании на кожу ДЭАХ вызывает сильные ожоги, степень которых понижается с уменьшением концентрации раствора. Образующиеся при

горении на воздухе продукты при вдыхании вызывают тяжелые поражения легких.

Раствор триэтилалюминия (ТЭА) в гептане относится к вредным веществам II класса опасности. ТЭА оказывает на организм человека наркотическое действие. При вдыхании его паров возникают тяжелые поражения легких, а при попадании на кожу вызывает труднозаживающие ожоги. ТЭА легко воспламеняется на воздухе, с водой взаимодействует со взрывом.

Для исключения вредного влияния аллюминийалкилов на организм человека необходимо не нарушать правила работы, следить за герметичностью оборудования, использовать индивидуальные средства защиты: противогаз марки БКФ, перчатки, спецодежду с огнезащитной пропиткой.

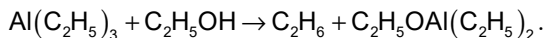
Все операции с ТЭА и ДЭАХ проводят в атмосфере сухих инертных газов – азота, аргона и др.

34.3. Триэтилалюминий

Свойства триэтилалюминия

Триэтилалюминий (ТЭА) – бесцветная прозрачная жидкость, самовоспламеняющаяся на воздухе, с молекулярным весом 114,17; температурой плавления $-52,5^{\circ}\text{C}$; температурой кипения $185,6^{\circ}\text{C}$ (при 760 мм рт. ст.), 105°C (при 20 мм рт. ст.), 60°C (при 1 мм рт. ст.); плотностью $\rho_4^{20} = 0,837$ г/мл; показателем преломления $n_D^{6,5} = 1,480$ и вязкостью (при 20°C) 9,56 спз.

ТЭА реагирует со всеми соединениями, содержащими подвижные атомы водорода (вода, спирты, амины), выделяя при этом этан:



С эфиром и другими электронодонорными молекулами ТЭА образует прочные комплексные соединения, например $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

С солями переходных металлов (Ti, Cr, V и др.) ТЭА образует смешанные катализаторы Циглера – Натта.

Применяют ТЭА при получении полиолефинов, спиртов, карбоновых кислот и различных элементоорганических соединений.

Количественный анализ триэтилалюминия

Согласно ТУ 6-02-1-371-86, ЭТЭА имеет следующий состав.

| | |
|---|--------------|
| Массовая доля ТЭА, %, не менее | – 93 |
| Массовая доля общего алюминия, %, не менее | – 22 |
| Массовая доля механических примесей | – отсутствие |
| Массовая доля гидрата алюминия, %, не более | – 1 |
| Массовая доля три- <i>n</i> -бутилалюминия, %, не более | – 2 |
| Массовая доля триэтоксидалюминия, %, не более | – 2 |

Определение массовой концентрации ТЭА ведут по массовой концентрации общего алюминия расчетным методом. Диапазон измерения массовой концентрации общего алюминия составляет от 0,02 до 10,0 г/л включительно.

Пипетки и мерные колбы вместимостью 250 мл, предназначенные для разложения раствора ТЭА, высушивают в сушильном шкафу в течение 1 ч при температуре 200°C, продувают азотом не менее 5 мин. Из двугорлой колбы в токе азота отбирают пипеткой объем пробы, определенной для данного интервала.

| Измеряемый диапазон концентраций общего алюминия, г/л | Объем пробы ТЭА, необходимый для разложения, мл |
|--|--|
| От 0,02 до 0,10 | 100 |
| От 0,1 до 0,4 | 50 |
| От 0,4 до 2,0 | 50 |
| От 2,0 до 10,0 | 10 |

Пробу переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, куда предварительно помещено 50 мл диэтилового эфира, отмеренного цилиндром. Осторожно по каплям в колбу добавляют 10 см³ раствора азотной кислоты 1:3. После появления хлопьевидного осадка или помутнения раствора приливают 50 мл дистиллированной воды. Пробу нагревают на песчаной бане до полного испарения эфира и гептана, о чем судят по отсутствию верхнего органического слоя. Содержимое колбы охлаждают под струей водопроводной воды до комнатной температуры и перемешивают.

Из колбы с разложенной пробой отбирают пипеткой объем аликвоты в коническую колбу вместимостью 250 мл. Добавляют пипеткой 10 мл трилона Б с концентрацией 0,05 моль/л, цилиндром приливают 20 мл буферного раствора, кипятят раствор в колбе в течение 3 мин, добавляют около 0,1 г индикаторной смеси. Горячий раствор титруют раствором сернокислого цинка ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) с концентрацией 0,1 моль/л до перехода окраски раствора из желтой в устойчиво розовую.

Расчет массовой концентрации общего алюминия x (в г/л) проводят по формуле

$$x = \frac{(V_1 \cdot F_1 - V_2 \cdot F_2) \cdot 0,001349 \cdot 250 \cdot 1000}{V_3 - V_4},$$

где V_1 – объем раствора трилона Б с концентрацией 0,05 моль/л, используемый для анализа, мл; V_2 – объем раствора сернокислого цинка с концентрацией 0,05 моль/л, израсходованного на титрование, мл; V_3 – объем пробы раствора ТЭА, взятый на анализ, мл; V_4 – объем аликвоты разложенной пробы, взятый для титрования, мл; F_1 – поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора трилона Б к точной его концентрации, равной 0,05 моль/л; F_2 – поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ к точной его концентрации, равной 0,05 моль/л; 0,001349 – молярная масса эквивалента алюминия, г/моль; 250 – вместимость мерной колбы, взятой для разложения данной пробы, мл.

За результат анализа принимают среднее арифметическое, если сходимость признана удовлетворительной.

Массовую концентрацию раствора ТЭА y (в г/л) вычисляют по формуле

$$y = x \cdot \frac{114,19}{26,98},$$

где 114,19 – молекулярная масса ТЭА; 26,98 – молекулярная масса алюминия; x – массовая концентрация общего алюминия, г/л.

35.1. Четыреххлористый титан и четыреххлористое олово

Сведения о тетрахлоридах олова и титана приведены в таблице 41.

Таблица 41

Сведения о тетрахлоридах олова и титана

| Сведения | Четыреххлористый титан | Четыреххлористое олово |
|--|--|--|
| Строение | TiCl_4 | SnCl_4 |
| Физическое состояние | Легкоподвижная жидкость с резким запахом | Бесцветная жидкость с резким запахом |
| Плотность ρ^{20} , кг/м ³ | 1727 | 2230 |
| Молекулярный вес | 189,7 | 142 |
| Температура плавления, °C | -23 | -32 |
| Температура кипения, °C | 136 | 114 |
| Теплота образования ΔH_{298}^0 , ккал/моль | -191,4 | -130,3 |
| Молярная теплоемкость, кал/(моль·K) (14...98 °C) | 32,76 | 38,45 |
| Растворимость | В воде гидролизуетсся с образованием оксихлорида TiOCl_2 или гидроокиси (метатитановой кислоты): $\text{TiCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{TiO}_3 + 4\text{HCl}$ | Легко растворяется в воде, но подвергается гидролизу. Растворяется в четыреххлористом углеороде, дихлорэтане |
| Химические свойства | Способен реагировать с аммиаком, с трех- и пятихлористым фосфором, с хлорокисью фосфора, образуя соответствующие продукты присоединения: $\text{TiCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{TiCl}_4 \cdot 8\text{NH}_3$, $\text{TiCl}_4 \cdot \text{PCl}_3$, $\text{TiCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$, $\text{TiCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$ | Галогениды Sn^{4+} образуют комплексные соединения с H_2O , NH_3 , PCl_5 , спиртами, эфирами и другими органическими веществами |
| | Растворяясь в концентрированной соляной кислоте, образует комплексную хлортитановую кислоту H_2TiCl_6 , при добавлении к которой хлористого аммония образует осадок соли хлортитаната аммония $(\text{NH}_4)_2 \text{TiCl}_6$ | С галогеноводородными кислотами галогениды Sn (VI) образуют прочные комплексы типа $\text{H}_2(\text{SnX}_6)$ и их соли, хорошо растворимые в воде, например $(\text{NH}_4)_2 [\text{SnCl}_6]$ |

| Сведения | Четыреххлористый титан | Четыреххлористое олово |
|------------------------------|--|---|
| Получение и очистка | <p>В промышленности TiCl_4 получают хлорированием тонкоизмельченного титанового шлака или рутила с углем в шахтной электропечи при 800°C:</p> $\text{TiO}_2 + \text{C} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{TiCl}_4 + \text{CO}_2 + 49 \text{ ккал};$ $\text{TiO}_2 + 2\text{C} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{TiCl}_4 + \text{CO} + 78 \text{ ккал}.$ <p>Очищают TiCl_4 от хлоридов примесей (Al, Fe, V, Si и др.) в конденсационной системе. Полученный технический TiCl_4 далее подвергают ректификации с получением чистого TiCl_4.</p> | <p>Получают SnCl_4 действием сухого хлора на жидкое олово. Очищают SnCl_4 перегонкой в вакууме или предварительно перегоняют при атмосферном давлении, а затем в вакууме</p> |
| Меры безопасности при работе | <p>При контакте с влажным воздухом происходит гидролиз TiCl_4, сопровождающийся выделением хлористого водорода. Поэтому TiCl_4 дымит на воздухе, при вдыхании раздражает слизистую органов дыхания, а при попадании на кожу вызывает ожоги.</p> <p>Хранить следует в герметически закрытой таре, в атмосфере инертного газа или в среде растворителей, не содержащих влаги (бензин и др.). Работать с TiCl_4 следует в вытяжном шкафу, в резиновых перчатках</p> | <p>На воздухе SnCl_4 дымит, выделяя хлористый водород. При попадании на кожу вызывает ожоги, раздражает органы дыхания, вызывает удушье. Хранить рекомендуется в темной склянке без доступа влаги. Применяют в виде разбавленного раствора в четыреххлористом углероде. Работать с SnCl_4 следует в вытяжном шкафу, в резиновых перчатках</p> |

35.2. Другие катализаторы катионной полимеризации

Сведения о других катализаторах катионной полимеризации представлены в таблице 42.

Таблица 42

Характеристики катализаторов катионной полимеризации

| Характеристика | Трихлоруксусная кислота | Трифторуксусная кислота | Эфират трехфтористого бора |
|------------------|---|--|--|
| Строение | $\text{Cl}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ | $\text{F}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ | $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ |
| Молекулярный вес | 163,35 | 112,03 | — |

| Характеристика | Трихлоруксусная кислота | Трифторуксусная кислота | Эфират трехфтористого бора |
|---|---|---|---|
| Физическое состояние | Бесцветные кристаллы | Прозрачная жидкость с острым запахом | BF ₃ при нормальных условиях – газ с удушливым запахом, поэтому в качестве катализатора применяют эфират трехфтористого бора; представляет собой дымящую жидкость |
| Плотность ρ^{20} , кг/м ³ | 1630 | 1485 | – |
| Температура плавления, °C | 59,2 | –15,25 | – |
| Температура кипения, °C | 196,5 | 72,4 | 126...127 |
| Константа диссоциации | $1,76 \cdot 10^{-5}$ | 0,586 | – |
| Растворимость | Растворяется в хлорированных углеводородах, спиртах, сложных эфирах, диэтиловом эфире | Растворяется в хлорированных углеводородах, сложных эфирах, диоксане, спиртах, диэтиловом эфире. Смешивается с водой | Растворим в органических растворителях |
| Получение и очистка | Получают как побочный продукт при синтезе монохлоруксусной кислоты путем хлорирования уксусной кислоты. Основным способ получения – окисление хлораля азотной кислотой. От примесей очищается перегонкой в вакууме | Получают электрохимическим фторированием уксусного ангидрида (5...10%-ный раствор в жидком HF) при 20°C и анодной плотности тока 0,02 А/см ² | Получают насыщением абсолютного эфира фтористым бором: $\text{BF}_3 + \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Насыщенный раствор обрабатывают P ₂ O ₅ и перегоняют при атмосферном давлении и температуре 126...127°C. При перегонке конденсат собирают в ампулы |
| Меры безопасности при работе | При попадании на кожу вызывает ожоги. Очень гигроскопична. Дозируется в токе сухого воздуха или азота преимущественно в виде раствора. Пораженные места следует немедленно промыть водой, а затем 5%-ным раствором соды. Работать следует в вытяжном шкафу, в перчатках | На воздухе дымит. При попадании на кожу вызывает сильные ожоги. Пораженные места следует немедленно промыть водой, а затем 5%-ным раствором соды. Работать в вытяжном шкафу и в перчатках | На воздухе дымит. Возгорается с разложением, выделяя при этом HF. Эфират BF ₃ сильно ядовит, при попадании на кожу вызывает ожоги. Используют в виде раствора в инертном растворителе. Ампулы вскрывают в растворителе в атмосфере аргона. Работать в вытяжном шкафу и в перчатках |

36.1. Эмульгаторы ионогенного типа

Обязательным компонентом при эмульсионной полимеризации является эмульгатор. Все применяемые эмульгаторы являются поверхностно-активными веществами, способными адсорбироваться на границе раздела фаз, что приводит к существенному снижению межфазного натяжения. Назначение эмульгатора состоит в увеличении устойчивости эмульсии мономеров в воде и стабилизации коллоидной дисперсии образующегося полимера (латекса). Накопление и ориентация в адсорбционном слое молекул или ионов эмульгатора связаны с наличием в их составе олеофильной и гидрофильной частей. По типу гидрофильных групп эмульгаторы делятся на ионогенные и неионогенные. Первые диссоциируют в растворителе на ионы, причем если адсорбционно активны анионы, эмульгаторы называют анионоактивными, в противоположном случае – катионоактивными. Неионоактивные эмульгаторы не диссоциируют на ионы и носителями гидрофильности в них являются полярные группы. В большинстве промышленных эмульсионных процессов используют доступные и дешевые анионоактивные эмульгаторы. Наиболее эффективно стабилизируют эмульсионные системы эмульгаторы, в молекулах которых имеется достаточно длинная олеофильная часть (не менее 9...11 углеродных атомов), что обуславливает создание прочного адсорбционного слоя.

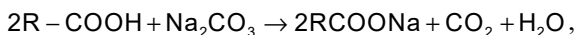
Мыла карбоновых кислот

Мыла карбоновых кислот могут представлять собой индивидуальные вещества – натриевые, калиевые, аммонийные соли олеиновой (например, $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COONa}$), стеариновой (например, $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{16} - \text{COOK}$) и других кислот, но чаще они являются сложными смесями на основе природных или синтетических продуктов. Широкое применение нашли *мыла синтетических жирных кислот* фракции $\text{C}_{10} \dots \text{C}_{16}$ (парафины). При окислении парафина, состоящего из углеводородов со средним числом атомов углерода около 30, выход карбоновых кислот достигает 80%. Образующаяся смесь кислот различной молекулярной массы имеет следующий состав (в %):

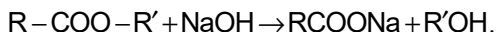
| | | | | | |
|-------------------------------|---|--------|-------------------------------------|---|---------|
| $\text{C}_1 \dots \text{C}_4$ | – | 5...10 | $\text{C}_{10} \dots \text{C}_{16}$ | – | 25...28 |
| $\text{C}_5 \dots \text{C}_6$ | – | 3...5 | $\text{C}_{17} \dots \text{C}_{20}$ | – | 15...20 |
| $\text{C}_7 \dots \text{C}_8$ | – | 8...10 | $> \text{C}_{20}$ | – | 20...25 |

Для мыловарения используют фракцию $\text{C}_{10} \dots \text{C}_{20}$, в том числе фракцию $\text{C}_{10} \dots \text{C}_{16}$ для туалетного мыла и фракцию $\text{C}_{17} \dots \text{C}_{20}$ для хозяйственного мыла. Низшие водорастворимые кислоты ($\text{C}_1 \dots \text{C}_4$) не используются и теряются с промывными водами. Нерастворимые в воде кислоты ($\text{C}_7 \dots \text{C}_9$) применяются для получения высших спиртов и далее – пластификаторов. Высшие кислоты ($> \text{C}_{20}$) частично применяют для приготовления мыла. Жидкофазное окисление

парафина проводят при температуре 125...130°C в присутствии катализатора 0,2...0,3% масс. KMnO_4 (около 0,1% масс. в пересчете на Mn). Окисление ведут в течение 15...20 ч. При этом глубина окисления парафина – не более 30...35%, что соответствует кислотному числу около 70 мг KOH на 1 г оксидата. Оксидат после завершения реакции охлаждают до 80...90°C, отделяют от катализаторного шлама, отмывают водой от низших водорастворимых кислот. Далее оксидат обрабатывают водным раствором соды, переводя свободные кислоты в соли:

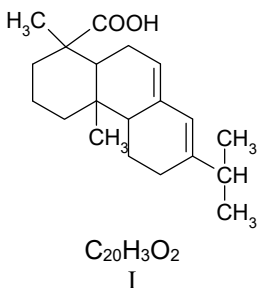


и водным раствором щелочи для гидролиза образующихся на стадии окисления сложных эфиров и лактонов:



Мыла синтетических жирных кислот фракции $\text{C}_{10} \dots \text{C}_{16}$ используют не только в качестве моющих средств, но и в качестве эмульгаторов в процессах полимеризации, проводимых эмульсионным способом.

Канифольевые мыла



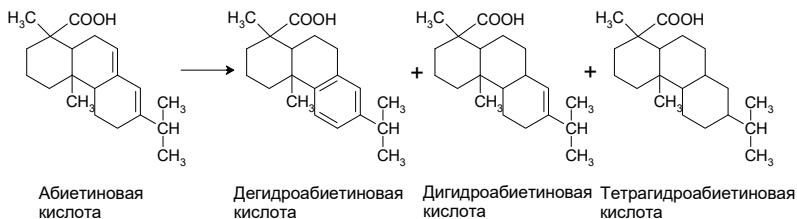
Одним из широко используемых типов промышленных эмульгаторов являются мыла на основе канифоли. Древесная канифоль содержит около 90% смоляных кислот, основной из которых является абиетиновая кислота (I), имеющая молекулярную массу 302,44, температуру плавления 174...175°C и температуру кипения 248...250°C при давлении 9,5 мм рт. ст.

Канифоль легко растворима в эфире, спирте, бензоле, метаноле, ацетоне, плохо – в петролейном эфире и нерастворима в воде. Легко окисляется.

Термически мало устойчива.

Наличие системы сопряженных двойных связей, способных участвовать в радикальных процессах, приводит к замедлению процесса полимеризации, поэтому практическое применение получили мыла на основе модифицированной канифоли: гидрированной, галогенированной, диспропорционированной (дрезинаты). Одним из способов стабилизации канифоли против окисления является диспропорционирование, заключающееся в нагревании канифоли до 270°C в течение длительного времени в присутствии йода, серы, некоторых металлов или минеральных кислот.

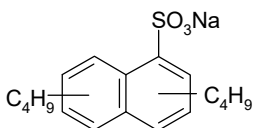
При диспропорционировании канифоли происходит перераспределение двойных связей в абиетиновой кислоте:



Соли канифоли, называемые резинатами, производят в промышленном масштабе. Выпускаются, например, резинаты натрия, кальция, цинка, алюминия, свинца, кобальта и других металлов. Их получают тремя методами: осаждением, обработкой в растворителях и сплавлением. Осажденные резинаты металлов образуются по реакции двойного обмена между водным раствором резината натрия и водорастворимой солью металла. Резинаты, полученные в растворителях, образуются при кипячении углеводородного раствора канифоли с реакционноспособным соединением металла в круглодонной колбе, соединенной с обратным холодильником. Плавные резинаты металлов получают непосредственным сплавлением канифоли с ацетатом, гидроокисью, окисью или основным карбонатом металла. Резинат натрия широко применяется в качестве эмульгатора эмульсионных процессов полимеризации. Резинаты тяжелых металлов, особенно кобальта, свинца и марганца, широко применяются как сиккативы для масляных лаков и красок. Эти резинаты, добавляемые в небольших количествах, катализируют поглощение кислорода маслом и таким образом ускоряют затвердевание или «высыхание» пленки.

Канифоль применяется также для модификации фенолоформальдегидных смол с целью снижения их полярности и улучшения растворимости в растительных высыхающих маслах. Продукты модификации используются для получения масляных лаков.

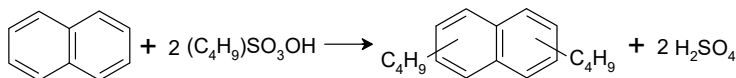
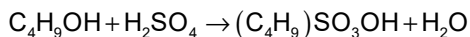
36.1.1. Мыла на основе сульфокислот



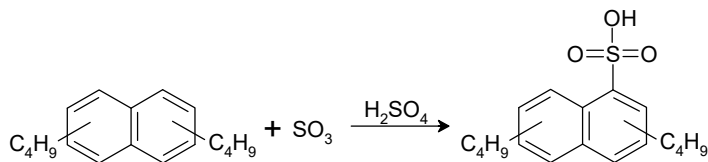
Из солей сульфокислот наиболее известны мыла на основе дибутилнафталинсульфокислот (некаль). Некаль представляет собой смесь натриевых солей *моно*-, *ди*- и *три*-втор-бутилнафталинсульфокислот. Основным компонентом его является диалкилпроизводное. Сульфогруппа находится преимущественно в α -положении, а C_4H_9 -радикалы – в разных положениях ароматических ядер. Молекулярный вес – 342,4.

Некаль выпускается с содержанием активного вещества 65 % (некаль 65) и около 75...80 % (некаль 80). Производство некаля состоит из следующих стадий.

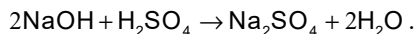
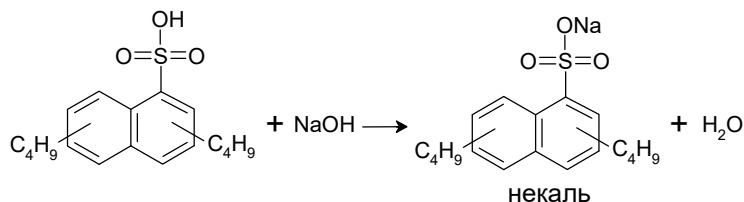
1. Алкилирование нафталина:



2. Сульфирование алкилнафталина олеумом:



3. Нейтрализация алкилнафталинсульфокислот раствором NaOH до нейтральной реакции:



Некаль выпускается в разных товарных формах: в виде желто-серого порошка, хорошо растворимого в воде и спирте, в виде пасты с содержанием воды не выше 20% и в виде раствора. Раствор некаля должен удовлетворять следующим требованиям.

Содержание активного вещества, растворимого в бутаноле, %:

| | |
|---|---------|
| в водном растворе | 16...20 |
| в пересчете на сухой продукт | 69...72 |
| Содержание хлористого натрия, %, не более | 0,7 |
| Содержание едкого натра, %, не более | 0,1 |
| Содержание гидроокиси железа (в пересчете на железо), %, не более | 0,002 |

Раствор некаля транспортируется в гуммированных железнодорожных цистернах.

Практическое применение нашли также *натриевые соли алкилсульфонатов*, получаемые при омылении продуктов сульфохлорирования синтетических парафинов или газойлевой фракции нефти. Соли смеси нефтяных сульфокислот известны как стандартный эмульгатор контактный, получивший название СТЭК или *контакт Петрова*.

Некаль и СТЭК обладают высокой эмульгирующей способностью, применяются также в качестве смачивателей. Основным недостатком некаля и СТЭК является высокая устойчивость к биологическому окислению, что сильно затрудняет очистку сточных вод.

Представителями эмульгаторов на основе алкилсульфонатов являются эмульгаторы МК и Е-30 – *натриевые соли мепазинсульфокислоты* (сульфонаты).

Исходным сырьем для производства МК и Е-30 служит фракция получаемого по методу Фишера – Троппша синтетического бензина ($C_{12}...C_{18}$), называемая *когазином*. Название «когазин» составлено из начальных слогов Kohlenwasserstoff Gaser Syntese. Когазин очищают путем гидрирования от непредельных и окиссоединений. Очищенная таким образом фракция носит название *мепазин* (Mersenburgen Parafinen Syntese). Мепазин сульфохлорируют при облучении ультрафиолетовым светом, вводя в него 30% сульфохлоридных групп. Полученный продукт, называемый «мерзол-30», омыляют 10%-ным раствором NaOH. При этом образуется натриевая соль мепазинсульфокислоты (мепазинсульфонат или мерзолят):



В таблице 43 приведены показатели мепазинсульфоната, выпускаемого под марками МК и Е-30.

Таблица 43

Показатели мепазинсульфоната

| Основные показатели | Эмульгатор МК | Эмульгатор Е-30 |
|--|---------------|-----------------|
| Содержание мепазинсульфоната, % | 65,0 | не менее 92,0 |
| Содержание NaCl, %, не более | 5,0 | 5,0 |
| Содержание Na ₂ SO ₄ , %, не более | 2,0 | 0,5 |
| Содержание воды, % | 20 | 2,0 |

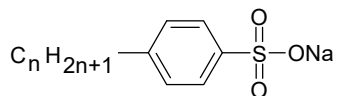
Эмульгатор Е-30 представляет собой в обычных условиях чешуйки светло-желтого цвета, плавящиеся при 60...80°C. В нем содержатся (в %):

| | |
|---|------|
| моносulьфонаты, не менее | 92 |
| хлористый натрий, не более | 5 |
| нейтральное масло, не более | 1 |
| смесь натриевых солей серной и сернистой кислот, не более | 1 |
| вода, не более | 2 |
| NaOH (свободный), не более | 0,1 |
| железо, не более | 0,05 |
| цериовое число, не более | 150 |

Цериовое число характеризует содержание восстановителей, главным образом сульфитов и двухвалентного железа, которые при полимеризации вызывают непроизводительный расход инициатора на их окисление, что приводит к замедлению процесса полимеризации.

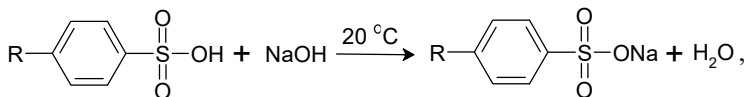
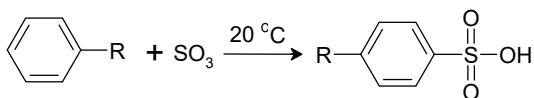
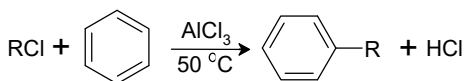
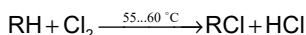
Для удаления NaCl к мепазинсульфонату добавляют небольшое количество метанола и выпавшие кристаллы соли отфильтровывают. Дальнейшая очистка продукта состоит в добавлении метанола и воды (20% CH_3OH , 15% H_2O), отстаивании (для отделения слоя несulфированных углеводородов и остатков NaCl) с последующей отгонкой метанола. Мепазинсульфонат выпускается в виде 65%-ного продукта (эмульгатор МК) или в виде дополнительно упаренного 92%-ного концентрата (эмульгатор Е-30).

Сульфонол представляет собой натриевую соль алкилбензолсульфокислоты со средним числом углеродных атомов в боковой цепи $\text{C}_{12} \dots \text{C}_{16}$:



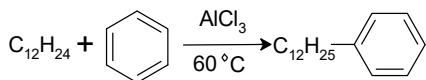
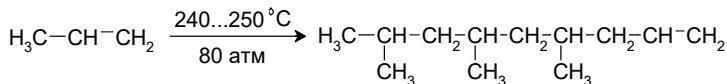
В промышленности применяют два метода получения сульфонола – через хлорпроизводное керосина и из тетрамера пропилена.

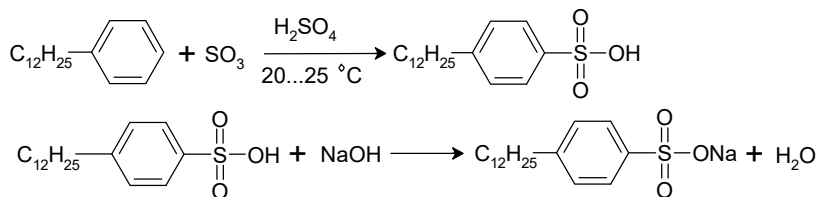
Первый метод, так называемый «хлорный», осуществляется по следующей схеме:



где R – алкил со средним содержанием углеродных атомов $\text{C}_{12} \dots \text{C}_{16}$ (фракция керосина с температурой кипения $200 \dots 240^\circ\text{C}$).

Получение сульфонола из тетрамеров пропилена и бензола осуществляется по схеме:





Сульфонол выпускается в виде порошка или чешуек от светло-кремового до желтого цвета, а также в виде пасты от кремового до коричневого цвета.

Сульфонол-паста применяется для технических целей в меховой, кожевенной, текстильной промышленности. Твердый сульфонол используется для приготовления синтетических моющих средств. Товарный сульфонол должен отвечать требованиям, представленным в таблице 44.

Таблица 44

Требования товарного сульфонола

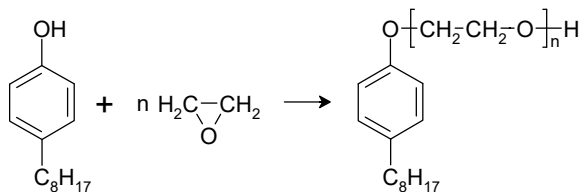
| Основные требования | Твердый | Паста |
|--|---------|-------|
| Содержание основного вещества, %, не менее | 80 | — |
| Содержание влаги, %, не более | 2 | 30 |
| Содержание сульфата натрия, %, не более | 15 | 15 |
| Содержание керосина, %, не более | 3 | 3 |
| Поверхностное натяжение водных растворов сульфонола, дин/см: | | |
| 0,5%-ного | — | 30 |
| 0,05%-ного | — | 45 |

36.2. Неионогенные поверхностно-активные вещества

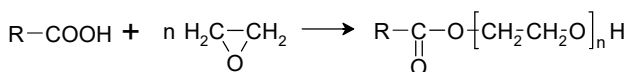
Получение, свойства и применение неионогенных поверхностно-активных веществ

Производство неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) началось с 1930-х гг. и в настоящее время достигло значительных масштабов. В качестве исходного вещества, составляющего исходную часть молекулы, можно использовать разнообразные соединения, способные реагировать с оксидом этилена и содержащие достаточно длинные цепи углеродных атомов (высшие спирты, карбоновые кислоты, алкилфенолы). В зависимости от исходного сырья для оксиэтилирования неионогенные ПАВ классифицируют на следующие основные группы.

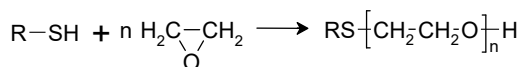
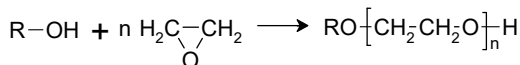
1. Полиоксиэтилированные алкилфенолы (изооктил-, нонил-, додецилфенолы), называемые ОП с цифрой, отвечающей числу введенных оксиэтильных групп (самые широко известные – ОП-7 и ОП-10), например:



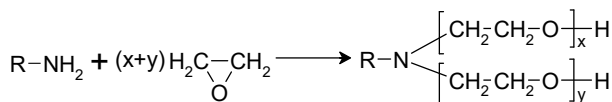
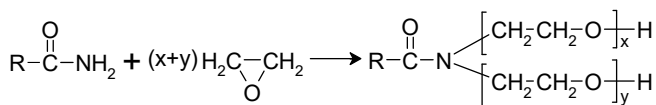
2. Продукты полиоксиэтилирования высших карбоновых кислот (стеариновой, олеиновой или смесей высших жирных кислот, получаемых окислением парафина):



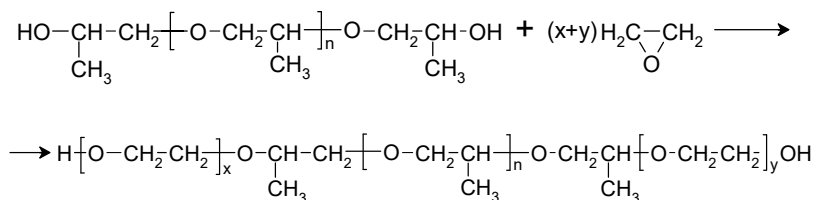
3. Продукты полиоксиэтилирования высших спиртов (олеилового, стеаринового, спиртов оксосинтеза или гидрирования высших жирных кислот, полученных окислением парафинов) и соответствующих меркаптанов:



4. Продукты полиоксиэтилирования амидов высших кислот, сульфамидов и аминов:



5. Полимерные неионогенные моющие вещества, где гидрофобной группой служат полипропиленгликоли, которые при молекулярной массе от 800 до нескольких тысяч в результате наличия метильных групп обладают достаточным действием. При их оксиэтилировании по концевым гидроксильным группам получают моющие вещества:



Все перечисленные выше продукты являются вязкими жидкостями, пастами или воскообразными веществами, растворимыми в воде.

Их физические и химические свойства можно изменять в широких пределах, выбирая гидрофобную часть молекулы и число оксиэтильных звеньев в гидрофильной цепочке. По химическому составу они неоднородны: при постепенном росте оксиэтилированной цепи образуется смесь продуктов с различным числом оксиэтильных звеньев. Так как в этой последовательно-параллельной реакции скорости отдельных стадий довольно близки друг к другу, то содержание соединений разной степени оксиэтилирования соответствует функции распределения Пуассона. Типичная кривая распределения неионных ПАВ по числу оксиэтильных групп изображена на рисунке 27.

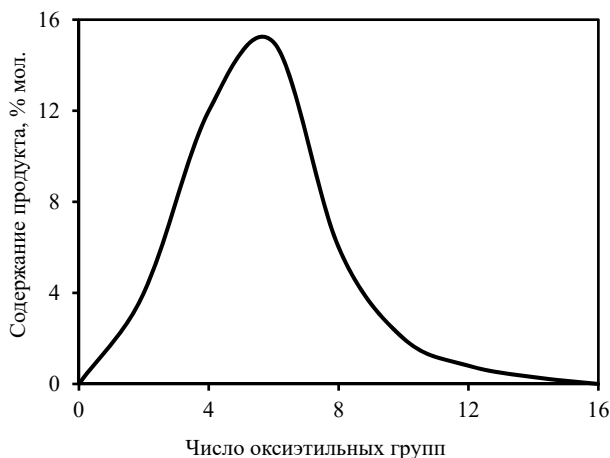


Рисунок 27 – Кривая распределения оксиэтилированных неионных ПАВ по числу оксиэтильных групп

Моющие вещества характеризуют средним числом оксиэтильных звеньев (например, ОП-7, ОП-10, стеарокс-6), которое приблизительно соответствует максимуму на кривой распределения (рис. 27).

Пенообразующая способность неионных моющих веществ, как правило, меньше, чем у ионогенных (например, у алкиларилсульфонатов), и зависит от природы гидрофобной части и длины оксиэтилированной цепочки. Так,

для оксиэтилированных изононилфенолов максимум пенообразующей способности наблюдается при введении 15...20 оксиэтильных групп, причем удлинение или введение второй алкильной группы в фенол уменьшает пенообразующую способность. К тому же результату приводит удлинение гидрофобной части молекулы и для других неионогенных ПАВ.

Моющая способность неионогенных ПАВ является высокой даже без добавок фосфатов или кабоксиметилцеллюлозы. Они сохраняют моющие свойства в жесткой воде и отличаются от ионогенных веществ способностью препятствовать обратному оседанию загрязнений на ткань и совместимостью с большинством красителей и прочих реагентов, используемых в текстильной промышленности. Благодаря этому неионогенные ПАВ находят все расширяющееся применение для стирки разных тканей (чаще в виде смесей с ионогенными веществами), мойки и обработки шерсти, в качестве компонентов косметических препаратов, в кожевенной промышленности, в качестве смачивателей и моющих средств при подготовке поверхностей деталей перед склеиванием, подготовке поверхностей перед нанесением покрытий, в качестве компонента в составе различных полимерных композиций, в качестве стабилизаторов суспензий.

Все неионогенные ПАВ на основе оксида этилена получают при 150...250°C в присутствии оснований в качестве катализаторов (около 0,3% NaOH или метилата натрия) при атмосферном или повышенном давлении (до 2 МПа). Сходство условий обусловлено тем, что основная стадия наращивания оксиэтильной цепочки всегда одна и та же: последовательное присоединение оксида этилена к спиртовым группам первичного оксиэтилированного продукта. Однако стадии присоединения первой молекулы оксида этилена к карбоновым кислотам, алкилфенолам или меркаптанам (и двух молекул оксида этилена к аминам и амидам) специфичны для каждого типа исходного вещества. Скорость этих начальных стадий обычно более низкая.

Производство неионогенных ПАВ имеет достаточно большие масштабы. Например, их производство в США составляет более 500 тыс. т/год (25% от общего объема производства синтетических ПАВ).

Анализ неионогенных поверхностно-активных веществ

Определение гидроксильного эквивалента с помощью хлорангидрида уксусной кислоты.

Для выполнения анализа потребуются реагенты:

ацетон марки ч. д. а.

диоксан марки ч. д. а.

раствор хлорангидрида уксусной кислоты в толуоле (1,5 н.)

пиридин марки х. ч.

толуол марки ч. д. а.

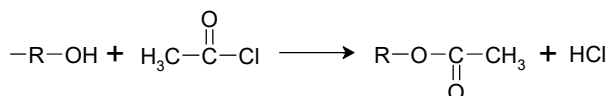
раствор NaOH в спирте (0,5 н.)


индикатор (0,1%-ный раствор крезолового красного в 50%-ном этаноле)

Ход определения

Навеску 1...2 г неионогенного ПАВ растворяют в 10 мл диоксана, нагретого до 60°C, после чего раствор охлаждают до комнатной температуры и добавляют 10 мл хлорангидрида уксусной кислоты, перемешивают пробу и быстро охлаждают до 0°C, после чего добавляют 2 мл пиридина. Колбу закрывают пробкой, энергично встряхивают и помещают на водяную баню с температурой 60±1°C. Для снижения давления в колбе пробку медленно вытаскивают. Смесь выдерживают при указанной выше температуре в течение 1 ч, энергично встряхивая через каждые 10 мин. Затем колбу охлаждают в водяной бане со льдом и добавляют 25 мл охлажденной дистиллированной воды, энергично встряхивают и оставляют на ледяной бане на 30 мин. Для разложения избытка реагента колбу время от времени встряхивают. Во избежание образования эмульсии добавляют 25 мл охлажденного ацетона, а затем несколько капель индикаторного раствора и титруют раствором щелочи до появления фиолетовой окраски. Медленное исчезновение окраски индикатора по окончании титрования не принимается во внимание. В идентичных условиях проводят два контрольных определения.

Разница в количестве щелочи, израсходованной на титрование контрольной пробы (среднее из двух определений) и пробы с навеской, используется для расчета содержания гидроксильных групп:



Пиридин связывает выделившуюся кислоту в виде соли  · HCl,

что устраняет возможность гидролиза образовавшегося ацетата. Соль устойчива в безводной среде и быстро разлагается при добавлении воды.

Процентное содержание гидроксильных групп (x) вычисляют по формуле

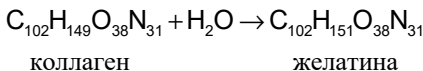
$$x = \frac{(a - \varphi) \cdot F \cdot 0,0085}{g} \cdot 100,$$

где a – количество 0,5 н. раствора NaOH, израсходованное в контрольном опыте, мл; φ – количество 0,5 н. раствора NaOH, израсходованное на титрование пробы с навеской, мл; F – поправочный коэффициент к титру 0,5 н. раствора NaOH; 0,0085 – количество гидроксильных групп, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора NaOH; g – навеска испытуемого вещества, г.

Среднители на боковой цепи мономеров удерживаются во вращающемся

Рассмотренным методом с помощью ЭВМ исследованы следующие вопросы:

Свойства желатины и ее применение



По эмпирическому и элементному составу породы близка к колло-

Пудинге сорта желатинны бесцветны или слабо окрашены в желтый цвет.

Желатина набухает в воде и при нагревании растворяется. При охлаждении раствор желатины образует студень (гель), который при нагревании опять переходит в раствор. В концентрированных растворах некоторых веществ (например, роданистого калия, бензолсульфоната натрия и др.) желатина растворяется на холоду. Эти вещества препятствуют образованию студня. Продажная желатина – хрупкое твердое, прозрачное вещество, не имеющее ни вкуса, ни запаха. Основные технические достоинства желатины – способность к образованию геля, легкость обратимого перехода из геля в золь, высокая вязкость, бесцветность, прозрачность, нетоксичность и высокая эффективность при использовании в качестве защитного коллоида. Этим и объясняется широкое применение желатины в пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности, а также в фотографии.

Таблица 45

Аминокислотный и элементный состав желатины

| Аминокислотный состав | | | Элементный состав | |
|-----------------------|---|-------|----------------------|-------------|
| Аминокислота | Строение | % max | Элемент | % масс. |
| Глицин | $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ | 27 | С | 48,7...51,5 |
| Пролин | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ | 16 | Н | 6,5...7,2 |
| | | | Н | 17,5...18,8 |
| Оксипролин | $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HC} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ | 14 | О | 24,2...26,8 |
| | | | С | 0,3...0,7 |
| Глутаминовая кислота | $\text{HO}-\text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array} \left(\text{CH}_2 \right)_2 \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{COOH} \end{array}$ | 12 | H_2O | 15 |
| Аргинин | $\text{H}_2\text{N}-\text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{NH} \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \end{array} \left(\text{CH}_2 \right)_3 \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{COOH} \end{array}$ | 9 | Зола | 1 |
| Лизин | $\text{H}_2\text{N}-\left(\text{CH}_2 \right)_{2/4} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{COOH} \end{array}$ | 5 | Зола | 1 |

Основным сырьем для производства желатины служат кости крупного рогатого скота, отходы кожевенного производства (обрезки шкур, мездра и сухожилия). В зависимости от степени чистоты и качества различают фотографическую, пищевую и техническую желатину. Первую используют в производстве фото- и кинопленок, фотопластинок и фотобумаги. Пищевую желатину используют в производстве желе, леденцов, кондитерских изделий, мороженого и других молочных продуктов, в виноделии и пивоварении, кулинарии. Техническая целлюлоза применяется в бумагоделательной и полиграфической промышленности, в производстве полимеров. В фармацевтической промышленности желатину используют при изготовлении кап-

сул, мазей, косметических средств, суппозиториев, пилюльной массы, препаратов для прекращения кровотечений, заменителей плазмы крови, оболочек для таблеток и эмульсий, в качестве питательной среды для культивирования бактерий.

Критерий чистоты желатины

Основными критериями качества желатины являются вязкость раствора, прочность студня, температура его плавления и застудневания, измеренные в определенных условиях. Требования, предъявляемые к разным товарным типам желатины, приведены в таблице 46.

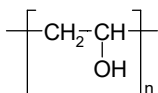
Таблица 46

Требования к разным типам желатины

| Основные критерии | Пищевая | Техническая | Фотоэмульсионная |
|---|--|-------------------------------|---|
| Внешний вид и размер листка | Гибкие прозрачные листки шириной 7...8 мм, длиной 22...24 мм | — | Гибкие прозрачные листки площадью 200 мм ² ± 10% или белый до слегка желтого порошок |
| Крепость 10%-ного раствора студня (нагрузка в г, вызывающая разрыв в стандартном приборе) | 500...900 | 200...400 | 700...1100 |
| Вязкость водного раствора при 40°C, условные градусы, не ниже | 6...10 (17,75%-ный раствор) | 3...5 (14,33%-ный раствор) | 7...9 |
| Температура плавления 10%-ного студня, °C, не ниже | 27...32 | 23...26 | 28...32 |
| Зольность, %, не более | 2 | 2,5...3 | 1,5 |
| pH 1%-ного раствора | 5,0...7,0 | 5,5...6,5 | 5,5...7,0 |

37.2. Поливиниловый спирт

Свойства поливинилового спирта и его применение



Поливиниловый спирт – карбоцепной полимер, представляющий собой порошок от белого до кремового цвета, свойства которого в большой степени зависят от метода получения (условий получения исходного поливинилацетата и условий его омыления), а также от содержания в поливиниловом спирте остаточных ацетатных групп.

Получают поливиниловый спирт (ПВС) методом полимераналогичных превращений – омылением поливинилацетата (ПВА), растворенного в метиловом спирте или метилацетате, в присутствии щелочи или кислоты, полученный таким образом ПВС еще содержит ацетатные группы. Выпускаются разные марки ПВС, отличающиеся по содержанию остаточных ацетатных групп

и, следовательно, по свойствам. В таблице 47 приведены данные о растворимости продуктов омыления с разным остаточным содержанием ацетатных групп.

Наиболее распространенные технические продукты содержат 1...15% остаточных ацетатных групп.

Физико-механические свойства ПВС, полученного при полном омылении ПВА в среде метанола, характеризуются следующими показателями.

Таблица 47

Растворимость продуктов омыления ПВС

| Содержание ацетатных групп в продуктах гидролиза ПВА, % | Растворимость продуктов гидролиза ПВА |
|---|---|
| 70...85 | Продукты нерастворимы в воде, но растворяются в ароматических углеводородах и алифатических сложных эфирах |
| Около 35 | Продукт теряет растворимость в органических растворителях; растворяется в холодной воде, из которой выпадает при нагревании |
| Около 15...25 | Продукт растворяется и в холодной, и в горячей воде |
| 1...5 (полное омыление) | Набухает в холодной воде и растворяется при нагревании |

| | |
|---|-----------------------------|
| Плотность при 20°C, кг/м ³ | – 1200...1300 |
| Показатель преломления n_D^{20} | – 1,53...1,49 |
| Температура стеклования, °C | – 85 |
| Температура плавления, °C | – 228 |
| Температура деструкции, °C | – 230 |
| Удельная теплоемкость, кДж/(кг·K) | – 1,68 |
| Теплота плавления, кДж/моль | – 6,87 |
| Энтропия плавления, Дж/(моль·K) | – 13,8 |
| Теплостойкость (по Мартенсу), °C | – 135...145 |
| Теплостойкость (по Вика), °C, не более | – 160 |
| Температурный коэффициент линейного расширения при 0...50°C, °C ⁻¹ | – (7...12)·10 ⁻⁵ |
| Разрушающее напряжение при растяжении (20°C, ММ = 80 000...200 000), МПа | – 60...120 |
| Относительное удлинение (сухой, непластифицированный), % | – 0...5 |
| Газопроницаемость по водороду, м ² /(с·Па) | – 7,49·10 ⁻¹³ |
| Диэлектрическая проницаемость | – 40 |

Поливиниловые спирты обладают комплексом ценных технических свойств. Наиболее важным свойством ПВС технических марок с малым содержанием ацетатных групп является растворимость в воде, в разбавленных водных растворах солей.

Водные растворы поливиниловых спиртов используются для получения пленок, волокон, клеев, а также в качестве эффективных эмульгаторов и стабилизаторов в процессах синтеза полимеров. Поливиниловые спирты растворяются в воде, но очень устойчивы к действию масел, жиров, смазок, углеводов, кислородсодержащих и хлорированных органических растворителей.

Пленки из ПВС прочны, способны поляризовать свет. Растворы ПВС используют в текстильной промышленности (для шлихтовки нитей), для упрочнения бумаги во влажном состоянии, а также для придания прозрачности кальке (в бумажном производстве). Водные растворы ПВС по многим свойствам напоминают растворы крахмалов, однако, в отличие от крахмала, поливиниловый спирт стоек к действию бактерий и грибков. Покрытия и пленки из ПВС обладают почти полной непроницаемостью. ПВС образует клеящие композиции для бумаги и картона. Волокна из поливинилового спирта находят применение в качестве хирургических ниток, в производстве кружев.

Поливиниловые спирты отличаются высокой реакционной способностью, что используется для получения из них поливинилацеталей, для придания, например, нерастворимости поливинилспиртовым полимерным материалам.

Анализ поливинилового спирта

Определение растворимости в воде

Небольшое количество ПВС (около 0,5 г) помещают в колбочку, заливают восьмикратным количеством дистиллированной воды и нагревают при температуре не выше 50°C при помешивании.

Раствор не должен содержать взвеси, нерастворимого остатка и набухших частиц.

Определение летучих веществ

Точную навеску вещества 1...2 г помещают в тарированный бюкс (диаметром 6...8 см) и ставят в вакуум-сушильный шкаф. При температуре 40...45°C выдерживают бюкс с навеской ПВС в течение 2 ч, после чего охлаждают и взвешивают. Затем снова ставят бюкс с веществом в вакуум-сушильный шкаф на 20...30 мин, охлаждают, как в первом случае, в эксикаторе над хлористым кальцием и взвешивают. Сушку повторяют до установления постоянного веса.

Содержание летучих веществ x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{P - P_1}{P - P_0} \cdot 100,$$

где P_0 – вес пустого бюкса, г; P – вес бюкса с навеской до сушки, г; P_1 – вес бюкса с навеской после сушки, г.

Определение содержания ацетатных групп

Для выполнения анализа необходимо приготовить 0,5 н. раствор едкого натра и 0,5 н. раствор соляной кислоты.

Ход определения

В коническую колбу емкостью 200...250 мл берут точную навеску вещества 2...2,5 г, растворяют ее в небольшом количестве дистиллированной воды и определяют кислотное число, титруя 0,5 н. раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина до нейтральной среды. Затем к нейтрализованной пробе прибавляют 15...20 мл 0,5 н. раствора едкого натра и нагревают колбу с обратным холодильником 2 ч при кипении. После охлаждения до комнатной температуры избыток щелочи оттитровывают 0,5 н. соляной кислотой, добавив несколько капель фенолфталеина. Одновременно проводят контрольный опыт (без навески).

Содержание ацетатных групп x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0295}{g} \cdot 100,$$

где V_1 – объем 0,5 н. раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл; V_2 – объем 0,5 н. раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование пробы с навеской ПВС, мл; F – поправочный коэффициент к титру 0,5 н. раствора соляной кислоты; 0,0295 – количество ацетатных групп, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора соляной кислоты, г; g – навеска вещества, г.

Токсикологическая характеристика поливинилового спирта

Растворимость ПВС в воде, высокая адгезия покрытий, способность взаимодействовать с лекарственными препаратами и другие ценные свойства делают этот полимер перспективным для применения в медицине, пищевой и парфюмерной промышленности. Однако успешное использование ПВС для указанных целей возможно лишь в случае его безвредности для организма человека.

Установлено, что ПВС безвреден при контакте с кожей. Однако растворы ПВС, не содержащие звеньев винилацетата, не могут быть использованы для внутреннего введения в организм вследствие их интенсивного старения (нарастания вязкости и помутнения).

Полностью лишены токсичности сополимеры винилового спирта с винилацетатом, синтезированные щелочным омылением ПВА в среде этанола. Биологическая активность сополимеров винилового спирта и винилацетата, полученных разными методами, приведена в таблице 48.

При омылении ПВА щелочью в среде этанола реализуется наиболее благоприятное распределение звеньев винилацетата и винилового спирта в сополимере, исключаящее поражение органов животных. При увеличении степени

полимеризации ПВС, полученного щелочным этанолизом, выше 2500, полимеры проявляют выраженные токсические свойства.

Таблица 48

Биологическое действие сополимеров винилового спирта и винилацетата различного строения и состава при однократном внутрибрюшном введении белым крысам в дозе 5 г/кг массы животного

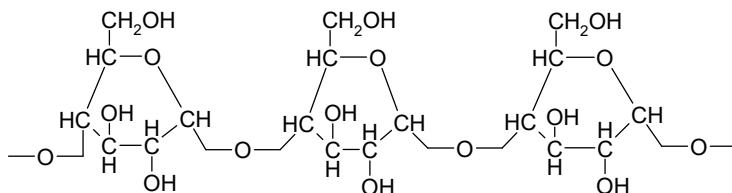
| Блочные сополимеры | | Статистические сополимеры | | Сополимеры, полученные в метаноле | | | Сополимеры, полученные в этаноле | | |
|-------------------------------|----------------|-------------------------------|----------------|-----------------------------------|-------------------|----------------|----------------------------------|-------------------|----------------|
| Содержание звеньев ВА, % мол. | Летальность, % | Содержание звеньев ВА, % мол. | Летальность, % | Содержание звеньев ВА, % мол. | Поражение глаз, % | Летальность, % | Содержание звеньев ВА, % мол. | Поражение глаз, % | Летальность, % |
| 1,0 | 0 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 3,5 | 60 | 3,1 | 0 | 2,0 | 0 | 80 | 3,5 | 0 | 0 |
| 5,5 | 100 | 4,4 | 100 | 5,0 | 60 | 20 | 8,5 | 0 | 0 |
| 10,0 | 100 | 10,0 | 100 | 11,0 | 100 | 0 | 11,0 | 0 | 0 |
| 15,0 | 100 | — | — | 16,0 | 80 | 20 | — | — | — |
| 17,3 | 100 | 17,4 | 100 | — | — | — | 17,4 | 0 | 0 |

37.3. Крахмал

Свойства крахмала и его применение

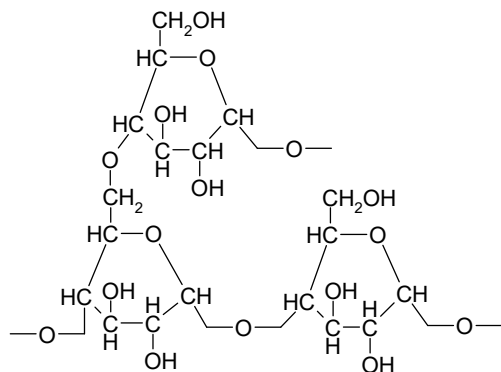
Крахмал – естественно образующийся полисахарид, широко распространенный в природе. Наиболее важное промышленное значение имеют крахмалы, получаемые из зерна (например, кукурузный), из клубней растений (например, картофельный).

Большинство сортов крахмала содержит полимеры двух типов, различающиеся по молекулярному весу и химическому строению. Линейный полимер амилоза состоит из глюкопиранозных звеньев, соединенных α -1,4-гликозидными связями. Его молекулярный вес 10 000...400 000. Обычно применяемые в промышленности крахмалы содержат примерно 15...30% амилозы.



Амилозная цепь

Разветвленный полимер – амилопектин – образуется из глюкопиранозных звеньев (молекулярный вес иногда выше 100 000), соединенных не только α -1,4-глюкозидными связями, но и α -1,6-связями.



Амилопективная разветвленная цепь

Крахмал и его компоненты образуют ряд сложных и простых эфиров. Амилоза легко образует нерастворимые комплексы со спиртами, жирными кислотами, фенолами, нитропарафинами, пиридином. Амилопектин образует нерастворимый комплекс с гидроокисью алюминия.

Получают крахмал в промышленности из картофеля и кукурузы, реже для этих целей используют пшеницу, рис и другие растения.

Крахмал имеет чрезвычайно широкое применение в различных отраслях промышленности. Его перерабатывают в патоку и глюкозу, используют для приготовления кулинарных и кондитерских изделий, колбас. В пищевых продуктах (хлебе, крупах, картофеле) содержится основная потребность человека в углеводах. Крахмал является сырьем для производства спирта, ацетона, молочной и лимонной кислот, а также других продуктов. Крахмал применяется в составе питательных сред в производстве антибиотиков и витаминов. Крахмал используется для шпихтования тканей, загустки красок, для проклейки бумаги и картона, производства декстринов и клеев.

При нагревании в воде происходит клейстеризация крахмала, представляющая собой сложный процесс, идущий в три основные стадии. Сначала крахмальные зерна набухают, присоединяя небольшое количество воды. При повышении температуры присоединяется большое количество воды, сопровождающееся сильным набуханием зерен с увеличением их объема в сотни раз и повышением вязкости раствора. Эта стадия обратима. Набухание происходит вследствие разрыва водородных связей и гидратации макромолекул полисахаридов. На последней стадии растворимые полисахариды извлекаются водой, зерна теряют форму, превращаясь в мешочки, суспендированные в растворе.

Одна из областей применения крахмала в технике – стабилизация реакционной системы в процессах полимеризации.

Анализ крахмала

Крахмал окрашивается йодом в синий цвет. Амилоза с йодом дает интенсивное синее окрашивание с максимумом поглощения при 620...650 нм, а амилопектин – красно-фиолетовое с максимумом поглощения при 520...580 нм. Для качественного обнаружения крахмала используют йодную реакцию (микроскопическое исследование).

Количественное определение крахмала производят негидролитическими и гидролитическими методами.

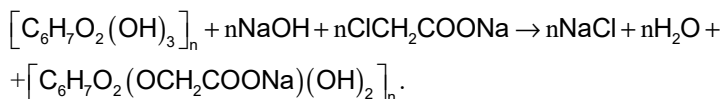
Негидролитические методы основаны на определении крахмала, извлеченного растворителями. В качестве растворителей используют холодную соляную кислоту, надхлорную, трихлоруксусную, сульфосалициловую кислоты, растворы CaCl_2 , ZnCl_2 , MgCl_2 , щелочи, глицерин, формамид и др. Крахмал осаждают спиртом и определяют весовым путем, поляриметрически или йодометрически. Крахмал осаждают также в виде производных, например в виде комплекса с йодом.

Гидролитические методы основаны на определении восстанавливающих веществ (глюкозы), образующихся при гидролизе крахмала кислотами или ферментами.

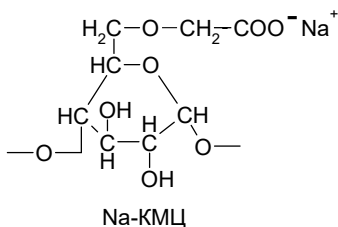
37.4. Карбоксиметилцеллюлоза

Строение и свойства карбоксиметилцеллюлозы

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) представляет собой простой эфир целлюлозы и оксиуксусной (гликолевой) кислоты. Для получения КМЦ в промышленности целлюлозу обрабатывают щелочью, а затем алкалицеллюлоза взаимодействует с монохлоруксусной кислотой или ее натриевой солью:



Теоретически реакция должна заканчиваться введением трех карбоксиметильных групп в ангидроглюкозное звено целлюлозы. Фактически же в любой молекуле замещающие группы распределены вдоль цепи неупорядоченно – одни при первичных, а другие при вторичных гидроксильных группах (при полном отсутствии звеньев с обоими замещенными вторичными гидроксильными группами). Ангидроглюкозное звено натрийкарбоксиметилцеллюлозы (Na-KMЦ) со степенью замещения, равной единице, может быть представлено приведенной ниже структурной формулой:



Оптимальное сочетание физических свойств технической натриевой соли достигается при замещении от 0,4 до 1,4 (чаще всего 0,7) и степенью полимеризации $n = 200 \dots 3000$. Свободная кислота (КМЦ) со степенью замещения 1,4 и ниже не растворяется в воде, тогда как натриевая соль (Na-КМЦ) уже при степени замещения 0,3 или выше – растворима. Таким образом, при подкислении водных растворов Na-КМЦ свободная кислота выпадает в осадок. Кислотная форма КМЦ не плавится и не может быть растворена без нейтрализации, поэтому продукт не имеет широкого применения.

Na-КМЦ растворяется в воде, 50%-ном водном этаноле, 40%-ном ацетоне; в других органических растворителях не растворяется.

Продукт замещения ниже 0,4 растворяется в водных растворах щелочей. Na-КМЦ – порошкообразный или волокнистый продукт белого или кремового цвета с насыпной плотностью $400 \dots 800 \text{ кг/м}^3$. КМЦ совмещается с водорастворимыми смолами, например с гуммиарабиком, казеином, крахмалом, желатиной, пектином, а также с глицерином, некоторыми гликолями и их производными.

Важным свойством Na-КМЦ является способность образовывать высоковязкие водные растворы при перемешивании сухого порошка в воде. Вязкость водных растворов можно регулировать в широких пределах, поэтому они применяются в качестве загущающих, диспергирующих и стабилизирующих агентов.

В водных растворах Na-КМЦ является полиэлектролитом и проявляет свойства защитных коллоидов, а также имеет высокую биологическую устойчивость, физиологическую инертность.

Области применения КМЦ и Na-КМЦ многочисленны: производство моющих веществ, нефтяная, фармацевтическая, текстильная, пищевая, бумажная и другие отрасли.

Производство синтетических моющих средств потребляет Na-КМЦ в качестве ресорбента.

Возможность использования Na-КМЦ в составе моющего средства связана с адсорбцией полимерного аниона на целлюлозном волокне, что увеличивает отталкивание от волокна грязевых частиц, в большинстве случаев также несущих отрицательный заряд. Стабилизация глинистых суспензий при введении Na-КМЦ (основное направление ее использования – при бурении скважин в нефтяной и горнодобывающей промышленности) осуществляется

за счет образования структурированной защитной пленки. К глинистому раствору при бурении нефтяных скважин добавляют менее 1% КМЦ, что повышает вязкость раствора, облегчает закупоривание пористых образований в скважине и предупреждает потерю воды из раствора.

В текстильной промышленности Na-КМЦ используют для шлихтования нитей основы, а также как загуститель для печатных красок. Очищенные сорта этого продукта можно добавлять в пищу, а также в косметические и фармацевтические препараты. Например, Na-КМЦ является очень хорошим стабилизатором для мороженого. Она препятствует образованию кристаллов льда и тем самым облегчает взбивание, необходимое для введения мельчайших пузырьков воздуха, улучшающих консистенцию мороженого и понижающих плотность его в упаковке.

Na-КМЦ – ценный продукт для приготовления водорастворимых клеевых составов, нашедших применение как клеящая основа паст для обоев, для стабилизации латексов. В керамической промышленности Na-КМЦ служит в качестве связующего и в качестве диспергатора, облегчающего сохранение керамических глазурей в состоянии суспензии. В бумажной промышленности она используется для повышения прочности плотной прокладочной бумаги, для увеличения глянца мелованного картона, идущего на изготовление коробок, а также как средство, облегчающее диспергирование печатных красок и чернил при их удалении.

Крупным потребителем Na-КМЦ является химическая промышленность. Например, карбоксиметилирование хлопчатобумажных тканей применяется для модифицирования их свойств (с целью придания ионообменных свойств). Наконец, Na-КМЦ используется в качестве стабилизатора суспензий при получении в промышленности полимеров суспензионным методом.

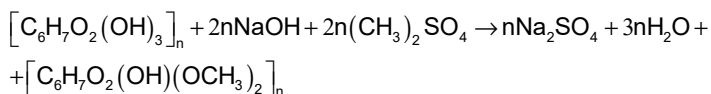
Контроль карбоксиметилцеллюлозы

Определение степени замещения в Na-КМЦ проводят путем осаждения медной соли КМЦ с последующим определением связанной меди, а также титрованием (потенциометрическим или в присутствии индикатора). Na-КМЦ и КМЦ отличаются растворимостью в воде, а потому для их определения возможно проверить растворимость в воде.

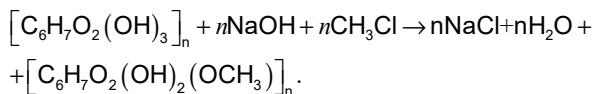
37.5. Метилцеллюлоза

Строение, свойства метилцеллюлозы и ее применение

Метилцеллюлоза – простой эфир целлюлозы и метилового спирта. Получают метилцеллюлозу действием на щелочную целлюлозу (алкалицеллюлозу) диметилсульфата:



или действием метилхлорида:



Метилхлорид менее токсичен и имеет более низкую стоимость, а потому применяется чаще.

В промышленности производят метиловые эфиры целлюлозы различной степени замещения, имеющие общую формулу $\left[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x}(\text{OCH}_3)_x \right]_n$.

Практический интерес представляют продукты метоксилирования со степенью замещения 1,27...1,54 (22...26% метоксильных групп), известные как водорастворимая метилцеллюлоза. В холодной воде растворима метилцеллюлоза, содержащая от 14 до 33% метоксильных групп. Гигроскопичность метилцеллюлозы увеличивается с повышением содержания метоксильных групп:

| | | | | |
|----------------------------------|-----|------|------|------|
| содержание метоксильных групп, % | 0 | 2,55 | 9,6 | 13,6 |
| гигроскопичность, вес. % | 7,9 | 8,2 | 10,3 | 10,5 |

В горячей воде растворима лишь низкомолекулярная метилцеллюлоза. Вязкость растворов метилцеллюлозы изменяется с увеличением температуры: сначала вязкость падает, а затем резко возрастает и в температурном интервале между 40 и 70°C застудневает. Температура застудневания зависит от молекулярного веса и концентрации метилцеллюлозы. При растворении 6...7% метилцеллюлозы в воде получают полезные загустители и диспергаторы.

Метилцеллюлоза с содержанием 3...4% метоксильных групп нерастворима в воде и известна как щелочерастворимая метилцеллюлоза.

По внешнему виду метилцеллюлоза – порошкообразный или волокнистый продукт белого или кремового цвета с плотностью 1290...1310 кг/м³.

Наибольшее техническое применение имеют водные растворы метилцеллюлозы. Водорастворимая метилцеллюлоза применяется в качестве клеящих и аппретирующих составов, как пенообразователь и эмульгатор в текстильной, фармацевтической, лакокрасочной, бумажной, пищевой и других отраслях промышленности. Чистую метилцеллюлозу или метилцеллюлозу в смеси с гидрофильными белками или крахмалом используют в качестве клея. Водные растворы метилцеллюлозы вводят в состав печатных красок для текстильных товаров, а также косметических препаратов и зубных паст. Пленки из растворов метилцеллюлозы бесцветны и прозрачны, их применяют для покрытия бумаги (мелирование бумаги). Добавляя к водным растворам метилцеллюлозы водорастворимую мочевиноформальдегидную или меламиноформальдегидную смолу, можно приготовить водостойкие пленки. Тонкие пленки из метилцеллюлозы обладают высокой стойкостью к жирам и маслам.

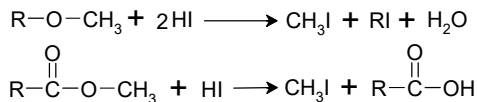
Метилцеллюлоза безвредна для организма человека, нетоксична, а потому используется в заправках к салатам и как загуститель пищевых продуктов.

Наконец, метилцеллюлоза – неионогенное поверхностно-активное вещество, используемое в процессах синтеза полимеров.

Анализ метилцеллюлозы

Определение метоксильных и этоксильных групп

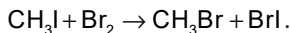
При действии кипящей йодистоводородной кислоты, соединения, содержащие спиртовой радикал (простые и сложные эфиры), разлагаются с образованием йодистых алкилов:



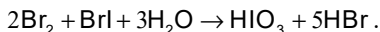
Образовавшийся йодистый метил (этил) может быть удален из реакционной массы и количественно определен объемным или весовым методами.

Объемное определение по методу Фибока

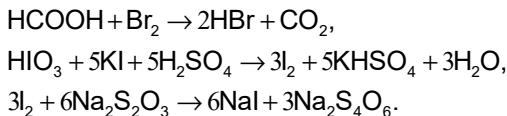
При взаимодействии йодистого алкила с бромом образуется бромистый алкил и бромид:



Избытком брома бромид окисляется в йодноватую кислоту:



Непрореагировавший бром восстанавливают муравьиной кислотой, а выделившийся после добавления йодистого калия и подкисления йод оттитровывают тиосульфатом натрия:



Этот метод отличается большой точностью, даже при очень малых количествах вещества, так как одна метоксильная группа (или этоксильная группа) выделяет шесть эквивалентов йода.

Для выполнения анализа потребуются реактивы:

- HI, $\rho = 1700 \text{ кг/м}^3$;
- фосфор красный;
- бром;
- CH_3COONa , 10%-ный раствор в ледяной уксусной кислоте;
- $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 5%-ный раствор;
- углекислый газ;
- муравьиная кислота, 80...100%;
- H_2SO_4 , 10%-ный раствор;

- фенол;
- метиловый красный, 0,1%-ный раствор в 60%-ном спирте.

Для анализа применяют йодистоводородную кислоту с концентрацией 55...57% ($\rho = 1700 \text{ кг/м}^3$; температура кипения 127°C). С целью очистки от летучих примесей кислоту нагревают 2 ч с обратным холодильником в токе углекислого газа или азота, а затем перегоняют из колбы с дефлегматором с небольшим количеством фосфора в токе инертного газа, отбирая фракцию с $T_{\text{кип}} 127^\circ\text{C}$. Хранят кислоту в темной склянке с пришлифованной пробкой.

50...60 г красного фосфора обрабатывают на кипящей водяной бане 200...250 мл 15%-ного водного раствора аммиака в течение 30 мин. Затем фосфор отфильтровывают на воронке Бюхнера с помощью водоструйного насоса, промывают горячей дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод по метиловому оранжевому.

Осадок обезвреживают спиртом-ректификатом, сушат на воздухе и хранят в склянке с пришлифованной пробкой. Для приготовления взвеси красного фосфора в воде в колбу помещают 10 г высушенного фосфора и приливают 200 мл воды. Перед употреблением воду сливают, заливают новую порцию воды, энергично встряхивают и через 10...15 мин нужное количество взвеси вливают в промывной сосуд.

Ход определения

На рисунке 28 представлен прибор Фибока для выполнения количественного определения алкоксильных групп объемным методом.

В промывную склянку 2 помещают небольшое количество взвеси красного фосфора в воде для поглощения йода и йодистоводородной кислоты. В поглотительную склянку 3 заливают 12 мл раствора CH_3COONa в ледяной уксусной кислоте, прибавляют 15...20 капель брома и смесь хорошо перемешивают. Наклоняя склянки, переливают в поглотительную склянку 4 примерно третью часть жидкости. Поглотительные склянки присоединяют к прибору, предварительно смазав шлиф. В пробирку 5 наливают 3...5 мл раствора CH_3COONa и добавляют 5 капель брома.

В реакционную колбу 1 помещают навеску измельченного и высушенного вещества (0,05...0,06 г), взвешенного с точностью до 0,0001 и 1,0...1,5 мл расплавленного фенола и нагревают колбу на глицериновой бане до растворения или набухания навески (в качестве растворителя можно применять смесь фенола и безводного уксусного ангидрида: на 0,06 г вещества необходимо 1 г фенола и 30 капель уксусного ангидрида). Затем в охлажденную колбу для обеспечения равномерного кипения вносят около 0,2 г сухого красного фосфора и 5 мл свежеперегнанной йодистоводородной кислоты и соединяют шлифы.

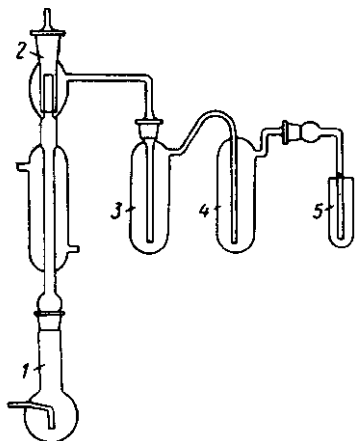


Рисунок 28 – Прибор Фибока: 1 – реакционная колба; 2 – промывная склянка; 3, 4 – поглотительные сосуды; 5 – пробирка.

Поступление углекислого газа из газометра или аппарата Киппа регулируют таким образом, чтобы через промывную склянку с раствором уксуснокислого свинца, помещенную перед прибором, проходило 1...2 пузырька в секунду. Когда ток углекислого газа отрегулирован, трубку, подающую газ в колбу, соединяют с газометром, поглотительные склянки загораживают асбестовым экраном и начинают нагревать колбу на глицериновой бане до легкого кипения смеси. Нагревание при легком кипении ведут в течение 2 ч.

Через 2 ч снимают поглотительные сосуды 3 и 4, отставляют баню и приоткрывают пробку промывной склянки 2, после чего прекращают подачу углекислого газа. Содержимое поглотительных сосудов, многократно обмывая их дистиллированной водой из промывной склянки, количественно переносят в коническую колбу с пришлифованной пробкой емкостью 500 мл (перед сливом раствора из поглотительных сосудов в колбу вносят 1,5 г CH_3COONa и растворяют его в небольшом количестве воды). Общий объем жидкости в колбе должен быть около 100...150 мл.

Затем в колбу приливают 5...10 капль муравьиной кислоты и смесь встряхивают, приоткрыв пробку колбы, так как при этом выделяется углекислый газ. При правильном проведении анализа желтая окраска брома исчезает уже через несколько секунд. В противном случае приливают еще несколько капль муравьиной кислоты. Если повторные добавления муравьиной кислоты не приводят к исчезновению желтой окраски, то это указывает на неправильное проведение анализа (слишком быстрое пропускание углекислого газа).

При добавлении к обесцвеченному раствору 1..2 капль метилового красного не должно исчезать розовое окрашивание (если окрашивание исчезает, добавляют еще несколько капль муравьиной кислоты и повторно проверяют индикатором). К свободному от брома раствору приливают 15 мл раствора KI и 10 мл раствора H_2SO_4 , содержимое колбы перемешивают и через 5...10 мин выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия, применяя в конце титрования крахмал.

Анализируют две пробы. В аналогичных условиях проводят контрольный опыт.

Содержание алкоксигрупп x (в %) рассчитывают по формуле

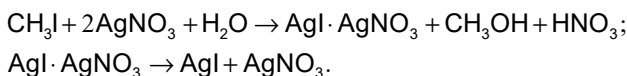
$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot F}{g} \cdot 100,$$

где V_1 – объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл; V_2 – объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование рабочей пробы, мл; F – поправочный коэффициент к титру 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; K – количество алкоксигрупп, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, г, для группы $-\text{OCH}_3$ $K = 0,000517$ г, для группы $-\text{OC}_2\text{H}_5$ $K = 0,000751$ г; g – навеска анализируемого вещества, г.

Весовое определение алкоксигрупп по методу Цейзеля – Прегля

Весовой метод не пригоден для анализа веществ, содержащих серу и отщепляющих сероводород при нагревании с йодистоводородной кислотой, а также для анализа веществ, содержащих азот.

Метод основан на способности йодистого алкила при взаимодействии с раствором азотнокислого серебра давать двойную соль серебра. Эта соль при разбавлении водой и нагревании распадается с образованием йодистого серебра, по количеству которого рассчитывают содержание алкоксильных групп:



Для выполнения анализа потребуется йодистоводородная кислота, очистку которой проводят так же, как описано в методе Фибока. Очистку красного фосфора, подготовку прибора и растворение навески исследуемого вещества проводят по методике, описанной в объемном методе Фибока. Необходимо приготовить 5%-ный раствор ацетата свинца, 1%-ный раствор AgNO_3 , 10%-ный раствор HNO_3 , а также потребуется этиловый спирт и концентрированная серная кислота H_2SO_4 ($\rho = 1840$ кг/м³). Раствор азотнокислого серебра готовят растворением 12 г AgNO_3 в 10 мл дистиллированной воды и 90 мл спирта-ректификата.

Ход определения

На рисунке 29 представлен прибор Цейзеля для количественного определения алкоксильных групп весовым методом.

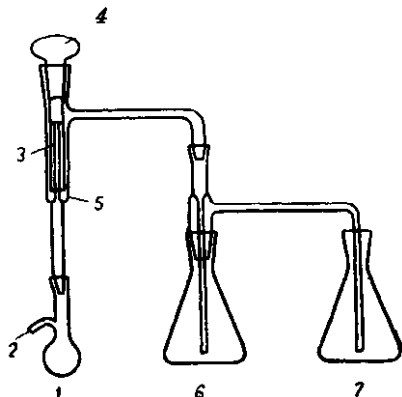


Рисунок 29 – Прибор Цейделя: 1 – реакционная колба; 2 – трубка для подачи углекислого газа; 3 – трубка; 4 – пробка; 5 – промывная склянка; 6, 7 – поглощительные колбы.

В промывную склянку 5 вносят (при опрокидывании) 0,5 г красного фосфора и добавляют дистиллированную воду в количестве, достаточном для погружения кончика трубки, подающей газ. В промывной склянке йодистый алкил очищается от йода и йодистоводородной кислоты. В поглощительные колбы 6 и 7 наливают свежеприготовленный раствор азотнокислого серебра, заполнив их примерно на одну треть. В реакционную колбу 1 помещают навеску измельченного и высушенного анализируемого вещества (0,17...0,25 г), взвешенного с точностью до 0,0002 г, 10...25 мл йодистоводородной кислоты, так чтобы кончик трубки, подающей углекислый газ, был погружен в жидкость и небольшое количество (на кончике пинцета) красного фосфора. После этого колбу быстро соединяют с промывным прибором и приемниками.

Через боковую трубку в реакционную колбу из газометра через склянку с раствором $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ пропускают углекислый газ со скоростью 1...2 пузырька в секунду.

Реакционную колбу осторожно нагревают на глицириновой бане до легкого кипения содержимого. По мере выделения и поглощения йодистого алкила раствором AgNO_3 раствор благодаря образованию двойной соли мутнеет, а затем в приемниках выпадает белый осадок. Нагревание продолжают до тех пор, пока слой жидкости в приемниках над осевшим осадком не станет прозрачным, после чего нагревание продолжают еще полчаса. Все определение занимает 2...3 ч.

Раствор и осадок из приемников количественно (см. методику Фибока) переносят в стакан, разбавляют водой до 500 мл и выпаривают на кипящей водяной бане на четверть объема для разложения двойной соли. При этом выделяется йодистое серебро, которое после добавления 3...5 мл 10%-ный HNO_3 и кипячения осаждается на дно стакана.

Йодистое серебро отфильтровывают через фильтр Шотта или фильтр Гуча с асбестовым слоем, промывают 10%-ный HNO_3 , дистиллированной водой, а затем спиртом (15...20 мл) и сушат в термостате при 105...110°C до постоянной массы.

Содержание алкоксигрупп x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{A \cdot K}{g} \cdot 100,$$

где A – количество образовавшегося AgI , г; K – количество алкоксигрупп, эквивалентное 1 г AgI , г: для группы $-\text{OCH}_3$ $K = 0,1325$ г, для группы $-\text{OC}_2\text{H}_5$ $K = 0,1925$ г; g – навеска анализируемого вещества, г.

Метоксильные группы метилцеллюлозы весьма устойчивы к омылению и отщепляются количественно лишь при температуре $110\ldots 130^\circ\text{C}$ под действием концентрированных растворов HI с выделением CH_3I и одновременным разрушением целлюлозы. Эту реакцию используют для определения степени этерификации метилцеллюлозы.

Ход определения метоксильных групп метилцеллюлозы

В две конические колбы емкостью по 250 мл с притертыми пробками берут точные навески метилцеллюлозы $0,5\ldots 1,0$ г, приливают точно по 20 мл 0,5 н. водного раствора HI и кипятят с обратными холодильниками при 130°C в течение 1 ч. Спустя час пробы титруют 0,5 н. водным раствором едкого кали в присутствии фенолфталеина. Одновременно проводят контрольный опыт, без навески.

Метоксильное число x (в %) определяют по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,0285}{g} \cdot 100,$$

где V_1 – объем 0,5 н. раствора KOH , израсходованный на титрование HI в контрольном опыте, мл; V_2 – объем 0,5 н. раствора KOH , израсходованный на титрование несвязанной HI в пробе с навеской, мл; K – поправочный коэффициент к титру 0,5 н. KOH ; 0,0285 – количество метоксигрупп, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора KOH ; g – навеска вещества, г.

37.6. Полиакриловая и полиметакриловая кислоты и их соли

Акриловая и метакриловая кислоты полимеризуются с образованием твердых полимерных кислот, которые в зависимости от молекулярного веса растворяются или набухают в воде. В отличие от своих эфиров, сами высокомолекулярные кислоты ионизируются и в нейтральных водных растворах ведут себя подобно гетерополярным коллоидам, напоминая в этом отношении белки.

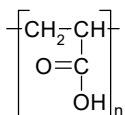
Гомополимеры акриловой и метакриловой кислот и их щелочные соли неприменимы в качестве обычных пластиков, волокон или пленок из-за водочувствительности. В сухом виде они хрупкие, при нагревании сохраняют свою твердость. При высоких температурах они подвергаются сшиванию и в конце концов обугливаются без деполимеризации.

Водорастворимые соли полиакриловой и полиметакриловой кислот, а также их сополимеры предложено использовать в качестве загустителей печатных красок, средств для повышения жесткости в текстильной и ковровой

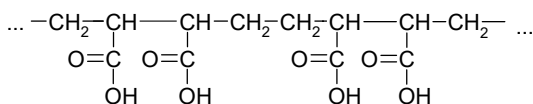
промышленности, модификаторов камедей и крахмалов для получения специальных водных клеев, защитных коллоидов (стабилизаторов) и эмульгаторов, средств для обработки кожи. Водорастворимые полимеры – кислоты, их соли и амиды – находят применение для шлихтования нитей основы и для их защиты при тканье. Цель такого шлихтования – снижение обрывности и предохранение нитей от истирания в процессе тканья.

Щелочные соли образуют вязкие водные растворы. Полиакрилат натрия совмещается с большей частью анионных и неионных дисперсий и, в отличие от многих природных камедей, не повреждается бактериями и стоек к гидролизу. Кроме того, он является основным ингредиентом добавок для улучшения почвы, применяется в лакокрасочном деле и при составлении смесей на основе каучукового латекса. Для изменения механической прочности, эластичности, проницаемости, водорастворимости, химической инертности и стойкости против эрозии перспективным оказалось применение полиакрилата кальция.

Полиакриловая кислота



Полимер акриловой кислоты – твердый продукт белого цвета, нерастворим в мономере, бензоле, кумоле, толуоле, хлорированных углеводородах, ацетоне; растворяется в воде, формамиде, с трудом растворяется в низших спиртах. Наиболее вероятным представляется строение полимерной цепи «голова к голове»:



Водный раствор полиакриловой кислоты является типичным полиэлектролитом. Выше 230...240°C начинается деструкция полимера без перехода в высокоэластическое состояние.

По химическим свойствам полиакриловую кислоту можно отнести к многоосновным насыщенным органическим кислотам, имеющим низкую степень диссоциации. Соли полиакриловых кислот образуются при действии на ее водные растворы оснований или солей более сильных кислот. Полиакриловая кислота легко этерифицируется diaзометаном с образованием полиметилакрилата. При обработке полиметакриловой кислоты большим избытком гидразингидрата образуется полиакрилгидразид. Полиакриловая кислота не реагирует с KMnO_4 , концентрированной HNO_3 . Водные растворы полиакриловой кислоты под действием рентгеновских лучей структурируются. В кислых и слабощелочных растворах в присутствии металлического железа и его солей, а также солей тяжелых металлов полиакриловая кислота деструктируется.

Полиакриловую кислоту получают полимеризацией акриловой кислоты (теплота полимеризации 18,5 ккал/моль) в присутствии инициаторов ради-

кального типа, под действием света в присутствии 2,7-дихлордифенилсульфона, а также под действием γ -излучения. Для облегчения отвода тепла процесс целесообразно проводить в растворах с концентрацией не выше 25%. В водных растворах полимеризация инициируется перекисью водорода, персульфатами, гидроперекисью кумола (изопропилбензола). В реакцию могут вступать только недиссоциированные молекулы акриловой кислоты. В водных растворах при $\text{pH} > 6$ полимеризация не идет. В органических растворах (бензол, толуол, ксилол и др.) полимеризация акриловой кислоты инициируется органическими перекисями, динитрилом азо-*бис*-изомасляной кислоты. Ингибиторами могут служить гидрохинон, безводные производные мышьяка, аммония, олова, растворимые в мономере соли металлов, порошкообразная медь и другие соединения. В присутствии регуляторов – метилового, этилового и аллилового спиртов, а также тиогликолевой кислоты образуется полимер с меньшим молекулярным весом. Акриловая кислота не полимеризуется даже при длительном нагревании в атмосфере азота при 180°C , а также при действии инициаторов ионного типа.

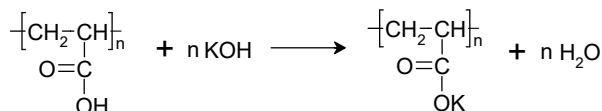
Полиакриловая кислота представляет интерес как полупродукт для синтеза многих полимеров, которые нельзя получать полимеризацией соответствующих мономеров. Широкое применение находят водорастворимые производные полиакриловой кислоты (например, соли), нашедшие применение в качестве загустителей растворов и суспензий, для шлихтовки искусственных волокон и многочисленных других перечисленных ранее целей. Полиакриловая кислота широко используется также в качестве эмульгатора и стабилизатора в процессах синтеза полимеров.

Идентификация полиакриловой кислоты

Под действием УФ-лучей полиакриловая кислота флуоресцирует ярко-голубым светом с красноватым оттенком. Для идентификации полиакриловой кислоты можно использовать широко известные и разнообразные методы: растворимость, молекулярную массу, температуру размягчения, ИК-спектроскопию и др. Для количественного анализа целесообразен функциональный анализ – определение кислотного числа.

Определение кислотного числа

Количество карбоксильных групп, имеющих в полимере, характеризуется кислотным числом и может быть определено титрованием щелочью растворенной навески вещества. Реакция нейтрализации полиакриловой кислоты протекает по схеме:



Две точные навески полимера (0,5...1,0 г), помещенные в конические колбы емкостью 250 мл, растворяют в подходящем растворителе, проверив

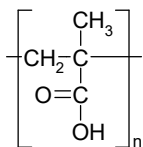
предварительно его нейтральность. Раствор оттитровывают 0,5 н. спиртовым раствором КОН в присутствии фенолфталеина и рассчитывают кислотное число, т. е. число миллиграммов КОН, необходимое для нейтрализации свободных карбоксильных групп, содержащихся в одном грамме испытуемого вещества. Кислотное число (КЧ) рассчитывается по формуле

$$\text{КЧ} = \frac{a \cdot T \cdot 1000}{g},$$

где a – количество 0,5 н. раствора КОН, израсходованное на титрование навески, мл; T – титр 0,5 н. раствора КОН, г/мл; g – навеска, г.

Из двух определений берут среднее значение.

Полиметакриловая кислота



Полиметакриловая кислота – карбоцепной полимер; белый, непрозрачный, хрупкий продукт, растворимый в воде, метаноле, диоксане, тетрагидрофуране и растворах разбавленных щелочей; нерастворим в своем мономере и большинстве органических растворителей.

При нагревании (200...300°C) полиметакриловая кислота разлагается, не размягчаясь; в вакууме при 200°C внутримолекулярно циклизуется с отщеплением воды и образованием ангидридных групп.

Полиметакриловая кислота – слабый полиэлектролит. Свойства ее в разбавленных растворах типичны для этого класса соединений, среди которых наиболее характерны реакции с образованием солей и сложных эфиров при участии карбоксильных групп полимерной кислоты. В концентрированных растворах полиметакриловая кислота обнаруживает тенденцию к гелеобразованию. Особенностью гелей полиметакриловой кислоты является то, что макромолекулы в них находятся в глобулярной, свернутой форме, в отличие от обычных гелей других полимеров, образованных развернутыми цепями. Ультразвук, рентгеновские и γ -лучи, электронное излучение большой энергии при действии на полиметакриловую кислоту, находящуюся в растворе или в твердом состоянии, вызывают деструкцию полимера, более сильную в присутствии окисляющих агентов.

Известны изотактическая, синдиотактическая и атактическая полиметакриловые кислоты.

Атактическую полиметакриловую кислоту получают полимеризацией метакриловой кислоты по радикальному механизму в блоке (обычно используя в качестве инициаторов перекись бензоила, динитрил азо-*бис*-изомасляной кислоты и др.) или в водном растворе (используя для иницирования перекись водорода или водорастворимые окислительно-восстановительные системы).

Синдиотактическую полиметакриловую кислоту (температура плавления 230...250°C) получают гидролизом поли-1,3,5-трифенилбензилметакрилата или радиационной полимеризацией метакриловой кислоты при низких температурах.

Изотактическую полиметакриловую кислоту получают гидролизом изотактического полиметилметакрилата.

Стереоизомеры полиметакриловой кислоты заметно отличаются друг от друга по кривым титрования, энтальпиям диссоциации, способности связывать низкомолекулярные ионы и растворимости.

Молекулярный вес полиметакриловой кислоты может быть оценен по характеристической вязкости ее растворов в безводном метаноле: $[\eta] = 2,42 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,5}$.

Полиметакриловая кислота из-за большой гигроскопичности не находит широкого применения в чистом виде. Она используется как загуститель при приготовлении клеев и лаков, в качестве диспергирующего или эмульгирующего агента. Области использования полиметакриловой кислоты и ее солей аналогичны с полиакриловой кислотой и ее солями.

Анализ полиметакриловой кислоты

Для идентификации полиметакриловой кислоты можно использовать те же физические методы, что и для полиакриловой: ИК-спектроскопию, определение растворимости, температуры размягчения, плотности, показателя преломления, молекулярного веса.

Для количественного определения используется функциональный анализ – определение кислотного числа по методике, описанной для анализа полиакриловой кислоты (с. 233).

Для регулирования молекулярной массы полиэтилена и полипропилена в процессе полимеризации пропилена и этилена используют водород.

38.1. Строение и свойства водорода

Водород – бесцветный газ без запаха и вкуса. С воздухом образует взрывоопасные смеси. Физические свойства водорода характеризуют нижеследующие свойства.

Температура, К (°C):

| | |
|----------------------------|-----------------|
| кипения при 760 мм рт. ст. | – 20,1 (–252,9) |
| плавления | – 13,9 (–259,1) |
| самовоспламенения | – 783 (510) |
| критическая | – (–240) |

Давление критическое, атм

– 12,8

Критическая плотность, кг/м³

– 31,2

Плотность, кг/м³:

| | |
|---------------------------------|----------|
| газа (при 0°C и 760 мм рт. ст.) | – 0,0899 |
| жидкости (при –253°C) | – 70,8 |
| твердого водорода (при –262°C) | – 80,7 |
| газа относительно воздуха | – 0,0695 |

Вязкость, мПз:

| | |
|----------------------------------|--------|
| газа (при 15°C и 760 мм рт. ст.) | – 83 |
| газа (при –253°C) | – 12,6 |
| жидкости (при –259°C) | – 138 |

Удельная теплоемкость, кал/(г·К):

| | |
|----------------------------------|--------|
| газа (C_p) (0...200°C) | – 3,44 |
| газа (C_v) (0...200°C) | – 2,46 |
| C_p/C_v газа | – 1,40 |
| жидкости (при –251,8°C) | – 2,33 |
| твердого водорода (при –259,6°C) | – 0,63 |

Теплота плавления, кал/г (–259°C)

– 13,89

Теплота кипения, кал/г (–253°C)

– 107

Теплопроводность, кал/(с·см·К) (при 0°C)

– 0,00038

Растворимость в воде при 25°C, мл/г:

| | |
|-------------|----------|
| при 1 атм | – 0,0182 |
| при 100 атм | – 1,785 |
| при 560 атм | – 8,328 |

Зависимость теплопроводности от температуры выражается формулой

$$\lambda_T = \lambda_0 \cdot \frac{367}{T + 94} \cdot \left(-\frac{T}{273} \right)^{3/2}.$$

Относительное изменение объема с изменением давления при 0°C и 99,85°C показано ниже.

| Давление, атм | 1 | 100 | 200 | 400 | 1000 |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0°C | 1,0000 | 0,0100 | 0,0057 | 0,0032 | 0,0017 |
| 99,85°C | 1,3656 | 0,0144 | 0,0076 | 0,0041 | 0,0021 |

Водород растворим во многих металлах (Ni, Pt, Pd и др.). Наибольшая растворимость наблюдается в палладии: 850 объемов на 1 объем палладия.

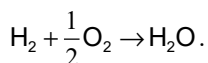
С растворимостью водорода в металлах связана его способность диффундировать через них. Такая диффузия сопровождается газовой коррозией, обусловленной разрушением углеродистого сплава металла (например, стали) вследствие декарбонизации.

При высоких температурах молекулярный водород диссоциирует на атомы. Степень диссоциации K_d при 1 атм составляет:

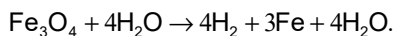
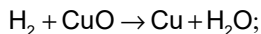
| | | | | |
|----------------|-----------------------|----------------------|--------|--------|
| K_d | $2,56 \cdot 10^{-34}$ | $1,22 \cdot 10^{-3}$ | 0,9469 | 0,9996 |
| Температура, К | 200 | 2000 | 5000 | 10 000 |

Атомарный водород образуется также при получении его различными химическими реакциями: например, действием Zn на HCl. Однако существование водорода в атомарном состоянии длится лишь короткое время – атомы водорода рекомбинируют в молекулы H_2 с выделением теплоты, численно равной теплоте диссоциации. Атомарный водород обладает повышенной химической активностью по сравнению с молекулярным.

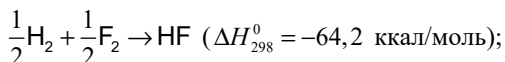
В химических соединениях водород всегда одновалентен, являясь в основном электроположительным элементом (лишь в гидридах металлов он электровалентен). Водород хороший восстановитель. При обычных условиях молекулярный водород сравнительно малоактивен, непосредственно соединяется лишь с наиболее активными из неметаллов (с фтором, а на свету и с хлором). Однако при нагревании он вступает в реакции со многими элементами. С кислородом водород образует воду:

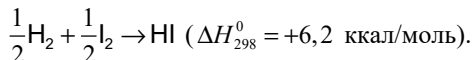
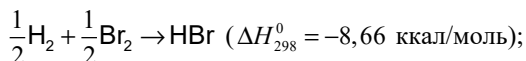
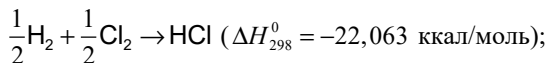


Теплота реакции при 1 атм и 25°C $\Delta H_{298}^0 = -68,3174$ ккал/моль (реакция экзотермична). При обычных температурах эта реакция протекает медленно, выше 550°C – со взрывом. Водород отнимает кислород от оксидов металлов и используется для их восстановления:



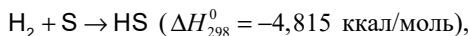
С галогенами водород образует галогеноводороды:



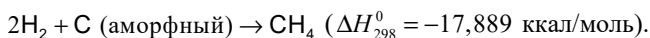


С фтором реакция идет со взрывом (даже в темноте и при -252°C), с хлором и бромом – лишь при освещении или нагревании, а с йодом – только при нагревании.

Синтез хлористого водорода из водорода и хлора имеет промышленное значение. Взаимодействие водорода с азотом с образованием аммиака протекает лишь на катализаторе, при повышенных температурах и давлениях. Реакция с серой протекает при нагревании до 600°C :



с селеном и теллуром значительно труднее. С чистым углеродом водород может реагировать без катализатора только при высоких температурах:

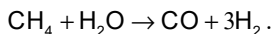


Практическое значение имеют реакции водорода с оксидом углерода, при которых образуются, в зависимости от температуры, давления и катализатора, различные соединения. Ненасыщенные углеводороды реагируют с водородом, образуя главным образом насыщенные соединения.

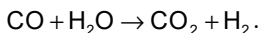
Роль водорода и его соединений в химии исключительно велика. Водород легко отдает свой единственный электрон и отрывается в виде протона от многих соединений, находящихся в растворе, обуславливая кислотные свойства этих соединений. Находясь в соединениях, водород склонен к образованию водородной связи со многими легкими электроотрицательными атомами (F, O, N, C и даже B, Cl, S, P) других соединений.

38.2. Получение водорода в промышленности и его очистка

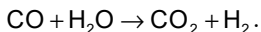
Важнейшим способом производства водорода из природного газа является взаимодействие CH_4 с водяным паром (конверсия). Эта каталитическая реакция эндотермична:



Образующийся оксид углерода также подвергается конверсии:



Одним из самых распространенных способов является производство водорода из водяного и паровоздушного газов, получаемых газификацией твердого топлива. В основе процесса лежит реакция конверсии оксида углерода:



Важным способом производства водорода является его выделение из коксового газа, а также из газов каталитического риформинга нефти путем удаления остальных компонентов газовой смеси, более легко сжижаемых, чем водород, при глубоком охлаждении газа.

Электролиз воды постоянным током используется для промышленного получения водорода. В качестве электролита используют раствор едкого натра (25% вес.) или едкого кали (34% вес.) с концентрациями на уровне максимальной электропроводности (растворы кислот для электролиза в промышленных условиях не используются во избежание коррозии стальной аппаратуры). Получаемый водород содержит 0,5...1% примесей (кислород и следы азота). Наиболее распространенными лабораторными способами получения водорода является электролиз воды, осуществляемый в стеклянном лабораторном электролизере с использованием в качестве электролита раствора H_2SO_4 , а также реакция между металлическим цинком и соляной кислотой, проводимая в аппарате Киппа.

Водород, получаемый электролизом воды, должен соответствовать требованиям ГОСТ 3022-70. Водород, поступающий на полимеризацию после дополнительной очистки, должен содержать:

| | |
|------------------------------------|----------------------|
| водород, об. %, не менее | 99,998 |
| кислород, об. %, не более | 0,001 |
| вода, кг/м ³ , не более | $0,01 \cdot 10^{-3}$ |
| точка росы, К (°C) | 213 (–60) |
| масло | отсутствует |

Очистку водорода от примесей CO , CO_2 , H_2O и O_2 проводят путем прохождения полученным газом нескольких ступеней абсорбции с целью поглощения примесей. Так, в результате щелочной очистки 8...10%-ным водным раствором NaOH при атмосферном или повышенном давлении содержание CO_2 доводится до 0,001...0,002%. Далее с помощью твердых поглотителей или катализаторов удаляется вода и другие нежелательные примеси.

38.3. Аналитическое определение водорода

Как правило, определение проводят с целью установления примесей CO , CO_2 , N_2 , O_2 , углеводородов. В конечном счете после отделения ряда при-

месе́й поглотителями и сжигания оставшегося газа (H_2 , CH_4 , N_2 , O_2) по количеству образующихся CO_2 и H_2O и оставшихся N_2 и O_2 определяют состав исходного газа. Полностью автоматизированные приборы для количественного определения углерода и водорода проводят сжиганием пробы в трубке из кварцевого стекла в присутствии окислителя в инертном газе, чистом или с примесью кислорода. По величине навесок (около нескольких мг) автоматы находятся на уровне микрометодов. Автоматы предназначены для определения С, н. и N из одной навески. Широко используются также весовые методы одновременного определения углерода, водорода и других элементов в одной навеске на основе пиролитического сжигания в пустой трубке и в трубке, содержащей окислители и катализаторы.

38.4. Меры безопасности при работе с водородом

Водород – физиологически инертный газ. При больших концентрациях вызывает удушье из-за недостатка кислорода. Водород в смеси с кислородом и воздухом взрывоопасен. Пределы взрываемости водородно-кислородной смеси составляют (по объему) от 4 до 94% H_2 , а водородно-воздушной смеси – от 4 до 74% H_2 . Все процессы, связанные с использованием водорода, а также сопровождающиеся его выделением, требуют большой осторожности и должны непременно сопровождаться контролем концентрации водорода, используя для этих целей один из типов газоанализаторов.

39.1. Свойства азота

Азот – бесцветный газ без запаха и вкуса. В химическом отношении довольно инертен, при обычных условиях не горит и не образует взрывоопасные смеси. Очень слабо растворим в воде и спирте. Молекулярный азот характеризуется следующими константами.

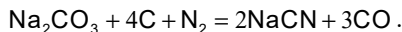
| | |
|---|---------------|
| Температура плавления, К (°C) | 69 (–209,86) |
| Температура кипения, К (°C) | 77,2 (–195,8) |
| Плотность, кг/м ³ : | |
| газообразного | 1,2506 |
| сжиженного | 808 |
| Температура критическая, °C | –147,0 |
| Давление критическое, атм | 33,5 |
| Плотность критическая, кг/м ³ | 311,0 |
| Теплота плавления, кал/г (–210°C) | 6,09 |
| Теплота испарения, кал/г (–195,55°C) | 47,6 |
| Растворимость азота в воде, см ³ на 100 мл Н ₂ O: | |
| при 0°C | 2,33 |
| при 40°C | 1,42 |
| при 60°C | 1,32 |
| Теплоемкость, кал/(моль·К) | |

$$C_p = 6,524 + 1,25 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,001 \cdot 10^{-6} \cdot T^2, \quad \frac{C_p}{C_0} = 1,41.$$

Растворимость азота в этаноле и метаноле при 0°C примерно такая же, как и в воде. В некоторых углеводородах (н-гексан, н-гептан и т. д.) азот растворяется лучше, чем в воде.

Большая прочность молекулярного азота является причиной сравнительно малой его активности, так как энергии активации реакций с его участием довольно велики. Лишь с некоторыми активными металлами (например, калием, литием) азот реагирует при невысоких температурах (если поверхность этих металлов достаточно чиста и активна). С кислородом азот заметно взаимодействует только около 4000°C с образованием оксида NO, который при охлаждении легко окисляется далее до диоксида NO₂. Известны также закись азота N₂O, азотистый ангидрид N₂O₃ и азотный ангидрид N₂O₅. С водородом азот реагирует лишь при высокой температуре (не ниже 400°C) и давлении 200...350 атм в присутствии катализатора (железный катализатор, активированный оксидами калия, алюминия и др.) с образованием аммиака. В свободном виде в промышленности получены аммиак и гидразин (H₂N – NH₂). С галогенами азот непосредственно не взаимодействует, однако при действии галогенов на аммиак можно получить NГ₃, где Г = F, Cl, I. Малая энергия связи

N – Г обуславливает термодинамическую неустойчивость соединений N – Г₃, что объясняет их взрывчатость. При действии азота на раскаленный угольный кокс образуется циан N≡C – C≡N, (CN)₂. С карбидом кальция при высокой температуре азот образует цианамид кальция Ca = N – C≡N, CaCN₂. Нагревая смесь соды с углем на воздухе, получают цианистый натрий:



При 1500°C азот взаимодействует с ацетиленом, образуя цианистый водород HCN. Азот входит в состав многочисленных органических соединений (амины, аминокислоты, нитросоединения и др.).

39.2. Источники азота и области применения

Азот – главная составляющая часть воздуха (75,6% по весу или 78,09% по объему). В связанном состоянии азот встречается в воздухе, водах рек, морей и океанов, в атмосферных осадках. В земной коре азот образует три основных типа минералов, содержащих ионы CN⁻, NO₃⁻ и NH₄⁺. Промышленный интерес представляют натриевая селитра NaNO₃ и калиевая селитра KNO₃.

В промышленности азот извлекают из воздуха. В установках для получения 99,95%-ного азота для обеспечения необходимого холода, помимо аммиачного охлаждения (–50°C), около 20% воздуха приходится сжимать до 100...200 атм. При низкотемпературном разделении воздуха одновременно получают кислород и азот, а также в небольших количествах криптон и ксенон.

Азот в лаборатории может быть получен несколькими способами:

- разложением NH₄NO₂ при нагревании: NH₄NO₂ = N₂ + 2H₂O, практически используют смесь NH₄Cl + NaNO₂;
- разложением бихромата аммония: (NH₄)₂Cr₂O₇ = N₂ + Cr₂O₃ + 4H₂O.

Наиболее чистый азот получают осторожным разложением NaN₃. Очистка азота от примесей зависит от области назначения азота и требований к его чистоте.

Основная область применения азота – синтез аммиака. Свободный азот используют во многих отраслях промышленности: как инертную среду некоторых химических реакций для заполнения пространства в ртутных термометрах, для измерения высоких температур, при перекачке горючих жидкостей. Жидкий азот применяют для различного рода работ, связанных с низкой температурой (криостаты, вакуумные установки и др.). Широко применяются многие соединения азота.

В производстве полимеров используются два сорта азота. *Азот второго сорта* используют для продувки реакторов и аппаратов узла полимеризации и узла выделения полимеров из суспензии перед пуском и ремонтом, а также

при сушке полимеров в качестве осушающего агента, в качестве пневмотранспорта. Он должен содержать:

| | |
|-------------------------------------|-----------------------|
| азот, об. %, не менее | 99,8 |
| кислород, об. %, не более | 0,05 |
| влага, кг/м ³ , не более | 0,05·10 ⁻³ |
| точка росы, К (°С) | 228 (-45) |
| масло | отсутствует |

Азот первого сорта используют в качестве азотного дыхания в аппаратах приготовления, хранения и транспортировки компонентов катализатора – например, TiCl_3 и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ и катализаторного комплекса. Он должен содержать:

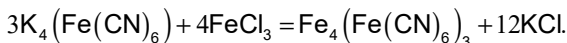
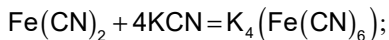
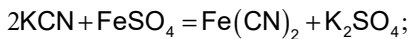
| | |
|-------------------------------------|-----------------------|
| азот, об. %, не менее | 99,9 |
| кислород, об. %, не более | 0,001 |
| влага, кг/м ³ , не более | 0,01·10 ⁻³ |
| точка росы, К (°С) | 213 (-60) |
| масло | отсутствует |

Азот второго сорта подвергают дополнительной сушке и очистке от кислорода, после чего он удовлетворяет требованиям, предъявляемым к азоту первого сорта.

39.3. Определение азота

В неорганических соединениях качественное определение азота проводят нагреванием азотсодержащего вещества с металлическим калием или натрием с образованием цианида, обнаруживаемого по образованию берлинской лазури (проба Лассеня).

В сухой пробирке сплавляют на голом огне равные количества азотсодержащего вещества и металлического калия (не более 0,5 г) до получения однородной массы. Горячую пробирку осторожно опускают в стакан с водой под тягой (так как возможен взрыв при взаимодействии остатков металла с водой!). Пробирка при этом растрескивается и почти вся масса растворяется в воде. Образовавшийся водный раствор смешивают с несколькими каплями растворов Fe_2SO_4 и FeCl_3 , смесь сильно взбалтывают и прибавляют 10%-ную соляную кислоту до слабокислой реакции на лакмус. При наличии KCN в растворе (и, следовательно, азота в пробе) сначала он окрашивается в синий цвет, а затем выпадает осадок берлинской лазури. Реакция протекает по схеме:



Для открытия азота в большинстве органических соединений используют метод Дюма или Кьельдаля. Метод Дюма основан на измерении объема

азота, выделившегося в результате сжигания анализируемого вещества в атмосфере CO_2 в присутствии CuO и металлической меди. Анализ разработан в макро-, полумикро-, микро- и ультрамикровариантах. Метод Кьельдаля сводится к разложению анализируемой пробы и связыванию всего азота в виде сульфата аммония кипячением с серной кислотой (часто в присутствии катализатора). Полученный раствор кипятят с едким натром и поглощают выделившийся аммиак титрованным раствором H_2SO_4 , избыток которой оттитровывают едкой щелочью.

Существуют и другие методы количественного определения азота.

39.4. Меры безопасности при работе с азотом

Азот является физиологически инертным газом. При очень больших концентрациях вызывает удушье из-за недостатка кислорода. Наркотическое действие проявляет только при повышенном давлении.

Анализ газов позволяет судить о пригодности их в качестве сырья, контролировать производственный процесс. Так, зная состав отходящих газов синтеза, можно судить о ходе технологического процесса.

Анализ газовых смесей может быть осуществлен как физическими, так и химическими методами. *Физические методы* основаны на физических свойствах газов (плотность, теплопроводность, светопреломляющая способность, теплотворная способность и т. д.), а *химические* – на избирательном поглощении отдельных компонентов газовой смеси различными растворами. При этом измеряется уменьшение объема газа после поглощения каждого компонента. Альтернативно можно исследовать методами количественного анализа раствор, в котором абсорбирован газ.

Необходимость анализа сложных газовых смесей привела к внедрению в промышленность *газовой хроматографии*. Современные приборы позволяют проводить анализ близких по своим химическим свойствам газовых смесей и вести непрерывный контроль за технологическим процессом.

Выпускаются хроматографы лабораторного и заводского типа.

40.1. Способы отбора проб газов

Отбор газа из газопровода производят в сборную трубку или в емкость. Иногда трубку соединяют непосредственно с газоанализатором, в котором газовая смесь подвергается анализу. При сравнительно низких температурах можно использовать для сбора газов стеклянные трубки, при высоких – фарфоровые или даже кварцевые. Горячие газовые смеси можно также собирать через металлические (железные или медные) трубки, которые во время отбора пробы охлаждают холодной водой (рис. 30). Пользоваться резиновыми трубками (шлангами) не рекомендуется, поскольку они могут адсорбировать некоторые компоненты газовых смесей.

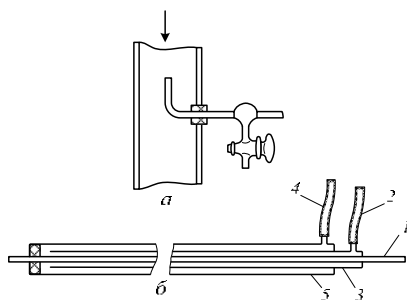


Рисунок 30 – Трубки для отбора проб газа: *а* – схема включения трубки в газопровод; *б* – схема трубки с охлаждением; *1* – трубка, подводящая газ; *2* – трубка для входа воды; *3, 5* – охлаждающие трубки; *4* – трубка для выхода воды.

Для очистки газа от пыли его пропускают через фильтры из стеклянной или хлопчатобумажной ваты.

Отбор пробы газовой смеси, находящейся под давлением меньше атмосферного, производят при помощи аспираторов. Простейший аспиратор состоит из двух сообщающихся сосудов равной величины (рис. 31).

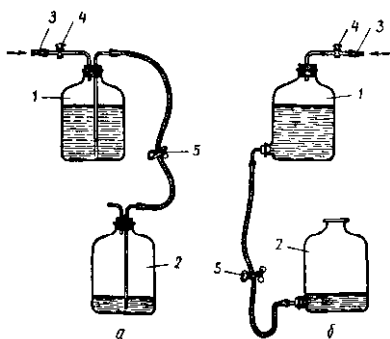


Рисунок 31 – Аспиратор: *а* – из емкостей без тубусов; *б* – из емкостей с тубусом; 1 – бутылка для отбора пробы; 2 – бутылка для вытесняемого раствора; 3 – трубка для соединения с газопроводом; 4 – трехходовой кран; 5 – зажим.

При отборе газов емкости располагают на разном уровне. Первая емкость служит приемником испытуемого газа, вторая – для разрежения первой емкости. Газ в этих условиях собирается в первой емкости.

Перед отбором пробы аспиратор соединяют со сборной трубкой. Посредством трехходового крана 4 емкость можно соединять либо с газопроводом, либо с атмосферой.

В начале отбора пробы первая емкость заполняется доверху раствором хлорида натрия (наличие в воде соли уменьшает растворимость газов). При открытии зажима 5, находящегося между емкостями, жидкость выливается из первой емкости во вторую, а газовая смесь засасывается в трубку. Частично газ может попасть и в емкость.

Первую порцию газа, находящегося в сборной трубке 3, поворотом крана 4 и поднятием емкости 2 выпускают в атмосферу. Этим приемом промывают трубку и частично емкость 1 от следов примесей. Отбираемая проба газа должна соответствовать действительному составу анализируемой газовой смеси.

Новым поворотом крана 4 соединяют трубку с емкостью 1 и отбирают новую порцию газа в аспиратор. Объем пробы измеряют количеством заполнившей емкость 2 воды. Скорость отбора пробы регулируют количеством жидкости, вытекающей за определенный промежуток времени. Заполнив емкость газом, перекрывают трехходовой кран 4 и отсоединяют аспиратор от газосборной трубки, переносят его в лабораторию и производят анализ.

Для подачи газа из аспиратора в газоанализатор последний соединяют с емкостью 1, заполненной газом. Подняв емкость 2 и открыв краны 4 и 5, жидкостью передавливают необходимую порцию газа в прибор. Предварительно трубку, соединяющую аспиратор с прибором, гребенку газоанализатора и ее газовую бюретку промывают испытуемым газом. Только после этого замеряют объем газа для анализа.

Современные аспираторы позволяют проводить отбор проб одновременно по 4 каналам, прокачивая воздух через химические поглотители, сорбционные индикаторные трубки или аэрозольные фильтры АФА (рис. 32).



Рисунок 32 – Устройство отбора проб воздуха (пробоотборник) УОПВ-4

В каждом канале объём пробы измеряется газовым счётчиком, а скорость отбора устанавливается по ротаметру. Каналы работают независимо друг от друга (в части установления скорости и измерения объёма прокачанного воздуха).

Отбор газовой пробы можно также проводить с помощью стеклянного или металлического газометра (рисунок 33).

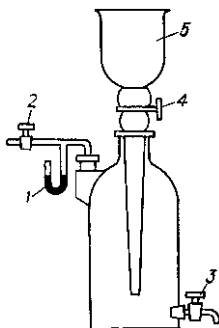


Рисунок 33 – Стеклянный газометр: 1 – манометр; 2, 3, 4 – краны; 5 – напорная воронка

Небольшие количества газа отбирают с помощью пипеток Зегера (рис. 34). Пипетка представляет собой трубку, имеющую краны на обоих концах. Емкость пипеток может быть различной – 50, 100, 250 и 500 мл.

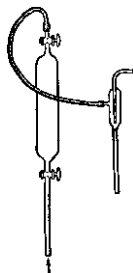


Рисунок 34 – Пипетка и прибор для засасывания газа

Присоединив один кран пипетки к водоструйному насосу и открыв другой, пропускают в течение некоторого времени испытуемый газ, затем закрывают оба крана. Затем пипетку с пробой газа присоединяют к газоанализатору.

Для последовательного отбора ряда газовых проб несколько пипеток объединяют в батарею (рис. 35).

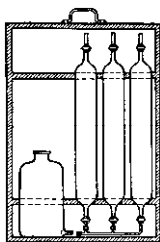


Рисунок 35. Переносная батарея для последовательного отбора ряда газовых проб

Отобрать пробу газа в пипетку можно также с помощью сосуда, заполненного водой (рис. 36).

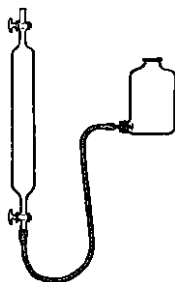


Рисунок 36 – Пипетка для отбора пробы газа

Соединив один из концов пипетки шлангом с этим сосудом и открыв оба крана, заполняют пипетку водой. Затем, присоединив другой конец пипетки к газоподводящей трубке, опускают сосуд и тем самым заставляют воду снова выливаться в него, засасывая испытуемую смесь в пипетку.

40.2. Химические методы анализа газов

Химическому анализу подвергают такие газовые смеси, которые можно разделить путем поглощения отдельных компонентов специфическими поглотителями. К часто анализируемым газам относятся диоксид углерода, олефины, кислород, оксид углерода.

Водород и предельные углеводороды определяют сжиганием в атмосфере кислорода или над CuO .

Азот определяют косвенным методом – по разности объемов взятого на анализ и поглощенного газа.

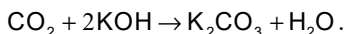
Аммиак, диоксид серы, сероводород, ацетилен, нитрозные и другие газы, которые могут входить в состав газовых смесей, определяют отдельно (после соответствующей обработки анализируемой газовой смеси).

Метод абсорбционного поглощения

Метод поглощения состоит в том, что смесь газов в определенной последовательности приходит в соприкосновение с химическим реактивом (в виде раствора), который селективно взаимодействует с какой-либо частью газовой смеси, поглощая ее. Объем смеси газов тем самым уменьшается на величину, соответствующую содержанию данного компонента. Зная первоначально взятый объем смеси и объем после поглощения, легко рассчитать содержание определяемого газа. Результат анализа принято выражать в объемных процентах.

Определение содержания диоксида углерода

Диоксид углерода легко поглощается крепким раствором едкого кали:



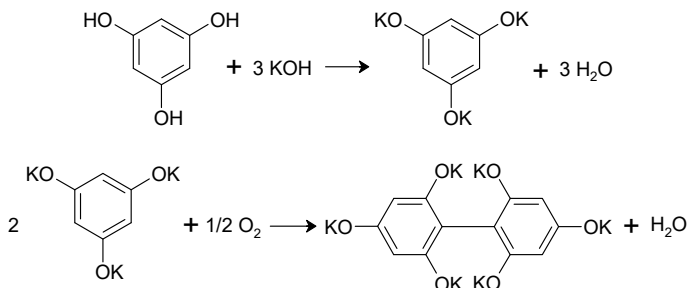
Если в газовой смеси содержится диоксид серы и сероводород, то они также будут поглощаться раствором KOH .

Поглотителем служит водный раствор KOH (1:2). Раствор едкого натра не применяют, так как в крепких растворах NaOH образующийся карбонат натрия Na_2CO_3 трудно растворим.

Когда в газовой смеси содержится меньше 1% CO_2 , его определяют другим способом. Газ пропускают через титрованный раствор Ba(OH)_2 и по количеству образовавшегося карбоната бария рассчитывают содержание CO_2 в смеси.

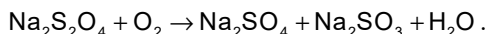
Определение кислорода

Кислород обычно поглощают щелочным раствором пирогаллола (1,2,3-тригидроксibenзола):



Продуктом поглощения является гексаоксидифенолят калия. Реакция идет при температуре не ниже +15°C. При более низкой температуре поглощение кислорода протекает крайне медленно.

Кислород взаимодействует также с дитионитом натрия:



Щелочной раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ менее активен, чем раствор пирогаллола, но с ним можно работать при температуре ниже +15°C. Результаты анализа получаются более точные, чем при работе с раствором пирогаллола. Надо иметь в виду, что оба щелочных раствора поглощают, кроме кислорода, также диоксид углерода и ряд других газов, взаимодействующих со щелочью.

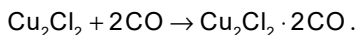
Приготовление растворов поглотителей. Смешивают 1 объем 22%-ного водного раствора пирогаллола с 5–6 объемами раствора едкого кали (3:2). Чтобы избежать окисления пирогаллола, который очень чувствителен к кислороду, раствор рекомендуется залить тонким слоем вазелинового масла.

Другой поглотитель готовят растворением 60 г дитионата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ в 210 мл воды. К приготовленному раствору прибавляют 30 г едкого кали.

Определение оксида углерода

Оксид углерода поглощают аммиачным раствором однохлористой меди Cu_2Cl_2 . Поглощение происходит почти полностью, но часто бывший в употреблении раствор однохлористой меди легко вновь отдает часть оксида углерода. Поэтому целесообразно основную часть оксида углерода поглощать употребившимся уже в работе аммиачным раствором однохлористой меди, а оставшуюся часть – свежим раствором.

При поглощении образуется комплексное соединение медной соли с оксидом углерода:



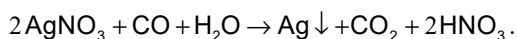
Комплексное соединение непрочное и при повышении температуры разлагается, выделяя оксид углерода из раствора.

Упругостью паров аммиачного раствора однохлористой меди можно пренебречь ввиду ее незначительности. При точных определениях содержания СО газ, находящийся в соприкосновении с реактивом, освобождают от паров аммиака, промывая его разбавленным раствором серной кислоты. Затем замеряют оставшийся в газоанализаторе объем газа.

Аммиачный раствор однохлористой меди способен также поглощать СО₂ и О₂, тяжелые углеводороды (в особенности ацетилен, этилен и частично метан).

Для определения малых количеств СО в смеси газов существует целый ряд методов.

По одному из них, когда содержание СО не превышает сотых и тысячных долей процента, используют реакцию восстановления серебра из азотно-кислой соли. Содержание СО определяют по времени выпадения металлической черни (табл. 49) с момента соприкосновения испытуемого газа с раствором нитрата серебра:



Примеси в виде ацетилена, сернистых соединений и органических жидкостей мешают проведению реакции, поэтому их предварительно удаляют из анализируемого газа.

Таблица 49

Время выпадения металлического серебра в зависимости от концентрации оксида углерода

| Концентрация, % | 1,0 | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,2 | 0,1 | 0,08 | 0,07 | 0,05 | 0,04 |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|
| Время от начала взбалтывания до помутнения, с | 30 | 60 | 70 | 70 | 80 | 90 | 100 | 120 | 150 | 155 |

Для определения оксида углерода готовят три раствора:

- 0,1 н. раствор нитрата серебра;
- 10%-ный раствор аммиака;
- 8%-ный раствор едкого натра.

Чтобы получить реактив, перед проведением реакции смешивают 100 мл 0,1 н. раствора AgNO₃ с 36 мл 10%-ного раствора аммиака и 200 мл 8%-ного раствора едкого натра, доводя объем жидкости водой до 1 л.

Определение тяжелых углеводородов

Тяжелыми углеводородами в газовом анализе принято называть газы ряда олефинов (этилен, пропилен, бутилены), ацетилен и пары углеводородов бензольного ряда (бензол, толуол).

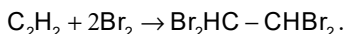
В качестве поглотителей для тяжелых углеводородов применяют дымящую серную кислоту (олеум с содержанием от 20 до 25% свободного серного ангидрида), бромную воду, бихромат калия с серной кислотой.

При поглощении тяжелых углеводородов дымящей серной кислотой образуются соответствующие сульфокислоты. Так, этилен переводится в этионовую кислоту $C_2H_6 - S_2O_7$, ацетилен – в ацетилсульфоновую $C_2H_4SO_4$, бензол – в бензолсульфокислоту $C_6H_5SO_3H$ и т. д. При применении дымящей серной кислоты точность результатов снижается под влиянием физического растворения газов в кислоте.

Тяжелые углеводороды могут быть определены также поглощением их раствором брома в воде. После этого остаток газа промывают раствором едкого кали для удаления следов брома, а затем замеряют его объем. Отношение газов к бромоводороду не одинаково. Бромная вода поглощает этилен быстро и полностью, образуя дибромэтан:



Ацетилен взаимодействует с бромом медленнее (в особенности при низких температурах):



Бензол и толуол бромруются также сравнительно медленно.

Продукты бромирования – жидкости. Поэтому при соприкосновении с бромной водой газовой смеси, содержащей тяжелые углеводороды, происходит уменьшение их объема за счет растворения продуктов бромирования в поглощающем растворе.

Раствор брома готовят следующим образом: 100 мл 20%-ного бромида калия насыщают 1...2 мл брома. Раствор хранят в темной склянке. На дне склянки всегда должно быть некоторое количество брома.

Насыщенный на холоду раствор бихромата калия в концентрированной серной кислоте поглощает тяжелые углеводороды при стоянии газа над поглощающим раствором в течение 10 мин.

Метод сжигания

Этим методом пользуются для определения водорода и предельных углеводородов, для поглощения которых отсутствуют специальные поглощающие растворы.

Содержание этих компонентов в газовой смеси определяют фракционным сжиганием над окисью меди. При этом водород сгорает при температуре $275^{\circ}C$, а углеводороды – при температуре красного каления – $700...800^{\circ}C$.

После сжигания замеряется изменение объема газовой смеси и объем поглощенной углекислоты.

Для расчета содержания отдельных компонентов анализируемой смеси газов необходимо знать общий объем газа, взятого на анализ (v_1), объем кислорода, необходимый для сжигания этого количества смеси газов (v_2), объем газа после поглощения образовавшейся углекислоты (v_3) и общее сокращение

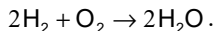
объема газа после сжигания (v_4). Между этими величинами существует постоянное соотношение:

$$v_4 = v_1 + v_2 - v_3.$$

Если сжигание газа проводилось над оксидом меди, то в приведенной выше формуле величина v_2 отсутствует.

Определение содержания водорода

В результате горения водорода образуется вода:

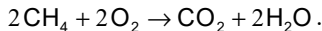


Объем газа измеряют до сжигания и после него. Образующийся при реакции водяной пар конденсируется. На долю водорода приходится $\frac{2}{3}$ того объема, на который уменьшился газ при сжигании:

$$x_1 = \frac{2v_4}{3v_1} \cdot 100\%.$$

Определение содержания метана

Метан обычно определяют сжиганием с последующим поглощением продуктов сгорания раствором щелочи:

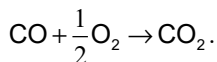


Процентное содержание метана может быть вычислено по объему образовавшегося диоксида углерода, который равен объему метана, или по $\frac{1}{3}$ общего уменьшения объема:

$$x_2 = \frac{v_3}{v_1} \cdot 100\% = \frac{v_4}{3} \cdot 100\%.$$

Определение содержания оксида углерода

Оксид углерода может быть определен не только путем поглощения, но и путем сжигания:



Из этого следует, что разность объемов газов до и после горения составляет половину объема оксида углерода, содержащегося в газовой смеси. Объем образовавшейся углекислоты равен объему оксида углерода, входившего в состав газовой смеси, и его можно определить поглощением углекислоты раствором едкого кали:

$$x_3 = \frac{v_3}{v_1} \cdot 100\%.$$

40.3. Газоанализаторы

Состав газовой смеси (O_2 , CO_2 и CO) определяют методом абсорбционного поглощения отдельных компонентов в определенной последовательности. Измеряя уменьшение объема газовой смеси, рассчитывают содержание каждого компонента.

Водород и метан определяют путем измерения изменившегося объема смеси газов после их сжигания и поглощения образовавшейся углекислоты.

В зависимости от назначения выпускаются газоанализаторы марок КГА 1-1, КГА 2-1 и т. д.

Прибор КГА 1-1 предназначен для определения объемного содержания суммы всех кислотообразующих газов, кислорода, окиси углерода и непредельных углеводородов в дымовых и газовых смесях по методике ГОСТ 5439-76.

Комплект оборудования для газовых анализов КГА 2-1 предназначен для определения объемного содержания суммы всех кислотообразующих газов (CO_2 , SO_2 , H_2S и др.), кислорода, окиси углерода, суммы непредельных углеводородов, водорода, азота и инертных газов в дымовых и газовых смесях по методике ГОСТ 5439-76.

Газоанализатор КГА 1-1

Принцип действия комплекта основан на абсорбционном избирательном поглощении поглотительными растворами кислотообразующих газов, кислорода, окиси углерода и непредельных углеводородов в дымовой или газовой смеси.

Прибор (рис. 37) состоит из поглотительных сосудов 4, 5 и 6, бюретки 2, гребенки 1, колбы с тубусом 7, в которую через пробку вставлен трехходовой кран 10, фильтра 3, перекачивающего баллона 8, тройника с резиновым мешочком и воронки 9. Стеклоянные части комплекта соединены между собой силиконовыми и резиновыми трубками и размещены внутри деревянного футляра.

Бюретка 2 служит для измерения объема газа. Она представляет собой стеклянную трубку с расширением в верхней части. На нижней и расширенной части бюретки нанесена шкала. Для предохранения от резких температурных воздействий окружающей среды бюретка помещена в стеклянный цилиндр, который заполняется водой и закрывается резиновыми пробками. Заполнение водой производится через одну из стеклянных трубок, на которую надевается силиконовая трубка с вставленной в нее воронкой 9. Для улучшения видимости мениска жидкости в бюретке при проведении замера задняя стенка цилиндра выполнена матовой.

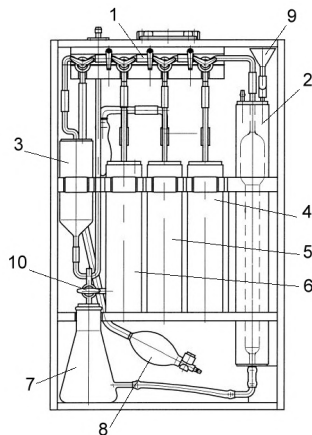


Рисунок 37 – Комплект оборудования для газовых анализов КГА 1-1: 1 – гребенка; 2 – бюретка; 3 – фильтр; 4, 5, 6 – сосуды поглотительные; 7 – колба с тубусом; 8 – баллон перекачивающий; 9 – воронка; 10 – трехходовой кран.

К нижней части бюретки с помощью силиконовой трубки подсоединяется загнутая стеклянная трубка, через которую в дальнейшем бюретка соединяется с колбой с тубусом.

Поглотительный сосуд 4 (5, 6) представляет собой стеклянный колокол, помещенный в стеклянный стакан. Снизу в колокол вставляется колпачок, удерживающий тонкостенные стеклянные трубочки, которые помещаются в сосуд для увеличения активной поверхности при применении вязких растворов. Сверху стакан закрывается резиновой пробкой. Через пробку проходит стеклянная трубка с надетой на нее силиконовой трубкой и служит для соединения сосуда с тройником или изогнутой трубкой.

Гребенка 1 состоит из четырех трехходовых кранов, соединенных между собой резиновыми трубками. Через краны гребенки осуществляется подсоединение и включение в общую систему бюретки 2, поглотительных сосудов 4, 5, 6 и фильтра 3.

Колба с тубусом 7 служит в комплекте уравнильным сосудом и используется для создания разрежения или давления в бюретке 2 при наборе газовой смеси и прокачке ее через поглотительные сосуды 4, 5, 6.

Тройник 10 в сборе с изогнутой трубкой и баллоном для перекачивания 8 используется для изоляции от воздуха реактивов, заполняющих поглотительные сосуды.

Деревянный футляр с выдвижными передней и задней стенками из оргстекла служит каркасом для крепления всех составных частей комплекта. В крышку футляра вставлен штуцер для подключения комплекта к системе анализируемой газовой смеси.

Подготовка прибора к работе

Проверяют собранный комплект на герметичность. Для этого заполняют колбу с тубусом водой. Поднимают колбу, заполняя водой бюретку. Открывают краны гребенки 1 на сообщение с атмосферой, вода из бюретки при этом поступает в поглотительные сосуды. Последовательно перекрывая краны гребенки над поглотительными сосудами, заполняют их на 1/3–1/4 объема. Закрывают кран фильтра и опускают колбу с тубусом. Если уровень воды понизится, а затем будет неподвижным как в бюретке, так и в поглотительных сосудах в течение 2...3 мин, то комплект герметичен.

Поглотительные сосуды заполняют растворами: первый (от бюретки) – раствором щелочи, второй – щелочным раствором пирогаллола и третий – аммиачным раствором однохлористой меди. В уравнивательный сосуд наливают подкрашенную метиловым оранжевым запорную жидкость и заполняют водой рубашку газовой бюретки.

Проверяют краны и их смазку. Если краны смазаны плохо, их протирают фильтровальной бумагой, промывают спиртом и покрывают тонким слоем смазки, специально приготовленной для газовых кранов. При этом надо следить, чтобы смазка не попала в капилляры.

Уровни растворов в поглотительных сосудах поднимают до метки и закрывают краны. При герметичности кранов уровень жидкости в трубках сосудов не должен опускаться. Около метки уровень жидкости всегда следует поднимать медленно, так чтобы она не попала в капилляр и не испортила смазку кранов. Промыв несколько раз всю систему газом, отбирают его пробу для анализа.

Порядок выполнения анализа газовой смеси

Прокачивают с помощью перекачивающего баллона 8 анализируемую газовую смесь через фильтр 3. Поворачивают краны гребенки на сообщение с бюреткой и набирают газовую смесь в бюретку.

Вытесняют набранный объем в атмосферу с помощью колбы с тубусом 7. Повторяют набор и вытеснение из бюретки новых порций газовой смеси несколько раз для исключения влияния на анализ воздуха, находящегося в системе.

Набрают в бюретку 2 и отмеряют в ней 100 мл газовой смеси, уравнивая давление газа в бюретке с атмосферным путем выравнивания уровня раствора в колбе с тубусом 7 с уровнем раствора в бюретке 2, установив его на высоте отметки «0» в бюретке.

Перекрывают кран на сообщение бюретки с поглотительным сосудом 4 и прокачивают газовую смесь через реактив в нем.

Прокачку газа в поглотительный сосуд 4 следует осуществлять поднятием и опусканием колбы с тубусом 7 или при помощи сжатого воздуха, подведенного к колбе с тубусом 7 через трехходовой кран 10, оставляя при этом колбу в нижнем положении.

При прокачке газа колбой с тубусом 7 необходимо поднять ее наверх и, когда запирающая жидкость в бюретке достигнет нулевой отметки, опустить колбу, перекачивая газ обратно в бюретку, поднимая при этом поглотительный раствор в сосуде до отметки на отводе соответствующего крана гребенки.

При прокачке сжатым воздухом подключить трехходовой кран 10 колбы с тубусом 7 на сообщение со сжатым воздухом и атмосферой. При этом необходимо следить за уровнем поднимающейся жидкости, не допуская ее проскока в гребенку.

В случае проскока раствора гребенку промыть.

Прокачивают газ до полного поглощения соответствующего компонента, которое заканчивается, если объем газа перестает уменьшаться. Производят замер объема газа через 20...30 с.

Прокачивают таким образом газовую смесь последовательно через необходимое число сосудов в зависимости от числа определяемых компонентов. Произведя последнюю прокачку, выпускают остаток газа в атмосферу.

Отсчитывают показания по шкале. Поверхность верхней кромки отметки шкалы должна быть касательной к нижней точке мениска при расположении взгляда наблюдателя в той же горизонтальной плоскости.

Рассмотрим анализ газовой смеси, содержащей кислород, диоксид углерода и азот.

Поднятием уравнильного сосуда и открытием трехходового крана переводят взятый объем газа в первый поглотительный сосуд, содержащий щелочь. Предварительно с баллона третьего поглотительного сосуда, содержащего аммиачный раствор однохлористой меди, снимают колпачок. Несколькими перекачиваниями газа из сосуда в бюретку и обратно ускоряют поглощение CO_2 раствором едкого кали. Затем жидкость в поглотительном сосуде снова поднимают до уровня метки, а газ переводят в газовую бюретку, приводят его к атмосферному давлению с помощью уравнильного сосуда и замеряют оставшийся объем. Поглощение газа щелочью продолжают до тех пор, пока его объем в бюретке не станет постоянным.

Количество поглощенной углекислоты равно разности объемов взятой пробы и газа после поглощения. В том же порядке во втором сосуде поглощают кислород и в третьем – оксид углерода. Содержание азота определяют по разности взятого объема газа и суммы объемов поглощенных газов (диоксида углерода, кислорода и оксида углерода).

Газоанализатор КГА 2-1

Схема газоанализатора КГА 2-1 приведена на рисунке 38.

Измерительная бюретка // состоит из двух стеклянных вертикальных трубок, спаянных вверху в один общий капилляр с нулевой отметкой (в виде штриха) в месте спая.

Правая трубка представляет собой микробюретку емкостью 21...22 мл, градуированную с точностью до 0,05 мл. Левая трубка имеет четыре расширения (в виде шаров) емкостью каждое по 20 мл. Общий объем трубки равен 80 мл. На трубке в пережимах нанесены деления, позволяющие отсчитывать объемы в 20, 40, 60 и 80 мл с точностью до 0,05 мл. Когда замеряют объем газа, оставшегося после поглощения, вначале заполняют левую часть измерительной бюретки, а затем правую, объем которой не более 20 мл. Внизу обе части бюретки соединены с помощью тройника с резиновой трубкой колбы с тубусом 9. Тройник имеет два прямых крана, позволяющих запирать газ в каждой части бюретки.

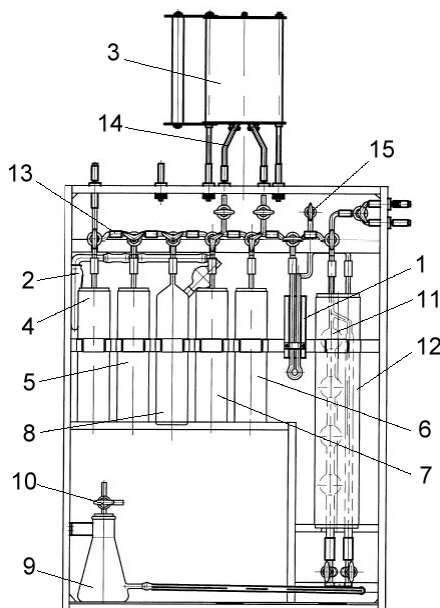


Рисунок 38. Схема газоанализатора КГА 2-1: 1 – манометр; 2 – глушитель; 3 – электропечь; 4...8 – поглотительные сосуды; 9 – колба с тубусом; 10 – трехходовой кран; 11 – измерительная бюретка; 12 – рубашка для кондиционирования пробы; 13 – гребенка; 14 – трубка для сжигания пробы; 15 – кран.

Четыре из пяти поглотительных сосудов заполнены толстостенными трубками. К прибору прилагаются еще два поглотительных сосуда с барботерами, которыми пользуются во время анализа CO с аммиачным раствором одноклористой меди. Емкость каждого поглотительного сосуда около 140 мл.

Соединительная трубка для сжигания пробы 14 сделана из кварцевого стекла или термо- и кислотостойкой стали. Она имеет U-образную форму, которая обеспечивает надвигание на нее электропечи без отключения прибора. Электропечь 3 обеспечивает максимальный нагрев до температуры 950°C . Возможна регулировка нагрева в интервалах $260\ldots 270$ и $850\ldots 950^{\circ}\text{C}$. Этот температурный режим обеспечивает фракционное сжигание водорода и углеводородов.

Питание электропечи 3 осуществляется от сети переменного тока через автотрансформатор, регулирующий напряжение поступающего из сети тока. Для работы можно использовать сети с напряжением 127 или 220 В.

Компенсатор давления 1 служит для приведения давления измеряемого газа к атмосферному и имеет вид U-образной трубки, соединенной с правой измерительной бюреткой.

Техника работы

После сборки аппарата приступают к работе. В первый из поглотительных сосудов, считая от газовой бюретки 11, вливают раствор едкого кали, во второй – раствор брома (наливают под тягой, закрыв отверстие предохранительной трубки с шарообразным расширением), в третий – раствор пирогаллола, в четвертый – суспензию закиси меди в серной кислоте. При работе с закисью меди пятый сосуд заполняют раствором едкого кали. Если в качестве поглотителя используют аммиачный раствор однохлористой меди, то этим раствором заполняют имеющиеся в запасе поглотительный сосуд с барботером, установленный на места четвертого штатного сосуда. Пятый сосуд заполняют раствором едкого кали.

После заполнения баллонов каждого сосуда жидкость переводят в поглотительные камеры сосудов и поднимают с помощью уравнильного сосуда 9 до метки, обозначенной на капилляре.

Трубку для сжигания 14 заполняют гранулированным оксидом меди и снова присоединяют к прибору при помощи толстостенной резиновой трубки.

Тщательно смазывают все краны аппарата и проверяют герметичность прибора. Для этого измерительную бюретку 11 заполняют дистиллированной водой и поднимают при открытом серповидном кране в обеих трубках бюретки до верхней отметки, затем поворотом крана изолируют бюретку от воздуха и соединяют ее с газовой гребенкой (левой ее частью).

Открыв кран 10, опускают сосуд 9 ниже основания прибора и наблюдают, как изменяется уровень жидкости в бюретке. Если он, опустившись на незначительную величину, в дальнейшем остается неизменным, считается, что прибор герметичен. Если же, наоборот, уровень жидкости все время понижается, возникает необходимость дальнейшей проверки гребенки. Проверяют также герметичность прибора с включенной в систему трубкой для сжигания 14.

После проверки на герметичность воду из бюретки сливают, гребенку промывают спиртом и просушивают струей воздуха, затем заполняют запорной жидкостью.

При поглощении СО аммиачным раствором однохлористой меди пользуются 10%-ным раствором серной кислоты в качестве запорной жидкости в гидравлическом затворе 2. Если поглотительный сосуд заполнен суспензией закиси меди, в качестве запорной жидкости используют 22%-ный раствор хлорида натрия или насыщенный раствор хлорида магния. Запорную жидкость подкрашивают метиловым оранжевым.

Устанавливают компенсатор и прибор выдерживают в помещении, где будет проводиться анализ, в течение 2 ч при открытых на атмосферу кранах, соединенных с компенсатором. Это необходимо для выравнивания температуры внутри прибора с температурой в комнате. Затем оба крана закрывают, причем мениски жидкости должны находиться на одинаковом уровне. Время от времени производят новую установку компенсатора.

Чтобы результаты анализа были правильными, газовую гребенку и трубку для сжигания (до и после работы) промывают азотом. Затем, когда

жидкость в манометре 1 будет находиться на одинаковом уровне с газовой бюреткой 11 (значит, в приборе установилось одинаковое давление во всех его частях), перекрывают кран 15, а также краны, соединяющие гребенку с трубкой для сжигания 14.

При температуре 260...270°C в электропечи 3 происходит сжигание водорода, а при температуре 850...950°C – предельных углеводородов. Температуру сжигания водорода контролируют термометром, а температуру светлого красного каления (850...950°C) – термопарой.

Порядок выполнения анализа газовой смеси

Сначала заполняют газом (≈ 80 мл) левую часть бюретки 11. Закрывают левый кран вилки-тройника. При открытом правом кране жидкость в правой части бюретки приводят к одному уровню с жидкостью в уравнительном сосуде 9. Перекрыв кран 10, соединяют бюретку 11 с манометром 1. По одинаковым уровням жидкости в манометре и уравнительном сосуде замеряют взятый на анализ объем газа, после чего закрывают сначала кран вилки-тройника, а затем манометра 15.

Определение отдельных компонентов анализируемой газовой смеси производят в следующей последовательности. Сначала определяют содержание кислых газов в пересчете на CO_2 (первый сосуд), затем непредельных углеводородов (второй сосуд). Реакция здесь идет в газовой фазе, поэтому испытуемый газ оставляют на 2 мин в поглотительной камере сосуда, а затем, чтобы замерить остаточный объем газа, его освобождают от паров брома, промывая раствором щелочи.

Определяют кислород (третий сосуд), а затем СО поглощением суспензией закиси меди или аммиачным раствором однохлористой меди (четвертый и пятый сосуды). В последнем случае измерение объема газа производят после поглощения аммиака запорной жидкостью.

Последней фазой анализа является определение H_2 и предельных углеводородов фракционным сжиганием.

Перевод газа из бюретки в поглотительные сосуды осуществляется поднятием уравнительной склянки, и, когда запорная жидкость в газовой бюретке достигнет нулевой отметки, склянку опускают, переводя газ обратно в бюретку.

Поглотительный раствор при этом поднимают до метки, нанесенной на капилляр поглотительного сосуда. Необходимо тщательно следить за уровнем жидкости, не допуская ее подъема выше метки. В случае проскока поглотительного раствора гребенку необходимо промыть. При проскоке портится также смазка кранов и может нарушиться герметичность прибора.

Перекачивание газа осуществляют несколько раз, пока объем в бюретке не перестанет изменяться. Тогда поглощение очередного компонента газовой смеси считают законченным и приступают к замеру объема оставшегося газа. При измерении объема газа предварительно уравнивают его давление с давлением в компенсационной трубке с помощью манометра.

Электрическую печь, снятую с трубки 14, включают заранее на 7...10 мин, чтобы к моменту определения водорода она нагрелась бы до 260°C. При анализе газа, содержащего значительные количества углеводородов с тремя или более атомами углерода в молекулах, температуру сжигания водорода поддерживают в пределах 280...285°C. По окончании определения CO_2 печь надвигают на трубку 14 и вставляют термометр. Печь снизу закрывают асбестом и пропускают через трубку анализируемый газ (режим нагрева печи должен поддерживаться в течение всего определения, около 10 мин).

Скорость прохождения газа через кварцевую трубку 14 устанавливают на уровне 15...20 мл/мин. При сжигании трубку соединяют с пятым сосудом, который является промежуточным резервуаром. В нем собирают остаточный газ после сжигания. Затем газ переводят в измерительную бюретку и производят замер объема газа. При достижении постоянного значения объема газа в бюретке пепель вынимают из гнезда, отводят в сторону и нагревают до 850°C. Температуру проверяют термопарой (термометр вынимают из печи).

Запорную жидкость охлаждают до комнатной температуры, для чего уравнивательную склянку опускают на уровень стола и оборачивают ее влажной тряпкой. Затем в бюретке измеряют объем газа. Уменьшение его соответствует объему водорода. Когда печь нагреется до 850...950°C, ее снова надвигают на трубку и после разогрева в течение 3...4 мин сжигают предельные углеводороды. Затем поглощают образовавшийся диоксид углерода (пятый сосуд). Предварительно перед измерением оставшийся объем газа промывают в третьем сосуде раствором пирогаллола, так как при нагревании до 850...950°C возможна частичная диссоциация диоксида меди с выделением кислорода.

Если требуется отдельно определить в газовой смеси содержание метана и других углеводородов (в пересчете на этан) при незначительном содержании углеводородов с тремя и более атомами углерода в молекуле, измеряют объем испытуемого газа при нагретой трубке и после сжигания. Измерение производят в газовой бюретке, поддерживая температуру в печи до 850...950°C (допускаются колебания температуры в пределах $\pm 5^\circ\text{C}$).

Увеличение объема соответствует содержанию этана. Уменьшение объема газа после поглощения кислых газов принимают за объем CO_2 , образовавшегося после сжигания углеводородов.

Оставшийся объем газа относят к азоту.

Содержание в испытуемой смеси каждого компонента вычисляют по формуле (ГОСТ 5439-76):

$$x = \frac{\Delta v}{v} \cdot 100,$$

а содержание метана – по формуле

$$x = \frac{v_1 - 2v_2}{v} \cdot 100,$$

где Δv – объем данного компонента, установленный после поглощения или сжигания, мл; v_1 – объем CO_2 , образовавшийся при сжигании предельных углеводородов, мл; v_2 – объем этана, установленный при сжигании предельных углеводородов, мл; v – общий объем газа, взятый на анализ, мл.

Газоанализатор Premier-701 M

Модульный четырехкомпонентный газоанализатор основан на технологии NDIR (Non-Dispersive Infra Red) и предназначен для измерения концентраций оксида углерода, диоксида углерода, углеводородов и кислорода в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания. Измерение концентрации углеводородов осуществляется по пропану или гексану. Концентрации CO , CO_2 и углеводородов

определяются непосредственно инфракрасной камерой, а концентрация кислорода определяется дополнительным датчиком O_2 . Процедуры установки нуля и калибровки полностью контролируются внутренним микрокомпьютером.

Проба испытуемого газа подается в ИК-камеру через систему фильтров и влагоотделителя. Отфильтрованный газ закачивается вакуумной помпой в измерительную камеру. После ИК-камеры, газ попадает на распределитель для датчиков O_2 и NO_x , после распределителя в газоотводную трубку. Во влагоотделителе газ разделяется на отфильтрованный (сухой) газ и на конденсат. Конденсат удаляется из корпуса влагоотделителя при помощи водяной помпы и выводится за пределы газоанализатора в дренажную трубку. На рисунке 39 представлена схема подключения узлов газоанализатора.

В процессе работы газоанализатору необходимо периодически производить установку нуля, для этих целей в приборе предусмотрен электромагнитный клапан. При помощи электромагнитного клапана, программа управления газоанализатором переключает каналы поступления пробы в ИК-камеру. При установке нуля проба берется из прилегающего к газоанализатору пространства, воздух проходит через фильтрующий элемент, содержащий активированный уголь, и подается в ИК-камеру.

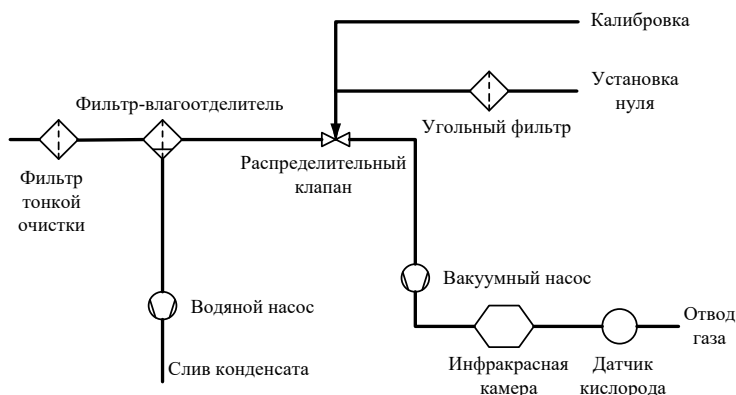


Рисунок 39 – Схема подключения узлов газоанализатора

Принцип измерения камеры MICROBENCH основан на недисперсионной инфракрасной технологии NDIR. NDIR-устройства, как правило, специально предназначены для измерения концентрации отдельных газов в смеси с фоновыми газами. Примером такого измерения может служить определение концентрации CO_2 в выхлопных газах автомобилей, основанное на одном из естественных свойств молекул CO_2 – поглощать излучение в определенной длине волны 426 нм. Эта длина волны находится в инфракрасном диапазоне спектра. Высокая концентрация молекул CO_2 поглощает больше излучения, чем низкая концентрация. На рисунке 40 показаны основные компоненты NDIR датчика для измерения CO_2 .

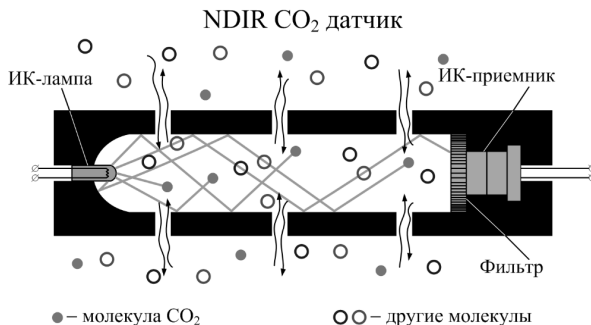


Рисунок 40 – Измерительная инфракрасная камера MICROBENCH

Как показано на рисунке 40, газовые молекулы рассеяны в измерительной камере. ИК-излучение направлено через измерительную камеру к датчику – приемнику ИК-излучения. Перед датчиком установлен фильтр, который задерживает весь спектр ИК-излучения, кроме волны длиной 426 нм, поглощаемой молекулами CO_2 . Так как другие молекулы газа не поглощают излучение этой длины, только молекулы CO_2 влияют на интенсивность излучения, достигающего датчика. Излучение длиной 426 нм, которое достигает датчика, обратно пропорционально связано с концентрацией CO_2 в измерительной камере. Когда концентрация CO_2 в камере близка к нулю, датчик будет принимать всю интенсивность излучения. Как только концентрация CO_2 увеличивается, интенсивность излучения, попадающего на датчик, уменьшается. Точные соотношения между интенсивностью ИК-излучения и концентрацией CO_2 определяются при калибровке измерительной камеры.

Портативные газоанализаторы серии Testo 350M

Testo 350M/XL (рис. 41) – измерительная система широкого диапазона применений на топливосжигающем оборудовании. Используется для проведения периодических, полустационарных измерений параметров технологических процессов.



Рисунок 41 – Портативный газоанализатор серии Testo 350M

В состав прибора входят управляющий модуль, анализатор, регистратор и газоотборные зонды.

Управляющий модуль показывает данные измерений и управляет измерительной системой. Имеет встроенный принтер, память на 250 000 параметров и датчик давления 5...20 кПа, один разъем для подключения зонда (влажности, дифференциального давления, температуры, CO/CO₂ в атмосфере и др.), встроенный порт связи RS 232.

Анализатор снабжен встроенными измерительными модулями электрохимического типа (табл. 50), насосом для отбора пробы, блоком пробоподготовки (с насосом для отвода конденсата), модулем для отключения и продувки ячейки СО свежим воздухом), блоком измерения дифференциального давления, двумя разъемами для зондов, встроенными аккумуляторами, памятью 1 МВ, шиной данных.

Таблица 50

Основные характеристики газоанализаторов серии TESTO

| Измерительные модули | Модель газоанализатора | |
|--|--|--|
| | <i>Testo 350M</i> (максимум 4 модуля) | <i>Testo 350XL</i> (максимум 6 модулей) |
| O ₂ | + | + |
| CO ¹⁾ | + | + |
| CO (низкие концентрации) | ⊕ ²⁾ | ⊕ ²⁾ |
| NO | ⊕ | + |
| NO (низкие концентрации) | ⊕ | ⊕ ³⁾ |
| NO ₂ | ⊕ ⁴⁾ | + |
| SO ₂ | ⊕ ⁴⁾ | ⊕ |
| C _n H _m | × | ⊕ |
| H ₂ S | × | ⊕ |
| Примечание: + – стандарт; ⊕ – опция; × – не измеряет. ¹⁾ Возможно увеличение измеряемой концентрации до 40 раз. ²⁾ Устанавливается вместо стандартной ячейки CO. ³⁾ Устанавливается вместо стандартной ячейки NO. ⁴⁾ Не могут быть одновременно установлены. | | |

Регистратор имеет встроенный блок памяти, подключается к анализатору или управляющему модулю, а также к блоку аналоговых выходов (подключается к шине данных для вывода параметров в виде аналогового сигнала), оснащен четырьмя разъемами для зондов. Измеряемый параметр определяется типом подключенного зонда.

Газоотборные зонды применяют двух видов:

- общего назначения с температурным диапазоном 500...1000°C, длиной 335, 700 мм, возможно оснащение фильтром для замеров в пыльном газе;
- промышленные зонды с температурным диапазоном 600...1800°C, длиной 1...3 м, возможно оснащение фильтром для замеров в пыльном газе и крепежным фланцем для монтажа.

Другие зонды предназначены для измерения:

- дифференциального давления и скорости (в комплекте с трубками Пито для измерения скорости и температуры);
- влажности;
- температуры (воздуха, жидкостей, газов, поверхностей).

Автоматические газоанализаторы

Автоматические газоанализаторы измеряют какую-либо физическую или физико-химическую характеристику газовой смеси или её отдельных компонентов. По принципу действия они могут быть разделены на три основные группы:

- 1) приборы, действие которых основано на физических методах анализа, включающих вспомогательные химические реакции. При помощи таких газоанализаторов определяют изменение объёма или давления газовой смеси в результате химических реакций её отдельных компонентов;
- 2) приборы, действие которых основано на физических методах анализа, включающих вспомогательные физико-химические процессы (термохимические, электрохимические, фотоколориметрические и др.). Термохимические приборы основаны на измерении теплового эффекта реакции каталитического окисления (горения) газа. Электрохимические газоанализаторы позволяют определять концентрацию газа в смеси по значению электрической проводимости электролита, поглотившего этот газ. Фотоколориметрические приборы основаны на эффекте изменения цвета определённых веществ при их реакции с анализируемым компонентом газовой смеси;
- 3) приборы, действие которых основано на чисто физических методах анализа (термокондуктометрические, термомагнитные, оптические и др.). Термокондуктометрические анализаторы основаны на измерении теплопроводности газов. Термомагнитные газоанализаторы применяют главным образом для определения концентрации кислорода, обладающего большой магнитной восприимчивостью. Оптические приборы основаны на измерении оптической плотности, спектров поглощения или спектров испускания газовой смеси.

Каждый из упомянутых типов газоанализаторов имеет свои плюсы и минусы. Производителями приборов в настоящее время используются практически все из перечисленных методов газового анализа, но наибольшее распространение получили электрохимические газоанализаторы как наиболее дешёвые, универсальные и простые. Минусы данного метода: невысокая избирательность и точность измерения; небольшой срок службы чувствительных элементов, подверженных влиянию агрессивных примесей.

Все приборы газового анализа также могут быть классифицированы:

- по функциональным возможностям (индикаторы, течеискатели, сигнализаторы, газоанализаторы);
- по конструктивному исполнению (стационарные, переносные, портативные);

- по количеству измеряемых компонентов (однокомпонентные и многокомпонентные);
- по количеству каналов измерения (одноканальные и многоканальные);
- по назначению (для обеспечения безопасности работ, для контроля технологических процессов, для контроля промышленных выбросов, для контроля выхлопных газов автомобилей, для экологического контроля).

Классификация по функциональным возможностям

1. Индикаторы – это приборы, которые дают качественную оценку газовой смеси по наличию контролируемого компонента (по принципу «много – мало»). Как правило, отображают информацию посредством линейки из нескольких точечных индикаторов. Горят все индикаторы – компонента много, горит один – мало. Сюда же можно отнести и течеискатели. При помощи течеискателей, снабженных зондом или пробоотборником, можно локализовать место утечки из трубопровода, например газа-хладагента.

2. Сигнализаторы также дают весьма приблизительную оценку концентрации контролируемого компонента, но при этом имеют один или несколько порогов сигнализации. При достижении порогового значения концентрации срабатывают элементы сигнализации (оптические индикаторы, звуковые устройства, коммутируются контакты реле).

3. Вершина эволюции приборов газового анализа (не считая хроматографов) – это непосредственно газоанализаторы. Данные приборы не только дают количественную оценку концентрации измеряемого компонента с индикацией показаний (по объему или по массе), но и могут быть снабжены любыми вспомогательными функциями: пороговыми устройствами, выходными аналоговыми или цифровыми сигналами, принтерами и т. д.

Классификация по конструктивному исполнению

Как и большинство контрольно-измерительных приборов, приборы газового анализа могут иметь разные массогабаритные показатели и режимы работы. Этими свойствами и обуславливается разделение приборов по исполнению. Тяжелые и громоздкие газоанализаторы, предназначенные, как правило, для длительной непрерывной работы, являются стационарными. Менее габаритные изделия, которые могут быть без особого труда перемещены с одного объекта на другой и достаточно просто запущены в работу, – переносные. Со всем маленькие и легкие – портативные.

Классификация по количеству измеряемых компонентов

Газоанализаторы могут быть сконструированы для анализа сразу нескольких компонентов. Причем анализ может производиться как одновременно по всем компонентам, так и поочередно, в зависимости от конструктивных особенностей прибора.

Классификация по количеству каналов измерения

Приборы газового анализа могут быть как одноканальными (один датчик или одна точка отбора пробы), так и многоканальными. Как правило, количество каналов измерения на один прибор бывает от 1 до 16. Следует отметить, что современные модульные газоаналитические системы позволяют наращивать количество каналов измерения практически до бесконечности. Измеряемые компоненты для разных каналов могут быть как одинаковыми, так и различными, в произвольном наборе. Для газоанализаторов с датчиком проточного типа (термокондуктометрические, термомагнитные, оптико-абсорбционные) задача многоточечного контроля решается при помощи специальных вспомогательных устройств – газовых распределителей, которые обеспечивают поочередную подачу пробы к датчику из нескольких точек отбора.

Классификация по назначению

К сожалению, невозможно создать один универсальный газоанализатор, с помощью которого можно было бы решать все задачи газового анализа. Контроль разных газов, в разных диапазонах концентраций производится по-разному, посредством различных методов и способов измерения. Поэтому производителями конструируются и выпускаются приборы для решения конкретных задач измерения. Основные такие задачи: контроль атмосферы рабочей зоны (безопасность), контроль промышленных выбросов (экология), контроль технологических процессов (технология), контроль загрязнения атмосферы жилой зоны (экология), контроль выхлопных газов автомобилей (экология и технология), контроль выдыхаемого человеком воздуха (безопасность). Отдельно можно назвать контроль газов в воде и других жидкостях. В каждом из указанных направлений можно выделить еще более узкоспециализированные группы приборов.

40.4. Разложение органических соединений и анализ выделившихся газов

Для установления элементного состава органических соединений осуществляют превращение определяемых соединений в удобную для анализа форму, как правило, обработкой окислителем. При этом углерод превращается в CO_2 , а водород – в H_2O . Для этого используют жидкие окислители – серную, азотную или хлорную кислоты. Пример такого окисления был рассмотрен в приведенном выше методе определения азота по Кьельдалю (с. 37). При сухом методе органическое соединение, подвергаемое анализу, сжигают в воздухе или в токе кислорода.

Методы сжигания в трубке

Окисление обычно проводят в стеклянной или кварцевой трубке для сжигания, через которую пропускают ток газа-носителя. Он служит для переноса летучих продуктов окисления в специальные части прибора, где их

можно определить или сохранить для определения. Газ-носитель может служить также и окислителем. Этот способ пригоден для определения таких элементов, как углерод, водород, кислород, азот, галогены и сера.

На рисунке 42 приведена классическая установка с трубкой для сжигания, которую уже больше столетия применяют для определения содержания углерода и водорода в органических соединениях.

Для окисления анализируемого вещества, а также для переноса продуктов в отделение для поглощения через трубку пропускают ток сухого кислорода или воздуха. Вещество, находящееся в небольшой платиновой или фарфоровой лодочке, сжигают, медленно повышая температуру печи или горелки. Происходит частичное сжигание и термическое разложение образца. Продукты разложения проходят затем над катализатором окисления, представляющим собой платиновую насадку, нагретую до $700...800^{\circ}\text{C}$. За платиновым катализатором размещается насадка из оксида меди (II), способствующая завершению окисления продуктов до углекислого газа и воды. Часто вслед за катализаторами окисления помещают слои насадок для удаления из газа соединений, мешающих определению CO_2 и H_2O . Так, для удаления соединений галогенов и серы применяют хромат свинца и серебро, а для удаления оксидов азота – слой диоксида свинца.

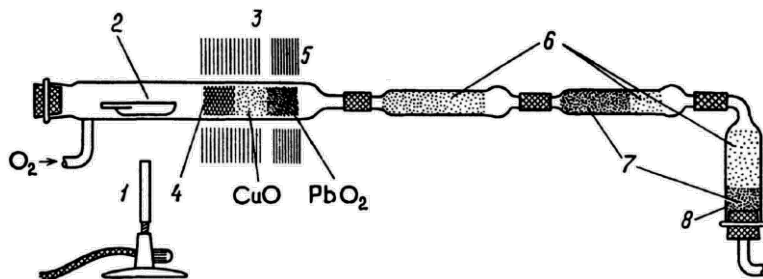


Рисунок 42 – Установка для определения углерода и водорода методом сжигания: 1 – горелка; 2 – платиновая или фарфоровая лодочка с анализируемым образцом; 3 – электрическая трубчатая печь; 4 – платиновая сетка; 5 – нагретый CuO ; 6 – осушитель для поглощения воды; 7 – аскарит для поглощения CO_2 ; 8 – предохранительная трубка.

Смесь газов из трубки для сжигания вначале пропускают через взвешенную трубку, заполненную поглотителем воды. По увеличению массы трубки определяют содержание водорода в пробе. Поток газа затем попадает во вторую взвешенную трубку, заполненную аскаритом (гидроксид натрия, нанесенный на асбест), где поглощается углекислота. Поскольку при поглощении углекислого газа образуется вода, за слоем аскарита в той же трубке помещают слой осушителя. Наконец, газы попадают в предохранительную трубку, защищающую обе взвешенные трубки от загрязнений из атмосферы.

В таблице 51 приведены примеры применения метода сжигания в трубке.

Применение методов сжигания в трубке для элементного анализа органических соединений

| Элемент | Название метода | Способ окисления | Метод завершения анализа |
|-------------------|---------------------|---|---|
| Галогены | Метод Прегля | Образец сжигают в токе кислорода над раскаленным докрасна платиновым катализатором. При этом образуются главным образом галогеноводороды или свободные галогены | Поток газа пропускают через раствор карбоната, содержащий ион SO_3^{2-} (для восстановления галогенов и оксигалогенов до галогенидов). Галогенид-ион X^- определяют затем обычными методами |
| | Метод Грота | Образец сжигают в токе воздуха над горячим SiO_2 (катализатор). При этом образуются галогеноводороды или свободные галогены | То же |
| Сера | Метод Прегля | Как при определении галогенов. Продукты сжигания – SO_2 и SO_3 | Поток газа пропускают через водный раствор H_2O_2 для превращения оксидов серы в H_2SO_4 , которую затем титруют стандартным раствором щелочи |
| | Метод Грота | То же | То же |
| Азот | Метод Дюма | Образец окисляют горячим CuO . При этом образуются CO_2 , H_2O и N_2 | Поток газа пропускают через концентрированный раствор KOH , затем измеряют объем выделившегося азота |
| Углерод и водород | Метод Прегля | Как при определении галогенов. Продукты сжигания – CO_2 и H_2O | Воду поглощают осушителем, а CO_2 – аскаритом. Гравиметрическое определение |
| Кислород | Метод Унтер-заухера | Образец подвергают пиролизу над углеродом. При этом кислород превращается в CO . Газом-носителем служит водород | Поток газа пропускают над I_2O_5 [$5\text{CO} + \text{I}_2\text{O}_5(\text{тв}) \rightarrow 5\text{CO}_2 + \text{I}_2 \uparrow$]. Выделившийся I_2 титруют |

При окислении галогенсодержащего вещества образуется соответствующий галоген в свободном состоянии. Часто на предшествующей анализу стадии прибегают к восстановлению его до соответствующего галогенида. Сера превращается в серную кислоту, которую можно определить, осадив ионами бария или оттитровав щелочью.

Метод Дюма

Метод Дюма, являющийся наиболее подходящим методом определения азота в любых органических соединениях, основан на сжигании смеси анализируемого вещества с порошком оксида двухвалентной меди в трубке для сжигания в токе углекислого газа. При повышенных температурах органические вещества окисляются оксидом меди (II) до воды и углекислого газа. Весь азот, содержащийся в соединении, переходит главным образом в элементный, хотя образуется также небольшое количество оксидов азота. Эти оксиды восстанавливаются до элементного азота при пропускании газа над слоем горячей меди. Затем продукты сжигания поступают в газовую бюретку, заполненную сильно концентрированным раствором гидроксида калия. Этот раствор полностью

поглощает углекислый газ, воду и другие продукты сгорания, например диоксид серы и соляную кислоту. Элементный азот в едкой щелочи нерастворим, и поэтому можно непосредственно определять его объем. В качестве поглотителя углекислого газа предпочитают гидроксид калия, а не натрия, поскольку растворимость карбоната калия заметно выше растворимости карбоната натрия. На рисунке 43 показана установка для определения азота по методу Дюма.

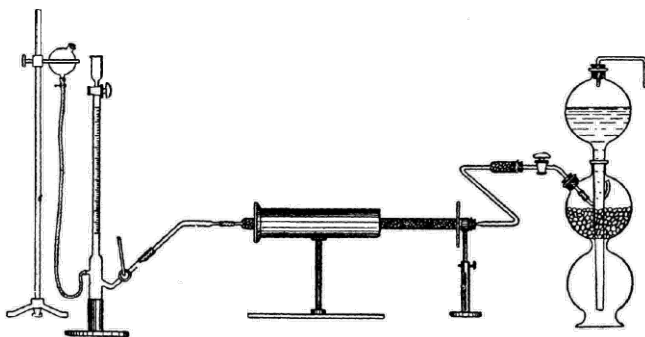


Рисунок 43 – Аппарат Хёльшера для полумикроопределения азота по методу Дюма

В настоящее время выпускаются автоматические анализаторы с трубками для сжигания, что позволяет из одной навески определять углерод, водород и азот. Приборы выполняют анализ менее чем за 15 мин. В одном из анализаторов окисление производят смесью кислорода и гелия над оксидом кобальта, который служит катализатором. Галогены и серу удаляют при помощи насадки из солей серебра. В конце установки для сжигания помещена насадка из горячей меди для удаления кислорода и превращения оксидов азота в элементный азот. Образующийся газ, состоящий из смеси воды, углекислого газа, азота и гелия, собирается в стеклянной груше. Анализ этой смеси выполняется при помощи последовательных измерений теплопроводности. Первое измерение – непосредственно полученной смеси, второе – после удаления воды при пропускании газов над осушителем и третье – после поглощения углекислого газа аскаритом. Зависимость между теплопроводностью и концентрацией линейна, угол наклона графика для каждого компонента определяют калибровкой прибора по чистому соединению.

Современные приборы элементного анализа построены аналогичным образом, однако имеют свои особенности. Так, прибор для одновременного определения C, H, N, S и O Vario MicroCUBE (фирмы Elementar, Германия, рис. 44) оптимизирован для измерений микрообразцов с массами от 0,03 до 10 мг и легко модифицируется для анализа больших количеств образцов.

Разделение газов – продуктов сжигания – проводится на одной абсорбционной колонке новым методом, так называемая температурно программируемая десорбция – TPD.



Рисунок 44 – Элементный анализатор Vario MicroCUBE

Формирование аналитических пиков над базовой линией для CO_2 и N_2 возможно даже при соотношении их концентраций 5000:1. Время анализа составляет около 10 мин. Современное программное обеспечение позволяет полный контролировать проведение анализа и обработку результатов на ПК.

2. Методы испытания и идентификации полимерных материалов

Глава 1. Основные свойства и физические состояния полимера

К основным свойствам полимера относятся: межмолекулярное взаимодействие, количественной характеристикой которого является энергия когезии $E_{\text{ког}}$ или плотность энергии когезии, термодинамическая или кинетическая гибкость макромолекул, о которой можно судить по температуре стеклования $T_{\text{с}}$, молекулярные характеристики (молекулярная масса M , молекулярно-массовое распределение MMP , которое характеризуется степенью полидисперсности), свободный объем $V_{\text{с}}$, собственный объем молекул $V_{\text{о}}$, степень кристалличности для кристаллизующихся полимеров, температуры текучести $T_{\text{т}}$ и плавления $T_{\text{пл}}$. Сведения о строении мономерных звеньев промышленных полимеров и данные об их основных свойствах приведены в справочной литературе.

В зависимости от температуры полимеры могут находиться в твердом, высокоэластическом и вязкотекучем состоянии. В каждом из этих состояний они имеют определенные свойства, обеспечивающие их работоспособность в изделиях или перерабатываемость разными методами. На рисунке 45 представлены физические состояния полимера при эксплуатации и переработке разными методами.



Рисунок 45 – Физические состояния полимера при эксплуатации и переработке разными методами

1.1. Эксплуатационные свойства пластмасс

Изделия из пластмасс могут эксплуатироваться в разнообразных условиях: при воздействии повышенных или пониженных температур (кратковременно или длительно), механической нагрузки (кратковременной, длительной статической или циклической, растяжения, изгиба или сжатия, вдавливания тел, ударного воздействия), в условиях трения относительно других тел, действия электрических нагрузок (внешнего электрического поля, частичных нагрузок, электрической дуги), в пожароопасных условиях, в условиях контакта с пищевыми продуктами и питьевой водой.

Пластмассы стали широко применять для изделий, которые работают в условиях контакта с органами человека или медицинскими средствами. Детали из пластмасс могут работать в условиях сборки (сопряжения) с другими деталями. При этом собранная конструкция может работать при повышенных температурах, в среде влажного воздуха или в воде.

Изделия из пластмасс могут работать в условиях, когда действуют различные химические среды: кислоты, спирты, щелочи, масла и др. Классификация условий эксплуатации изделий из пластмасс, требования, предъявляемые к эксплуатационным свойствам пластмасс в изделиях, стандартизуемые параметры эксплуатационных свойств и стандарты на методы их определения приведены в таблице 52.

Таблица 52

Условия эксплуатации изделий и стандартизуемые параметры, характеризующие эксплуатационные свойства

| Условия эксплуатации | Требования к эксплуатационным свойствам пластмассы и изделия | Стандартизуемый параметр, стандарт на метод определения |
|--|---|--|
| 1. Действие термических нагрузок | | |
| 1.1. Действие повышенных температур | | |
| а) Кратковременное (до 3 мин) повышение температуры без внешней нагрузки | Стойкость к размягчению, обеспечивающая формоустойчивость (кратковременная теплостойкость) | Температура размягчения по Вика T_v , °C, нагрузка 9,8 Н; ГОСТ 15088-83 |
| б) Длительная эксплуатация при повышенной температуре (возможна механическая нагрузка) | Стойкость к размягчению, обеспечивающая формоустойчивость (длительная теплостойкость) | Температура размягчения при изгибе – $T_{рлгз}$, °C, напряжение 1,8 МПа; ГОСТ 12021-84 (СТ СЭВ 4014-83) |
| в) Длительная эксплуатация при повышенной температуре без механической нагрузки | Способность сохранять эксплуатационные свойства при длительном тепловом старении (в течение 10 лет) с сохранением более чем на 50 % механических (включая ударную прочность) и электрических (электрическая прочность) свойств. | Температура длительной эксплуатации (в течение 10 лет) при тепловом старении $T_{дл}$, °C |
| | То же, исключая ударную прочность | $T_{д2}$, °C |
| | То же, с сохранением только электрических свойств (электрической прочности) | $T_{д3}$, °C. Стандарт, применяемый зарубежными фирмами |

| Условия эксплуатации | Требования к эксплуатационным свойствам пластмассы и изделия | Стандартизуемый параметр, стандарт на метод определения |
|---|---|--|
| 1.2 Действие пониженных температур | Работоспособность при пониженных температурах (морозостойкость) без проявления хрупкости – способности разрушаться под действием нагрузки при малых деформациях (до развития высокоэластической деформации) | Температура хрупкости при изгибе $T_{хр.}$, °С; ГОСТ 7912-74 |
| 2. Действие механической нагрузки | | |
| 2.1. Действие кратковременной нагрузки (1...3 с) | | |
| а) Нагрузка растяжения | Стойкость к текучести – развитию больших пластических деформаций, вызывающих потерю работоспособности детали в результате развития больших необратимых деформаций | Предел текучести при растяжении $\sigma_{т.р.}$, МПа; ГОСТ 11262-80 (СТ СЭВ 1199-78) |
| | Прочность при разрыве (эта характеристика применяется для наполненных полимеров) | Разрушающее напряжение при растяжении σ_r , МПа; ГОСТ 11262-80 |
| | Жесткость, обеспечивающая малое обратимое деформирование детали (высокий модуль упругости) | Модуль упругости при растяжении E_p , МПа; ГОСТ 9550-81 (СТ СЭВ 2345-80) |
| | Эластичность, обеспечивающая способность детали к большим обратным деформациям (низкий модуль упругости) | То же |
| б) Нагрузка изгиба | Прочность (по пределу текучести или напряжению разрушения, вызывающих потерю работоспособности детали) | Прочность при изгибе (предел текучести или разрушающее напряжение) – $\sigma_{и}$, МПа; ГОСТ 4648-71 |
| | Жесткость (высокий модуль упругости) | Модуль упругости при изгибе – $E_{и}$, МПа; ГОСТ 9550-81 (СТ СЭВ 2345-80) |
| | Эластичность (низкий модуль упругости) | То же |
| в) Нагрузка сжатия | Прочность (по пределу текучести или напряжению разрушения, вызывающих потерю работоспособности детали) | Прочность при сжатии (предел текучести или разрушающее напряжение) $\sigma_{сж.}$, МПа; ГОСТ 4651-82 (СТ СЭВ 2896-81) |
| | Жесткость (высокий модуль упругости) | Модуль упругости при сжатии $E_{сж.}$, МПа; ГОСТ 9550-81 (СТ СЭВ 2345-80) |
| | Эластичность (низкий модуль упругости) | То же |

| Условия эксплуатации | Требования к эксплуатационным свойствам пластмассы и изделия | Стандартизуемый параметр, стандарт на метод определения |
|---|---|--|
| 2.2 Действие длительной нагрузки | | |
| а) Действие длительной нагрузки (растяжения или изгиба) при обычной или повышенной температуре | Стойкость к ползучести – развитию общей деформации (низкая ползучесть) | Модуль ползучести – $E_p(\sigma, T, E)$, МПа. Деформация ϵ , %, развивающаяся в детали при приложении постоянного напряжения σ и температуре T к моменту времени t . Прикладываемое постоянное напряжение σ_p , МПа, которое в момент времени t вызывает деформацию ϵ ; ГОСТ 18197-82 (СТ СЭВ 2897-81) |
| б) Действие циклической нагрузки (изгиба, растяжения – сжатия и тому подобного при знакопеременном или знакопостоянном законе изменения нагрузки в пределах одного цикла) | Стойкость к усталостному разрушению – сохранение работоспособности | Усталостная прочность σ_u , МПа. Выносливость N_b , число циклов; ГОСТ 261-79 |
| 2.3. Кратковременное (до 30 с) вдавливание других тел | Твердость – способность сопротивляться внедрению других тел | Твердость при вдавливании шарика H_b , МПа; ГОСТ 4670-91 (СТ СЭВ 2592-80). |
| 2.4. Кратковременное ударное воздействие | Ударная прочность: на деталях без надреза (лежит на двух опорах) | Ударная вязкость по Шарпи на образцах без надреза $a_{6.л.}$, кДж/м ² ; ГОСТ 4647-80 |
| | на деталях с надрезом (лежит на двух опорах) | Ударная вязкость по Шарпи на образцах с надрезом $a_{шн.}$, Дж/м ² ; ГОСТ 4647-80 |
| | на деталях с надрезом (консольно закреплена) | Ударная вязкость по Изоду на образцах с надрезом $a_{из.}$, Дж/м ² ; ГОСТ 19109-84. |
| 3. Трение относительно других тел | | |
| 3.1. Трение с малым сопротивлением тел перемещению друг относительно друга | Фрикционные свойства Низкий коэффициент трения, обеспечивающий малое сопротивление тел перемещению относительно друг друга | Коэффициент трения по стали – K_f ; ГОСТ 11629-75. |
| 3.2. Трение с малым износом | Стойкость к разрушению поверхностного слоя при трении (износостойкость) | Коэффициент износа по сетке $K_{из.}$, мм ³ /(м·см ²); методика НПО «Пластмассы» |

| Условия эксплуатации | Требования к эксплуатационным свойствам пластмассы и изделия | Стандартизуемый параметр, стандарт на метод определения |
|--|--|---|
| 4. Действие электрических нагрузок | | |
| 4.1. Действие внешнего электрического поля | Диэлектрические свойства. Стойкость к напряженности электрического поля – к пробую, при котором полимер теряет электроизоляционные свойства и в нем образуется токопроводящий канал | Электрическая прочность $E_{пр.}$, кВ/мм, при переменном напряжении, частота 60 Гц; ГОСТ 6433.3-71 (СТ СЭВ 3165-81). |
| а) Действие длительной нагрузки (растяжения или изгиба) при обычной или повышенной температуре | Стойкость к ползучести – развитию общей деформации (низкая ползучесть) | Модуль ползучести $E_n(\sigma, T, E)$, МПа. Деформация ϵ , %, развивающаяся в детали при приложении постоянного напряжения σ и температуре T к моменту времени τ . Прикладываемое постоянное напряжение σ_n , МПа, которое в момент времени τ вызывает деформацию ϵ ; ГОСТ 18197-82 (СТ СЭВ 2897-81). |
| 4.2. Действие частотных нагрузок | Способность диэлектрика повышать емкость конденсатора. Стойкость к необратимому рассеиванию части энергии внешнего электромагнитного поля | Диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{пр.}$, ГОСТ 6433.4-71 (СТ СЭВ 3164-81). Тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$; ГОСТ 6433.4-71 (СТ СЭВ 3164-81) |
| 4.3. Действие электрической дуги | Способность сохранять электроизоляционные свойства – не образовывать на поверхности детали токопроводящего мостика при действии электрической дуги от переменного тока небольшой силы (10...40 мА) и высокого напряжения | Дугостойкость D_c , с; ГОСТ 10345.2-78 |
| 5. Действие огня | | |
| | Огнестойкость Пониженная воспламеняемость с учетом падения горящих частиц | Самозатухаемость, стойкость к горению; ГОСТ 28157-89. |
| | Пониженная горючесть без учета падения горящих частиц | Кислородный индекс K_n , %; ГОСТ 21793-76 |
| 6. Оптические свойства | | |
| | Способность пропускать световой поток без изменения направления (прозрачность) | Коэффициент светопропускания $K_{св.}$, %; ГОСТ 15875-80 (СТ СЭВ 429-77) |
| | Малое влияние на изменение скорости света | Коэффициент преломления n_D ; ГОСТ 19927-74 |

| Условия эксплуатации | Требования к эксплуатационным свойствам пластмассы и изделия | Стандартизуемый параметр, стандарт на метод определения |
|---------------------------------------|--|---|
| 7. Теплофизические свойства полимеров | | |
| | Способность изолировать тепло. Температуропроводность полимеров | <p>Параметр, характеризующий скорость распространения температуры под действием теплового потока в нестационарных температурных условиях. Температуропроводность a определяется соотношением</p> $a = \frac{\lambda}{C_p \cdot \rho}, \text{ м}^2/\text{с},$ <p>где λ – теплопроводность; C_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении; ρ – плотность</p> |
| | Теплоемкость полимеров | <p>Теплоемкость полимеров – количество теплоты, затрачиваемое для изменения температуры тела на 1°C. Отношение теплоемкости к единице количества вещества называется удельной теплоемкостью (если количество вещества в молях – мольной теплоемкостью). Различают теплоемкость при постоянном давлении:</p> $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ <p>и теплоемкость при постоянном объеме:</p> $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v,$ <p>где H и U – соответственно энтальпия и внутренняя энергия. Размерность теплоемкости – Дж/(кг·К) и Дж/(моль·К) или кал/(г·°C) и кал/(моль·°C)</p> |
| | Теплопроводность полимеров | <p>Теплопроводность полимеров – способность полимерных тел переносить тепло от более нагретых элементов к менее нагретым – λ, Вт/(м·К) или ккал/(м·ч·°C)</p> |
| | Тепловое расширение полимеров | <p>Количественными характеристиками теплового расширения служат температурные коэффициенты объемного расширения:</p> $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \frac{1}{^\circ\text{C}}$ <p>или линейного расширения:</p> $\beta = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p, \frac{1}{^\circ\text{C}},$ <p>где V – объем; l – линейный размер тела в заданном направлении; p – индекс (означает, что нагревание производят при постоянном давлении)</p> |

| Условия эксплуатации | Требования к эксплуатационным свойствам пластмассы и изделия | Стандартизуемый параметр, стандарт на метод определения |
|--|---|---|
| 8. Действие звука | | |
| | Способность поглощать звук | Коэффициент звукопоглощения – полное поглощение звука определенной частоты (например, 250, 500, 1000 Гц и др.) поверхностью материала или изделия площадью 1 м ² |
| 9. Контакт с пищевыми продуктами и питьевой водой | | |
| 9.1. Контакт с пищевыми продуктами | Инертность при контакте с пищевыми продуктами | |
| 9.2. Контакт с холодной питьевой водой | Инертность при контакте с холодной питьевой водой | |
| 9.3. Контакт с горячей питьевой водой | Инертность при контакте с горячей питьевой водой | |
| 10. Контакт с органами человека и медицинскими средствами | | |
| | Инертность при контакте с органами человека и медицинскими средствами | |
| 11. Сборка (сопряжение с другими деталями) | | |
| 11.1. При повышенных температурах | Стабильность размеров в результате малого теплового расширения | Средний коэффициент линейного теплового расширения α , °C ⁻¹ ; ГОСТ 15173-70 (СТ СЭВ 2899-81) |
| 11.2. В среде влажного воздуха и воде | Стабильность размеров в среде влажного воздуха (с относительной влажностью 50...60%). | Равновесное влагопоглощение $B_{ст}$, %, в стандартных условиях (относительная влажность воздуха 50...60%, температура 20...23°C); ГОСТ 4650-80 (СТ СЭВ 1692-79) |
| | То же, при пребывании в воде обычной температуры в течение не более 24 ч | Водопоглощение B_{24} , %, в течение 24 ч при 23°C; ГОСТ 4650-80 (СТ СЭВ 1692-79) |
| | То же, при длительном пребывании в воде обычной температуры | Равновесное водопоглощение B_p , %, при 23°C; ГОСТ 4650-80 (СТ СЭВ 1692-79) |
| 12. Требование по пониженной массе детали | | |
| | Пониженная масса детали | Плотность ρ , кг/м ³ ; ГОСТ 15139-69 (СТ СЭВ 891-78) |
| 13. Действие химических реагентов | | |
| | Стойкость к действию химических реагентов | Химическая стойкость ГОСТ 12020-72 |

1.2. Технологические свойства пластмасс

Применяемые в промышленности полимерные материалы весьма разнообразны по свойствам, областям назначения, способам переработки и составу. Это пресс-материалы и литые композиции, аппретирующие составы, пленкообразующие материалы (лаки, эмали, краски), клеевые композиции и др. Химическая природа полимера, исходное состояние и назначение материала существенно определяют технологию его переработки.

Для рационального проведения технологического процесса необходимо знать свойства, характеризующие поведение материала на различных стадиях

переработки. Эти свойства относятся к технологическим, в отличие от эксплуатационных свойств, характеризующих материал в готовом изделии (в процессе эксплуатации изделия).

Рациональное использование полимерного материала невозможно без всесторонней оценки свойств и контроля качества исходного сырья, полуфабрикатов и готовых изделий. Особенно важна информация о свойствах полимеров при проектировании и отработке технологических процессов переработки полимерных материалов в изделия, так как при переработке материал подвергается деформированию (процесс придания заданной формы), в нем могут происходить химические реакции, а также изменения физических свойств и агрегатных состояний.

Опираясь на сведения о технологических свойствах, осуществляют определение оптимальных температурных областей переработки, хронометраж отдельных операций, решают вопросы машинного оформления процессов переработки, возможности модификации полимерных материалов в ходе технологического процесса, проблемы обеспечения и повышения качества готовой продукции.

Комплекс свойств, знание которых позволяет грамотно решать задачи проектирования технологических процессов, их интенсификации, рационализации и оптимизации, принято называть технологическими. При этом следует различать свойства:

- 1) характеризующие исходное полимерное сырье (влажность, объемные характеристики и т. д.);
- 2) позволяющие определить технологические свойства переработки (температурные области переработки и т. д.);
- 3) позволяющие оценить уровень проведения технологического процесса и качество готовой продукции.

В таблице 53 приведены основные технологические свойства, характеризующие поведение пластмасс при их переработке, и стандартизуемые параметры, применяемые для оценки технологических свойств.

Таблица 53

Основные процессы, протекающие при переработке пластмасс, технологические свойства и стандартизуемые параметры

| Процесс | Технологическое свойство | Стандартизуемый параметр, стандарт на метод определения |
|--|---|---|
| 1. Деформирование (вязкое течение, растяжение) | | |
| 1.1. С развитием необратимой пластической деформации | Вязкость, характеризует сопротивление течению | ПТР, г/10 мин; ГОСТ 11645-73 (СТ СЭВ 896-78). |
| 1.2. С развитием и накоплением обратимой высокоэластической деформации | Модуль высокоэластичности, характеризует сопротивление развитию высокоэластической деформации | |
| 1.3. С релаксацией параметров деформирования после его прекращения | Характерное время релаксации, характеризует скорость релаксационного процесса; константа релаксационного процесса | |

| Процесс | Технологическое свойство | Стандартизуемый параметр, стандарт на метод определения |
|--|--|---|
| 2. Деструкция | | |
| Деструкция термоокислительная, гидролитическая, механическая под действием температуры, кислорода, влаги и механических напряжений | Стойкость к деструкции, характеризует способность сохранять свойства (технологические, эксплуатационные) и цвет | Период термостабильности расплава (в мин); коэффициент термостабильности $K_{ст}$ (отношение двух ПТР после нагрева в течение разных периодов); методика НПО «Пластмассы» |
| 3. Нагревание, охлаждение | | |
| | Теплопроводность, теплопроводность и теплоемкость | Коэффициенты теплопроводности, теплопроводности и удельной теплоемкости при стандартной температуре; ГОСТ 23630-79 |
| 4. Кристаллизация и плавление | | |
| | Характеристики кристаллизации и плавления (интервал кристаллизации, температура плавления, температура начала плавления, теплота плавления (кристаллизации)) | Температура плавления; ГОСТ 21553-76 |
| 5. Изменение объема | | |
| Изменение объема при воздействии температуры и давления | Тепловое расширение и сжатие | Коэффициент линейного теплового расширения при стандартной температуре; ГОСТ 15173-70 (СТ СЭВ 2899-81) |
| 6. Прилипание | | |
| Прилипание к металлу формы, каландрам, вальцам и другим рабочим органам перерабатывающего оборудования | Адгезия между приведенными в контакт полимерным материалом (пластмассой) и металлом | Сила выталкивания стандартного изделия, отлитого при определенных параметрах; время прилипания к вальцам. Нормативно-техническая документация на пластмассу |
| 7. Сорбция влаги | | |
| Увлажнение, например при нахождении в бункере | Влажность, характеризует гигроскопичность пластмассы (способность увлажняться в среде влажного воздуха) | Равновесное влагопоглощение $B_{ст}$ (в %) в стандартных условиях (относительная влажность воздуха 50...60%, температура 20...23°C); ГОСТ 4650-80 (СТ СЭВ 1692-76) |
| 8. Уплотнение | | |
| Уплотнение гранул или порошка, например при прессовании или пластикации | Характеристики сыпучих материалов в твердом состоянии (насыпная плотность, сыпучесть, гранулометрический состав и др.) | Насыпная плотность (в кг/м^3); время (в с) или скорость (в кг/с) истечения пластмассы через отверстие стандартной конической воронки; угол естественного откоса; содержание частиц определенного размера, выраженное в % от массы исследованного образца. Нормативно-техническая документация на пластмассу |

1.3. Стадии жизненного цикла полимерных материалов

При создании изделий из полимерных материалов необходимо решить две главные задачи. Первая – правильно выбрать полимерный материал (или создать композицию), чтобы он полностью подходил для заданных условий эксплуатации и был технологичным при переработке. Вторая задача – максимально сохранить свойства полимерного материала на всех стадиях его жизненного цикла, чтобы обеспечить его эффективную работоспособность в заданных условиях эксплуатации в течение всего требуемого срока службы.

С позиции экологии и экономики важно также обеспечить возможность возврата отработавшей свой срок полимерной продукции в новый жизненный цикл. Сегодня это становится все более актуальным в связи с возрастающими объемами потребления полимерных материалов и глобальной борьбой за сокращение тепловыделений в окружающую среду. Как ответ на эти требования в ряде стран на государственном уровне приняты законы, регламентирующие обязательный процент возврата в качестве вторичного сырья отработавшей свой срок полимерной продукции в новый жизненный цикл. На рисунке 46 представлены основные стадии жизненного цикла полимерных материалов.

В течение жизненного цикла полимерные материалы проходят много технологических операций, на каждой из которых материалы могут подвергаться негативному воздействию различных факторов (тепло, кислород, высокие напряжения сдвига, влага, УФ-излучение и др.). В результате этого полимерные материалы теряют свои технологические и эксплуатационные свойства. В таблице 54 приведены основные факторы, воздействующие на полимерные материалы, и виды деструкции полимерных материалов на стадиях их жизненного цикла.

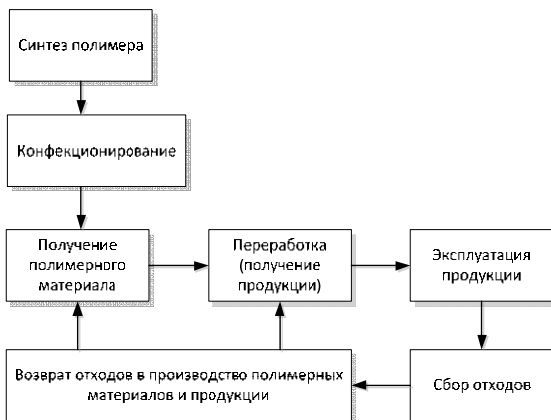


Рисунок 46 – Основные стадии жизненного цикла полимерных материалов

Чтобы в полной мере реализовать возможности эффективного использования полимерных материалов, необходимо защитить их от влияния факторов

окружающей среды на каждой стадии жизненного цикла. И при этом без оценки свойств полимеров и полимерных материалов на всех стадиях технологического маршрута в их жизненном цикле обойтись невозможно.

Таблица 54

Основные факторы, воздействующие на полимерные материалы, и виды деструкции полимерных материалов на стадиях их жизненного цикла

| Стадии жизненного цикла полимерных материалов | Факторы, воздействующие на полимерные материалы | Виды деструкции |
|--|--|---|
| Синтез | Тепло, кислород, среда | Окислительная, химическая |
| Конфекционирование (грануляция) | Тепло и кислород | Термоокислительная |
| | Напряжение сдвига | Механическая |
| | Влага | Гидролитическая |
| | Примеси (кислоты, металлы и др.) | Различные виды химической деструкции |
| Получение полимерного композиционного материала | То же | То же |
| Первичная переработка в продукцию | То же | То же |
| Эксплуатация продукции при определенных условиях в течение заданного срока | Тепло и кислород | Термоокислительная (тепловое старение) |
| | УФ-излучение | Фотодеструкция |
| | Влага | Гидролитическая |
| | Химические вещества (водные растворы кислот и щелочей, амины, спирты, кислоты, масла, жиры, гликоли, органические растворы, металлы и пр.) | Гидролиз, аминализ, ацидолиз, алкоголиз и пр. |
| Сбор и вторичная переработка отработанной первичной продукции в гранулированную форму для получения вторичной продукции (последующий жизненный цикл) | Тепло и кислород | |
| | Напряжение сдвига | |
| | Влага | |
| | Примеси (кислоты, металлы и пр.) | Различные виды химической деструкции |

1.4. Виды и методы технического анализа

Эти анализы в зависимости от их назначения разделяют на маркировочные и скоростные (экспресс-методы).

Маркировочные анализы выполняются в лаборатории завода для определения свойств материалов и сырья, поступающих на завод, а также качества готовой продукции. По результатам анализа определяют соответствие продукции установленным нормам (стандартам). Маркировочные анализы должны отличаться высокой точностью, они являются объективной оценкой результата работы предприятия. К маркировочным относятся также арбитражные анализы, которые выполняют в тех случаях, когда потребителем оспаривается квалификация товарной продукции завода. Арбитражные анализы производят теми же методами, что и маркировочные, только более точно, так как вводятся

дополнительные операции. Осуществляются они высококвалифицированными специалистами третьей незаинтересованной стороны, чаще в лабораториях научно-исследовательских институтов.

Скоростные анализы предназначены преимущественно для наблюдения за ходом технологического процесса и осуществляются цеховыми лабораториями. Помимо точности, эти анализы должны отличаться быстротой выполнения. При проведении анализов сырья, материалов, полупродуктов и готовой продукции необходимо точное соблюдение одних и тех же условий, что достигается стандартизацией методов анализа, а также методов приготовления растворов. В настоящее время разработано и внедрено в промышленность значительное число приборов для определения химического состава веществ с помощью физических и физико-химических методов анализа, позволяющих автоматизировать контроль производства.

Определение физических и технологических характеристик сырья

Технологические свойства полимерных материалов характеризуют их способность к переработке в изделия. Значение технологических показателей материала необходимо для наиболее рационального выбора технологического режима переработки и получения высококачественных изделий.

Большинство поступающих на переработку пластмасс в исходном состоянии – сыпучие материалы. Это либо порошкообразное, либо гранулированное сырье. Такое исходное состояние характеризуется рядом специфических свойств, которые влияют на качество готовой продукции, несмотря на последующую переработку сырья (превращение его в расплав и формование из расплава изделий). Специфика свойств сыпучих материалов зависит от плотности, соотношения компонентов в смеси, объемных весов компонентов, гранулометрического состава смеси, угла естественного откоса материала, коэффициента внутреннего трения, формы частиц, содержания влаги и летучих, а также от температурных характеристик, текучести и усадки.

Определение объемных характеристик

Характеристики объемных свойств порошкообразных и гранулированных материалов важны для выполнения загрузочных камер пресс-форм; определения объемов бункеров перерабатывающего оборудования и емкостей для хранения и транспортировки сырья. С помощью объемных характеристик контролируют однородность различных партий сырья, оценивают усадку порошка при формировании покрытий и т.д.

Важнейшими показателями, характеризующими объемные свойства материалов, являются: насыпная плотность, удельный объем, насыпная плотность и удельный объем утряски, коэффициент уплотнения.

Насыпная плотность и удельный объем выражаются соответственно массой единицы объема (в $\text{кг}/\text{м}^3$) и объемом единицы массы (в $\text{м}^3/\text{кг}$) свободно насыпанного материала. Эти две характеристики связаны между собой обратно пропорциональной зависимостью.

Насыпная плотность утряски (в кг/м^3) и обратная ей величина – удельный объем утряски (в $\text{м}^3/\text{кг}$) – характеризуют объемные свойства сыпучих материалов после их уплотнения посредством утряски до постоянного объема.

Коэффициент уплотнения представляет собой отношение плотности материала в отформованном виде к насыпной плотности сырья.

Объемные характеристики порошкообразных и гранулированных полимерных материалов зависят от плотности и формы отдельных частиц, гранулометрического состава, влажности, а также условий изготовления и транспортировки, продолжительности хранения сырья и т.д.

Чем больше плотность отдельных частиц, тем, естественно, большей насыпной плотностью (меньшим удельным объемом) обладает материал. От формы и размера частиц зависит межчастичная пористость, с увеличением которой насыпная плотность порошка или гранул уменьшается, а коэффициент уплотнения увеличивается. Наибольшей плотностью при прочих равных условиях обладают материалы со сферической формой частиц, так как при этом достигается наибольшая плотность упаковки (74%). Если материал состоит из сферических частиц разного диаметра, то плотность упаковки теоретически может быть доведена до 95% и более. Однако технические порошки имеют сравнительно невысокую плотность упаковки (25...70%), что связано с неоднородностью частиц по форме. Кроме того, материалы с различным размером частиц при транспортировке расслаиваются, в результате чего насыпная плотность будет неодинакова по объему. Как правило, насыпная плотность гранулированных материалов с частицами, близкими по размеру и форме, практически не зависит от размера гранул.

На значения объемных характеристик большое влияние оказывает шероховатость поверхности частиц, так как от состояния поверхности во многом зависит прочность механического сцепления частиц между собой. У материалов, состоящих из частиц с шероховатой поверхностью, довольно заметно проявляется «эффект зависания», вследствие чего сильно уменьшается насыпная плотность и коэффициент уплотнения полимера.

С ростом влажности насыпная плотность материалов увеличивается. Это связано с тем, что находящаяся в полимерных материалах влага, скапливается в порах частиц или между частицами, при этом происходит некоторое уплотнение сырья.

Насыпная плотность порошкообразных полимерных материалов зависит также от заряда статического электричества, приобретенного частицами в процессе измельчения или при транспортировке. Для многих полимерных материалов характерно уменьшение насыпной плотности с ростом степени электризации.

Насыпная плотность полимерных композиций (например, пресс-порошков) зависит от вида наполнителя. При использовании волокнистого органического наполнителя получаются смеси с малой насыпной плотностью. Смеси с зернистым минеральным наполнителем имеют большую насыпную плотность.

Определение насыпной плотности и удельного объема

Приборы и техника измерения этих характеристик, согласно ГОСТ 11035-93, различны для материалов, просыпаемых через воронку специальной конструкции (рис. 47), и материалов, которые через воронку не просыпаются.

К материалам первого типа относится подавляющее большинство полимеров, применяемых в виде порошков, зерен или гранул; к материалам второго типа относятся волокнистые полимерные композиции.

Прибор, представленный на рисунке 47, состоит из конической воронки, укрепленной на штативе таким образом, чтобы ее нижнее отверстие находилось над измерительным цилиндром на расстоянии 20...30 мм и было соосно с ним. Объем измерительного цилиндра – $100 \pm 0,5 \text{ см}^3$, внутренний диаметр – $45 \pm 5 \text{ мм}$. Цилиндр изготавливается из металла или стекла. Внутренняя поверхность цилиндра должна быть гладкой и хорошо отполированной.

Испытания проводят следующим образом. Закрыв нижнее отверстие воронки, засыпают в нее порцию испытуемого материала, после чего указанное отверстие вновь открывают и дают материалу высыпаться в измерительный цилиндр. Избыток материала удаляют лопаткой с прямыми краями. Затем пробу взвешивают с точностью $\pm 0,1 \text{ г}$.

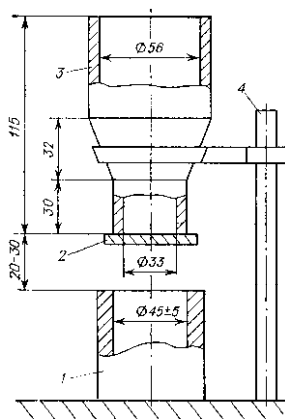


Рисунок 47 – Прибор для определения насыпной плотности материалов, просыпаемых через воронку: 1 – измерительный цилиндр; 2 – заслонка; 3 – коническая воронка; 4 – штатив.

Иногда для обеспечения стабильности режима засыпки вместо конической воронки используют прибор волюметр, который представляет собой прямоугольный кожух с наклонными перегородками (рис. 48). Кожух прибора и наклонные полки выполняются из металла, стекла или оргстекла.

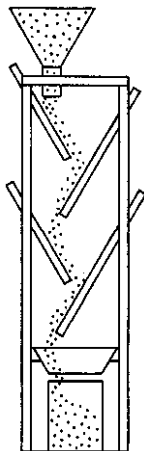


Рисунок 48 – Воллюметр

Насыпную плотность x (в кг/м³) и удельный объем y (в м³/кг) рассчитывают по формулам:

$$x = \frac{m_2 - m_1}{0,0001}; \quad y = \frac{0,0001}{m_2 - m_1},$$

где m_1 – масса измерительного цилиндра, кг; m_2 – суммарная масса пробы и измерительного цилиндра, кг.

За окончательный результат принимают среднеарифметическое значение из результатов трех измерений.

Для измерения насыпной плотности материалов, непросыпаемых через воронку прибора, изображенного на рисунке 47, применяют прибор другой конструкции (рис. 49). Прибор состоит из стеклянного или металлического измерительного цилиндра с полированной внутренней поверхностью, объемом 1000 ± 20 см³, внутренним диаметром 90 ± 2 мм и поршня, который представляет собой полный цилиндр массой $2,3 \pm 0,02$ кг, неплотно соприкасающийся с измерительным цилиндром.

Для испытаний берут три пробы массой по 60 ± 2 г каждая. Навеску материала небольшими порциями загружают в измерительный цилиндр, после чего в полость цилиндра медленно опускают поршень. Как только поршень достигнет материала, его отпускают и выдерживают в таком положении в течение 1 мин. При этом с помощью шкалы, нанесенной вертикально на наружную поверхность поршня, определяют высоту слоя материала, находящегося в измерительном цилиндре.

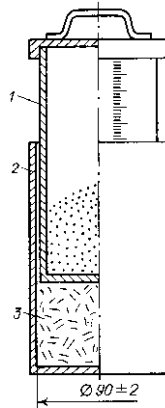


Рисунок 49 – Прибор для определения насыпной плотности материалов, непросыпаемых через воронку: 1 – поршень, заполненный песком; 2 – измерительный цилиндр; 3 – навеска испытуемого материала.

Насыпную плотность материала x (в кг/м^3) и удельный объем y (в $\text{м}^3/\text{кг}$) вычисляют по формулам:

$$x = \frac{m}{S \cdot h}; \quad y = \frac{S \cdot h}{m},$$

где S – площадь внутреннего сечения измерительного цилиндра, м^2 ; m – масса испытуемого материала, кг ; h – высота слоя материала в измерительном цилиндре, м .

За окончательный результат принимают среднеарифметическое значение из результатов трех измерений.

Определение насыпной плотности и удельного объема утряски

Для определения данных характеристик используется следующая аппаратура: волюметр (или конусная воронка), встряхиватель и цилиндрический стакан объемом 100 см^3 с вертикальной измерительной шкалой. В конструкции стакана должна быть предусмотрена возможность прикрепления его к виброплощадке встряхивателя.

Для испытаний берут три пробы материала массой $50 \dots 60 \text{ г}$ каждая, взвешенных с точностью $\pm 0,1 \text{ г}$. Навеску материала через волюметр (или конусную воронку) засыпают в измерительный стакан, который затем прикрепляют к виброплощадке встряхивателя. Утряску материала проводят при частоте $4 \dots 5 \text{ Гц}$ и амплитуде $1,5 \dots 2 \text{ мм}$ до тех пор, пока не прекратится наблюдаемое визуально уменьшение объема материала. По времени это составляет приблизительно 15 мин .

Насыпную плотность материала $x_{\text{ут}}$ (в кг/м^3) и удельный объем $y_{\text{ут}}$ (в $\text{м}^3/\text{кг}$) определяют по формулам:

$$x_{yt} = \frac{m}{S \cdot h}; \quad y_{yt} = \frac{S \cdot h}{m},$$

где S – площадь поперечного сечения измерительного стакана, м^2 ; m – масса навески, кг ; h – высота уплотненного материала в стакане, м .

За окончательный результат принимают среднеарифметическое значение из результатов трех измерений.

Коэффициент уплотнения

Согласно ГОСТ 11234-91, коэффициент уплотнения $K_{\text{уп}}$ полимерных материалов, применяемых в виде порошков, зерен, гранул и волокнистых материалов, вычисляют по формуле

$$K_{\text{уп}} = \frac{x}{\rho},$$

где x – насыпная плотность сырья, определяемая по ГОСТ 11035-93, $\text{кг}/\text{м}^3$; ρ – плотность материала в отформованном изделии, $\text{кг}/\text{м}^3$.

В ГОСТ 267-73 предусмотрены различные методы определения плотности отформованного изделия: гидростатический, пикнометрический, экспресс-метод и др.

Для измерения плотности любым из указанных методов из отформованного изделия вырезают образец размером $20 \times 20 \times (2 \pm 0,3)$ мм. Если не удастся получить пластину данного размера, то допускается использование образцов произвольных размеров или целых изделий при условии, что их объем не менее 1 см^3 . Образцы не должны иметь нарушений сплошности, наружных повреждений или других дефектов.

Прибор для определения плотности гидростатическим взвешиванием представлен на рисунке 50.

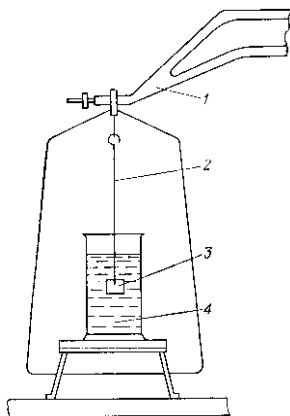


Рисунок 50 – Прибор для определения плотности гидростатическим методом: 1 – коромысло весов; 2 – проволока; 3 – образец; 4 – стакан с жидкостью.

Образец, взвешенный на воздухе с точностью $\pm 0,001$ г, прикрепляют к проволоке, связанной с коромыслом весов, и погружают в стакан, в котором находится дистиллированная вода или спирт при температуре $90 \pm 1^\circ\text{C}$. При погружении образца в жидкость следят за тем, чтобы на его поверхности и на проволоке не было пузырьков воздуха, а сам образец не касался стенок и дна стакана. Опущенный в воду или спирт образец взвешивают с точностью до $0,001$ г.

Плотность ρ (в г/см^3) образца вычисляют по формуле

$$\rho = \frac{g}{g - (g_1 - g_2)} \cdot \rho_0,$$

где g – масса образца на воздухе, г; g_1 – масса образца с проволокой в воде или спирте, г; g_2 – масса проволоки, погруженной в воду или спирт, г; ρ_0 – плотность воды или спирта при 20°C , г/м^3 .

За окончательный результат принимается среднеарифметическое значение из результатов трех измерений при условии, что они отличаются не более чем на $\pm 1\%$.

Пикнометрический метод

Приготовленный для испытаний и взвешенный с точностью $\pm 0,001$ г образец помещают в предварительно взвешенный широкогорлый пикнометр (стеклянный сосуд с делениями) объемом $50 \dots 100$ мл, заполненный до метки дистиллированной водой или спиртом с температурой $20 \pm 1^\circ\text{C}$, при этом уровень жидкости в пикнометре несколько повысится. Чтобы уровень воды (спирта) опять довести до указанной метки, из пикнометра удаляют избыток жидкости при помощи фильтровальной бумаги. Затем пикнометр закрывают крышкой и вновь взвешивают, следя за тем, чтобы в пикнометре не было пузырьков воздуха.

Плотность образца ρ (в г/м^3) вычисляют по формуле

$$\rho = \frac{m}{m - (m_1 - m_2)} \cdot \rho_0,$$

где m – масса образца, кг; m_1 – масса пикнометра с водой (спиртом) и образцом после удаления избытка жидкости, кг; m_2 – масса пикнометра с водой (спиртом), кг; ρ_0 – плотность воды или спирта при 20°C , г/м^3 .

За окончательный результат принимают среднеарифметическое значение из результатов трех измерений при условии, что они различаются не более чем на $\pm 1\%$.

Для проведения экспресс-метода берут ряд стеклянных сосудов с шириной горла $65 \dots 80$ мм и заполняют их жидкостями с различной плотностью от $0,9$ до $1,02 \text{ г/м}^3$ и выше (водно-спиртовые растворы и водные растворы хлористого цинка или иодистого калия), которые различаются между собой по плотности на $0,2 \text{ г/м}^3$. Плотность каждого раствора определяется денсиметрами с точностью $\pm 0,01 \text{ г/м}^3$.

Испытания начинаются с погружения образца в тот раствор, плотность которого примерно соответствует данному материалу. Если при погружении в жидкость образец тонет, то его переносят в следующий сосуд с раствором, плотность которого выше, а если образец всплывает, то его переносят в сосуд с раствором с более низкой плотностью. Образец переносят из раствора в раствор лабораторными щипцами, при этом каждый раз образец подсушивают между двумя листами фильтровальной бумаги.

За величину плотности (в г/м^3) образца принимают плотность такого раствора, в котором образец плавает, не опускаясь на дно и не всплывая на поверхность, или же средние значения из плотностей двух растворов, различающихся между собой по плотности на $0,02 \text{ г/м}^3$, причем в одном из этих растворов образец тонет, а в другом – всплывает на поверхность.

Влияние объемных характеристик на перерабатываемость полимеров и свойства изделий

В процессе переработки полимерных материалов с малой насыпной плотностью (большим удельным объемом) и большим коэффициентом уплотнения возникает необходимость в большом объеме загрузочной камеры пресс-формы, а также в увеличении хода подвижной плиты и времени формования. Последнее приводит к снижению производительности и росту удельных затрат прессового оборудования.

С уменьшением насыпной плотности перерабатываемого сырья также снижается производительность и растут удельные энергозатраты литьевых, экструзионных и валковых машин, так как затрачивается дополнительная энергия и время на уплотнение материала. Кроме того, в сырье с малой насыпной плотностью обычно содержится большое количество воздуха, ухудшающего теплопроводность материала, в результате чего увеличивается время и повышаются энергозатраты, необходимые для разогрева и пластикации материала.

Полимерные материалы с низкой насыпной плотностью обладают, как правило, плохой сыпучестью, поэтому при объемной дозировке такого сырья на таблеточных прессах-автоматах или другом оборудовании часто наблюдается нарушение точности дозирования, приводящее к изменению режима переработки, снижению производительности оборудования и увеличению выхода бракованных изделий.

Перед переработкой на экструзионном и литьевом оборудовании порошкообразные и волокнистые материалы с низкой насыпной плотностью ($200 \dots 400 \text{ кг/м}^3$) целесообразно, а в ряде случаев даже необходимо, уплотнить.

1.5. Сыпучесть

Сыпучестью называют способность материала равномерно истекать через отверстие в стенке сосуда. Сыпучесть чаще всего характеризуется временем (в секундах), необходимым для опорожнения металлической воронки с цилиндрическим отверстием определенных размеров, или скоростью (в килограмм на секунду) вытекания материала из воронки.

На сыпучие свойства полимеров существенное влияние оказывают межчастичное взаимодействие (внутреннее трение), влажность материала, плотность, гранулометрический состав и другие факторы.

Хорошей сыпучестью обладают монодисперсные порошкообразные и гранулированные материалы с частицами сферической формы, так как они имеют малый коэффициент внутреннего трения и большую насыпную плотность. Полидисперсные порошки склонны к сепарированию, вследствие чего плотность и сыпучесть материала будет неоднородна по объему, а при хранении таких порошков наблюдается их частичное слеживание.

Тонкодисперсные порошки, как правило, малосыпучи. Это связано с тем, что частицы порошка из-за сильно развитой поверхности обладают повышенной сорбционной способностью и легко поглощают из окружающей среды влагу. Присутствие в порошкообразном материале влаги способствует его слеживанию, комкованию и сводообразованию, что существенно ухудшает сыпучие свойства материала. С увеличением размера частиц сыпучесть порошкообразного или гранулированного материала возрастает, однако лишь до определенного размера частиц (3...3,5 мм), при превышении которого сыпучесть материала начинает ухудшаться.

Методы определения сыпучести

Критериями оценки сыпучести порошкообразных и гранулированных полимеров, наряду со скоростью высыпания через отверстие конической воронки, могут служить угол естественного откоса, угол обрушения, угол ссыпания, слеживаемость и др. Учитывая, что сыпучесть полимеров существенным образом зависит от наличия в них статического электричества и влаги, перед определением сыпучести по любому из способов необходимо вольтметром замерить величину заряда статического электричества в материале, а также определить содержание влаги в испытуемом образце.

Если величина заряда статического электричества в исследуемом порошкообразном или гранулированном полимере превышает 5...7 мкКл/г, то такой материал следует выдержать в заземленном электроскопе до тех пор, пока стрелка вольтметра не достигнет нулевой отметки. Полимерные материалы, содержащие влагу в большем количестве, чем это предусмотрено в стандартах, необходимо перед испытанием сыпучести подсушить и просеять для отделения слипшихся частиц.

Скорость высыпания материала

Скорость высыпания материала определяют на приборе, представляющем собой конусную воронку с отверстием, перекрываемым заслонкой с длинной ручкой, сферический выступ которой соприкасается с головкой секундомера. Угол конусности воронки составляет 60°, диаметр цилиндрического отверстия – 6...10 мм (для порошкообразных материалов) или 25...30 мм (для гранулированных материалов). Для большей универсальности прибор комплектуют набором воронок с различными диаметрами и длинами цилиндрического отверстия и набором сменных мундштуков.

Порцию порошкообразного или гранулированного материала заданной массы или объема засыпают в коническую воронку, после чего открывают заслонку и следят за высыпанием материала через цилиндрический канал. После истечения последней порции материала из воронки заслонку закрывают и по показаниям секундомера определяют время высыпания материала.

Сыпучесть C подсчитывают по уравнению

$$C = \frac{m}{t},$$

где m – масса или объем навески в г или см^3 ; t – время высыпания навески, с.

Испытания проводят 3 раза и находят среднеарифметическое значение сыпучести из результатов трех измерений. Отклонение от среднеарифметического не должно превышать ± 1 с. Если время высыпания увеличивается от опыта к опыту, то сыпучесть характеризуют первым результатом. Для объемного дозирования пригоден порошок с сыпучестью не ниже 10 г/с.

Определение угла естественного откоса

Сыпучий материал свободно насыпают на горизонтальную поверхность в виде конусообразной горки. Угол между образующей и основанием этого конуса называется углом естественного откоса α . Чем выше сыпучесть порошка, тем меньше угол естественного откоса. Угол естественного откоса у порошкообразных и гранулированных полимерных материалов находится, как правило, в интервале от 30 до 50°. Угол естественного откоса материалов с хорошей сыпучестью менее 40°.

Для определения α может быть использован любой из двух приборов, изображенных на рисунке 51.

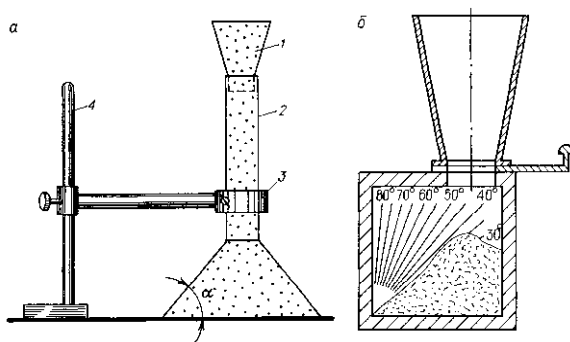


Рисунок 51 – Приборы для определения угла естественного откоса: 1 – воронка; 2 – полный цилиндр; 3 – подвижная планка; 4 – штатив.

Прибор, показанный на рисунке 51а, состоит из горизонтального основания, стойки штатива 4, полого цилиндра 2, подвижной планки 3, способной перемещаться в вертикальной и горизонтальной плоскостях. На основание прибора наносят концентрические окружности диаметром от 100 до 500 мм

через каждые 10 мм, а на вертикальную стойку – горизонтальные отметки с той же ценой деления.

В процессе испытаний полый цилиндр (диаметром 100 мм и высотой 300 мм) совмещают торцовой стороной с окружностью 100 мм на основании прибора, после чего в цилиндр загружают 2 л испытуемого материала. При медленном подъеме цилиндра вверх материал высыпается на горизонтальное основание прибора, принимая форму конуса.

Значение угла естественного откоса вычисляют по высоте конуса h_k (найденной по отметкам на горизонтальной стойке) и диаметру его основания d (определенному с помощью концентрических делений основания):

$$\alpha = \arctg \frac{h_k}{0,5 \cdot d}.$$

За окончательный результат принимают среднеарифметическое значение из результатов пяти-шести измерений. Если угол естественного откоса увеличивается от опыта к опыту, то α характеризуют первым результатом.

Основной частью прибора, показанного на рисунке 51б, является прямоугольный ящик, передняя и задняя стенки которого выполнены из оргстекла. Порошок или гранулы засыпают в бункер, оборудованной задвижкой. После открытия задвижки испытуемый материал заполняют нижний правый угол коробки.

Угол естественного откоса определяют визуально с точностью $\pm 1^\circ$ транспортиром или по угловым делениям на стенке прибора.

Углом обрушения β называется угол между горизонтальной плоскостью и образующей конуса, получаемого при самопроизвольном обрушении слоя сыпучего материала через отверстие в горизонтальной плоскости. Чем выше сыпучесть материала, тем меньше угол обрушения. Угол β у порошкообразных и гранулированных полимерных материалов находится в диапазоне от 50 до 80°.

Угол обрушения определяют на приборе, показанном на рисунке 52.

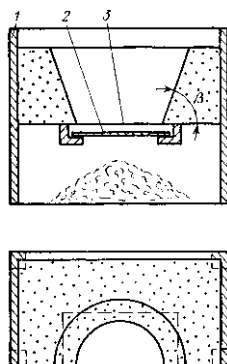


Рисунок 52 – Прибор для определения угла обрушения: 1 – стенки короба; 2 – задвижка; 3 – вращающаяся звездочка.

Испытуемый материал свободно засыпают в прямоугольный короб на высоту 100 мм, после чего открывают задвижку и дают материалу свободно обрушиться из круглого отверстия в дне короба. Угол обрушения замеряют угольником с точностью $\pm 1^\circ$.

За окончательный результат принимают среднеарифметическое значение из результатов пяти-шести измерений.

Оценка слеживаемости материалов

Определяется на специальном приборе (конический бункер, оснащенный набором выходных цилиндрических каналов разного диаметра – от 20 до 80 мм). Считается, что материал слеживается, если до хранения в бункере он свободно высыпался через отверстие диаметром 65 мм, а после нахождения в приборе в течение 24 ч образовывал свод. Чем выше сыпучесть материала, тем меньше у него склонность к склеиванию.

Порошкообразные и гранулированные полимерные материалы, обладающие плохой сыпучестью, при хранении быстро слеживаются и застревают на стенках бункеров перерабатывающего оборудования, в результате чего нарушается равномерность его питания.

Для предупреждения слеживаемости и улучшения сыпучести порошкообразного и гранулированного сырья могут быть использованы специальные загрузочные устройства, в которых осуществляется предварительное взрыхление и регулирование высоты слоя полимерного материала. Предварительному взрыхлению способствует азирование слоя материала, червячные уплотнители материала, вибрационная система питания.

Для предотвращения слеживаемости гранул эластомеров применяются многосекционные бункеры с выдвижными (рис. 53а) или с движущимися (рис. 53б) днищами, в которых происходит периодическое перемещение гранул вниз из секции в секцию.

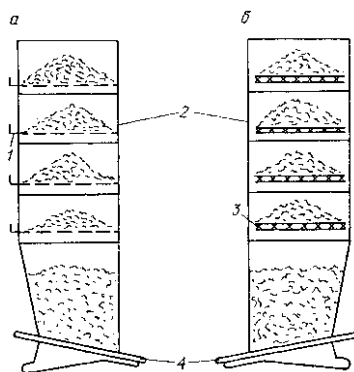


Рисунок 53 – Многосекционные бункеры с выдвижными (а) и движущимися (состоящими из вращающихся звездочек) днищами (б): 1 – выдвижное днище; 2 – корпус бункера; 3 – вращающаяся звездочка; 4 – питатель.

С целью предупреждения слеживаемости гранул и порошков из эластомеров при хранении иногда используются вращающиеся барабаны, в которых осуществляется периодическая загрузка и выгрузка материала. Преимуществом подобной системы хранения является возможность перемешивания (усреднения) различных партий материала.

1.6. Содержание влаги и летучих

Содержание влаги в сырье, а также общее количество влаги и летучих (последние образуются при нагревании полимера в процессе переработки) – важнейшие показатели качества сырья, оценка которых предусмотрена для многих полимеров ГОСТами и ТУ. Присутствующая в веществах влага может быть кристаллизационной, химически связанной с веществами (например, в минеральных наполнителях); гигроскопической (адсорбционной), количество которой зависит от давления паров в веществе и от относительной влажности воздуха; внешней, обволакивающей частицы. В полимерном материале определяют только адсорбционную и внешнюю влагу.

Природа материала (гидрофильность), степень дисперсности, условия изготовления и продолжительность хранения влияют на содержание влаги и летучих. Чем выше степень дисперсности материала, тем более развитой поверхностью он обладает и, следовательно, тем выше его сорбционная способность. Этим объясняется повышенная склонность тонкодисперсных порошков к увлажнению и наличие в них большого количества адсорбированных газов и примесей других веществ, поглощенных из окружающей среды в процессе их изготовления или хранения. Содержание летучих в полимерах зависит от наличия в сырье остаточного мономера и низкокипящих пластификаторов, которые при температуре переработки переходят в газообразное состояние.

Присутствие влаги и летучих отрицательно сказывается на технологических свойствах полимерных материалов, поэтому при их хранении и транспортировке необходимо использовать герметичную тару, а перед подачей в производство обязательно проводить контроль качества сырья на соответствие стандартам по данным показателям.

Методы определения влаги и летучих

Выбор метода определения зависит от свойств анализируемого вещества. В веществах, стойких к повышенной температуре, влагу определяют высушиванием до постоянной массы. Метод Фишера позволяет быстро и точно определять любые количества воды в различных органических и неорганических соединениях.

Метод Дина и Старка позволяет определять влагу в смолах и пресс-порошках, а также во многих органических соединениях. Он выполняется быстрее, чем метод высушивания. Этим методом пользуются при содержании влаги более 10%.

Определение влаги и летучих высушиванием

В чистый и сухой бюкс, предварительно взвешенный с точностью $\pm 0,0002$ г, помещают от 2 до 5 г анализируемого вещества, взвешенного с той

же точностью. Величина навески определяется по разности между массой бюкса с навеской и массой пустого бюкса. Навеску порошкообразного или гранулированного материала встряхиванием равномерно распределяют по дну бюкса, а навеску волокнистого материала раскладывают в бюксе. Навески некоторых материалов (например, фторопластов) рекомендуется предварительно таблетировать. Затем бюкс помещают в сушильный шкаф не ближе 25 мм от стенок, открывают крышку и доводят содержимое до постоянной массы. Температура и продолжительность высушивания для многих полимерных материалов предусмотрены в стандартах. Если условия высушивания специально не оговорены, то бюксы выдерживают в термощкафу при 100...110°C до тех пор, пока разница между двумя взвешиваниями, проводимыми через 30 мин, не будет превышать 0,0002 г.

По окончании высушивания бюксы закрывают крышками, вынимают из сушильного шкафа и охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе с прокаленным хлористым кальцием, после чего бюксы повторно взвешивают на аналитических весах с точностью 0,0002 г.

Содержание летучих веществ и влаги w (в %) вычисляют по формуле

$$w = \frac{m - m_1}{m_2} \cdot 100,$$

где m и m_1 – масса бюкса с навеской материала до и после сушки соответственно, г; m_2 – масса навески испытуемого материала, г.

За окончательный результат принимают среднеарифметическое значение из результатов трех измерений, округленное до 0,1%. Данный метод прост, но продолжителен. Для его ускорения используют метод анализа с использованием инфракрасной лампы.

Определение влаги ускоренным методом при облучении инфракрасными лучами

Высушивание твердых веществ инфракрасным излучением основано на том, что при соприкосновении с нагреваемым предметом оно переходит в тепловую энергию. Этот метод требует в 20...40 раз меньше времени, чем высушивание в сушильном шкафу. Ускоренный метод целесообразно использовать для определения влаги и летучих в негетеростабильных полимерах.

Для определения используют установку, изображенную на рисунке 54.

Установка состоит из инфракрасного излучателя мощностью 500 Вт, укрепленного в штативе 2. Снаружи излучатель окружен алюминиевой загордкой. Наблюдение ведут при открытой задвижке 3 и обязательном использовании темных защитных очков.

Навеску 5...10 г измельченного вещества помещают в чашку Петри или в фарфоровую чашку, которую располагают на экране из белой жести в центре светового круга лампы на расстоянии от лампы 5...10 см. Продолжительность сушки составляет 3...10 мин. Затем чашку охлаждают и взвешивают. Все операции повторяют до достижения постоянной массы пробы. Лампу предварительно прогревают в течение 10 мин. Напряжение накала лампы должно быть

отрегулировано лабораторным автотрансформатором, включенным в сеть лампы таким образом, чтобы температура поверхности исследуемого материала составляла 100...110°C. Для измерения указанной температуры ртутный шарик термометра (или спай термопары) следует расположить на облучаемой поверхности, слегка присыпав материалом.

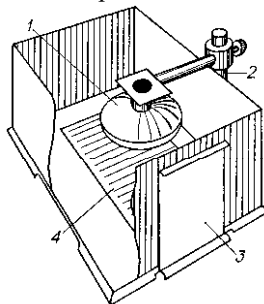


Рисунок 54 – Установка для определения влаги ускоренным методом: 1 – инфракрасная лампа; 2 – штатив; 3 – задвижка; 4 – металлический мат или асбест.

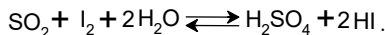
Содержание летучих веществ и влаги w (в %) вычисляют по формуле

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

где m – масса навески вещества до сушки, г; m_1 – масса вещества после сушки, г.

Определение влаги по Фишеру

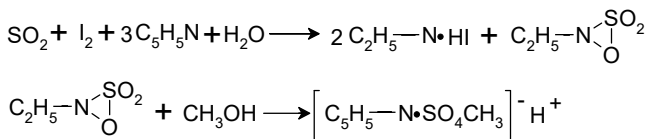
Этим методом пользуются для определения свободной воды в тех случаях, когда использование других методов затруднено или невозможно. Процесс определения сводится к титрованию точной навески испытуемого образца реактивом Фишера и основан на реакции окисления диоксида серы иодом в присутствии воды (ГОСТ 11736-78):



Эта реакция обратима и поэтому не может быть использована для количественных определений. Чтобы связать выделившуюся иодистоводородную кислоту, а также понизить летучесть диоксида серы, реакцию проводят в присутствии пиридина как очень слабого основания.

Реактив Фишера представляет собой раствор диоксида серы, иода и пиридина в метаноле.

Реакция с водой протекает стехиометрически по уравнению



Конец титрования определяют визуально – по изменению окраски раствора от желтой до красно-коричневой (появление в растворе элементарного иода) или электрохимически – с помощью потенциометрического титрования.

Приготовление реактива Фишера

В сухую мерную колбу емкостью 1 л вносят 125 г иода и растворяют в 200 мл пиридина. Приливают 300 мл метанола. Колбу закрывают пробкой, осторожно взбалтывают, взвешивают колбу с раствором с точностью до 1 г, после чего помещают в кристаллизатор с охлаждающей смесью, состоящей из воды и льда.

Колбу с охлажденным раствором соединяют с прибором для получения SO_2 и насыщают раствор диоксидом серы до получения привеса 65 г, что устанавливают периодическим взвешиванием колбы с раствором. Далее доводят раствор до 1 л метанолом, хорошо перемешивают и оставляют стоять на ночь. Реактив Фишера хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой. При хранении раствора его титр постоянно уменьшается, поэтому необходимо перед употреблением проверять титр раствора.

Установление титра реактива Фишера

Навеску воды около 0,05 г, взятую с точностью 0,0002 г, вносят в сухую колбу емкостью 100 мл, добавляют 5 мл метанола и титруют реактивом Фишера до появления красно-коричневого окрашивания.

Параллельно титруют 5 мл метанола (контрольный опыт). Титр раствора вычисляют по формуле

$$T = \frac{a}{V_1 - V_2},$$

где a – навеска воды, г; V_1 – объем реактива Фишера, израсходованный на титрование навески воды, мл; V_2 – объем реактива, израсходованный на титрование в контрольном опыте.

Аликвота 1 мл свежеприготовленного реактива Фишера эквивалентна приблизительно 0,005 г воды. Пиридин и метанол, употребляемые для приготовления реактива Фишера, должны содержать воды не более 0,1%. Если же содержание воды в них больше указанного, то производят их обезвоживание.

Методика определения

Для титрования применяют прибор, изображенный на рисунке 55 и представляющий закрытую систему. Колбы для титрования и пипетки должны быть высушены и храниться в эксикаторе.

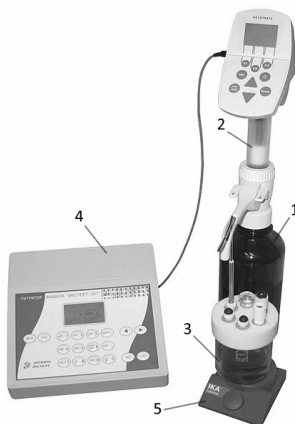


Рисунок 55 – Прибор для титрования растворов реактивом Фишера: 1 – склянка с реактивом Фишера; 2 – бюретка; 3 – колба для титрования; 4 – титратор; 5 – магнитная мешалка.

Пробу помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, добавляют 30 мл абсолютного метилового спирта, взбалтывают в течение 1...2 мин для извлечения воды, доводят метанолом до 100 мл, плотно закрывают пробкой и перемешивают. Отбирают пипеткой 10 мл раствора в колбу 3. Колбу соединяют с бюреткой 2 и титруют реактивом Фишера до появления точки эквивалентности, фиксируемой на цифровом табло титратора 4. Точка эквивалентности, как правило, определяется бипотенциометрическим методом. В анодный раствор погружена пара контрольных платиновых электродов, между которыми пущен постоянный ток. Вблизи точки эквивалентности раствор содержит в основном I^- и мало I_2 . В точке эквивалентности появляется избыток I_2 , что приводит к резкому падению напряжения между контрольными электродами и служит сигналом окончания титрования. Суммарный заряд, пошедший на выделение йода, пропорционален содержанию воды в образце.

Титрование проводят при перемешивании с помощью магнитной мешалки 5. Параллельно титруют 10 мл метанола (контрольный опыт). Содержание воды x (в %) вычисляют по формуле

$$x = (V_1 - V_2) \cdot 100 \cdot \frac{100}{a \cdot 10},$$

где V_1 – объем реактива Фишера, израсходованный на титрование пробы, мл; V_2 – объем реактива, израсходованный на титрование в контрольном опыте, мл; T – титр реактива Фишера; a – навеска вещества, г.

Определение воды по методу Дина и Старка

Метод основан на отгонке воды из смеси исследуемого продукта с безводным растворителем. В качестве растворителя применяются толуол, бензол, бензин марки «галоша» и др. Используемый при этом прибор (рис. 56) состоит

из круглодонной колбы 1 емкостью 500 мл, холодильника 3, приемника-ловушки 2, представляющего собой градуированную цилиндрическую пробирку емкостью 10 мл с конической нижней частью.

В чистую сухую колбу прибора помещают 100 г испытуемого продукта, взвешенного с точностью до 0,1 г, и прибавляют 100 мл растворителя. Затем в колбу опускают несколько стеклянных капилляров с одним запаянным концом для предотвращения толчков при нагревании.

Колбу и холодильник укрепляют в штативе 6, в рубашку холодильника 3 пускают воду и ведут подогрев колбы так, чтобы скорость выделения жидкости из трубки холодильника составляла 2...4 капли в 1 с.

Конденсирующиеся в холодильнике пары стекают в пробирку, вода собирается в нижней ее части. Перегонку продолжают до тех пор, пока уровень воды в пробирке не перестанет повышаться. Если растворитель при этом остается мутным (диспергированные капельки воды), то колбу выдерживают 30 мин на водяной бане с температурой 60...70°C. После этого прозрачный растворитель охлаждают и определяют содержание воды. Массовое содержание воды x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{V}{a} \cdot 100,$$

где V – объем воды в приемнике-ловушке, мл; a – навеска продукта, г.

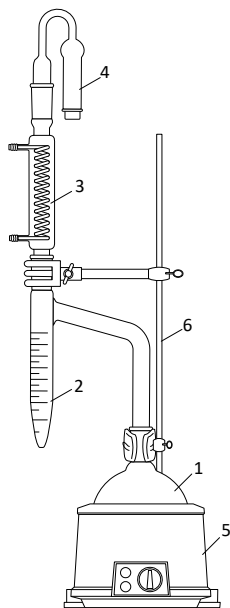


Рисунок 56 – Прибор для определения содержания воды по Дину и Старку: 1 – колба; 2 – ловушка Дина и Старка; 3 – холодильник; 4 – хлоркальциевая трубка; 5 – колбонагреватель; 6 – штатив.

Измерение объема воды в приемнике проводят после охлаждения жидкости в приемнике-пробирке до комнатной температуры.

Влияние влаги и летучих на перерабатываемость полимеров и свойства изделий

Если влаги и летучих в сырье содержится больше нормы, то в процессе переработки существенно повысится текучесть расплава полимера, так как влага и летучие выполняют роль смазки. Поэтому влажные полимерные материалы обладают лучшей способностью к переработке, чем материалы с малым содержанием влаги и летучих. Однако повышенная текучесть расплава при литье под давлением и прессование приводят к перерасходу сырья вследствие вытекания расплава из формирующей полости в плоскость разреза и затекания его в зазоры между подвижно сопряженными деталями. Наличие излишней влаги ухудшает также адгезионные свойства расплавов полимеров, в результате при вальцевании влажного сырья будет наблюдаться отрыв материала от поверхности вала.

Полимеры с влажностью выше допустимой (например, полиэтилентерефталат) быстро деструктируют при плавлении. Кроме того, в массе расплава образуются множество пузырей (например, при переработке поликарбонатов).

Указанные факторы отрицательно сказываются на качестве изделий. При литье под давлением и прессовании полимерных материалов с большим содержанием влаги и летучих получают изделия, имеющие на поверхности серебристые полосы, разводы, волнистости, вздутия, пузыри и трещины, наблюдаются размерный брак, коробление и расслоение изделий. Экструзионные изделия, изготовленные из влажных полимерных материалов, отличаются шероховатой поверхностью. При каландровании влажных материалов образуются пузыри и поры, ухудшается качество поверхности.

Наличие в сырье большого количества влаги и летучих отрицательно сказывается на физико-механических свойствах изделий: снижается прочность при статическом изгибе и растяжении, уменьшается ударная вязкость, понижается твердость. Кроме того, с ростом влажности сырья значительно ухудшаются диэлектрические свойства изделий (электрическая прочность, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь и др.).

Если в сырье влаги и летучих содержится меньше нормы, то с целью улучшения его таблетированности и повышения текучести расплава иногда используется увлажнение материала водой, спиртом или другими жидкостями опрыскиванием при комнатной температуре. Стекловолоконистые материалы обычно пропаривают в течение 15...120 с.

Если влажность сырья выше нормы, то его следует подсушить. Возможна также дегазация расплава полимера.

1.7. Текучесть

Текучесть характеризует способность материала к переработке, т. е. способность пластмасс при определенной температуре и давлении заполнять все

полости пресс-формы. Текучесть является условным показателем, и для его определения могут быть применены различные методы.

На основании данных о текучести материалов определяется удельное давление при прессовании или литье изделий. Применяемое удельное давление обратно пропорционально текучести: чем выше текучесть, тем меньше должно быть удельное давление, и наоборот. Низкая текучесть дает недооформленное изделие, а чрезмерно высокая текучесть приводит к вытеканию массы из пресс-формы. Из материала с высокой текучестью формуют изделия сложной конфигурации и с арматурой.

Текучесть пластических масс зависит от природы полимера, вида и качества наполнителя, присутствия пластификатора, смазывающих веществ и других добавок. С увеличением содержания наполнителей, особенно крупнозернистых и длиноволокнистых, уменьшается текучесть пластмассы пропорционально содержанию наполнителей. Для повышения текучести наполненных пластмасс в них добавляют смазывающие вещества (стеарин, олеиновую кислоту и др.).

Определение текучести помогает правильно выбрать режим прессования или литья под давлением, т. е. подобрать оптимальные температуру и давление при изготовлении изделий.

Определение текучести термореактивных пластмасс

Текучесть термореактивных пластмасс определяется длиной конусного стержня (в мм), отпрессованного в пресс-форме Рашига (рис. 57) по ГОСТ 28804-90. Пресс-форма состоит из обогреваемой обоймы, в которую вставляют стакан и две полуматрицы. Матрица имеет канал в виде конуса эллиптического сечения, сообщающийся с атмосферой.

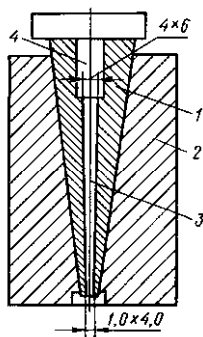


Рисунок 57 – Пресс-форма на стержень для определения текучести расплава: 1 – полуматрица; 2 – стакан матрицы; 3 – канал; 4 – пуансон.

Таблетку пресс-материала массой 7,5 г закладывают в пресс-форму, нагретую до $143 \pm 2^\circ\text{C}$ для аминопластов и для фенопластов до $150 \pm 2^\circ\text{C}$. Таблетку запрессовывают при давлении $30 \pm 2,5$ МПа (300 ± 25 кгс/см²) в течение

3 мин. Длина стержня отпрессованного образца в миллиметрах до границы плотно запрессованной массы показывает текучесть. За результат испытания принимают среднее арифметическое двух определений. Допускается определение текучести на нетаблетированном материале.

Пресс-материалы считают пригодными к переработке, если их текучесть имеет значения: для фенопластов – 35...180 мм, для аминопластов – 50...180 мм, для волокнитов – 20...120 мм.

В данном методе оценки свойств реактопласта результат испытаний выражается в виде условной величины – длины стрелы (стержня) отпрессованного образца. Этот метод удобен для сравнения технологических свойств различных марок реактопластов в стандартных условиях. Он прост, не требует сложного аппаратного оформления и длительной обработки экспериментальных данных. Однако метод Рашига недостаточно корректен, так как на точность определения текучести в значительной степени влияют колебания давления и температуры формования, состояние поверхности канала формы и другие факторы.

Наиболее точно текучесть термореактивного материала и продолжительность его отверждения определяются на пластометре Канавца.

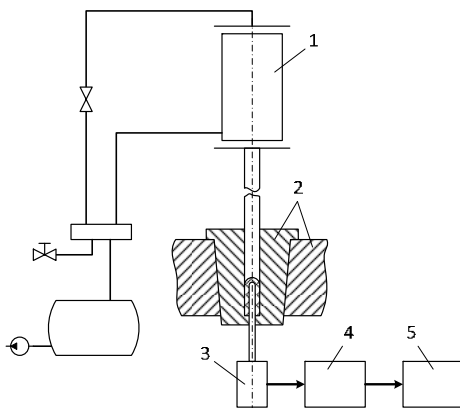


Рисунок 58 – Пластометр Канавца: 1 – гидравлический цилиндр; 2 – пресс-форма; 3 – узел опоры штыря с механизмом его вращения; 4 – силоизмерительное устройство; 5 – регистрирующее устройство.

Пластометр представляет собой вращающуюся от электромотора пресс-форму (рис. 58), состоящую из двух соосных цилиндрических деталей – матрицы и штыря, имеющих рифленые поверхности для прочного сцепления с прессуемым образцом. Основным испытательным узлом пластометра является пресс-форма для прессования испытуемого образца в пространстве между двумя коаксиальными цилиндрами (рис. 59).

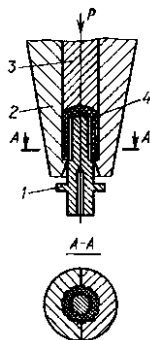


Рисунок 59 – Формующая часть пресс-формы пластометра: 1 – штырь; 2 – матрица; 3 – пуансон; 4 – испытуемый пресс-материал.

Оформляющая полость пресс-формы образована наружной поверхностью штыря 1 и внутренней поверхностью разъемной матрицы 2. Прибор комплектуют двумя съемными пресс-формами, позволяющими проводить испытания пресс-порошков для прессования образца высотой 52,5 мм, а испытания волокнистых материалов – на образце высотой 26 мм. В последующих модификациях пластометра применяется пресс-форма, на которой при использовании сменных деталей можно формовать образцы прессованием и литьем под давлением (рис. 60).

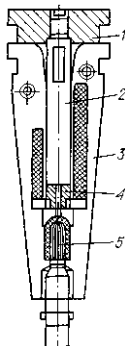


Рисунок 60 – Пресс-форма пластометра ППР-1: 1 – пуансонодержатель; 2 – пуансон; 3 – матрица; 4 – литниковая втулка; 5 – ротор.

Конструкция этой пресс-формы позволяет отформовать литьем под давлением одновременно три образца: цилиндр для пластометрических испытаний; бруски 4×6×50 и 4×10×80 мм для испытаний физико-механических свойств реактопластов (ГОСТ 4647-80 и 4648-71). На поверхностях оформляющей плоскости пресс-формы нанесены рифления глубиной 1 мм для устранения возможности проскальзывания образца относительно стенок при вращении матрицы в ходе опыта.

Штырь пластометра связан с механизмом его вращения и силоизмерительным устройством (рис. 58). В качестве силоизмерителя, автоматически измеряющего сопротивление сдвигу, возникающее при деформировании испытуемого материала, в пластометрах современной конструкции используется торсионно-индуктивный динамометр, обладающий повышенной чувствительностью и точностью. Силоизмеритель обеспечивает измерение напряжения сдвига от 0,001 до 30 МПа (0,01...3000 кгс/см²). Записывающее устройство служит для автоматической записи самописцем зависимости «напряжение сдвига – время». Прибор оснащен системой обогрева, обеспечивающей нагрев пресс-формы до 300°C и регулирование температуры пресс-формы с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$.

Метод определения пластометрических характеристик состоит в том, что исследуемый материал при формовании подвергается деформации сдвига в узком зазоре между двумя коаксиальными цилиндрическими поверхностями при заданной скорости сдвига, температуре и давлении.

Навеску испытуемого материала в виде гранул, таблеток или пресс-порошка загружают в полость между поверхностями матрицы и штыря, формируют при определенной температуре (для фенопластов 170°C) и удельном давлении 30 МПа (300 кгс/см²).

При этом в испытуемом материале динамометром замеряют равновесное напряжение сдвига, которое ввиду протекания в расплаве реакции отверждения в ходе опыта существенно изменяется. На барабане динамометра вычерчивается на миллиметровой бумаге график изменения вязкости во времени (рис. 61).

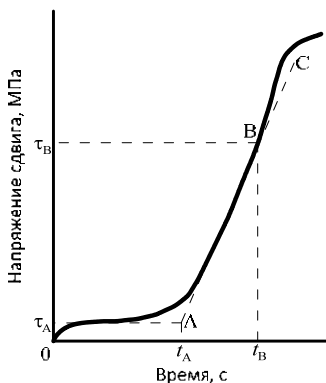


Рисунок 61 – Зависимость «напряжение сдвига – время», полученная на пластометре Канавца

Перед началом опыта на пластометре включают обогрев и проводят настройку терморегулятора на поддержание необходимой температуры. Также предварительно устанавливают по манометру давление гидравлической

жидкости в сети для получения требуемого давления прессования. Определение технологических характеристик реактопластов, перерабатываемых методом прессования, проводят при скорости сдвига $0,013 \dots 0,015 \text{ с}^{-1}$, что соответствует одному обороту вращающейся части пресс-формы штыря за 20...22 мин. Перед началом опыта устанавливают частоту вращения штыря.

Согласно ГОСТ 15882-84, предусматривается проведение испытаний по методам *А* и *Б*:

- деформирование осуществляется сразу после смыкания пресс-формы и проводится непрерывно – метод *А*;
- образец деформируют только после выдержки в замкнутой пресс-форме – метод *Б*.

По методу *А* можно определить пластично-вязкие свойства материала (коэффициент вязкости, продолжительность пластично-вязкого состояния) и кинетику процесса отверждения на его начальных и промежуточных стадиях при температуре переработки. Метод *Б* позволяет получить данные о кинетике процесса отверждения до его конечной стадии и особенно эффективен для медленно отверждающихся реактопластов.

Режимы проведения опыта (температура пресс-формы, давление на испытуемый материал) предусмотрены в стандартах на материалы. Для фенопластов и аминопластов образец прессуют под давлением $35 \pm 5 \text{ МПа}$. Пластично-вязкие свойства любых реактопластов определяют при 120°C , при испытании фенопластов продолжительность пластично-вязкого состояния и время отверждения определяют при 170°C , при испытании аминопластов эти же характеристики получают при 140°C .

Согласно методу *А* в пресс-форму, нагретую до заданной температуры, при поднятом пуансоне загружают навеску пробы в виде порошка или таблетки. Сразу же после загрузки пуансон опускают, при этом материал уплотняется, заполняет оформляющую полость и формируется. При смыкании пресс-формы, когда между пуансоном и матрицей останется зазор около 1...2 мм по высоте, включают вращение штыря пресс-формы и самописец для записи кривой «напряжение сдвига – время» (рис. 61).

После проведения касательной АС к верхней ветви кривой можно выделить отрезок ОН, проекция которого на ось абсцисс определяет продолжительность пластично-вязкого состояния t_d ; отрезок ОВ, спроектировав который на ось абсцисс, получаем время отверждения t_v . Положение точки В на кривой «напряжение сдвига – время» характеризуется напряжением сдвига τ_v . По значению τ_v рассчитывают время отверждения на промежуточной стадии. Напряжение τ_v выбирают для каждого типа и марки материала на основании комплексного изучения процесса его отверждения другими методами (например, физико-химическими, основанными на определении бромного числа и количества растворимой смолы). При этом устанавливают связь между напряжением сдвига, количеством растворимой смолы в отвержденном материале и физико-механическими свойствами изделий. Для материалов, на конечной стадии отверждения которых напряжение сдвига менее τ_v , время отверждения

определяется моментом перехода кривой в горизонтальное положение. Ордината середины отрезка ОА определяет эффективную вязкость расплава реактопласта при заданной скорости сдвига. Напряженность сдвига в пластично-вязком состоянии вычисляют по формуле

$$\tau = K \cdot \tau_A,$$

где τ – напряжение сдвига, МПа; K – коэффициент, учитывающий, что сдвиг материала в пластично-вязком состоянии происходит по среднему диаметру образца (равному 17 мм).

Коэффициент вязкости в Па·с (П) вычисляют по формуле

$$\eta = A_1 \cdot \tau,$$

где A_1 – постоянная пластометра, указанная в паспорте прибора, τ – напряжение сдвига в пластично-вязком состоянии при установившемся течении, МПа (кгс/см²).

Испытания по методу *Б* заключаются в том, что отформованный образец выдерживают в пластометре определенное время в спокойном состоянии и затем подвергают деформации до разрушения. Эти испытания трудоемки, так как для получения подробных данных о кинетике отверждения требуется провести от 5 до 10 опытов, ГОСТом регламентирована следующая последовательность периодов времени выдержки материала без деформирования: 0,5; 1; 2; 3; 5; 10; 20; 30; 60; 120 мин. После загрузки реактопласта в матрицу пластометра, так же как и в методе *А*, формуют цилиндрический образец. Затем образец оставляют в спокойном состоянии в продолжении необходимого времени. Далее включают самописец и вращение штыря и проводят опыт до достижения относительной деформации образца, соответствующей деформированию в течение 60 сек, или до выхода кривой на горизонтальный участок (рис. 62).

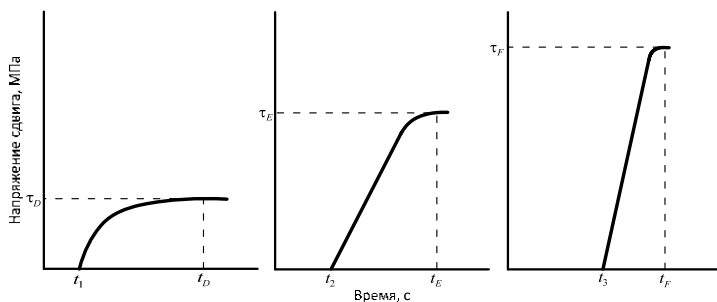


Рисунок 62 – Характерные зависимости «напряжение сдвига – время», полученные на пластометре Канавца при проведении испытаний по методу *Б*

При каждом испытании измеряют напряжение сдвига τ_D , τ_E , τ_F и соответствующие им значения времени фактического деформирования t_D , t_E , t_F . Время отверждения складывается из двух периодов: времени выдержки без деформирования t_1 , t_2 , t_3 и времени деформирования $t_D - t_1$, $t_E - t_2$, $t_F - t_3$.

Время отверждения определяют при напряжении сдвига τ_D , значение которого для каждого материала устанавливают опытным путем. Причем значения, полученные по методам А и Б, совпадают удовлетворительно.

Конструкция пластометра ППР-1 (рис. 58) позволяет исследовать коэффициент вязкости и продолжительность пластично-вязкого состояния реактопласта при повышенных скоростях сдвига (15 и 30 с), реализуемых в процессе переработки реактопластов литьем под давлением.

Определение показателя текучести расплава термопластов

Показателем текучести расплава термопластов является скорость течения (индекс расплава). Она определяется как масса вещества в граммах, проходящая через стандартное сопло в течение 10 мин при определенной температуре и нагрузке. Выражается скорость в г/10 мин.

Определение показателя текучести расплава (ПТР) термопластов ведут по ГОСТ 11645-73 в экструзионном пластометре, являющемся частью прибора ИИРТ (рис. 63).



Рисунок 63 – Экструзионный пластометр ИИРТ-5

В комплект прибора входит стабилизатор напряжения, бесконтактный регулятор температуры, стойка с опорной плитой и подставкой, на которой закреплен экструзионный пластометр. Экструзионный пластометр состоит из обогреваемого цилиндра (внутренний диаметр $9,54 \pm 0,016$ мм), в полости которого установлен поршень (рис. 64).

Регулятор температуры прибора обеспечивает нагрев цилиндра в интервале $100 \dots 200^\circ\text{C}$ с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. В нижней части цилиндра установлен калиброванный капилляр (диаметр $2,095 \pm 0,005$ мм, длина $8,000 \pm 0,025$ мм), фиксируемый стопором. Продавливание расплава осуществляется под действием дискообразных грузов, которые подвешивают к канге, закрепленной

на ходовом винте со штурвалом. Измерительный узел пластометра (рис. 65а) состоит из экструзионной камеры 1, полого штока 2 с поршнем 3, направляющей головки капилляра 4 и дополнительного груза.

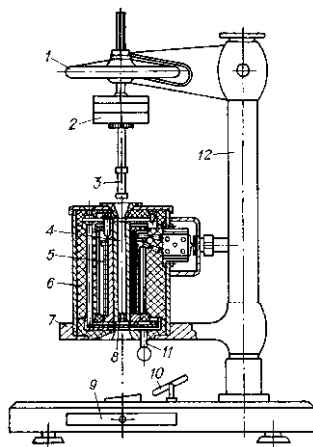


Рисунок 64 – Устройство пластометра ИИРТ: 1 – штурвал; 2 – груз; 3 – поршень; 4 – цилиндр; 5 – нагреватель; 6 – теплоизоляция; 7 – подставка; 8 – капилляр; 9 – основание; 10 – зеркало; 11 – ручка стопора; 12 – стойка.

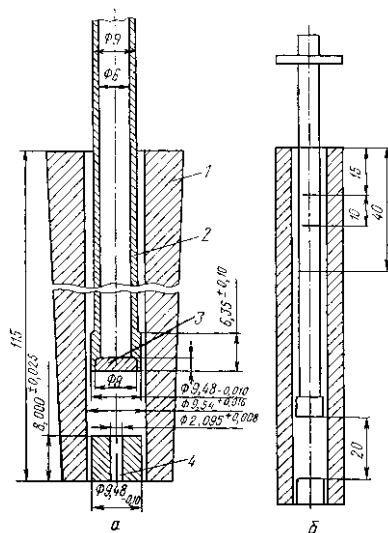


Рисунок 65 – Измерительный узел экструзионного пластометра: 1 – экструзионная камера; 2 – полый шток; 3 – поршень; 4 – направляющая головка.

Дополнительный груз может закрепляться с помощью втулки на верхней части штока поршня. На штоке поршня имеются четыре кольцевые отметки, расположенные, как показано на рисунке 65б.

Испытания проводят следующим образом. В полость цилиндра засыпают гранулы или порошок анализируемого сырья и по мере заполнения рабочего объема уплотняют материал латунным шомполом с целью удаления пузырьков воздуха. После заполнения цилиндра полимером поршень опускают в рабочую полость прибора, вращая штурвал 1 против часовой стрелки (рис. 64), и всю систему выдерживают при заданной температуре в течение 10...15 мин. Затем вращением штурвала по часовой стрелке отводят цангу от поршня и под действием установленных грузов продавливают расплав полимера через капилляр. Как только нижняя кольцевая метка штока поршня опустится до верхней кромки экструзионной камеры, весь выдавленный материал срезают и отбрасывают. Одновременно начинают измерение скорости течения расплава до тех пор, пока верхняя метка штока поршня не опустится до верхней кромки экструзионной камеры. По истечении назначенного промежутка времени экструдат отсекают ножом и взвешивают на аналитических весах. Время выдавливания выбирают обычно таким образом, чтобы получать навеску в пределах 3...5 г.

Показатель текучести расплава (ПТР) рассчитывают по формуле

$$\text{ПТР} = 10 \cdot \frac{m}{t},$$

где m – масса экструдата, г; t – время истечения полимера, мин.

Условия определения ПТР для различных термопластов приведены в таблице 1.5.

Таблица 55

Условия определения ПТР для ряда термопластов

| Термопласты | Температура, °С | Нагрузка | |
|--|--------------------|----------|------|
| | | Н | кгс |
| Полиэтилен высокой плотности | 190 | 49,045 | 5 |
| Полиэтилен низкой плотности | 190 | 21,18 | 2,16 |
| Полипропилен (ПП) | 230 | 21,18 | 2,16 |
| Полистирол (ПС) | 200 | 49,045 | 5 |
| Полиамид (ПА) | 175 | 3,21 | 0,33 |
| Фторопласт-3 | 165 | 122,5 | 12,3 |
| Сополимеры стирола с акрилонитрилом и бутадиеном | 190 | 21,18 | 2,16 |

Примечание. Если при указанных условиях для полипропилена и полистирола ПТР получается меньше 1 г/10 мин, то испытания повторяют при следующих условиях: ПП – температура 230°С и нагрузка 49,045 н. (5 кгс); ПС – температура 230°С и нагрузка 21,18 н. (2,16 кгс). Расчет ведут по формуле: $\text{ПТР} = 2m/t$.

Объем материала, загружаемого в камеру пластометра, и промежутки времени, через которые следует срезать пруток, вытекающий из капилляра, зависят от предполагаемого показателя текучести расплава термопласта.

В таблице 56 приведены значения массы материала, загружаемого в камеру пластометра, и промежутки времени, через которые следует отрезать вытекающий из капилляра пруток, в зависимости от предполагаемой скорости течения.

Таблица 56

Зависимость массы образца и промежутка времени, через который следует отрезать вытекающий из капилляра пруток, от предполагаемой скорости течения

| Скорость течения, г/10 мин | Масса образца, г | Промежутки времени, с |
|----------------------------|------------------|-----------------------|
| 0,1...0,5 | 4...5 | 240 |
| 0,5...1,0 | 4...5 | 120 |
| 1,0...3,5 | 4...5 | 60 |
| 3,5...10 | 6...8 | 30 |
| 10...25 | 6...8 | 10...15 |

Если объемная скорость течения расплава меньше $3 \text{ см}^3/10 \text{ мин}$, измерение скорости течения проводят на участке штока между двумя средними метками.

Для измерения скорости течения расплава срезают выдавливаемые прутки материала через промежутки времени, указанные в таблице 56. Прутки, содержащие пузырьки воздуха, отбрасываются, число годных прутков должно быть не меньше трех. Полученные прутки взвешивают каждый в отдельности с точностью до 0,001 г. Масса прутка определяется как среднее арифметическое результатов взвешивания всех прутков.

Существует большое число капиллярных вискозиметров, в которых для выдавливания расплава, кроме описанных выше устройств, применяется металлическая пружина или сжатый газ. Использование литьевой машины или экструдера в качестве устройства для пластикации и нагнетания расплава позволяет обеспечить высокую гомогенизацию расплава и максимально приблизить исследования к условиям переработки.

Ротационный метод применяется для получения кривых течения в диапазоне скоростей сдвига от 10^{-4} до 10^2 с^{-1} . В вискозиметрах ротационного типа (рис. 6б) деформация сдвига реализуется в зазоре между двумя измерительными поверхностями, одна из которых вращается. Измерения на приборах ротационного типа могут осуществляться в режиме постоянной нагрузки ($M_k = \text{const}$) или в режиме постоянной скорости вращения ($\omega = \text{const}$).

Любой ротационный вискозиметр состоит из следующих узлов:

- 1) измерительных поверхностей, заключенных в термостатирующую камеру;
- 2) привода (электродвигатель или свободно падающий груз);
- 3) ступенчатый или бесступенчатой коробки передач;
- 4) системы измерения крутящего момента или скорости вращения рабочей поверхности.



Рисунок 66 – Ротационный вискозиметр Брукфильда

На ротационных вискозиметрах скорость сдвига рассчитывают по угловой скорости вращения рабочей поверхности ω , а напряжение сдвига – по крутящему моменту M_K , действующему со стороны вращающейся или неподвижной измерительной поверхности.

По форме измерительных поверхностей ротационные вискозиметры подразделяют на несколько групп: типа цилиндр-цилиндр, конус-плоскость, диск-диск и др.

Испытания полимеров на ротационных вискозиметрах всех типов проводят следующим образом. Полимерный материал в виде порошка или монолитных образцов, соответствующих по форме измерительному зазору, помещают в предварительно разогретую рабочую камеру прибора. Если вискозиметр оснащен червячным пластикатором, то испытуемый материал можно загружать в виде гранул. После достижения и стабилизации заданного температурного режима корректируют величину рабочего зазора и включают привод прибора. Частоту вращения (при деформировании в режиме $M_K = \text{const}$) или крутящего момента (при деформировании в режиме $\omega = \text{const}$) измеряют после достижения установившихся значений данных величин.

Зная M_K , ω и геометрические размеры рабочего зазора, по соответствующим формулам рассчитывают скорость сдвига γ и напряжение сдвига τ . Для

вискозиметров типа конус-плоскость, получивших наибольшее распространение благодаря обеспечению однородности поля скоростей сдвига по всему рабочему зазору, расчетные зависимости имеют следующий вид:

$$\tau = \frac{3 \cdot M_k}{2 \cdot \pi \cdot R_c^3}; \quad \gamma = \frac{2 \cdot \pi \cdot \omega}{\alpha},$$

где R_c – наибольший радиус конуса; α – угол между рабочими поверхностями конуса и плоскости.

Определение текучести термопластичных материалов проводится также на съемной пресс-форме Рашига (рис. 57), установленной на двух металлических опорах над гладкой (шлифованной) металлической поверхностью, на которую стекает материал, выдавливаемый из нижнего отверстия пресс-формы.

В пресс-форму, нагретую до 130°C, помещают навеску 12 г испытуемого материала, затем опускают пуансон и нагревают пресс-форму до 150°C, после чего дают давление 300 кг/см².

Во время прессования внимательно следят за тем моментом, когда из нижнего отверстия пресс-формы начинает вытекать размягченный материал. Время появления материала засекают секундомером. Точно через 1 мин отрезают ленточку вытекшего материала и после охлаждения до комнатной температуры взвешивают ее на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Количество материала (в мг), вытекшее за 1 с, принимают за величину, которую выражают в мг/с.

1.8. Определение усадки

Усадка является одним из основных технологических показателей при формировании изделий из термопластов и реактопластов. От условий протекания усадочных процессов зависит качество изделий. Усадкой называется уменьшение размеров отформованного изделия при его охлаждении. Различают объемную усадку (уменьшение объема изделия при его остывании) и линейную усадку (уменьшение линейных размеров при охлаждении изделия).

Существует ряд различных точек зрения относительно физических причин возникновения усадки. Считают, что наибольший вклад в абсолютную величину усадки вносит изменение размеров и формы изделия за счет разницы температурных коэффициентов линейного (объемного) расширения пластмасс и металла формы. Существенно изменение объема за счет интенсивного выделения влаги и летучих в окружающую среду после съема в изделия. Для реактопластов следует учитывать и химическую усадку полимера при отверждении.

Определение усадки термопластов и реактопластов необходимо при изготовлении пластмассовых изделий для установления их точных размеров. Усадку определяют при проведении контрольных, приемочных и арбитражных испытаний сырья. В ГОСТ и ТУ на полимерные материалы предусмотрен показатель усадочных свойств. При конструировании изделий и формующего

инструмента для оценки эксплуатационных свойств изделий и выбора конструкционных материалов также необходимо знать усадочные свойства.

Усадку полимерных материалов определяют по ГОСТ 18616-80, сравнивая при температуре 20°C размер отформованного образца. Для проведения испытаний используются стандартные образцы в виде брусков с размером 120×15×10, 120×10×1, 50×6×4 и 50×10×4 мм, а также дисков диаметром 100 мм, толщиной 4 и 3 мм и диаметром 50 мм, толщиной 2 мм.

Форма и размеры образца, а также режим получения, требования к его внешнему виду указываются в ГОСТе и ТУ на материал. Размеры пресс-формы для определения усадки реактопластов установлены ГОСТ 5689-79. В пресс-форме поршневого типа поверхность оформляющей поверхности должна быть хромирована и отполирована. На рисунке 67 приведен эскиз пресс-формы на диск для определения усадки пресс-материалов.

Испытания образцов должны проводиться не ранее чем через 16 ч с момента их изготовления. Испытания проводят на пяти образцах, полученных последовательным формованием в одном гнезде формы. Размеры образца измеряют штангенциркулем с точностью до 0,01 мм. Контрольные замеры оформляющей полости пресс-формы производят один раз в месяц.

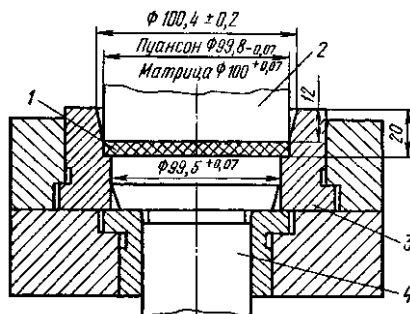


Рисунок 67 – Пресс-форма на диск для определения усадки пресс-материалов:
1 – диск-эталон; 2 – пуансон; 3 – матрица; 4 – выталкиватель.

Усадку x в процентах вычисляют по формуле

$$x = \frac{l - l_1}{l} \cdot 100,$$

где l – размер матрицы пресс-формы, мм; l_1 – размер отформованного образца, мм.

При определении дополнительной усадки образцы из реактопластов подвергают термообработке в течение 168 ч при температуре для фенопластов и аминопластов из меламина 110±2°C.

В значительной степени величина и анизотропия усадки зависят от свойств сырья, параметров процесса переработки, числа и расположения литников, геометрических характеристик изделия.

Из термопластов наибольшей усадкой обладают кристаллические полимеры, так как у них велики температурные коэффициенты объемного и линейного расширения. Так, усадка полиэтилена высокой плотности – 2,5...8%, полипропилена – 1,3...3,5%. Аморфные же полимеры характеризуются меньшими значениями усадки, например полистирол – 0,4...0,6%, поливинилхлорид 0,5...1,0%, полиметилметакрилат – 0,5...1,0%. Содержание летучих и влаги в сырье способствует увеличению усадки изделий. Значительное влияние на усадку оказывает температура формования. При прессовании и литье реактопластов с увеличением температуры формования процесс отверждения проходит более полно и сопровождается выделением большого количества летучих и увеличением усадки. Усадка аморфного термопласта при литье под давлением зависит от температуры формы. Чем ниже температура формы, тем выше скорость охлаждения и тем меньше усадка аморфного термопласта. Усадка изделий из кристаллических полимеров также уменьшается при снижении температуры формы, поскольку отвод тепла в этом случае происходит быстрее и процесс кристаллизации происходит не полностью.

Для предупреждения повышенной усадки и коробления изделий рекомендуется использовать высокие температуры переработки (прессования, литья) и пониженные температуры формы, создавать равномерное температурное поле формы. С целью снижения внутренних напряжений в пресс-изделиях и отливках, вызывающих их коробление вследствие неравномерности усадки отдельных частей, изделия часто подвергают термообработке (отжигу). При этом изделие медленно нагревают до определенной температуры, называемой температурой отжига, выдерживают при этой температуре и затем медленно охлаждают. Продолжительность отжига колеблется от 3 мин до 6 ч для различных материалов. Термообработку изделий обычно проводят в термощкафу.

1.9. Определение скорости отверждения или времени выдержки

Явление отверждения характерно только для термореактивных материалов и связано с переходом полимеров в неплавкое и нерастворимое состояние под влиянием температуры.

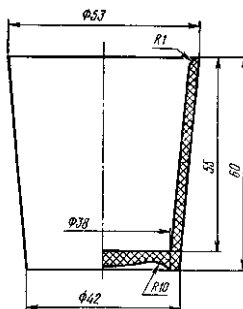


Рисунок 68 – Конусный стаканчик для определения скорости прессования (времени выдержки)

Отсчет времени выдержки ведут с момента смыкания пресс-формы до момента ее размыкания по окончании прессования. Минимальное время, совпадающее для трех образцов, в течение которого будут получены качественные стаканчики (без вздутий на боковой поверхности и на дне, а также без недопрессовок), отнесенное к толщине образца, считается скоростью отверждения и выражается в с/мм.

Степень дисперсности и однородности (гранулометрический состав) полимерных материалов характеризуется наличием частиц разных размеров, т. е. дисперсностью и степенью дисперсности. Величина частиц гранулированных и порошкообразных материалов измеряется в миллиметрах или микронах. Степень дисперсности выражается в процентах и показывает наличие частиц определенного размера в данном количестве порошка. Однородность порошка (по крупности частиц) характеризуется разницей размеров отдельных частиц.

Чем меньше разница, тем однороднее материал и наиболее пригоден для переработки его в изделия. От степени дисперсности и однородности полимерного материала зависят удельный объем, сыпучесть и физико-механические показатели. Степень дисперсности определяют ситовым анализом. Величину частиц можно определить микрометрическим методом.

Ситовый анализ заключается в разделении пробы материала по фракциям путем просева через набор сит с различными ячейками и определении остатка на каждом сите. Для просева используют стандартные сита (ГОСТ 6613-86), состоящие из обечайки диаметром 200 мм и высотой 25...50 мм, и дна, затянутого металлической сеткой с квадратными отверстиями, поддон для приема материала, прошедшего через сито, крышку, предохраняющую от потерь тонких фракций материала.

Рассев материала можно проводить вручную. Навеску 50 г материала, предварительно высушенного в термошкафу при $110 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 1 ч, высыпают на чистое и сухое сито, предварительно вставленное в поддон. Сито закрывают крышкой, и материал просеивают, встряхивая прибор в наклонном положении и медленно поворачивая его вокруг вертикальной оси, при этом материал должен покрывать всю поверхность сита тонким слоем. Периодически необходимо слегка подбрасывать сито вверх, так как встряхивание в направлении, перпендикулярном плоскости сита, предотвращает забивание сетки, что ускоряет просеивание.

Для определения степени полноты отсева сито снимают с поддона и встряхивают в течение минуты над листом глянцевой бумаги. Если количество материала, прошедшее за это время через сито, составит по массе не более 1% от количества продукта, оставшегося в сите, то просеивание считают законченным.

Материал, прошедший через сито, подвергают дальнейшему просеву через сито с меньшим размером ячеек. Фракцию, оставшуюся на сите, высыпают в приемник или на лист бумаги, после чего сито очищают щеткой с обеих сторон легкими ударами ладони по обечайкам, удаляют застрявшие в сетке частицы, которые присоединяют к крупной фракции. Фракции, полученные после указанных операций, взвешивают с точностью $\pm 0,01$ г и рассчитывают содержание (в %) каждой фракции. Потери при ситовом анализе не должны превышать 1% от общего количества испытуемого материала.

Содержание остатка на сите (x), выраженное в массовых долях в процентах, вычисляют по формуле

$$x = \frac{a}{a_1} \cdot 100,$$

где a – количество остатка материала на сите, г; a_1 – количество взятого для просеивания порошка, г.

В стандартах на полимерные материалы обычно указываются номера сит, которые следует использовать при дисперсионном анализе, и остаток на каждом сите. Например, в соответствии с ГОСТ 9359-80 аминопласты должны иметь следующий гранулометрический состав: остаток на сите № 018 не более 5%, а на сите № 0355 остатка не должно быть.

Просеивание материала вручную является трудоемкой и длительной операцией, поэтому оно все больше заменяется механизированным просеиванием на приборах вращательно-встряхивающего и вибрационного действия. Один из наиболее простых механических ситовых анализаторов показан на рисунке 70.

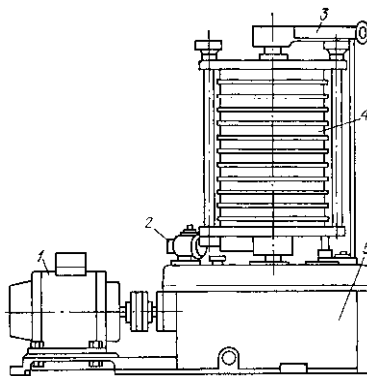


Рисунок 70 – Ситовый анализатор вращательно-встряхивающего действия: 1 – электродвигатель; 2 – тахометр; 3 – колотушка; 4 – набор сит; 5 – корпус.

В этом приборе набору сит 4 посредством эксцентрикового механизма, установленного внутри корпуса, сообщаются круговые колебания с частотой 30 ± 15 циклов в минуту и одновременно производятся периодические удары колотушкой 3 по крышке верхнего сита с частотой 180 ± 10 встряхиваний в минуту.

Для механического просеивания могут применяться приборы других конструкций (рис. 71).

Прибор состоит из свободно висящей упругой рамы 1, неподвижного кольца 2, подвижного кольца 3 с фиксирующим болтом 4 и электродвигателя 5, на валу которого насажен маховичок с эксцентрично расположенным грузом. Набор сит закрепляют между подвижным и неподвижным кольцами. При работе электродвигателя возникает центробежная сила, вызывающая вибрацию рамы и укрепленных на ней сит.

Рассев на механических анализаторах продолжается 15...20 мин. Содержание (в %) каждой фракции в данном случае определяют так же, как и при ручном способе.

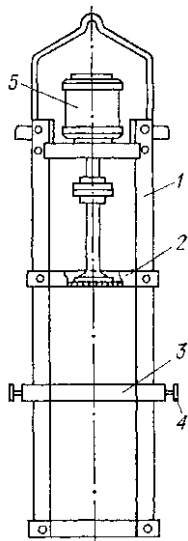


Рисунок 71 – Ситовый анализатор подвесной конструкции: 1 – рама; 2, 3 – неподвижное и подвижное кольца; 4 – фиксирующий болт; 5 – электродвигатель.

Ситовый анализ благодаря простоте и скорости выполнения является основным методом дисперсионного анализа полимерных материалов. Однако этот метод не дает представления об истинном размере частиц, так как через отверстие сетки могут пройти тонкие частицы, длина которых больше, а ширина меньше, чем размер ячейки. Кроме того, при ситовом анализе в результате механического воздействия происходит разрушение отдельных частиц материала и, следовательно, несколько изменяется гранулометрический состав сырья.

Микрометрический метод лишен основных недостатков, присущих ситовому анализу: в процессе испытаний не происходит механического разрушения частиц, а получаемые в результате анализа данные о размерах частиц больше соответствуют их истинным размерам. Однако микрометрический метод имеет свои недостатки. Во-первых, под микроскопом можно определить только два размера из трех, характеризующих объем частицы. Во-вторых, микрометрический метод продолжительнее ситового, так как для достоверной гистограммы приходится обмерять довольно большое число частиц (порядка 1000 шт.). В-третьих, необходим квалифицированный персонал, умеющий обращаться с микроскопом.

Для оптической микроскопии используются биологические (МБИ-1, МБИ-Q) и металлографические микроскопы и другие приборы, дающие увеличение $\times 200 \dots \times 600$. Размер частиц определяют визуально с помощью окуляр-микрометра и по результатам микрофотосъемки. За средний диаметр частицы принимают среднеарифметическое значение из результатов двух измерений, проведенных в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

Результаты микрометрического анализа лучше всего представить в виде дифференциальных кривых распределения.

Седиментационный анализ основан на определении скорости оседания взвешенных в газе или жидкости твердых частиц под действием силы тяжести, которая зависит от размера взвешенных частиц и плотности дисперсионной среды (закон Стокса). Седиментационный анализ дает надежные сведения об истинном размере частиц, вместе с тем испытания по данному методу довольно продолжительны и для их проведения требуется высококвалифицированный персонал.

Известно несколько вариантов седиментационного анализа (оптический, пипеточный, весовой и др.) однако при анализе полимеров чаще всего применяется метод седиментационной турбодиметрии. Для проведения дисперсионного анализа по указанному методу используется следующая аппаратура: колориметр-нефелометр со светофильтром с длиной волны 550 мкм и две кюветы. Перед испытаниями готовят водную (или спиртовую) суспензию анализируемого вещества с концентрацией твердой фазы 100 мг/л и наливают в одну из кювет. Вторую кювету для сравнения заполняют водой или спиртом.

Скорость оседания взвешенных частиц определяется по изменению оптической плотности суспензии, которую измеряют в колориметре-нефелометре. Радиусы частиц суспензии рассчитывают по формуле

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta \cdot h}{2 \cdot g \cdot \Delta \rho \cdot \tau}},$$

где r – радиус частицы, мкм; η – вязкость среды, МПа·с; h – высота слоя исследуемой жидкости в кювете, м; g – ускорение свободного падения, м/с²; τ – время оседания, с; $\Delta \rho$ – разность плотностей жидкой и твердой фазы, кг/м³.

По полученным данным строят кривую распределения частиц по размерам.

Стабильность и надежность перерабатывающего оборудования, а также качество полученных изделий во многом зависят от гранулометрического состава сырья.

Независимо от способа переработки предпочтение следует отдавать монодисперсным материалам (с узким фракционным распределением частиц). Однородность сырья оказывает заметное воздействие на тепловой режим как в пластикационном цилиндре литьевой или экструзионной машины, так и в пресс-формах для прямого или литьевого прессования. Большое значение имеет гранулометрический состав при прессовании изделий из цветных композиций, когда равномерность окраски во многом зависит от размера различно окрашенных частиц.

При получении полимерных покрытий вихревым напылением требования к гранулометрическому составу порошков особенно высоки, так как при использовании полидисперсных порошков материалов не удастся получить однородного взвешенного слоя.

Глава 2. Определение эксплуатационных свойств полимерных материалов

2.1. Механические испытания пластмасс

При эксплуатации пластмасс их прочностные (механические) показатели имеют большое значение. Под прочностью понимают свойства тела противостоять разрушению, происходящему в результате действия на тело внешних сил. Прочность полимерного материала зависит прежде всего от физического состояния, в котором находится полимер, а также от развития в нем тех или иных надмолекулярных структур. В практике большое значение имеет разрушение тел, происходящее в тех случаях, когда действие внешней силы превосходит предел прочности данного материала. В техническом анализе механические испытания проводят на прочность и деформируемость при растяжении, сжатии, изгибе, срезе. Определяют ударную вязкость, твердость, модуль упругости, износоустойчивость и другие свойства.

При механических испытаниях большое значение имеет характер нагрузки – динамический или статический.

Испытания материалов под динамической нагрузкой, т.е. определение ударной вязкости, производят на маятниковом копре, основной частью которого является тяжелый маятник, имеющий боек в виде клина с углом при вершине 45° , закругленного радиусом в 3 мм. Центр тяжести маятника совпадает с серединой бойка. Маятник поднимается в исходное положение и удерживается фиксатором. В нижней части траектории маятника на опоры кладется образец испытуемого материала.

Для проведения механических испытаний статической нагрузкой служат разрывные или универсальные машины, которые путем замены рабочих органов приспособливают для разнотипных испытаний. Эти машины состоят из следующих основных узлов: станины; захватно-упорных приспособлений, в которые устанавливается образец; нагружного механизма, осуществляющего приложение статически возрастающего усилия на образец; силоизмерительного механизма, указывающего величину усилия, приложенного к образцу в каждый данный момент; регистрирующего механизма, осуществляющего запись изменения усилия или деформации во времени; привода с широкой вариацией (1:500) скоростей движения рабочих органов.

Форма и размеры образцов для механических испытаний предусматриваются соответствующими ГОСТами на пластмассы. Образцы выбирают с учетом вида и величины возможных деформаций. В ГОСТах на пластмассы также содержатся условия и режимы изготовления образцов. Перед испытанием образцы кондиционируются. Условия кондиционирования указаны в ГОСТах на пластмассы.

Определение прочности при ударном изгибе

Прочность при ударном изгибе, или ударная вязкость, является одним из основных показателей механической прочности пластмасс.

Метод ее определения по ГОСТ 4647-80 основан на измерении работы в кДж, необходимой для разрушения (излома) стандартного образца, свободно лежащего на двух опорах, при испытании его на изгиб ударной нагрузкой. Показателем прочности является работа в кДж, приходящаяся на 1 м² площади поперечного сечения образца. Испытания проводят на маятниковом копре (рис. 72).



Рисунок 72 – Маятниковый копер

Схема прибора приведена на рисунке 73. Прибор снабжен опорами 4, на которых устанавливается образец 3. Удар по образцу маятником 2 осуществляют посередине образца. Плоскость качания маятника должна быть перпендикулярна продольной оси образца, установленного на опорах, и проходить через середину пролета между ними.

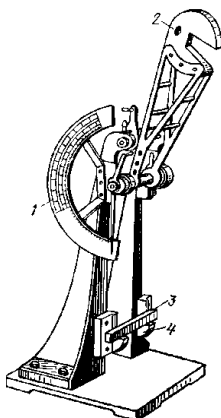


Рисунок 73 – Схема прибора для определения прочности при ударном изгибе по Шарпи:
1 – шкала; 2 – маятник; 3 – образец; 4 – опоры.

Для испытания применяют образцы в форме брусков прямоугольного сечения с надрезом и без надреза. Образцы из листов, плит, стержней и других подобных материалов изготавливают механической обработкой; из порошкообразных реактопластов – прессованием, из термопластов – методом литья под давлением.

У ненаполненных пластмасс показатель прочности на образцах с надрезом в 8...12 раз меньше, чем на образцах без надреза (полистирол, винипласт, полиамиды и др.). У пластмасс с порошкообразным наполнителем (фенопласты, аминопласты) в 3...4 раза меньше. У пластмасс с волокнистым и слоистым наполнителем показатели одинаковые.

Испытания образцов с надрезом на ударную прочность по Изоду стали стандартным методом для сравнения ударной прочности пластиков. Однако результаты этого метода испытаний мало соответствуют реакции формованного изделия на удар в реальной обстановке. Из-за разной чувствительности материалов к надрезу этот метод испытаний позволяет отбраковывать некоторые материалы. Несмотря на то что результаты этих испытаний часто запрашивались как значимые меры ударной прочности, эти испытания проявляют тенденцию к измерению чувствительности материала к надрезу, а не к способности пластика выдерживать удар.

Результаты этих испытаний широко используются как справочные для сравнения ударных вязкостей материалов. Испытания образцов с надрезом на ударную прочность по Изоду лучше всего применимы для определения ударной прочности изделий, имеющих много острых углов, например ребер, пересекающихся стенок и других мест концентрации напряжений. При испытаниях на ударную прочность по Изоду образцов без надреза применяется та же геометрия нагружения, за исключением того, что образец не имеет надреза (или зажат в тисках в перевернутом положении). Испытания этого типа всегда дают более высокие результаты по сравнению с испытаниями образцов с надрезом по Изоду из-за отсутствия места концентрации напряжений.

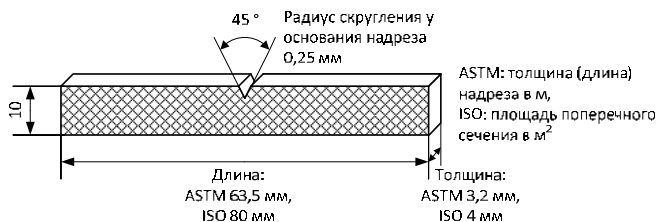


Рисунок 74 – Форма и размеры образца для испытания ударной прочности по Изоду

Ударной прочностью образцов с надрезом по методу Изода является энергия удара, затраченная на разрушение надрезанного образца, деленная на исходную площадь поперечного сечения образца в месте надреза. Образец вертикально зажимают в тисках ударного копра.

Обозначения ISO отражают тип образца и тип надреза:

- ISO 180/1A обозначает тип образца *1* и тип надреза *A*. Как можно увидеть на рисунке 74, образец типа *1* имеет длину 80 мм, высоту 10 мм и толщину 4 мм;
- ISO 180/1O обозначает тот же образец *1*, но зажатый в перевернутом положении (указываемый как ненадрезанный).

Образцы, используемые по методу ASTM, имеют подобные размеры: тот же радиус скругления у основания надреза, но отличаются по длине – 63,5 мм, высоте – 12,7 мм и, что более важно, по толщине – 3,2 мм (рис. 74).

При изготовлении образцов из листовых или листовых слоистых материалов толщина образца должна быть равна толщине листа при направлении удара перпендикулярно слоям (рис. 75а), а при направлении удара параллельно слоям (рис. 75б) ширина образца должна быть равна толщине листа.

Результаты испытаний по ISO определяют как энергию удара в джоулях, затраченную на разрушение испытуемого образца, деленную на площадь поперечного сечения образца в месте надреза. Результат выражают в килоджоулях на квадратный метр: кДж/м².

Результаты испытаний по методу ASTM определяют как энергию удара в джоулях, деленную на длину надреза (т.е. толщину образца). Их выражают в джоулях на метр: Дж/м. Практический коэффициент пересчета равен 10: т. е. 100 Дж/м равно приблизительно 10 кДж/м².

У ненаполненных пластмасс показатель прочности на образцах с надрезом в 8...12 раз меньше, чем на образцах без надреза (полистирол, винипласт, полиамиды и др.). У пластмасс с порошкообразным наполнителем (фенопласты, аминопласты) в 3...4 раза меньше. У пластмасс с волокнистым и слоистым наполнителем показатели одинаковые.

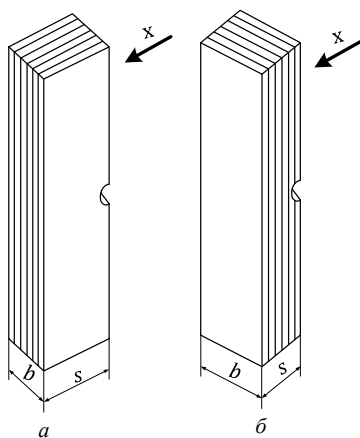


Рисунок 75 – Образцы с надрезом из слоистого материала

Основным отличием методов Шарпи и Изода является способ установки испытуемого образца (рис. 76). При испытании по методу Шарпи образец не зажимают, а свободно устанавливают на опору в горизонтальном положении.

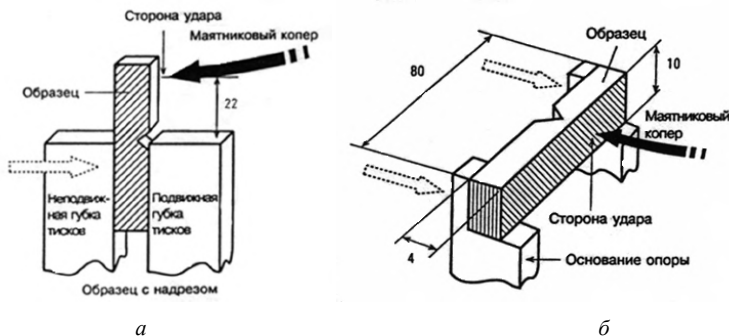


Рисунок 76 – Схема определения прочности при ударном изгибе по Изоду (а) и по Шарпи (б)

Обозначения ISO отражают тип образца и тип надреза:

- ISO 179/1C обозначает образец типа 2 и надрез типа CI;
- ISO 179/2D обозначает образец типа 2, но ненадрезанный.

Образцы, используемые по методу DIN 53453, имеют подобные размеры. Результаты по обоим методам ISO и DIN определяются как энергия удара в джоулях, поглощенная испытуемым образцом, деленная на площадь поперечного сечения образца в месте надреза. Эти результаты выражаются в килоджоулях на квадратный метр: кДж/м².

Методика проведения испытания

Испытания проводят не менее чем на трех образцах стандартных размеров.

Образцы, изготовленные методом механической обработки или прессованием, должны иметь форму бруска прямоугольного сечения с размером сторон $80 \pm 2 \times 10 \pm 0,2 \times 4 \pm 0,2$.

При испытании листовых и слоистых материалов толщиной менее 10 мм длина образца должна быть 120 ± 2 мм, ширина – $15 \pm 0,5$ мм, а толщина образца должна соответствовать фактической толщине испытуемого материала. Образцы, изготовленные методом литья под давлением, должны иметь размеры $50 \pm 1 \times 6 \pm 0,2 \times 4 \pm 0,2$ мм. При изготовлении образцов из плит толщиной более 10 мм плита срезается до толщины 10 мм только с одной стороны.

Перед испытанием микрометром меряют толщину и ширину каждого бруска в его середине с точностью до 0,01 мм и вычисляют площадь поперечного сечения.

Расстояние между опорами для образцов должно быть $40 \pm 0,2$ мм для образцов толщиной менее 5 мм и $70 \pm 0,2$ мм – для образцов толщиной более 5 мм. Края опор окружены радиусом 3 мм.

Образец кладут на две опоры, расположенные в нижней части маятничкового копра, так, чтобы удар приходился по широкой стороне бруска (рис. 77) и нож маятника ударял по середине образца.

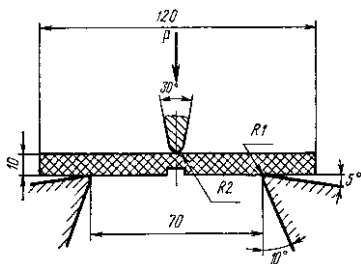


Рисунок 77 – Положение образца при испытаниях на ударный изгиб

Маятник поднимают до верхнего положения и закрепляют его специальной защелкой. Стрелку на шкале или движок устанавливают в исходное положение на нуль, затем освобождают защелку и дают маятнику свободно падать. Маятник, падая, встречает в самой низкой точке падения образец, ударяет его своим краем (скошенным под 45° и имеющим закругление радиусом 3 мм для образцов без надреза и скошенным под углом $30 \pm 1^\circ$ и имеющим закругление радиусом $2 \pm 0,5$ мм для образцов с надрезом), разбивает образец и отклоняется в другую сторону на некоторую высоту. При движении вверх маятник увлекает с собой либо подвижную стрелку, которая фиксирует на шкале подъем маятника в угловых градусах, либо движок, который непосредственно показывает работу в кДж (кгс·см). Разность между высотой подъема маятника до и после проведения испытания показывает работу удара, необходимую для разрушения образца.

Так как ударная вязкость для различных пластических масс колеблется в очень широких пределах, к копру прилагаются маятники различной мощности: 10, 40, 50 и в редких случаях 150 кгс·см. Поэтому необходимо перед испытанием предварительно подобрать мощность маятника пробным разбиванием бруска, начиная с наименее мощного.

Ударную вязкость образца P , выраженную в кДж/м² (кгс·см/см²), вычисляют по формуле:

$$P = \frac{A}{S},$$

где A – работа, необходимая для разрушения образца; S – площадь поперечного сечения образца в его середине.

Если шкала прибора непосредственно показывает A , затраченную на разрушение образца, то значение A вставляют в вышеприведенную формулу и вычисляют ударную вязкость.

Если же деления шкалы прибора даны в градусах, то работу A , затраченную на разрушение образца, находят по соответствующей таблице, прилагаемой к маятниковому копру, исходя из показания стрелки на шкале (угол α) или рассчитывают по формуле

$$A = q \cdot l \left[(\cos \beta - \cos \alpha) - (\cos \gamma - \cos \alpha) \frac{\alpha + \beta}{\alpha + \gamma} \right],$$

где q – масса маятника, кг; l – длина маятника (расстояние от оси подвеса до центра тяжести), см; α – угол зарядки маятника, град; β – угол подъема маятника после разрушения образца, град; γ – угол подъема маятника при холостом ходе, град.

За величину ударной вязкости принимают среднее арифметическое из нескольких определений.

Ударная вязкость образцов с надрезом будет характеризоваться величиной работы, затраченной на разрушение образца с надрезом, отнесенной к площади его поперечного сечения в месте надреза.

Определение разрушающего напряжения при статическом изгибе

Прочностью при статическом изгибе называется способность материала сопротивляться действию изгибающей нагрузки до определенного предела, после чего разрушается образец. Сущность метода испытания на статический изгиб при кратковременном приложении нагрузки по ГОСТ 4648-2014 (ISO 178:2010) состоит в определении:

- 1) разрушающего напряжения в МПа (кгс/см^2) при изгибе как отношения изгибающего момента к моменту сопротивления поперечного сечения образца, и прогиб в момент разрушения в мм (для пластмасс, разрушающихся при испытании);
- 2) изгибающего напряжения в МПа (кгс/см^2) при заданной величине прогиба, равной 1,5 толщины образца (для пластмасс, не разрушающихся при изгибе);
- 3) максимального напряжения в МПа (кгс/см^2) при изгибе для пластмасс, у которых нагрузка проходит через максимум при заданной величине прогиба и до достижения этой величины. Максимальное напряжение определяют в момент достижения первого максимума нагрузки.

Испытания производятся на любой испытательной машине (например, разрывной машине РПУ-1), позволяющей осуществлять испытание на изгиб и производить измерение нагрузки с точностью до 1% от величины измерительной нагрузки. В конструкции испытательной машины должна быть учтена возможность изменять скорость движения подвижной головки машины, а также расстояние между опорами. Середина пролета между опорами должна совпадать с осью наконечника, передающего нагрузку. Радиус закругления наконечника должен быть равен $5 \pm 0,1$ мм, а края опор должны иметь закругления радиусом $2 \pm 0,1$ мм (рис. 78).

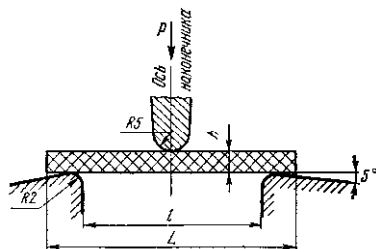


Рисунок 78 – Положение образца при испытании прочности при статическом изгибе

Испытания на статический изгиб проводят на стандартных образцах, изготовленных из испытуемого материала. Образцы из листов, плит, стержней и других подобных материалов изготавливаются механической обработкой; образцы из сыпучих термопластов – литьем под давлением; из сыпучих реактопластов – прессованием. Во всех случаях, когда необходимо изготавливать образцы для испытания прессованием или литьем под давлением, режимы прессования и литья для различных видов пластмасс должны соответствовать установленным стандартам или техническим условиям на данные материалы.

Размеры рекомендуемого типа образца (мм), согласно ГОСТ 4648-2014 (ISO 178:2010), должны быть следующими: длина (l) – 80 ± 2 ; ширина (b) – $10,0 \pm 0,2$; толщина (h) – $4,0 \pm 0,2$.

Для любого образца толщина в пределах центральной трети длины не должна отличаться более чем на 2% от своего среднего значения. Соответствующее максимальное отклонение для ширины – 3%. Поперечное сечение образца должно быть прямоугольным, без скругления углов.

Рекомендуемый образец может быть изготовлен *прессованием* или *методом литья под давлением* по ГОСТ 12015-2012, ГОСТ 12019-66 или механическим способом из центральной части многоцелевого образца для испытания по стандарту ISO 20753:2008. Образцы, изготовленные методом механической обработки или прессованием, также должны иметь форму бруска прямоугольного сечения размером $10 \pm 0,2 \times 4 \pm 0,2 \times 80 \pm 2$ мм. Образцы, изготовленные из литьевых материалов методом литья под давлением должны иметь форму бруска прямоугольного сечения размером $6 \pm 0,2 \times 4 \pm 0,2 \times 55 \pm 1$ мм.

При испытании листовых и слоистых материалов толщиной менее 10 мм толщина образца остается равной толщине листа испытуемого материала, а размеры длины и ширины его должны соответствовать размером, приведенным на рисунке 78 и в таблице 57.

При изготовлении образцов из плит толщиной более 10 мм плита срезается только с одной стороны до 10 мм.

Испытания проводят при комнатной температуре на трех образцах. Перед испытанием замеряют толщину и ширину каждого бруска в средней части с точностью 0,05 мм и определяют площадь поперечного сечения.

| Размеры образцов, мм | | | Расстояние между опорами l , мм | Радиус закругления наконечника, передающего нагрузку, мм | Скорость движения подвижной головки машины, мм/мин |
|----------------------|-----------|------------|-----------------------------------|--|--|
| толщина h | длина L | ширина b | | | |
| 1,00...2,0 | 35±1,5 | 15±0,2 | 20±0,3 | 2 | 10...20 |
| 2,01...4,0 | 55±1,5 | 15±0,2 | 40±0,3 | 4 | 20...40 |
| 4,01...6,0 | 80±2,0 | 15±0,2 | 60±0,5 | 6 | 30...45 |
| 6,01...8,0 | 100±2,0 | 15±0,2 | 80±0,5 | 8 | 40...53,5 |
| 8,01...10 | 120±2,0 | 15±0,2 | 100±0,5 | 10 | 50...62,5 |

Образец укладывают широкой стороной на две опоры, имеющие закругленные края и заданное расстояние между опорами. Так, для образцов, изготовленных механической обработкой или прессованием, расстояние между опорами должно составлять 60±0,5 мм, для образцов, изготовленных литьем под давлением – 40±0,3 мм.

К середине образца прикладывают под прямым углом изгибающую силу, создаваемую прибором. Давящий стержень прибора имеет в нижней части закругление. Испытание ведется при постоянно нарастающей нагрузке до разрушения образца со скоростью 20...60 мм/мин.

В момент разрушения образца на циферблате прибора фиксируется величина прогиба в мм (стрела прогиба) и изгибающая нагрузка в кг.

Из всех определений берут среднее значение. Расчет прочности (или разрушающего напряжения) при статическом изгибе $\sigma_{\text{и}}$ производится с точностью до 1 кгс/см² по формуле

$$\sigma_u = \frac{M}{W} = \frac{3P \cdot l}{2b \cdot h^2},$$

где $M = \frac{P \cdot l}{4}$ – изгибающий момент; $W = \frac{b \cdot h^2}{6}$ – момент сопротивления; P – величина изгибающей силы, кг; l – расстояние между опорами, см; b – ширина бруска, см; h – толщина бруска, см.

При строго точных размерах испытуемого образца $b = 15$ мм, $h = 10$ мм и расстоянии между опорами 100 мм предел прочности при статическом изгибе $\sigma_{\text{и}} = 10 \cdot P$.

Аналогично рассчитывают напряжение при изгибе при заданной величине прогиба $\sigma_{\text{и.п.}}$ и максимальное напряжение при изгибе $\sigma_{\text{и макс.}}$:

$$\sigma_{\text{и.п.}} (\sigma_{\text{и макс.}}) = \frac{M}{W},$$

где $M = \frac{P_{\text{и.п.}} (P_{\text{и макс.}}) \cdot l}{4}$, где $P_{\text{и.п.}}$ и $P_{\text{и макс.}}$ – нагрузка; l – расстояние между опорами.

Модуль упругости – мера жесткости материала, характеризующая сопротивление развитию упругих (обратимых) деформаций и равная отношению напряжения к обратимой деформации, отвечающей этому напряжению. В зависимости от вида напряженного состояния различают модуль упругости при растяжении, сжатии или изгибе.

Модуль упругости при изгибе определяют на образцах тех же размеров, используют ту же испытательную машину, что и при определении разрушающего напряжения при статическом изгибе. Машина должна иметь приспособление, снабженное прогибомером, измеряющим деформацию образца с точностью 0,01 мм непосредственно под местом приложения нагрузки.

Методика определения

Каждый образец подвергают шестикратному нагружению – разгрузке, увеличивая напряжение со скоростью 15...20 МПа (150...2000 кгс/см²) в 1 мин для материалов, прочность при растяжении которых более 100 МПа (1000 кгс/см²), и 4...5 МПа (40...50 кгс/см²) в 1 мин для материалов, прочность при растяжении которых 100 МПа (1000 кгс/см²) и меньше. Отсчет деформаций по прогибомеру делают не менее чем при двух нагрузках – начальной P_0 , равной 2% от величины разрушающей нагрузки $P_{\text{разр}}$, и максимальной $P_{\text{макс}}$, составляющей 8...10% от $P_{\text{разр}}$.

Для каждого образца модуль упругости при изгибе рассчитывают по данным трех последних замеров.

Модуль упругости образца при изгибе ($E_{\text{и}}$) в МПа (кгс/см²) вычисляют по формуле

$$E_{\text{и}} = \frac{\Delta P \cdot l^3}{4b \cdot h^3 \cdot \Delta f},$$

где ΔP – приращение нагрузки ($\Delta P = P_{\text{макс}} - P_0$); l – расстояние между опорами; b – ширина образца; h – толщина образца; Δf – среднее арифметическое приращение деформации (прогиба), вычисленное по трем последним замерам.

За результат испытаний принимают среднее арифметическое из трех определений.

Испытания при растяжении

При проведении испытаний на растяжение по ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012) определяют:

- 1) предел текучести в МПа (кгс/см²) – напряжение, при котором образец удлиняется без существенного увеличения нагрузки. Нагрузка, определяющая предел текучести, измеряется в первый момент роста удлинения или в момент образования на образце «шейки». Для определения напряжения нагрузку относят к площади первоначального поперечного сечения образца;

2) условный предел текучести в МПа (кгс/см^2) – напряжение, рассчитанное как отношение нагрузки при относительном удлинении 0,2% к площади первоначального поперечного сечения образца. Условный предел текучести определяют в тех случаях, когда испытуемый образец не имеет предела текучести;

3) разрушающее напряжение при растяжении в МПа (кгс/см^2) – отношение нагрузки, при которой разрушился образец, к площади первоначального поперечного сечения образца;

4) максимальное напряжение при растяжении в МПа (кгс/см^2) – отношение максимальной нагрузки, которую выдерживает образец при растяжении, к площади первоначального поперечного сечения образца;

5) относительное удлинение при пределе текучести в % – отношение приращения расчетной длины образца, измеренного в момент достижения нагрузки, по которой рассчитывают предел текучести, к начальной расчетной длине образца;

6) относительное удлинение при разрыве в % – отношение приращения расчетной длины образца, измеренного в момент разрыва, к начальной расчетной длине.

Испытания можно проводить на разрывной машине типа GOTECH AI-7000-M (рис. 79) или любой другой, позволяющей измерять величину нагрузки с точностью до 1% от измеряемой величины.



Рисунок 79 – Разрывная машина GOTECH AI-7000-M

Для испытания образцов формованных материалов машина должна быть снабжена захватами, соответствующими форме и размеру образца, например, как показано на рисунке 80. Испытания проводят при скорости раздвижения захватов машины, предусмотренной ГОСТом или ТУ на материал.



Рисунок 80 – Захваты для закрепления и удержания образцов при испытании на растяжение при комнатной температуре

Образцы для испытания большинства материалов (термореактивные, термопластичные, слоистые) изготавливаются формованием или механической обработкой специальных заготовок. В зависимости от вида испытаний образцы имеют различную форму (рис. 81). Размеры основных трех типов образцов представлены в таблице 58.

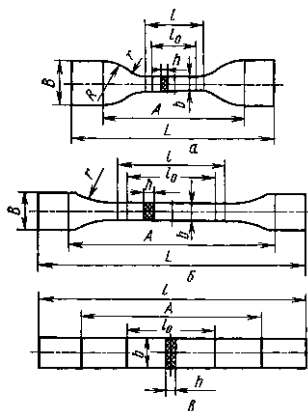


Рисунок 81 – Форма и размеры образцов для определения разрушающего напряжения при растяжении: *a* – для пластмасс с высоким относительным удлинением при разрыве; *б* – для испытания большинства пластмасс; *в* – для испытания стеклопластиков.

Испытания проводят на пяти образцах (не менее трех). Перед испытанием замеряют толщину и ширину образца в его рабочей части и вычисляют площадь поперечного сечения. Измерения ведут не менее чем в трех местах с точностью до 0,01 мм. По данным средних арифметических величин из трех измерений вычисляют площадь сечения в см².

Таблица 58

Размеры основных трех типов образцов для испытания на растяжение

| Параметр образца, мм | Тип образца | | |
|---|----------------|------------------|---------------|
| | 1 (рис. 2.7а) | 2 (рис. 2.7б) | 3 (рис. 2.7в) |
| Общая длина L , не менее | 115 | 150 | 150 |
| Ширина головки B | 25±1 | 20±0,5 | — |
| Длина рабочей части l | 33±1 | 60±0,5 | — |
| Ширина рабочей части b | 6±0,4 | 10±0,5 | 15±0,5 |
| Радиусы закругления: r R | 14±0,5 25±1 | Не менее 60 — | — — |
| Расстояние между метками A , определяющими положение кромок захватов на образце | 80±5 | 115±5 | 100±2 |
| Толщина рабочей части h | 4±0,2 | 4±0,2 | 6,0±0,5 |
| Расчетная длина l_0 | 25±1 | 50±0,5 | 50±1 |

В случае отработки рецептуры материала, режимов переработки и в научно-исследовательских работах рекомендуется применять образцы типов 4 и 5, имеющие уменьшенные размеры (рис. 82).

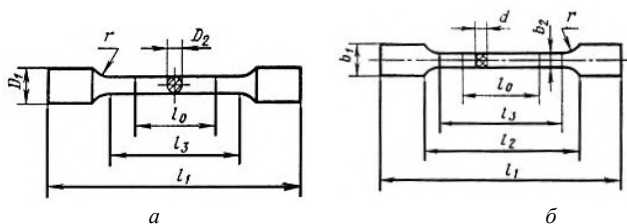


Рисунок 82 – Основные размеры образцов тип 4 (а) и тип 5 (б)

Размеры образцов приведены в таблице 59.

Таблица 59

Размеры дополнительных двух типов образцов для испытания на растяжение

| Наименование показателя | Образец типа | |
|------------------------------|----------------|----------------|
| | 4 (рис. 2.25а) | 5 (рис. 2.25б) |
| Общая длина l_1 , не менее | 80 | 80 |
| Ширина головки b_1 | — | 11±0,2 |
| Длина рабочей части l_3 | 40±0,5 | 40±0,5 |
| Ширина рабочей части b_2 | — | 5±0,2 |
| Радиус закругления r | 6±0,2 | 6±0,2 |

| Наименование показателя | Образец типа | |
|---|----------------|----------------|
| | 4 (рис. 2.25а) | 5 (рис. 2.25б) |
| Расстояние между метками, определяющими положение кромок зажимов на образце l_2 | – | 52 ± 1 |
| Толщина рабочей части d | – | $1 \dots 4$ |
| Расчетная длина l_0 | $25 \pm 0,5$ | $25 \pm 0,5$ |
| Диаметр головки D_1 | $11 \pm 0,2$ | – |
| Диаметр рабочей части D_2 | $5 \pm 0,2$ | – |

Образцы типов 4 и 5 применяют для испытания термопластичных и терморезактивных пластмасс. Для измерения удлинения при испытании образцов типов 4 и 5 допускается дополнительно измерять удлинение образцов по изменению расстояния между зажимами по рекомендуемому приложению 4 ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012).

Разрушающее напряжение при растяжении σ_R , предел текучести при растяжении σ_{TR} , условный предел текучести при растяжении $\sigma_{TRул}$ и максимальное напряжение при растяжении $\sigma_{P_{\max}}$ в МПа (кгс/см^2) вычисляют по формулам:

$$\sigma_R = \frac{P_R}{S}; \quad \sigma_{TR} = \frac{P_{TR}}{S}; \quad \sigma_{TRул} = \frac{P_{TRул}}{S}; \quad \sigma_{P_{\max}} = \frac{P_{P_{\max}}}{S},$$

где P_R – нагрузка, при которой образец разрушился; P_{TR} – нагрузка при достижении предела текучести; $P_{P_{\max}}$ – максимальная нагрузка которую выдерживает образец в процессе растяжения; $P_{TRул}$ – нагрузка при достижении условного предела текучести; S – наименьшая площадь поперечного сечения образца.

Относительное удлинение при разрыве ϵ_R и относительное удлинение соответствующее пределу текучести ϵ_{TR} (в %), вычисляют по формулам:

$$\epsilon_R = \frac{\Delta l_R}{l_0} \cdot 100; \quad \epsilon_{TR} = \frac{\Delta l_{TR}}{l_0} \cdot 100,$$

где Δl_R – приращение расчетной длины образца при разрыве; Δl_{TR} – приращение расчетной длины образца при достижении предела текучести; l_0 – начальная расчетная длина образца.

За результат испытаний принимают среднее арифметическое результатов всех пяти определений.

Модуль упругости при растяжении

При его определении используют ту же разрывную машину. Деформацию измеряют непосредственно на рабочем участке образца. Для этого используют тензометрические датчики (рис. 83) с номинальными нагрузками от 0,005 кН до 2000 кН, категории точности от 0,02 до 0,25.



Рисунок 83 – Тензометрический датчик

При определении удлинения в момент разрыва, в зависимости от конечной величины удлинения материала рекомендуется устанавливать два экстензометра – по одному на противоположных сторонах рабочей части образца.

Осевые датчики удлинения (рис. 84) представляют собой комбинацию двух экстензометров с двумя измерительными направлениями:

- короткий измерительный путь (до 4 мм). Принцип измерений: мостовой тензодатчик;
- длинный измерительный путь (до 500 мм и по выбору до 800 мм). Принцип измерений: потенциометрический.

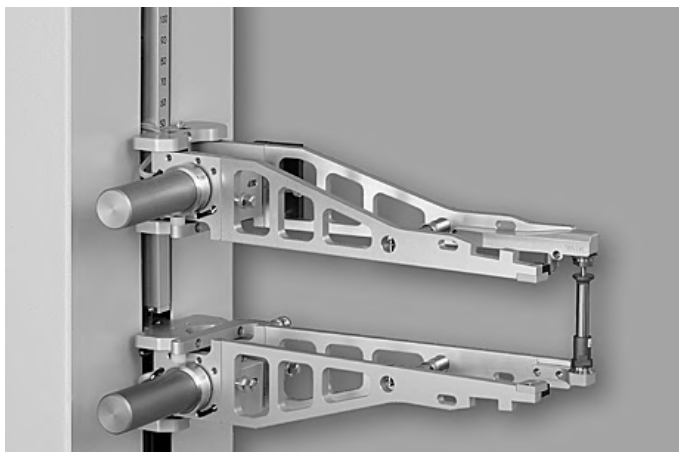


Рисунок 84 – Осевой экстензометр

Методика испытания

Образец укрепляется в зажимы испытательной машины при начальной нагрузке, равной 2% от предполагаемого разрывного усилия. На образец устанавливается тензометр на базе $l_0 = 50$ мм для слоистых материалов и $l_0 = 100$ мм для прессованных.

Каждый образец нагружают и разгружают шесть раз, увеличивая напряжение со скоростью 15...20 МПа (150...2000 кгс/см²) в 1 мин для материалов, прочность при растяжении которых более 100 МПа (1000 кгс/см²), и 4...5 МПа

(4...50 кгс/см²) в 1 мин для материалов, прочность при растяжении которых 100 МПа (1000 кгс/см²) и меньше. Каждый раз измеряют деформацию по тензометру при двух нагрузках – начальной P_0 , равной 2% от величины разрушающей нагрузки P_r , и максимальной $P_{\text{макс}}$, составляющей 10% от P_r для испытуемого материала.

Модуль упругости образца при растяжении E в МПа (кгс/см²) рассчитывают по формуле

$$E = \frac{\Delta P \cdot l}{\Delta l \cdot F},$$

где ΔP – приращение нагрузки ($\Delta P = P_{\text{макс}} - P_0$); l – база тензометра; Δl – среднее арифметическое деформаций, замеренных на трех образцах; F – площадь поперечного сечения образца.

Испытание при сжатии

Целью испытаний является определение предела прочности при сжатии прессованных, формованных и слоистых пластических масс органического происхождения.

Пределом прочности при сжатии называется способность материала оказывать сопротивление сжимающей нагрузке до момента, когда наступает разрушение образца или образование трещин.

Метод испытаний основан на определении величины силы, при которой наступает разрушение образца во время сжатия его статической нагрузкой.

Для характеристики материалов, не разрушающихся при сжатии, определяют напряжение при заданной относительной деформации сжатия в МПа (кгс/см²). На основании полученных результатов рассчитывают отношение нагрузки в момент достижения заданной величины деформации сжатия, равной 25%, к площади начального поперечного сечения образца по приведенной ниже формуле, где P – нагрузка при достижении заданной деформации сжатия на 25%.

Наряду с этим можно определять предел текучести при сжатии, который характеризуется отношением нагрузки, при которой происходит нарастание деформации без увеличения усилия, к площади начального поперечного сечения образца. Нагрузка, определяющая предел текучести, измеряется в первый момент роста деформации, происходящего без увеличения нагрузки.

Из полученных данных можно также найти условный предел текучести, характеризуемый отношением нагрузки к начальному поперечному сечению образца. Этот показатель также рассчитывают по приведенной ниже формуле.

В качестве источника силы может быть использована универсальная разрывная машина, пресс или любая другая машина, позволяющая подвергать образец сжатию при равномерно возрастающем усилии со скоростью 2,5 МПа/с до полного его разрушения и измерять нагрузку с точностью до 1%.

Предел прочности при сжатии определяется на стандартных образцах, имеющих определенную форму и размеры, и выражается в МПа (кгс/см²). Образцы для испытания формовочных и прессовочных материалов изготавливают в виде цилиндров диаметром 1±0,5 и высотой 15 или 3±5 мм. Образцы для испытаний слоистых материалов вырезают из плиты и придают им форму брусочка с основанием 10±0,5×10±0,5 мм и высотой 15±1 мм.

Испытания проводят на пяти образцах. Перед испытанием измеряют каждый образец на половине его высоты и находят площади поперечного сечения с точностью до 0,01 см². Испытуемый образец помещают между двумя плитами машины и подвергают действию возрастающего давления до полного его разрушения. Предел прочности при сжатии σ рассчитывают по формуле

$$\sigma = \frac{P}{S},$$

где P – нагрузка, при которой образец разрушился, кг; S – площадь поперечного сечения образца, см².

Вычисления проводят с точностью до 1%. Результат округляют до целого числа. Для расчета берут среднее из пяти определений.

Методика определения модуля упругости при сжатии предусматривает измерение деформации образца при многократном наложении напряжения, что дает возможность получить более глубокое представление о прочностных характеристиках пластмасс в условиях эксплуатации их в динамических условиях.

Определение твердости по Бринеллю

Определение твердости является самым распространенным из механических испытаний пластмасс. Под твердостью подразумевают способность сопротивляться сосредоточенному на его поверхности напряжению. Обычно твердость определяют вдавливанием в материал стального шарика под заданной нагрузкой (ГОСТ 4670-2015 (ISO 2039-1:2001)). Твердость оценивают, относя силу, под действием которой вдавливается шарик, к размеру отпечатка, образовавшегося при вдавливании.

Испытание проводят при температуре 20±2°C на приборе Бринелля (рис. 85).

Образцы для испытания пластмасс представляют собой брусок или пластинку с гладкой поверхностью толщиной не менее 5 мм (5...1 мм) и шириной не менее 15 мм. Размеры испытуемых образцов или изделий должны быть достаточными, чтобы можно было определять твердость в нескольких точках поверхности. При этом расстояние между краями отпечатков, а также краями отпечатка и краями образца должно быть не менее 0,5 см. Образцы для испытания могут быть изготовлены формованием или механической обработкой.

При испытании стальной шарик диаметром 5±0,1 мм под усилием 5 н. (50 кг) вдавливается в образец материала в течение 6 с. Твердость выражают в МПа (кгс/см²). Для испытаний берут пять образцов.



Рисунок 85 – Стационарный твердомер по Бринеллю

Методика определения

Испытуемый образец кладут на стол прибора и под действием предварительного усилия шарик вводят в соприкосновение с поверхностью образца. После этого индикатор, отсчитывающий величину вдавливания, устанавливают на нуль. Шарик плавно вдавливают в материал под действием перпендикулярно приложенной к поверхности образца силы в течение 60 с. Вдавливание производят в двух местах каждого образца. Глубину вдавливания шарика h измеряют при помощи индикатора.

Расчет твердости материала по Бринеллю H_B производят по формуле

$$H_B = \frac{P}{\pi \cdot d \cdot h},$$

где P – усилие, приложенное к шарiku, н. (кгс); d – диаметр шарика, мм; h – глубина отпечатка вдавливания, мм.

Выводят среднее значение из всех определений.

Для очень твердых материалов, имеющих число твердости более 20 кг/мм², нагрузку на шарик повышают до 250 кг. Для выбора величины основной силы проводят предварительное испытание материала. Под действием одной из следующих величин: 50, 135, 360, 960 н. вдавливают шарик в материал в течение 60 с на глубину 0,13...0,36 мм. Глубина вдавливания шарика к моменту истечения 60 с должна быть постоянной.

Можно также рассчитать отношение величины упругой и остаточной деформации н. в % по формуле

$$H = \frac{h - h_0}{h_0} \cdot 100,$$

где h – глубина отпечатка шарика при нагрузке, мм; h_0 – глубина отпечатка шарика при снятии нагрузки, мм.

Измерение глубины отпечатка h при нагрузке производится на приборе через минуту после наложения силы и через минуту после снятия нагрузки h_0 с точностью до 0,01 мм.

2.2. Теплофизические испытания пластмасс

Наиболее важными теплофизическими характеристиками полимерных материалов являются тепло- и морозостойкость. Они определяют верхнюю и нижнюю допустимые температуры применения того или иного материала. От температурных условий зависят физико-механические свойства полимеров: при высокой температуре полимер переходит в высокоэластическое или вязкотекучее состояние, а при переохлаждении – в стеклообразное. Таким образом, при испытаниях на теплостойкость и морозостойкость определяют температуру перехода полимерного материала из высокоэластического состояния в вязкотекучее и стеклообразное.

Наиболее распространенными методами испытания теплостойкости являются методы Мартенса и Вика. Этими методами определяют способность полимерного материала противостоять механическим воздействиям при повышенных температурах.

Определение теплостойкости по Мартенсу

Сущность способа по ГОСТ 21341-2014 состоит в том, что испытуемый образец подвергается действию изгибающего усилия 5 МПа (50 кгс/см²) при постоянном и медленном нагревании. Температура, при которой испытуемый образец согнется на определенную величину (6 мм по шкале прибора) или сломается, фиксируется как теплостойкость данного материала. Теплостойкость по Мартенсу показывает, при какой максимальной температуре могут эксплуатироваться изделия из испытуемого материала без существенного изменения их физико-химических свойств.

Образцы для испытаний на теплостойкость по Мартенсу имеют форму и размеры стандартных брусков $120 \pm 2 \times 15 \pm 0,2 \times 10 \pm 0,2$ мм, которые изготавливают формованием или механической обработкой.

Методика определения

Определение теплостойкости производится в аппарате Мартенса, схема которого приведена на рисунке 86.

Стандартный брусок 7 закрепляют строго вертикально нижним концом в зажиме 8, а верхним концом в зажиме 6.

Верхний конец имеет рычаг 4, на который надет груз 3, передвигающийся по рычагу. Перед испытанием груз устанавливают так, чтобы образец испытывал напряжение 5 МПа (50 кгс/см²). Расстояние l_1 (см) от оси испытуемого образца, укрепленного на приборе, до центра тяжести подвижного груза 3 для создания необходимого изгибающего напряжения в 5 МПа (50 кгс/см²) определяется по формуле

$$\sigma = \frac{6 \cdot (m \cdot l + m_1 \cdot l_1) + m_2 \cdot l_2}{b \cdot h^2},$$

откуда

$$l_1 = \frac{\frac{1}{6} \cdot \sigma \cdot b \cdot h^2 - m \cdot l - m_2 \cdot l_2}{m_1},$$

где σ – заданное напряжение изгиба, равное 5 МПа (50 кгс/см²); m – масса рычага без подвижного груза; m_1 – масса подвижного груза; m_2 – масса указателя деформации 1; l – расстояние от оси образца до центра тяжести рычага без подвижного груза; l_1 – расстояние от оси образца до центра тяжести рычага подвижного груза; l_2 – расстояние от оси образца до точки опоры указателя ($l_2 = 240$ мм); h – толщина образца.

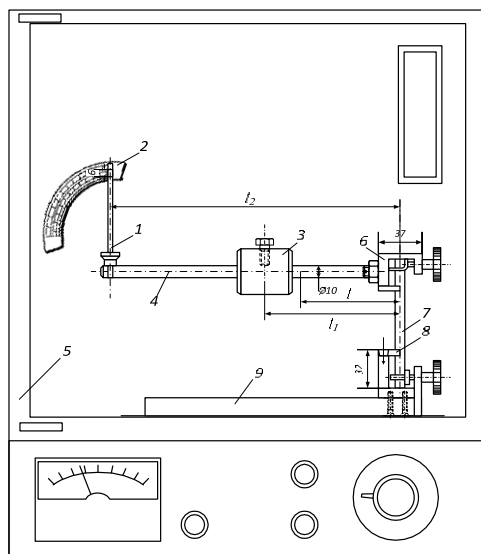


Рисунок 86 – Прибор для определения теплостойкости по Мартенсу: 1 – указатель деформации; 2 – измерительная шкала; 3 – перемещаемый груз; 4 – рычаг; 5 – термостат; 6 – верхний зажим; 7 – образец; 8 – нижний зажим; 9 – опорная площадка.

Для приборов, снабженных автоматической сигнализацией, величины m_2 и l_2 не учитываются, так как указатель деформации заменен контактной пластиной.

Нагревательный шкаф 5, в котором устанавливается прибор Мартенса, обогревается с таким расчетом, чтобы температура повышалась равномерно со скоростью не более 50°C в 1 ч.

Под действием температуры и груза 3 брусок изгибается, и рычаг 4 с указателем 1 начинает постепенно опускаться. Температура, при которой указатель 1 опустится на 6 мм по шкале 2 или образец разрушится, фиксируется как температура, характеризующая теплостойкость материала по Мартенсу. Испытания проводят на трех образцах и выводят средний температурный показатель.

Определение теплостойкости по способу Вика

Сущность способа испытания по ГОСТ 15088-2014 состоит в определении температуры, при которой наконечник прибора, имеющий цилиндрическую форму, вдавливается в образец на глубину 1 мм под действием постоянной нагрузки.

Образцы меньшей толщины складываются вместе для достижения указанной толщины, причем верхняя пластинка, соприкасающаяся с наконечником прибора, должна быть не тоньше 1,5 мм.

Испытания проводят на приборе Вика, схема которого приведена на рисунке 87.

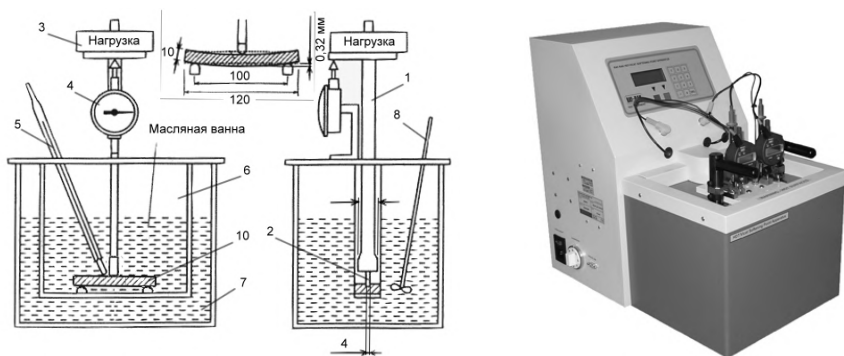


Рисунок 87 – Прибор для определения теплостойкости по Вика: 1 – стержень; 2 – наконечник; 3 – нагружающее приспособление; 4 – указатель деформации; 5 – термометр; 6 – погрузный штатив; 7 – термостат; 8 – мешалка.

Прибор состоит из стержня 1 с наконечником 2, нагружающего приспособления 3 со сменным грузом и указателя деформации 4. Наконечник в нижней части имеет диаметр сечения, равный 1,13 мм. Эта часть отшлифована на плоскость, площадь которой составляет 1 мм². Плоскостью наконечник при испытании вдавливается в образец 10 на глубину 1 мм. Сменные грузы прибора обеспечивают общую нагрузку на 10 или 50 н. (1000±10 и 5000±10 г).

Величина нагрузки выбирается в зависимости от свойств испытуемого материала и определена в ГОСТах или ТУ.

Методика определения

Образец устанавливают на приборе так, чтобы отшлифованная плоскость наконечника находилась в центре образца и соприкасалась с ним. После этого дают нагрузку на образец и включают обогрев прибора. Температура в шкафу

перед испытанием должна быть $20 \pm 2^\circ\text{C}$. В период испытания обеспечивается в термостате 7 прибора при помощи терморегулирующего устройства постоянное повышение температуры со скоростью 50°C в 1 час. Температура контролируется двумя термопарами, установленными в приборе и имеющими цену деления не более 2°C .

Температура, при которой наконечник прибора вдавится в образец на глубину 1 мм, является показателем теплостойкости материала по Вика.

Цена деления указателя деформации должна быть не более 0,2 мм. Прибор снабжен звуковой сигнализацией, которая автоматически включается, как только наконечник вдавится в образец на заданную глубину. Испытания проводят на трех образцах и за результат принимают среднее арифметическое значение из этих определений.

Этот метод применим для образцов пластических масс, состоящих из однородного материала, и напряжением для неоднородных материалов, например для слоистых пластиков и др.

Определение жаростойкости термореактивных пластмасс или стойкости к действию накала

Жаростойкостью называется способность материала противостоять действию нагретого до 950°C силитового стержня, который соприкасается с испытуемым материалом в течение 3 мин.

Сущность способа по ГОСТ 10456-80 состоит в определении длины обуглившейся части и потери массы испытуемого образца в результате соприкосновения его с поверхностью нагретого силитового стержня.

Испытания проводятся при помощи специального прибора Шрамма и Цевровского, изображенного на рисунке 88.

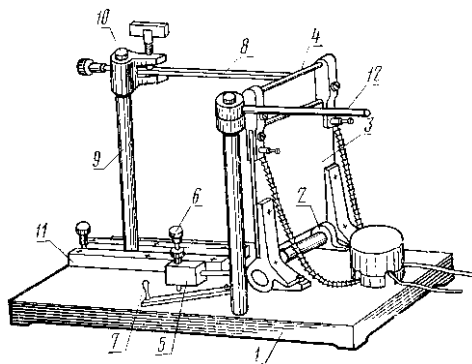


Рисунок 88 – Прибор для определения жаростойкости пластмасс: 1 – опорная плита; 2 – подшипники вращения; 3 – изоляционная пластина держателя стержня каления; 4 – стержень каления; 5 – противовес; 6 – ограничительный винт; 7 – рычаг; 8 – образец; 9 – стойка держателя образца; 10 – держатель образца (зажим); 11 – салазки; 12 – установочный металлический стержень.

Прибор состоит из опрокидывающего приспособления с укрепленным на нем силовым стержнем диаметром 8 ± 1 мм и длиной рабочей части 100 ± 5 мм. Общая длина стержня 170 ± 5 мм. Стержень имеет металлизированные концы, к которым присоединены клеммы с проводами, проводящими электрический ток. Нагретый стержень приходит в соприкосновение с испытуемым образцом при помощи опрокидывающего приспособления и противовеса, ограничивающего движение стержня. Образец укрепляется при помощи специального зажима в горизонтальном положении на передвигающейся металлической стойке.

Образцы для испытания на жаростойкость должны иметь форму бруска размерами $120 \pm 2 \times 10 \pm 0,2 \times 4 \pm 0,2$ мм. Способ и режим изготовления образцов указываются в стандартных и технических условиях на материал.

Жаростойкость материала характеризуется произведением потери массы испытуемого образца (m_2), которая выражается в миллиграммах, на длину обгоревшей части его (l), выраженной в сантиметрах.

Условно установлено шесть степеней устойчивости к накалу, которые характеризуются числами от 0 до 5. Число устойчивости к накалу, равное 5, соответствует полной негорючести материала, а число, равное 0, означает его полную горючесть.

Методика определения жаростойкости

Перед испытанием каждый образец взвешивают с точностью до 0,001 г и измеряют его длину с точностью до 0,5 мм. Затем образец укрепляют в приборе при помощи зажима и устанавливают его горизонтально таким образом, чтобы силовой стержень своей серединой касался торцевой части образца. Затем силовой стержень отводят от образца и включают нагревание. Когда стержень нагреется до 950°C и установится постоянная температура, его приводят в соприкосновение с испытуемым образцом в течение 3 мин. Если образец во время испытания загорится, пламя нужно погасить после отключения электротока.

По окончании испытания образец вынимают из зажима, помещают в эксикатор для охлаждения до комнатной температуры, снова взвешивают до 0,001 г. На плоскости 120×10 мм определяют длину образца, не подвергнушуюся действию пламени.

Определение производят на трех образцах и берут среднее значение. Потерю массы каждого образца (m_2) в миллиграммах рассчитывают по формуле

$$m_2 = m - m_1,$$

где m – масса образца до испытания, мг; m_1 – масса образца после испытания, мг.

За потерю массы материала в мг (M) принимают среднее арифметическое потери массы всех образцов, взятых для испытания.

Длину обуглившейся части образца в сантиметрах (l_2) вычисляют по формуле:

$$l_2 = l - l_1,$$

где l – длина образца до испытания; l_1 – длина образца, не подвергшаяся действию пламени.

За длину обуглившейся части материала в сантиметрах (L) принимают среднее арифметическое длин обуглившихся частей всех образцов, взятых для испытания.

Для характеристики жаростойкости пластмассы (стойкости к действию накала) по Шрамму и Цебровскому вычисляют произведение $M \cdot L$ или условную безразмерную величину IR по формуле

$$IR = \lg \frac{10^5}{M \cdot L}.$$

Значение IR округляют до 0,1.

В таблице 60 приведены качественные характеристики шести степеней жаростойкости пластмасс.

Таблица 60

Характеристики степеней жаростойкости термореактивных пластмасс

| $M \cdot L$, мг·см | Значения IR по Шрамму и Цебровскому | Качественный показатель по Шрамму и Цебровскому |
|---------------------|--|--|
| 10^5 | До 0 | 0 |
| $10^5 \dots 10^4$ | 0,1...1,0 | 1 |
| $10^4 \dots 10^3$ | 1,1...2,0 | 2 |
| $10^3 \dots 10^2$ | 2,1...3,0 | 3 |
| $10^2 \dots 10$ | 3,1...4,0 | 4 |
| < 10 | $\geq 4,1$ | 5 |

Определение кислородного индекса пластмасс

Показателем, косвенно характеризующим горючесть твердых материалов, является кислородный индекс (KII). За кислородный индекс принимают минимальную концентрацию кислорода в кислородно-азотной смеси, в потоке которой наблюдается в течение 3 мин самостоятельное горение вертикального образца материала, зажженного у верхнего конца, либо за меньшее время образец сгорает на высоту 50 мм.

Метод используется для сравнительной оценки горючести пластмасс в определенных контролируемых условиях согласно ГОСТ 12.1.044-89.

Метод заключается в определении минимальной концентрации кислорода в потоке смеси кислорода с азотом, движущемся со скоростью 4 ± 1 см/с, которая поддерживает горение образца в течение 180 ± 3 с или на длину 50 ± 1 мм или 80 ± 1 мм для пленок и листов в зависимости от того, какое условие будет выполнено раньше. Если тип образца не указывают в нормативно-технической документации на материал, то для испытаний применяют образцы, типы и размеры которых приведены в таблице 61.

Перед испытанием на две смежные поверхности образцов наносят метки: на образцы типа 1–4 – на расстоянии 50 ± 1 мм от верхнего края, на образцы

типа 5 (рамку) – на расстоянии 20 ± 1 и 100 ± 1 мм от верхнего края. Допускается наносить на рамку постоянные метки.

Таблица 61

Типы и размеры образцов для определения кислородного индекса пластмасс

| Тип образца | Размеры образца, мм | | | Вид материала |
|-------------|---------------------|----------------|-----------------|--|
| | Длина | Ширина | Толщина | |
| 1 | 80...150 | $10,0 \pm 0,5$ | $4,0 \pm 0,5$ | Литьевой |
| 2 | 80...150 | $10,0 \pm 0,5$ | $10,0 \pm 0,5$ | Ячеистый |
| 3 | 80...150 | $10,0 \pm 0,5$ | До 10,5 | Листы и пленка |
| 4 | 70...150 | $6,5 \pm 0,5$ | $3,00 \pm 0,25$ | Литьевой, листовый, применяемый в электротехнике |
| 5 | $140,0 \pm 0,5$ | $52,0 \pm 0,5$ | До 10,5 | Гибкие пленки и листы |

Методика определения кислородного индекса

Перед испытанием образцы кондиционируют по ГОСТ 12423-2013 (ISO 291:2008) при $23 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности $50 \pm 5\%$ в течение 88...94 ч, если в нормативно-технической документации на материал нет других указаний.

Для определения кислородного индекса применяют испытательную колонку (рис. 89), состоящую из прозрачной кварцевой трубы 1 с внутренним диаметром 75 мм, высотой 450 мм. Для равномерного распределения газовой смеси по сечению трубы на дно кварцевой трубы на высоту 80...100 мм насыпаны стеклянные шарики 4 диаметром 3...5 мм. На оси держателя образца закреплена проволочная сетка 3 по ГОСТ 6613-86 с размером ячейки 1,0...1,6 мм для улавливания частиц, падающих с горящего образца.

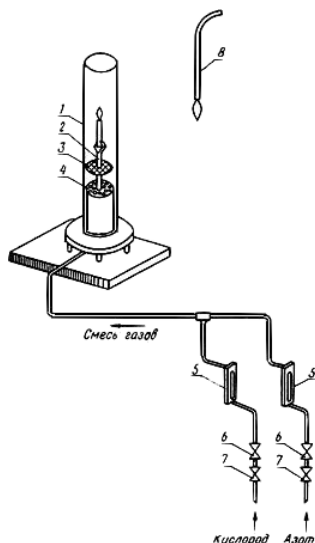


Рисунок 89 – Испытательная колонка для определения кислородного индекса пластмасс:

1 – кварцевая труба; 2 – держатель образца; 3 – проволочная сетка; 4 – стеклянные шарики; 5 – расходомер; 6, 7 – запорные вентили.

Испытательная колонка снабжена держателем образца 2 любой конструкции для удерживания образца за основание в вертикальном положении в центре трубы. Образец типа 5 (табл. 61) закрепляется в рамке (рис. 90).

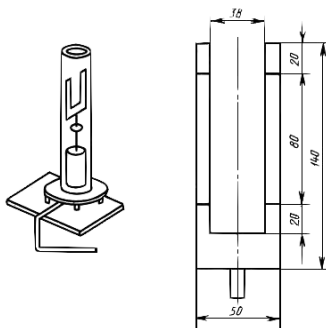


Рисунок 90 – Держатель образца

Все детали держателя не должны иметь острых кромок для лучшего обтекания газовым потоком.

Горелка 8 (рис. 89) с наконечником диаметром 2,5 мм, должна обеспечивать на любом горючем газе высоту пламени 16 ± 4 мм и свободно входить через открытый верхний конец кварцевой трубы 1.

Испытание проводят при $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Образец или рамку с образцом типа 5 закрепляют за основание в вертикальном положении в центре колонки так, чтобы верхний край образца находился на расстоянии не менее 100 мм от верхнего открытого края колонки.

При неизвестном значении кислородного индекса поджигают один образец на воздухе и наблюдают за горением. Если образец горит, то испытание начинают с объемной доли кислорода около 18%, если образец на воздухе не горит – с объемной доли около 25%.

Определенная объемная доля кислорода в смеси кислорода и азота обеспечивается соотношением между расходами каждого газа, суммарный расход которых должен создать скорость потока смеси в трубе 4 ± 1 см/с.

Начальную концентрацию кислорода в смеси с азотом изменяют до тех пор, пока не установится минимальная концентрация кислорода в смеси с азотом, которая поддерживает горение образца в течение 180 ± 3 с или при которой за время менее 180 ± 3 с сгорит 50 ± 1 мм образца типа 1–4 и 80 ± 1 мм образца типа 5. Минимальная концентрация должна отличаться от максимальной, не поддерживающей указанные условия горения, не более чем на 1%

Кислородный индекс $KИ$ в процентах вычисляют по формуле

$$KИ = \frac{V_K}{V_K + V_A} \cdot 100,$$

где V_K – объемный расход кислорода, дм³/мин или см³/с; V_A – объемный расход азота, дм³/мин или см³/с.

За результат испытания принимают среднее арифметическое не менее трех определений кислородного индекса.

Определение температуры хрупкости

Температура хрупкости (морозоустойчивость) определяется на приборе ПХП-1 (изготовитель – Ивановский ЗИП). Конструкцией прибора предусмотрено два метода испытания: раздавливание образца, сложенного петлей (ГОСТ 16783-71), и изгиб консольно закрепленного образца (ГОСТ 16782-2015 (ISO 974:2000) в камере, охлаждаемой парами жидкого азота. За температуру хрупкости принимают температуру, при которой 50% испытуемых образцов становятся хрупкими, разрушаясь при заданной деформации в установленных условиях механического воздействия.

Испытание состоит из ряда опытов, которые производят при различных температурах, применяя в каждом из них одинаковое количество образцов. После каждого опыта производят осмотр и отбирают разрушенные образцы.

Прибор ПХП, изображенный на рисунке 91, состоит из десятиместного зажима 4, куда помещаются образцы 5. Зажим с образцами устанавливается в испытательной камере 7. С помощью привода от механизма мальтийского креста 1 зажим 4 получает прерывистое вращательное движение, и образцы последовательно подводятся под пуансон 8. Привод пуансона 8 осуществляется от пружинного механизма 11 через рычаг 10.

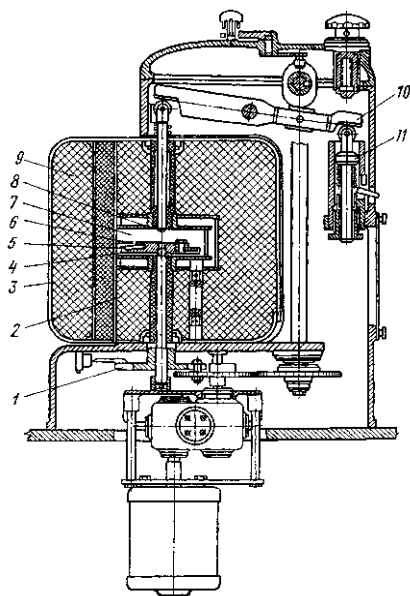


Рисунок 91 – Устройство прибора для определения температуры хрупкости пластмасс: 1 – привод; 2 – изоляция; 3 – криокамера; 4 – зажим; 5 – образец; 6 – термопара; 7 – испытательная камера; 8 – пуансон; 9 – дверь; 10 – рычаг; 11 – пружинный механизм.

Испытательная камера 7 с образцами помещена в криокамеру 3. Загрузка образцов производится через дверь 9 с изоляцией 2. Регулирование и измерение температуры осуществляются с помощью потенциометра и термодпары 6. Процесс испытания на приборе автоматизирован.

При испытании на морозоустойчивость различными методами в качестве образцов применяются полоски полимера определенных размеров: по первому методу (раздавливание образца, сложенного петлей) размеры $40 \pm 1 \times 6 \pm 0,5 \times 0,5 \pm 0,05$ мм; по второму методу (изгиб консольно закрепленного образца) размеры $25 \pm 1 \times 6 \pm 0,5 \times 2 \pm 0,2$ мм.

Способ и режим изготовления образцов предусматриваются в стандартах и ТУ на материал.

Методика определения морозоустойчивости

Взаимное расположение зажима, образца, пуансона и наковальни в начальный момент воздействия пуансона на образец при испытаниях различными методами показано на рисунке 92.

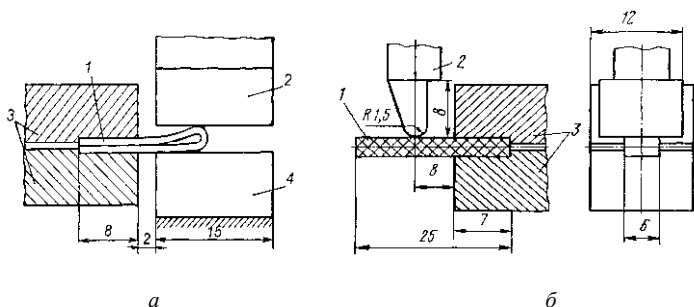


Рисунок 92 – Испытание при сдавливании образца, сложенного петлей (а), и консольно закрепленного образца (б): 1 – образец; 2 – пуансон; 3 – зажим; 4 – наковальня

Образцы устанавливают в зажимы и помещают в испытательную камеру, где установлена температура, близкая к температуре хрупкости испытуемой пластмассы.

При заданной температуре образцы выдерживают в течение 15 мин. Затем образцы подвергают деформированию, а после этого вынимают из криокамеры для осмотра.

Образец считается разрушенным, если на его поверхности обнаружена одна или несколько трещин или какие-либо другие повреждения. При каждой заданной температуре подвергают испытанию 10 образцов. После их осмотра определяют число разрушенных образцов в штуках и в % к числу испытанных. Если при первоначально выбранной температуре ни один из испытанных образцов не разрушился, то производят испытания новых образцов при температурах, каждая из которых ниже предыдущей на $5 \dots 10^\circ\text{C}$, до тех пор, пока не будет достигнута температура, при которой часть образцов разрушается.

Если при первоначально выбранной температуре все испытанные образцы разрушились, то производят испытания новых образцов при температурах, каждая из которых выше предыдущей на $5 \dots 10^\circ\text{C}$, до тех пор, пока не будет достигнута та, при которой часть образцов не разрушается.

Если при выбранной температуре часть образцов разрушилась, а часть нет, то производят испытания новых образцов при температурах выше и ниже предыдущей. При этом должны быть достигнуты крайние температуры, при одной из которых не разрушается ни один образец, а при другой – разрушаются все образцы.

Крайние и промежуточные температуры должны составить ряд с постоянным интервалом от 2 до 5°C .

Температуру хрупкости вычисляют по формуле

$$T_x = T' + \Delta T \cdot \left(\frac{S}{100} - \frac{1}{2} \right),$$

где T_x – температура хрупкости; T' – наивысшая температура при которой разрушаются все образцы; ΔT – выбранный температурный интервал для последовательных опытов; S – сумма относительных количеств разрушившихся образцов (в % к числу испытанных) при всех температурах опытов, начиная от температуры, при которой не разрушился ни один образец, и до температуры T' включительно. Экспериментальные данные заносят в таблицу 62.

Таблица 62

Экспериментальные данные испытаний на морозостойкость

| Температура опыта, °C | Число разрушенных образцов | | Число неразрушенных образцов, шт. |
|--------------------------|----------------------------|---|-----------------------------------|
| | шт. | % | |
| | | | |

Определение термостойкости полимеров

Определение термостойкости осуществляется на приборах термогравиметрического анализа различных фирм (рис. 93).

Термогравиметрический анализатор представляет собой прибор, основанный на регистрации изменения массы образца в зависимости от его температуры в условиях программированного изменения температуры среды. В состав установки для термогравиметрии входят:

- весы непрерывного взвешивания (термовесы);
- печь, в которую помещают образец;
- приборы, регистрирующие температуру (термопары с самописцами);
- программный регулятор температуры.

Возможны два способа проведения термогравиметрического эксперимента:

- изотермический – термогравиметрия при постоянной температуре печи;
- динамический – термогравиметрия при изменении температуры печи во времени (обычно при постоянной скорости нагрева).

В результате получают кривые зависимости изменения массы Δm образца (термогравиметрическая кривая) либо скорости изменения массы (дифференциальная термогравиметрическая кривая) от времени или от температуры.



Рисунок 93 – Приборы термогравиметрического анализа различных фирм

Печь прибора (рис. 94) представляет собой систему из четырех ИК нагревательных элементов, излучение которых сфокусировано на камере образца из карбида кремния (SiC). Подобная конструкция сделала возможным практически безынерционное нагревание и охлаждение печи, что соответственно приводит к высокому качеству данных в методах ТГА высокого разрешения и модулированном ТГА и позволяет проводить нагревание образца со скоростями более 2000°C/мин, моделируя режим термоудара.

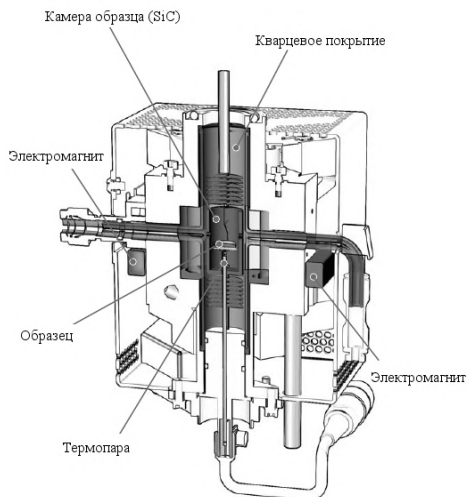


Рисунок 94 – Печь прибора термогравиметрического анализа

Кроме того, в печи используется встроенный электромагнит для исследования магнитных свойств материалов или калибровки прибора с использованием перехода Кюри. Кварцевое покрытие делает печь инертной, что идеально при анализе выделяющихся газов на подключенном масс- или ИК-спектрометре. Прибор может работать с различными атмосферами и вакуумом.

В ходе определения непрерывно происходит взвешивание массы образца и определение потери в массе за все время определения

$$\Delta q = q_0 - q_1,$$

где q_0 – масса образца до начала опыта; q_1 – масса образца после испытания.

Проводя определение при заданной температуре, отмечают время, за которое полимер разрушается до определенной степени. Относительную потерю массы (в %) в тот же момент времени рассчитывают по формуле

$$x = \frac{\Delta q}{q_0} \cdot 100.$$

Достоинством метода является возможность установления температуры и времени начала разрушения полимера в широком интервале температур и при любых давлениях инертных и активных газов, не превышающих 1 атм. По данным потери массы можно рассчитать эффективные значения энергии активации термической и термоокислительной деструкции.

2.3. Электрические испытания пластмасс

Пластмассы являются хорошими диэлектриками и широко используются в радиотехнике и электротехнике. Их поведение в электрическом поле определяется такими характеристиками, как удельное электрическое сопротивление (объемное и поверхностное), электрическая прочность, диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери. Испытания проводят в соответствии с ГОСТ 22372-77 и ГОСТ 6433.2-71.

Образцы для испытаний имеют форму диска или квадратной пластины. Форма, размеры и количество образцов, а также толщина образца должны быть указаны в стандартах или технических условиях на материал. Поверхность образца должна быть ровной, гладкой, без трещин, царапин, посторонних включений и других дефектов. Условия, в которых образцы находятся перед испытанием, также должны быть указаны в стандартах или технических условиях на материал. Если условия подготовки образцов не указаны в стандартах или технических условиях, то перед испытанием их выдерживают в термостате при 50°C в течение 24 ч и затем охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе над сухим хлоридом кальция.

Определение тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости

Электрические и диэлектрические свойства вещества могут быть описаны уравнением Максвелла независимо от конкретного механизма проводимости и природы переносчика заряда. В области полей с низкой напряженностью ($< 10^6$ В/м) выполняется линейное соотношение между напряженностью поля E и индукцией D :

$$D = \varepsilon^* \cdot \varepsilon_0 \cdot E.$$

В этом уравнении ε_0 представляет собой диэлектрическую проницаемость в вакууме $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ А·с/(В·м), а ε^* – комплексная диэлектрическая проницаемость, зависящая от природы исследуемого материала. Величина ε^* представляет собой индивидуальную характеристику материала, которая показывает отличие проницаемости материала от проницаемости в вакууме. Часто ε^* называют диэлектрической постоянной данного материала. Оставаясь в рамках теории Максвелла, следует считать, что ε^* зависит от времени и температуры. Это приводит к существованию различных временных зависимостей E и D . При наложении установившегося периодически меняющегося во времени электрического поля можно записать, что

$$E(t) = E_0 \cdot \exp(-i \cdot \omega \cdot t),$$

где ω – угловая частота, выраженная в рад/с.

Величина D также изменяется по гармоническому закону, но между E и D возникает разность фаз δ (рис. 2.25), так что

$$D(t) = D_0 \cdot \exp(-i \cdot (\omega - \delta) \cdot t)$$

и комплексная диэлектрическая проницаемость записывается как

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i \cdot \varepsilon''(\omega).$$

Величину ε' называют действительной, а ε'' – мнимой частью комплексной диэлектрической проницаемости. Величина ε' пропорциональна энергии, запасаемой в материале за цикл колебаний, а ε'' – диссипируемой (переходящей в тепло) энергии за один цикл. Эта диссипируемая энергия вычисляется как

$$N = U^2 \cdot \omega \cdot \varepsilon'' \quad \text{или} \quad N \sim U^2 \cdot \omega \cdot \varepsilon' \cdot \operatorname{tg} \delta.$$

здесь U – напряжение (выраженное в вольтах), а ω – частота. Тангенс фазового угла δ также называют тангенсом угла диэлектрических потерь. Он выражается как $\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$.

Диэлектрические потери – это потери электроэнергии в диэлектрике вследствие расхода ее на нагрев материала. Следовательно, $\operatorname{tg} \delta$ характеризует способность диэлектрика рассеивать подведенную к нему электроэнергию.

В идеальном диэлектрике ток опережает напряжение на угол 90° . В реальном же диэлектрике угол отклонения отличается от прямого на угол δ , тангенс которого и характеризует диэлектрические потери. Чем меньше значение $\operatorname{tg} \delta$, тем ниже диэлектрические потери, тем лучше электроизоляционные свойства материала.

На рисунке 95 для примера образец диэлектрика представлен в виде параллельной эквивалентной схемы конденсатора.

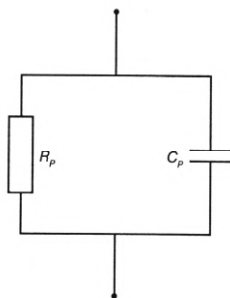


Рисунок 95 – Стандартная эквивалентная схема, используемая для измерения диэлектрических свойств при параллельном соединении образца

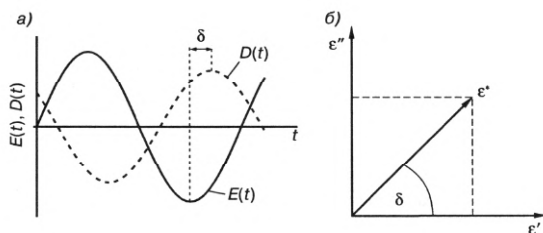


Рисунок 96 – Фазовый сдвиг между электрическим полем $E(t)$ и индукцией $D(t)$ (а). Показано также соотношение между комплексной диэлектрической проницаемостью ϵ^* , ее действительной ϵ' и мнимой ϵ'' компонентами, а также определение фазового угла (б).

Векторная диаграмма этой схемы (рис. 96) показывает, что сдвиг фаз между током в конденсаторе с потерями и напряжением (φ) составляет величину, меньшую 90° . Дополнительный угол δ , равный $\frac{\pi}{2} - \varphi$, называется углом диэлектрических потерь:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{I_0}{I_p} = \frac{U}{R_p} \cdot \frac{1}{U \cdot \omega \cdot C_p} = \frac{1}{\omega \cdot R_p \cdot C_p} \quad \text{или} \quad \frac{1}{R_x} = \omega \cdot C_p \cdot \operatorname{tg} \delta.$$

Диэлектрические потери для данной схемы:

$$P = \frac{U^2}{R_p} \quad \text{или} \quad P = U^2 \cdot \omega \cdot C_p \cdot \operatorname{tg} \delta,$$

где P – диэлектрические потери; U – напряжение; ω – частота тока; C_p – емкость конденсатора.

Из приведенной зависимости следует, что диэлектрические потери можно характеризовать величиной $\operatorname{tg} \delta$.

Тангенс угла диэлектрических потерь в полимерах и пластических массах обычно определяют при частоте 50 Гц или при 10^6 Гц. Образцы – диски диаметром $50 \pm 0,5$ мм. Толщина образцов должна соответствовать емкости от 20 до 300 пФ, но не превышать 5 мм (обычно 0,5...2,5 мм).

Одновременно определяют диэлектрическую проницаемость ϵ электроизоляционного материала. Диэлектрической проницаемостью или диэлектрической постоянной изоляционного материала называется число, показывающее, во сколько раз увеличивается емкость вакуумного конденсатора, если, не меняя формы и размеров конденсатора, заполнить пространство между электродами испытуемым веществом:

$$\epsilon = \frac{C_p}{C_B},$$

где C_p – емкость испытуемого вещества; C_B – емкость вакуумного конденсатора.

Диэлектрическая проницаемость – безразмерная величина. Диэлектрик тем лучше, чем меньше емкость конденсатора с испытуемым материалом, чем меньше его диэлектрическая проницаемость.

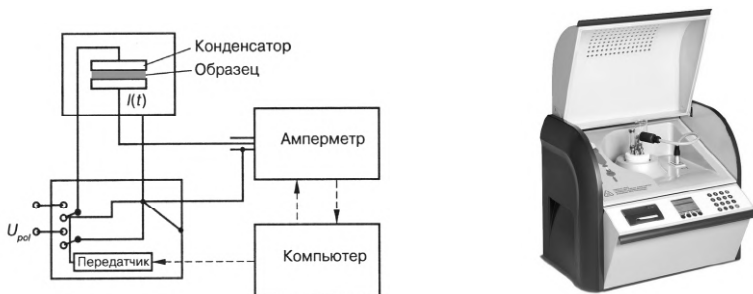


Рисунок 97 – Упрощенная схема и внешний вид прибора, работающего по принципу резонанса

Значения ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ определяют по ГОСТ 22372-77 на приборе, работающем на принципе резонанса. Этот принцип основан на определении емкости C измерительного конденсатора, между обкладками которого помещается испытуемый образец, и добротности Q измерительного контура. Упрощенная схема прибора представлена на рисунке 97.

Методика определения

Тангенс угла диэлектрических потерь и диэлектрическую проницаемость измеряют на одном и том же образце. Штангенциркулем измеряют толщину h и диаметр d образца. Образцы стандартных размеров выдерживают 24 ч в термостате при $50 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности 20...30%. Затем их охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе над хлористым кальцием.

На образец с двух сторон притирают электроды из алюминиевой или оловянной фольги, имеющий форму образца. Электроды притирают с помощью тонкого слоя конденсаторного вазелина или конденсаторного масла. Прибор включают только в присутствии преподавателя! Вставляют в клеммы 3 и 4 измерительную ячейку. Протирают рабочие поверхности электродов спиртом и высушивают. Испытуемый образец с нанесенными электродами помещают между пластинами измерительной ячейки. Верхний подвижный электрод измерительной ячейки опускают до тех пор, пока образец не будет зажат между электродами (до щелчка микроизмерительного винта). Проводят настройку (балансировку) прибора ручкой «Емкость» и фиксируют его показания. Записывают значения емкости C_1 (пФ) эталонного конденсатора прибора и величину фактора потерь – добротность Q_1 , в которой отградуирован вольтметр прибора. Затем, не выключая прибора, испытуемый образец извлекают из измерительной ячейки, микрометрическим винтом устанавливают расстояние между электродами измерительной ячейки, равное h , и снова регулируют емкость C до получения резонанса, снимают значения C_2 (пФ) и добротность Q_2 по показаниям вольтметра. Далее отсоединяют измерительную ячейку от прибора, оставив подключенным только контакт «Заземление». Вращая ручку измерительного конденсатора «Емкость», добиваются резонанса по максимальному отклонению стрелки вольтметра и записывают полную емкость $C_{\text{рез}}$ измерительного контура (пФ). Результаты измерений вносят в таблицу 63.

Таблица 63

Результаты измерений для определения $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ

| Номер образца | Размеры образца, см | | Емкость, пФ | | | Добротность | | ϵ | $\operatorname{tg} \delta$ |
|---------------|---------------------|-----|-------------|-------|------------------|-------------|-------|------------|----------------------------|
| | h | d | C_1 | C_2 | $C_{\text{рез}}$ | Q_1 | Q_2 | | |
| | | | | | | | | | |

Добротность Q_x вычисляют по формуле

$$Q_x = \frac{Q_1 \cdot Q_2}{Q_2 - Q_1} \cdot \frac{C_x}{C_{\text{рез}}}.$$

Добротность – величина, обратная тангенсу угла диэлектрических потерь:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{Q_1} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_1 \cdot Q_2} \cdot \frac{C_{\text{рез}}}{C_x},$$

где Q_1 – добротность измерительного контура, когда между электродами измерительной ячейки находится образец; Q_2 – добротность измерительного контура без образца; $C_{\text{рез}}$ – полная емкость измерительного контура при резонансе, когда измерительный конденсатор отключен (без измерительной ячейки); C_x – емкость испытуемого образца. C_x вычисляют по формуле

$$C_x = C_2 - C_1 + 0,0695 \cdot \frac{d^2}{h},$$

где d – диаметр испытуемого образца; h – толщина испытуемого образца; C_1 – полная емкость измерительного конденсатора с образцом; C_2 – полная емкость измерительного конденсатора без образца.

Диэлектрическую проницаемость ϵ рассчитывают по формуле

$$\epsilon = \frac{C_x}{C_B},$$

где C_x – емкость испытуемого образца; C_B – емкость вакуумного конденсатора.

Величину C_B рассчитывают по формуле

$$C_B = \frac{d^2}{14,4 \cdot h}, \quad \text{отсюда } \epsilon = 14,4 \cdot C_x \cdot \frac{h}{d^2}.$$

Определение электрической прочности

Электрическая прочность ($E_{\text{пр}}$) выражается пробивным напряжением, отнесенным к толщине образца в 1 мм.

Электрическую прочность определяют по ГОСТ 6433.4-71 на установке, принципиальная схема которой приведена на рисунке 98.

Для устранения поверхностных разрядов испытание проводится под трансформаторным маслом. Electroдами (верхним и нижним) служат латунные цилиндры диаметром $25 \pm 0,2 \dots 50 \pm 0,2$ мм и высотой не менее 25 мм. Electroды должны плотно соприкасаться с образцом и обеспечивать необходимое давление на него.

Испытание проводят при плавном подъеме напряжения до пробоя, со скоростью: для образцов с пробивным напряжением до 20 кВ – 1 кВ/с; для образцов с пробивным напряжением свыше 20 кВ – 2 кВ/с. Испытание ведут при комнатной температуре.

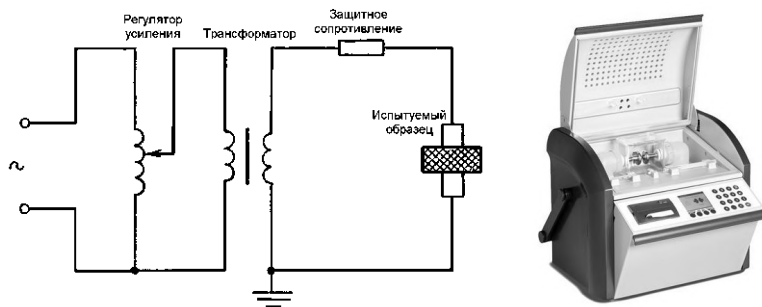


Рисунок 98 – Схема и внешний вид прибора для измерения электрической прочности полимеров

Электрическую прочность $E_{\text{пр}}$ для каждого пробоя вычисляют в кВ/мм по формуле

$$E_{\text{пр}} = \frac{U_{\text{пр}}}{s},$$

где $U_{\text{пр}}$ – пробивное напряжение; s – толщина образца.

Определение удельного поверхностного электрического сопротивления

Удельным поверхностным электрическим сопротивлением (ρ_s) называется сопротивление проходящему по поверхности току, оказываемое 1 см² поверхности материала, помещенного в электрическое поле.

Метод основан на измерении силы тока, проходящего по поверхности испытуемого образца. Измеряют силу тока методом сравнения отклонений зеркальца гальванометра. Напряжение, при котором определяется сопротивление, должно быть указано в стандарте или технических условиях на материал. Применяемые величины испытательных напряжений 50; 100; 250; 500 и 1000 В.

Удельное поверхностное электрическое сопротивление выражается в омах и представляет собой однозначное число, умноженное на 10 в соответствующей степени.

Определение поверхностного электрического сопротивления производят на приборе, схема которого приведена на рисунке 99.

В качестве высоковольтного электрода 1 служит графит. Порошок графита насыпают ровным слоем в металлический сосуд. На графит кладут испытуемый образец. На поверхности образца концентрически располагают три металлических кольца. Во внутреннее кольцо засыпают порошок графита, служащий измерительным электродом 2. Вторым электродом (охранным) 3 является графит, засыпанный между средним и внешним кольцами. Порошок гра-

фита во внутреннем кольце уплотняют давлением. Участок поверхности образца, сопротивление которого необходимо измерить, находится между внутренним и средним кольцом.

Измерение удельного поверхностного электрического сопротивления производят при постоянном напряжении между электродами.

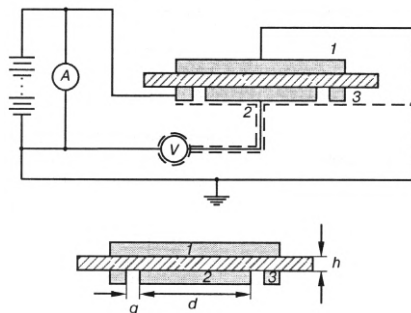


Рисунок 99 – Принципиальная схема измерения поверхностного сопротивления: 1 – поверхностный электрод; 2 – измерительный электрод; 3 – охранный кольцо; d – диаметр измерительного электрода; g – ширина зазора между электродом и охранным кольцом; h – толщина образца.

При использовании образцов простой геометрической формы, например плоских пластин, можно дополнительно рассчитать удельное поверхностное сопротивление ρ_s , связанное с R_s . Для измерительной схемы, показанной на рисунке 99, связь между этими величинами выражается формулами:

$$\rho_s = \frac{2\pi}{\ln\left(1 + \frac{2g}{d}\right)} \cdot R_s \approx \frac{\pi \cdot (d + g)}{g} \cdot R_s.$$

На практике, особенно в случаях сравнительных измерений, часто используют электроды в виде полосок или пленок, поскольку это удобно для испытаний как плоских, так и цилиндрических образцов. Электроды в виде полосок обычно имеют ширину 1 мм, а толщина ленточных электродов обычно бывает равной 10 мм. Длина электродов должна составлять 100 мм для больших и 25 мм для малых образцов.

Определение удельного объемного электрического сопротивления

В соответствии с законом Ома, R_v определяется как отношение напряжения при постоянном токе между двумя электродами, приложенными к противоположным боковым поверхностям образца, к проходящему при этом через образец току.

За величину R_v принимается мгновенное значение сопротивления, измеренное через определенное время после приложения напряжения.

Обычно образец для испытаний изготавливается в виде пластины или цилиндра. Типичная измерительная схема показана на рисунке 100.

Для того чтобы избежать ошибок измерений, устанавливается охранное кольцо. Оно выполняет двойную функцию. С одной стороны, охранное кольцо предотвращает утечки и способствует тому, чтобы ток проходил через образец от одной его поверхности к другой, с другой — установка охранного кольца предотвращает неоднородность электрического поля.

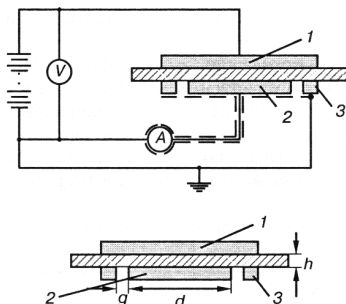


Рисунок 100 – Схема экспериментальной установки для измерения объемного электрического сопротивления: 1 – базовый электрод; 2 – измерительный электрод; 3 – охранное кольцо; d – диаметр измерительного электрода; g – ширина зазора между электродом и охранным кольцом; h – толщина образца

Согласно требованиям стандарта, ширина зазора между охранным кольцом и измерительными электродами должна составлять 1 мм. Установка охранного кольца не требуется, если отношение диаметра образца к его толщине достаточно велико.

Для образцов простой геометрической формы ρ_v рассчитывается исходя из величины объемного сопротивления, при этом получается характеристика, не зависящая от геометрии образца. Для образца плоской формы при использовании круглых электродов применяется формула

$$\rho_v = \frac{\pi \cdot (d + g)^2}{4h} \cdot R_v.$$

При использовании цилиндрических образцов удельное объемное электрическое сопротивление вычисляется по формуле

$$\rho_v = \frac{2\pi \cdot (l + g)}{\ln(10) \cdot \lg \frac{d_0}{d_1}} \cdot R_v = \frac{2,73 \cdot (l + g)}{\lg \frac{d_0}{d_1}},$$

где l – длина измерительных электродов; d_0 – наружный диаметр цилиндрического образца; d_1 – внутренний диаметр цилиндрического образца.

Удельное объемное электрическое сопротивление большинства полимеров, используемых в качестве изоляторов, находится в диапазоне $10^8 \dots 10^{18}$ Ом·см,

т. е. изменяется в диапазоне 8 десятичных порядков. Для образцов обычных размеров это соответствует объемному сопротивлению в диапазоне от 10^6 до 10^{16} Ом. Верхние пределы отвечают неполярным полимерам, таким как ПТФЭ, полиолефины или ПС. К приводимым величинам следует относиться как к оценке из-за временной зависимости сопротивления. Во всяком случае, можно полагать, что выполнения условия $\rho_v > 10^6$ Ом·см вполне достаточно для большинства технических приложений.

Измерения объемного сопротивления выполняются с минимальной ошибкой $\pm 10\%$, хотя обычно эта ошибка существенно больше. Поэтому с практической точки зрения два сопоставляемых образца считаются одинаковыми в отношении их электрического сопротивления, если различие соответствующих характеристик не превышает одного десятичного порядка. В таблице 64 собраны примеры значений удельного объемного электрического сопротивления для ряда полимеров.

Таблица 64

Удельное объемное электрическое сопротивление ряда полимеров при $T = 23^\circ\text{C}$

| Материалы | ρ_v , Ом·см |
|-------------------------------------|-------------------------|
| Термопласты | |
| Ненаполненные | |
| Фторполимеры | $\approx 10^{18}$ |
| Полиолефины | $\approx 10^{18}$ |
| ПС | $> 10^{16}$ |
| ПА (сухой) | $10^{14} \dots 10^{15}$ |
| ПК | $\approx 10^{18}$ |
| ПММА | $> 10^{15}$ |
| ПВХ жесткий | $10^{15} \dots 10^{16}$ |
| ПВХ пластикат | $10^{12} \dots 10^{15}$ |
| Наполненные | |
| АБС пластик + 15% СВ | 10^4 |
| ПА 6 + 30% СВ | $3 \dots 10^{14}$ |
| ПА 66 + 40% СВ | $70 \dots 80$ |
| Реактопласты | |
| Литьевые компаунды на основе | |
| Фенольных смол | $10^8 \dots 10^{13}$ |
| Мочевинных смол | $10^{11} \dots 10^{12}$ |
| Меламиноформальдегидных смол | $10^8 \dots 10^{11}$ |
| Ненасыщенных полиэфиров | $10^{11} \dots 10^{13}$ |
| Эпоксидных смол | $10^{13} \dots 10^{15}$ |
| Кремнийорганических смол | 10^{14} |

Определение дугостойкости

Дугостойкостью (искростойкостью) называется способность пластических масс образовывать проводящие мостики при действии электрической (вольтовой) дуги по поверхности материала.

Метод характеризует устойчивость поверхности материала к воздействию электрической дуги. Определяемая по этому методу дугостойкость не зависит от диэлектрической прочности материала. Сущность метода заключается в определении момента перехода электродуги в ток проводимости по образовавшемуся от действия дуги проводящему следу на поверхности материала.

Критерием дугостойкости является время, выраженное в секундах и протекающее от момента зажигания дуги до момента ее исчезновения.

Для испытаний применяются образцы материала, изготовленные в виде квадрата 100×100 мм или в виде круга диаметром 100 мм. Толщина образцов не регламентируется. Обязательным условием является их поверхностная чистота.

Для определения дугостойкости пластических масс применяют прибор, схема которого приведена на рисунке 101.

Основными деталями прибора являются перемещающаяся в вертикальном направлении подставка, на которую кладут образец, и два вольфрамовых электрода диаметром 6...8 мм, укрепленных в штативах таким образом, чтобы угол между каждым из них и плоскостью образца составлял 45° . Расстояние между концами электродов, измеренное по поверхности образца, должно составлять 8 мм. Нижние концы электродов, соприкасающиеся с поверхностью образца, должны быть заострены на конце под углом 45° .

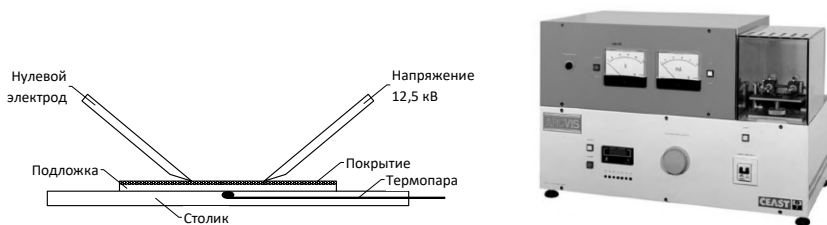


Рисунок 101 – Схема экспериментальной установки и прибор для определения дугостойкости полимерных покрытий

При определении прибор включают в электросеть через повышающий трансформатор и ограничивающее сопротивление 1 МОм. Повышающий трансформатор мощностью 1...2 кВт позволяет плавно регулировать напряжение при помощи реостата или потенциал-регулятора до 12,5 кВ. Для измерения тока прибор снабжается миллиамперметром со шкалой до 50 мА.

Испытуемый образец устанавливают на подставку прибора так, чтобы расстояние между концами электродов составляло 8 мм, а угол наклона электродов к плоскости образца равнялся 45° . Электроды не должны касаться поверхности образца.

Включают ток и постепенно повышают напряжение до тех пор, пока не произойдет пробой между электродами (рис. 102). Напряжение трансформатора регулируют с таким расчетом, чтобы сила тока в дуге составляла 10 мА.

Затем ток отключают, подставку с испытуемым образцом поднимают вверх так, чтобы электроды были прижаты вплотную к поверхности образца, после чего снова включают ток и одновременно включают секундомер.



Рисунок 102 – Возникновение электрической дуги между электродами

Момент исчезновения электродуги между концами электродов, т. е. момент перехода дуги в разряд по поверхности материала, фиксируют по секундомеру. Отключают рубильник и записывают время горения дуги в секундах.

Испытание повторяют 10 раз на одном и том же образце, передвигая каждый раз электроды на новое место. Рассчитывают среднее арифметическое из всех десяти определений. Чем продолжительнее время горения электрической дуги при испытании, тем выше дугостойкость материала.

2.4. Акустические свойства полимеров

Акустические свойства полимеров – свойства, характеризующие процессы взаимодействия полимерных материалов с инфразвуковыми (частота колебаний ≤ 20 Гц), звуковыми (20 Гц...20 кГц) и ультразвуковыми (> 20 кГц) волнами.

Звук – волновой колебательный процесс, происходящий в упругой среде (воздухе, воде и пр.) и вызывающий слуховое ощущение.

Частота звука – число колебаний в секунду. Единицы измерения – герц и килогерц (Гц и кГц). 1 кГц = 1000 Гц.

Звуковое поле – область пространства, в которой распространяются звуковые волны.

Звуковое давление – разность между статическим (атмосферным) давлением и давлением в данной точке звукового поля. Мгновенное значение звукового давления – звуковое давление в рассматриваемый момент времени. Согласно Международной системе единиц физических величин СИ, единицей звукового давления является паскаль (Па). Один паскаль равен ньютону на квадратный метр (Н/м^2). В системе СГС звуковое давление выражают в динах на квадратный сантиметр (дин/см^2), отсюда $1 \text{ Па} = 10 \text{ дин/см}^2$.

Интенсивность звука (сила звука) – среднее значение мгновенной плотности потока звуковой энергии – представляет собой поток свободно распространяющейся звуковой энергии, проходящей в единицу времени через единицу площади поверхности, перпендикулярной направлению распространения волны. Единица интенсивности звука в системе СИ – ватт на квадратный метр (Вт/м^2), а в системе единиц СГС – эрг/(с·см²). Последняя единица соответствует 0,001 Вт/м^2 и наоборот, 1 $\text{Вт/м}^2 = 10^3$ эрг/(с·см²).

Если направление распространения звуковой волны определить трудно или невозможно, используют другую энергетическую характеристику поля – плотность звуковой энергии.

Плотность звуковой энергии – звуковая энергия, содержащаяся в единице объема. Единица измерения – Дж/м³.

Динамический диапазон какой-либо переменной величины (например, напряжения или тока) определяется отношением максимального ее значения к минимальному, т.е. $D = U_{\max}/U_{\min}$. Чаще динамический диапазон выражают в логарифмических единицах уровня – децибелах:

$$D = 20 \cdot \lg \frac{U_{\max}}{U_{\min}}; \quad D = 10 \cdot \lg \frac{P_{\max}}{P_{\min}},$$

где U – напряжение; P – мощность.

Уровень – величина акустического или электрического сигнала, выраженная в логарифмических единицах – децибелах (дБ).

Уровень интенсивности звука в децибелах выражается формулой

$$N_I = 10 \cdot \lg \frac{I}{I_0},$$

где I – интенсивность звука; I_0 – интенсивность звука частотой 1 кГц на пороге слышимости; $I_0 = 10^{-12} \text{ Вт/м}^2 = 10^{-9} \text{ эрг/(с·см}^2\text{)}$.

Поскольку интенсивность звука пропорциональна второй степени звукового давления ($I = k \cdot P^2$), соответствующий уровень звукового давления в децибелах выражается формулой

$$N_P = 10 \cdot \lg \frac{k \cdot P^2}{k \cdot P_0^2} = 20 \cdot \lg \frac{P}{P_0},$$

где P – данное эффективное значение звукового давления и $P_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ Па} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ дин/см}^2$. Подобно акустическим уровням введено понятие электрического уровня. Электрические уровни выражают через отношение мощностей или напряжений:

$$N = 10 \cdot \lg \frac{P}{P_0} = 10 \cdot \lg \frac{U^2 \cdot R_0}{U_0^2 \cdot R} = 20 \cdot \lg \frac{U}{U_0} + 10 \cdot \lg \frac{R_0}{R},$$

причем $P_0 = 0,001$ Вт, $U_0 = 0,775$ В, $R_0 = 600$ Ом. Значение U_0 получается из соотношения, связывающего мощность, напряжение и сопротивление:

$$U_0 = \sqrt{P_0 \cdot R_0}.$$

Из приведенных выражений следует, что уровни, вычисленные по отношению напряжений, совпадают с уровнями, вычисленными по отношению мощностей, при условии, что сопротивления нагрузок, на которых выделяются мощности P и P_0 , равны ($R = R_0$).

То обстоятельство, что энергетические величины (интенсивность, мощность и т. п.) переводятся в значения уровня с множителем 10, тогда как перевод исходных линейных величин (звуковое давление, напряжение, ток) в значения уровня совершается с множителем 20, обеспечивает одинаковое изменение уровня физической величины независимо от того, по каким величинам она оценивается.

Акустические свойства полимеров проявляются при малых амплитудах возмущения и в более широком диапазоне частот. Количественная оценка этих свойств дается акустическими характеристиками.

Основными акустическими характеристиками полимерных материалов являются следующие: звукопоглощение, коэффициент затухания и скорость распространения предельных звуковых колебаний.

Звукопоглощение

Звукопоглощение – это способность полимерного материала поглощать звуковую энергию. Механизм звукопоглощения состоит в том, что звуковые волны, проникая в поры полимерного материала (капиллярные каналы), рассеивают (теряют) свою звуковую энергию благодаря вязкому трению в узких каналах и теплообмену между воздухом в порах и стенками этих пор. Чем толще слой полимера, чем больше его коэффициент звукопоглощения, тем эффективнее этот полимер с точки зрения звукоизоляционных свойств.

Коэффициент звукопоглощения представляет собой отношение поглощенной части энергии звука к падающей на поверхность материала энергии. Коэффициент поглощения большинства звукопоглощающих материалов значительно уменьшается на низших звуковых частотах. Звукопоглощение пропорционально площади поверхности звукопоглотителя. Толщина поглотителя увеличивает звукопоглощение низших частот до 500...1000 Гц.

Количественно звукопоглощение оценивается коэффициентом звукопоглощения и звукоотражения:

$$K_{\text{зп}} = \frac{I_{\text{погл}}}{I_{\text{пад}}} \quad \text{и} \quad K_{\text{зо}} = \frac{I_{\text{отр}}}{I_{\text{пад}}},$$

где $I_{\text{погл}}$, $I_{\text{пад}}$, $I_{\text{отр}}$ – интенсивности поглощенного, падающего и отраженного звука соответственно.

На рисунке 103 изображена схема прибора для определения $K_{\text{зп}}$ полимерного материала.

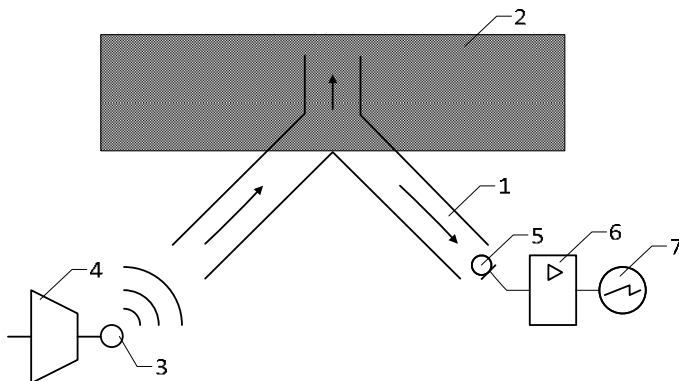


Рисунок 103 – Схема прибора для измерения коэффициентов звукоотражения и (или) звукопоглощения

Прибор включает в себя стальную трубу 1, во фланцевой конец которой устанавливается образец полимера 2. Над открытым концом трубы размещают источник звуковых колебаний 3, возбуждаемых звуковым генератором 5. Внутри трубы находится приемник звука 4, перемещаемый по высоте. Первичный сигнал от приемника 4 через усилитель 7 передается на регистрирующее устройство 6. Звукопоглощение материала оценивается в децибелах (дБ).

Скорость распространения предельных звуковых колебаний

Скорость распространения предельных звуковых колебаний определяется по формуле

$$C = \sqrt{\frac{K}{\rho}},$$

где ρ – плотность материала; K – коэффициент упругих свойств среды.

В полимерных материалах, свойства которых отличаются от свойств идеально упругой среды, характер распространения звуковых волн зависит не только от параметров K и ρ , но и от вязкости, вязкоупругости, пластичности, а также от степени структурной неоднородности полимеров и их композиций. Все это обуславливает процессы дисперсии, интерференции и рассеяния звуковых волн, их преломление и отражение на границах, где физико-механические свойства среды изменяются вследствие ее структурной неоднородности. В связи с этим для полимеров характерна зависимость C от длины звуковых волн λ (геометрическая и физико-механическая дисперсия).

Скорость распространения предельных звуковых колебаний C можно определить по двухшуповой схеме, представленной на рисунке 104.

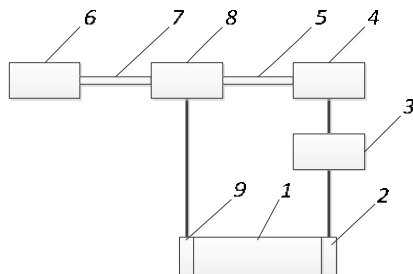


Рисунок 104 – Блок-схема импульсного измерительного прибора

Согласно блок-схеме импульсного измерительного прибора, генератор ультразвуковых колебаний 8 периодически запускается от генератора пусковых импульсов 6 через каскад задержки 7 и вырабатывает кратковременные радиоимпульсы (серии колебаний ультразвуковой или звуковой частоты), разделенные большими по сравнению с длительностью импульса интервалами времени (паузами). Щуп 9 преобразует электрические колебания в механические и через тонкий слой контактной смазки или непосредственно передает их в исследуемый материал 1. Затем механические колебания исследуемой среды принимаются щупом-приемником 2, усиливаются импульсным усилителем 3 и подаются на индикаторное устройство 4. Туда же подают исходные импульсы через каскад задержки 5. Разность фазовых значений исходных и преобразованных импульсов трансформируется в параметр скорости звуковой волны.

Определение коэффициента затухания

Коэффициент затухания α_3 характеризует свойства полимерных материалов поглощать энергию звуковых волн. При импульсном методе измерения (см. рис. 104) α_3 определяется отношением

$$\alpha_3 = \frac{1}{l} \cdot \ln \frac{A_0}{A_1},$$

где A_0 и A_1 – амплитуды звуковых колебаний в начальной и конечной точках участка толщиной l .

В неоднородных и наполненных полимерных материалах α_3 складывается из собственного поглощения и потерь энергии звуковых волн на рассеяние от структурных частиц и наполнителя. Если последние по упругим свойствам существенно отличаются от среды (матрицы), то потери на рассеяние могут играть доминирующую роль.

Удельное акустическое сопротивление (импеданс) $\rho \cdot C$ – акустический аналог волнового сопротивления длинной телеграфной линии; характеризует

способность материала воспринимать энергию от источника звуковых волн и передавать ее в другую среду.

Акустические свойства полимеров (например, коэффициент затухания) находятся в функциональной связи с физико-механическими свойствами, такими как динамический модуль упругости и сдвига, угол коэффициента механических потерь δ (мера энергии внешнего механического поля, превращающийся в полимерном теле в тепло вследствие релаксационных явлений при периодическом демпфировании).

Высокие значения тангенса механических потерь обеспечивают понижение звукового воздействия на 20...30 дБ. Вышесказанное объясняет сочетание в полимерных материалах звукопоглощающих свойств с вибропоглощением.

Вибродемпфирующие свойства материала характеризуются логарифмическим декрементом затухания d и коэффициентом потерь $\eta = d/\pi$ (точнее произведением декремента или коэффициента потерь на модуль упругости). Декремент затухания определяют по осциллографической записи колебаний пластины из испытуемого материала, которая возбуждается ударом или вибратором. Измерив амплитуды двух амплитуд затухающего колебания, отстоящих на период, определяют декремент затухания по формуле

$$d = \ln \frac{A_1}{A_2},$$

где A_1 – начальная и A_2 – последующая измеренные амплитуды.

Другим распространенным способом определения декремента затухания или коэффициента потерь является измерение интервала на резонансной кривой $\Delta f = f_2 - f_1$, где f_2 и f_1 – частоты выше и ниже резонансной частоты f_p , при которых амплитуды колебаний уменьшаются на 3 дБ по сравнению со значением, измеренным на частоте f_p . В этом случае декремент затухания:

$$\delta = \frac{p \cdot \Delta f}{f_p},$$

а коэффициент потерь:

$$\eta = \frac{\Delta f}{f_p}.$$

Вибропоглощающие материалы превращают часть колебательной энергии вибраций в тепло и увеличивают деформации на изгиб или сдвиг. Применение полимерных материалов в качестве вибропоглощающих обусловлено совмещением в одном материале пластических и упругих свойств.

Глава 3. Идентификация полимеров и полимерных материалов

Идентификация полимеров – установление тождества полимера с каким-либо известным соединением по заранее выбранным признакам.

Для полной идентификации полимера необходимо знать, по крайней мере, следующие его характеристики: принадлежность вещества к высокомолекулярным соединениям; химический состав полимера; виды его концевых и боковых групп; принадлежность к типу линейных, разветвленных или трехмерных полимеров; молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение; изомерию основной цепи макромолекул.

Ассортимент применяемых в промышленности синтетических полимеров и полимерных материалов непрерывно увеличивается, что создает значительные трудности при их идентификации.

В настоящее время разработаны, проверены практикой способы идентификации и определения основных типов полимеров и пластических масс химическими и физическими методами.

В основу классификации пластических масс могут быть положены разные признаки. Наиболее часто используют поведение полимеров при нагревании и метод получения.

В зависимости от поведения при нагревании полимеры делятся на термопластичные и термореактивные.

Термопластичные полимеры, или термопласты, при нагревании размягчаются, а при охлаждении затвердевают. Этот процесс обратим, полимеры при этом не претерпевают никаких химических изменений. Способность к формованию у термопластов сохраняется и при повторных переработках в изделия. Термореактивные полимеры, или реактопласты, при нагревании структурируются и превращаются в твердые неплавкие и нерастворимые продукты, не способные к повторному формованию.

По методу получения полимеров и их происхождению пластические массы делятся на следующие большие классы:

- класс *А* включает пластические массы на основе полимеров, получаемых полимеризационным методом;
- класс *Б* включает пластические массы на основе полимеров, получаемых поликонденсацией;
- класс *В* включает пластические массы на основе химически модифицированных полимеров.

В свою очередь, названные классы состоят из отдельных групп и видов в зависимости от их химического строения и состава.

Общепринятая классификация пластических масс содержится в ряде литературных источников.

3.1. Предварительные испытания полимеров

Предварительные испытания начинаются с очистки полимера, определения внешнего вида, физического состояния, цвета, прозрачности и запаха образца, твердости и способности к растяжению. Физические характеристики (температуры плавления, стеклования и размягчения, плотность, показатель преломления) в большинстве случаев имеют ограниченную ценность. Так, температуры плавления и размягчения сильно зависят от термической истории образца, температура стеклования – от способа ее определения, плотность – от фазового состояния и количественного соотношения упорядоченных и неупорядоченных областей. Результаты измерений показателя преломления можно использовать для быстрого строения полимера, сравнивая полученные данные по удельной и молярной рефракции с теоретическими значениями, выведенными из предполагаемого строения полимера. Для многих известных полимеров есть данные по показателю преломления, которые сильно облегчают идентификацию.

Растворимость полимеров

Для установления природы полимера целесообразно также определить его растворимость в различных растворителях.

Растворимость полимеров, как и другие их физические свойства, определяется величиной молекулярного веса, геометрической формой и химическим строением макромолекул. Сравнительно легко растворимы аморфные полимеры линейного и разветвленного строения. Наличием в макромолекулах такого полимера различных функциональных групп можно либо облегчить, либо затруднить подбор растворителя. Полимеры, имеющие кристаллическое, упорядоченное строение, труднорастворимы. Полимеры пространственного или сетчатого строения обычно нерастворимы.

Полимеры, как и низкомолекулярные вещества, могут образовывать истинные или коллоидные растворы. Это зависит от свойств растворителя, в котором диспергируется полимер.

При самопроизвольном растворении полимеров образуются истинные растворы, устойчивые во времени и являющиеся термодинамически обратимыми системами. Однако присутствие в таких растворах больших молекул, по длине приближающихся к размерам коллоидных частиц ($10^{-5} \dots 10^{-7}$ см), сообщает растворам полимеров ряд особенностей, к числу которых относятся:

- медленная диффузия;
- неспособность проникать через полупроницаемые перегородки;
- медленное протекание всех процессов, совершающихся в растворе;
- резкое влияние малых добавок на свойства растворов. Кроме того, при растворении высокополимеров наблюдаются специфические явления, необнаруживаемые при растворении низкомолекулярных веществ, – набухание и высокая вязкость растворов.

Низкомолекулярные кристаллические вещества обычно растворяются в жидкостях до определенного предела, характерного для каждого вещества при данной температуре. Понижение температуры или увеличение концентрации раствора может вызвать частичное осаждение вещества. При этом концентрация раствора понижается до предела растворимости, соответствующего данным условиям.

Процесс растворения высокомолекулярных аморфных веществ аналогичен растворению жидкости в жидкости. Постоянное упаривание раствора полимера вызывает лишь повышение вязкости, вплоть до образования твердой фазы, и в данном случае поведение полимеров аналогично поведению жидкостей.

Однако некоторые полимеры кристаллической структуры, например полиэтилен, при нагревании растворяются, а при охлаждении раствора выпадают в осадок, подобно низкомолекулярным веществам.

Современная теория растворов высокополимеров основывается на следующих двух положениях:

- типичные растворы высокополимеров являются равновесными, термодинамически устойчивыми, обратимыми системами;
- процесс растворения аморфных полимеров является процессом смешения двух жидкостей: высокомолекулярной (полимер) и низкомолекулярной (растворитель).

Растворению полимера в растворителе обычно предшествует набухание. Растворение происходит тогда, когда оно является самопроизвольным процессом смешения.

Процесс неограниченного растворения полимеров может быть разделен на несколько стадий:

- смешение полимера с растворителем, система гетерогенна и состоит из двух фаз: полимера и растворителя;
- полимер частично набух в растворителе; система гетерогенна и имеет две фазы: раствор растворителя в полимере и чистый растворитель;
- полимер начал переходить в раствор; система также имеет две фазы: раствор полимера в растворителе и раствор растворителя в полимере;
- концентрации обеих фаз выравниваются, и система становится гомогенной.

Процесс набухания высокомолекулярных соединений, обычно предшествующий растворению, зависит от различия скоростей диффузии малых молекул растворителя и больших молекул полимера. Малые молекулы растворителя быстрее диффундируют в массу полимера, чем молекулы последнего переходят в фазу раствора.

При растворении полимера молекулы растворителя проникают между отдельными макромолекулами, при этом увеличиваются межмолекулярные расстояния и уменьшаются силы взаимного притяжения между цепями полимера. Пределом этого процесса является образование истинного разбавленного раствора, т. е. системы, в которой практически отсутствует взаимодействие между молекулами растворенного вещества. Однако для растворов высокомолекулярных соединений достигнуть этого предела можно только при очень низких концентрациях полимера (порядка 0,01...0,02%).

Различают неограниченное и ограниченное набухание полимера. Неограниченное набухание – это процесс, постепенно переходящий в растворение. В этом случае процесс последовательно проходит все четыре стадии. Ограниченное набухание не переходит в растворение, процесс останавливается на второй стадии. Иногда при повышении температуры удается перейти в четвертую стадию и получить раствор. В некоторых случаях удается достигнуть только третьей стадии, т. е. полимер ограниченно растворяется в растворителе и ни при каких изменениях температуры полностью в раствор не переходит.

Ограниченное набухание свойственно главным образом полимерам пространственного строения с небольшим числом поперечных связей. Макромолекулы же пространственных полимеров, содержащих большое число поперечных связей между цепями, ни при каких условиях не могут быть переведены в раствор без нарушения структуры полимера, т. е. без его деструкции. Для полимеров этого вида возможно лишь слабовыраженное ограниченное набухание, которое может и вовсе отсутствовать.

Таким образом, по растворимости полимера можно до некоторой степени судить о форме его макромолекул.

Качественное определение растворимости

В пробирку с притертой пробкой помещают 50 мг хорошо измельченного испытуемого полимера, приливают 5 мл растворителя и оставляют в штативе на 2 ч при комнатной температуре, изредка встряхивая содержимое пробирок. По истечении 2 ч отмечают изменения, происшедшие в пробирках. Возможно полное растворение, частичное растворение или набухание полимера. В случае частичного растворения или набухания полимера следует проверить растворимость его при повышенной температуре. Для этого пробирку с испытуемой смесью нагревают на водяной бане с обратным холодильником в течение 30 мин, после чего вновь отмечают происшедшие изменения. Результаты определения растворимости заносят в таблицу и сравнивают полученные результаты с данными о растворимости известных видов полимеров.

В таблице 65 приведены данные о растворимости известных видов полимеров.

Таблица 65

Растворимость известных видов полимеров (+ растворим; (+) растворим при нагревании;
– нерастворим; X набухает)

| Наименование полимеров | Растворитель | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------|--------------|--------|-------------|---------------|--------|------------|----------------|------|---------------|--------------------------|-----------|---------|---------------|--------------------|------------------|
| | Бензин | Бензол | Метилхлорид | Этиловый эфир | Ацетон | Этилацетат | Этиловый спирт | Вода | Циклогексанон | Четыреххлористый углерод | Хлороформ | Диоксан | Фенол 80%-ный | Муравьиная кислота | Уксусная кислота |
| Фенолформальдегидный | – | – | – | – | + | – | + | – | + | + | + | – | – | – | – |
| Мочевинформальдегидный | – | – | – | – | – | – | – | + | – | – | – | – | – | + | разрушает |
| Аминоформальдегидный | – | – | – | – | – | – | – | + | – | – | – | – | – | + | разрушает |
| Анилинформальдегидный | – | – | – | – | + | – | – | – | + | + | + | – | – | + | – |
| Полиамид | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | + | + | + |
| Полиуретан | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | + | + | + |
| Полиэфир | – | + | – | – | + | + | + | – | + | – | + | + | – | – | – |
| Поливинилхлорид | – | X | X | – | – | – | – | – | + | + | + | – | – | – | – |
| Поливинилденхлорид | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | + | – | – | – |
| Поливинилацетат | – | + | + | X | + | + | + | – | + | + | + | + | – | – | – |
| Поливинилбутираль | – | + | + | – | – | + | + | – | – | – | – | – | – | – | – |
| Поливиниловый спирт | – | – | – | – | – | – | – | + | – | – | – | – | – | – | – |
| Полиакрилаты | – | + | + | – | + | + | (+) | – | + | – | – | – | – | – | – |
| Полиметакрилаты | – | + | + | – | + | + | + | – | + | – | – | + | – | – | – |
| Полистирол | X | + | + | X | X | X | – | – | – | + | + | + | – | – | – |
| Полиэтилен | – | (+) | – | – | – | – | – | – | – | (+) | (+) | – | – | – | – |
| Политетрафторэтилен | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| Нитрат целлюлозы | – | – | – | X | + | + | – | – | + | – | – | + | – | – | – |
| Ацетат целлюлозы | – | – | – | – | + | (+) | – | – | – | + | + | + | – | – | – |

| Наименование полимеров | Растворитель | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------|--------------|--------|---------------|---------------|--------|------------|----------------|------|---------------|--------------------------|-----------|---------|---------------|--------------------|------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------|---------|
| | Бензин | Бензол | Метиленхлорид | Этиловый эфир | Ацетон | Этилацетат | Этиловый спирт | Вода | Циклогексанон | Четыреххлористый углерод | Хлороформ | Диоксан | Фенол 80%-ный | Муравьиная кислота | Уксусная кислота | Концентрированная соляная кислота | Концентрированная серная кислота | Тетрагидрофуран | Пиридин |
| Ацетобутиратцеллюлозы | - | - | - | - | + | + | × | - | - | × | - | + | - | - | + | - | - | - | + |
| Этилцеллюлоза | - | + | + | (+)× | + | + | + | - | + | × | - | + | - | - | + | - | - | - | + |
| Бензилцеллюлоза | - | + | + | - | + | - | - | - | + | × | - | + | - | - | - | - | - | - | + |
| Полипропилен | - | (+) | - | - | - | - | - | - | - | (+) | (+) | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Эпоксидные смолы | - | + | + | + | + | + | - | - | + | + | + | + | - | - | - | - | + | + | + |

3.2. Поведение полимеров при нагревании

Тепловая энергия, которая при нагревании сообщается веществу, переходит в кинетическую энергию молекул. Усиленное тепловое движение вызывает постепенное ослабление роли сил межмолекулярного взаимодействия. В определенном, более или менее узком, интервале температур, характерном для данного полимера, он переходит из твердого состояния в жидкое. Такой процесс возможен лишь в том случае, если макромолекулы полимера имеют линейное или разветвленное строение.

Межмолекулярное взаимодействие определяется химическим строением полимера. Известно, что присутствие отдельных групп атомов в основной цепи полимера, а также боковых групп обуславливает следующие энергии межмолекулярного взаимодействия (кал/моль):

| | | |
|--|------------------------|------|
| $-\text{CH}_2-$ | в полиэтилене | 1000 |
| $-\text{CH}_3$ | в полиизобутилене | 1200 |
| $-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3$ \parallel O | в ацетилцеллюлозе | 4800 |
| | в поливинилацетате | 3200 |
| $-\text{N}-\text{C}-$ \mid \parallel H O | в полиамидах | 5800 |
| $-\text{C}_6\text{H}_5$ | в полистироле | 2000 |
| $-\text{OH}$ | в поливиниловом спирте | 4200 |

Установлено, что линейные аморфные полимеры могут находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. В зависимости от химического строения молекул (точнее, от энергии взаимодействия между группами атомов в цепи и между макромолекулами), а также от молекулярного веса, полидисперсности и гибкости макромолекул переход из стеклообразного состояния в вязкотекучее разделен большим или

меньшим интервалом высокоэластического состояния. Аморфные полимеры не имеют определенной температуры плавления, которая для низкомолекулярных веществ является константой, характеризующей данное индивидуальное соединение. Полимеры же характеризуются большим или меньшим интервалом размягчения.

Сравнительно низкомолекулярные полимеры, например наволаки (фенолоформальдегидные смолы, полученные при взаимодействии 1,25 моля фенола с 1 молем формальдегида), продукты конденсации фталевого ангидрида с этиленгликолем и др., для которых температурный интервал высокоэластического состояния вообще отсутствует, а вязкотекучее состояние ярко выражено, могут существовать даже в капельно-жидком состоянии.

Если влияние температуры на физическое состояние полимера условно охарактеризовать зависимостью его деформации (ϵ) от температуры (t) при постоянном напряжении и постоянной длительности его воздействия, то такая зависимость будет иметь характерный вид, представленный на рисунке 105.

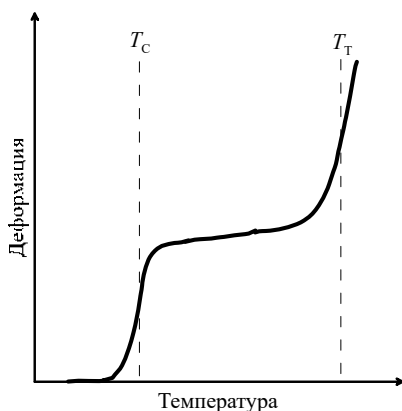


Рисунок 105 – Кривая перехода полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое и вязкотекучее с изменением температуры

Перегибы кривой соответствуют температурам стеклования (T_c) и текучести (T_t). Температура стеклования полимера не зависит от его молекулярного веса (для сравнительно высокомолекулярных продуктов), в то время как температура текучести возрастает по мере увеличения степени полимеризации. При достаточно высоком высокомолекулярном весе разложение вещества может наступить раньше, чем будет достигнута температура начала вязкого течения, которое у таких полимеров отсутствует.

Между температурой текучести, молекулярным весом и величиной энергии межмолекулярного взаимодействия существует определенная зависимость. Чем больше энергия межмолекулярного взаимодействия, тем при меньшем молекулярном весе будет наблюдаться данная температура текучести. Температура текучести полимеров зависит также от их полидисперсности.

Наличие большого набора молекул различного молекулярного веса вызывает понижение температуры текучести полимера вследствие пластификации его высокомолекулярных фракций низкомолекулярными фракциями. При этом увеличивается температурный интервал, в котором происходит переход полимера в жидкое состояние. Иногда этот интервал достигает 20...30°C.

Ряд полимеров – полиэфиры, полиамиды, полиуретаны, полимочевины и др. – в процессе их образования из мономеров подвергаются деструктивным и обменным реакциям (переэтерификация, переамидирование и т.д.), приводящим к уравниванию длины макромолекул. Такие полимеры сравнительно монодисперсны по молекулярному весу. При регулярном строении макромолекул и их линейной форме подобные полимеры имеют более или менее выраженную кристаллическую структуру. В этом случае температура плавления полимера определяется узким интервалом в 2...3°C.

Полимеры пространственного строения не могут находиться в вязкотекучем состоянии. Иногда для них отсутствует и стадия высокоэластического состояния, так как наличие большого количества поперечных связей между макромолекулами препятствует взаимному перемещению цепей или их участков. Полимеры такого пространственного строения вообще не обладают тенденцией к размягчению, потому что их молекулярный вес настолько велик, что тепловое движение макромолекул если и возможно, то лишь при температурах, значительно превышающих температуру разложения полимера.

Для характеристики полимера обычно определяют:

- температуру стеклования, при которой прекращается не только перемещение макромолекул полимера относительно друг друга, но и теряется подвижность отдельных звеньев в макромолекулах;
- температуру текучести полимера, соответствующую началу вязкого течения, т. е. взаимного перемещения макромолекул полимера. Во многих практических случаях необходимо определить температурный интервал, в котором происходит размягчение полимера (независимо от физической сущности самого процесса размягчения). Этот температурный интервал, в зависимости от величины молекулярного веса, формы и гибкости макромолекул соответствует переходу полимера из высокоэластического состояния в вязкотекучее или же из кристаллического состояния в высокоэластическое или вязкотекучее;
- температуру каплепадения, т. е. переход в капельно жидкое состояние (для сравнительно низкомолекулярных полимеров);
- температуру плавления сравнительно монодисперсных кристаллических полимеров, для которых она может являться температурой перехода в аморфное, или в высокоэластическое, или в вязкотекучее состояние – в зависимости от величины молекулярного веса полимера. Этот переход совершается обычно в очень узком интервале температур (2...3°C);

- температуру разложения ($T_{\text{разл}}$) под влиянием тепла, определяющую устойчивость полимера к термической деструкции. Температуру разложения можно установить двумя способами: непосредственным определением температуры разложения или определением потери веса при заданной температуре.

Определение температур стеклования и текучести полимеров удобно проводить при помощи дифференциального сканирующего калориметра. При фазовых переходах на температурных зависимостях энтальпии появляются характерные особенности, как это показано на рисунке 106.

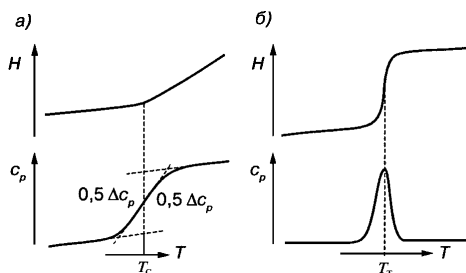


Рисунок 106 – Определение температуры стеклования и температуры текучести с помощью ДСК-кривых

В области стеклования имеет место относительно плавное изменение удельной теплоемкости (рис. 106a), в то время как в области перехода в вязкотекучее состояние наблюдается резко выраженный пик, соответствующий, например, плавлению кристаллических полимеров (рис. 106б).

Определение температуры размягчения

Температура размягчения обычно определяется путем нагревания образца полимера под действием некоторой постоянной нагрузки. Наиболее известны два простых метода определения: метод «кольцо – шар» и метод Кремер – Сарнова. Оба метода сводятся к тому, что предварительно расплавленный полимер, залитый в формочку и охлажденный в ней, медленно нагревается в термостате при одновременном действии постоянной нагрузки. Температура, при которой происходит деформация или разрыв слоя полимера, отмечается как температура его размягчения.

Экспериментально определяемая температура размягчения дает лишь относительную характеристику температурного интервала размягчения полимера и зависит от способа проведения испытаний. Так, температура размягчения, найденная по методу «кольцо – шар», на 8...14°C выше температуры, определенной по методу Кремер – Сарнова.

Определение температуры размягчения методами «кольцо – шар» и Кремер – Сарнова связано с расплавлением полимера до жидкого состояния. Поэтому возможность применения этих методов к высокомолекулярным полиме-

рам, не имеющим явно выраженного интервала вязкотекучего состояния, исключена. Указанные методы пригодны главным образом для испытаний сравнительно низкомолекулярных, а также пластифицированных полимеров.

Очень грубым является метод определения температуры размягчения на металлическом блоке.

Определение температуры размягчения по методу «кольцо – шар»

Прибор состоит из стакана, заполняемого глицерином, внутрь которого помещают нагреватель термостата 1, перемешивающее устройство 2 и латунный штатив с двумя пластинками 3 (рис. 107). Верхняя пластинка 4 имеет два отверстия, предназначенные для колец 5, в которые входят шарики 6. Нижняя пластинка 7 служит для смятения удара при падении шарика на дно стакана. Вес шариков – 3,45...3,55 г, диаметр – 9,53 мм. Размеры колец: внутренний диаметр – 15,875 мм, высота – 6,35 мм, толщина – 2,25 мм. Кольца 5 укреплены на верхней пластинке на расстоянии 2,54 см друг от друга.



Рисунок 107 – Прибор для определения температуры размягчения по методу «кольцо – шар»

Кольца нагревают до 50°C в термостате, помещают их на стеклянную или стальную полированную пластинку и заливают до краев расплавленным полимером. После охлаждения избыток полимера срезают горячим ножом и, установив на эту поверхность шарик, переносят кольцо на пластинку 4. Штатив помещают в стакан прибора и нагревают со скоростью 1°C в минуту (рис. 108).

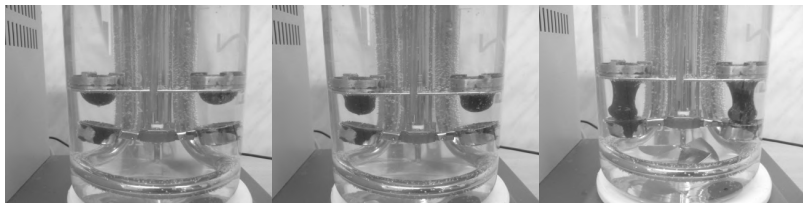


Рисунок 108 – Определение температуры размягчения по методу «кольцо – шар»

Отмечают температуру, при которой шарик, провисая в слое полимера, коснется поверхности нижней пластинки.

Определение температуры размягчения по методу Кремер – Сарнова

Прибор (рис. 109) состоит из двух стаканов, вставленных один в другой. В наружный стакан 1 наливают глицерин, во внутренний стакан 2 опускают трубочки 3 диаметром 6 мм и термометр 5. Трубочки укрепляют в металлическом диске 4 при помощи пробок.

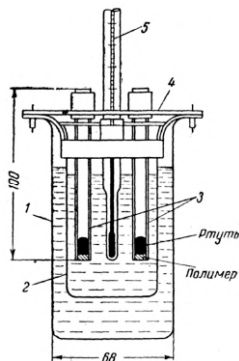


Рисунок 109 – Прибор Кремер – Сарнова

Полимер расплавляют в фарфоровой чашечке и заливают в отшлифованную с обеих сторон стеклянную трубочку (диаметром 8 мм, высотой 5 мм), поставленную на стеклянную пластинку. Избыток охлажденного полимера срезают горячим ножом. Трубочку, заполненную полимером, прикрепляют с помощью отрезка резинового шланга к трубочке такого же диаметра длиной 10 см, заливают в нее 5 г ртути и вставляют в аппарат таким образом, чтобы слой полимера находился на одном уровне с ртутным шариком термометра. Для полимеров, имеющих высокий молекулярный вес, навеску ртути можно увеличить.

Прибор нагревают на асбестовой сетке, повышая температуру на $1...2^{\circ}\text{C}$ в минуту до тех пор, пока ртуть под действием собственного веса не опустится через слой размягченного полимера на дно стакана 2. Температуру, при которой ртуть проходит через слой полимера, считают температурой размягчения. Одновременно в таком приборе можно испытывать 2...3 образца.

Расхождение между двумя определениями не должно превышать 1°C .

Определение температуры каплепадения

Температурой каплепадения называют температуру, при которой капля полимера отделяется от равномерно нагретой массы испытуемого вещества под действием собственного веса.

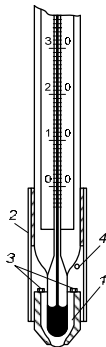


Рисунок 110 – Прибор Уббелодде для определения температуры каплепадения

Температуру каплепадения определяют в приборе Уббелодде (рис. 110). Прибор состоит из термометра, ртутный шарик которого опущен в чашечку 1 с отверстием в дне. Чашечка фиксируется штифтами 3 в металлической гильзе 2, которую крепят к термометру через фиксирующее отверстие 4. Термометр с чашечкой укрепляют в пробирке так, чтобы между дном пробирки и чашечкой оставался некоторый промежуток. Пробирку, в свою очередь, укрепляют в колбе с глицерином для равномерного нагрева. Перед определением стеклянную чашечку вынимают из гильзы, ставят на стеклянную пластинку и вливают в нее расплавленный полимер. В расплавленный полимер помещают термометр и чашечку закрепляют в обойме гильзы. Когда полимер хорошо застынет, собирают прибор и производят нагревание, повышая температуру со скоростью 1°C в минуту. Температура, при которой капля расплавленного полимера проходит через отверстие в дне чашечки и падает на дно пробирки, считается температурой каплепадения.

Этот метод пригоден для испытания полимеров сравнительно низкого молекулярного веса (до 10 000).

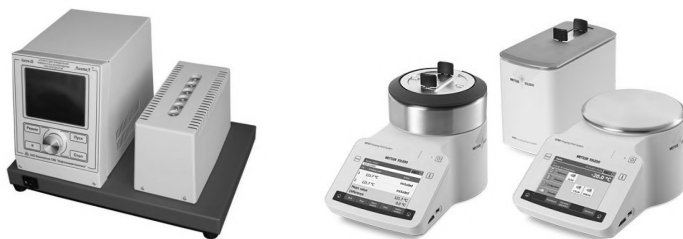


Рисунок 111 – Аппараты для определения температуры каплепадения

Современные аппараты для определения температуры каплепадения (рис. 111) обеспечивают выполнение следующих функций:

- автоматическое программное повышение температуры продукта с заданной скоростью для нескольких ячеек одновременно;
- автоматическая фиксация и запоминание температуры начала процесса каплепадения для каждой из ячеек по отдельности;
- автоматическая остановка процесса испытания по окончании анализа всех ячеек;
- звуковая сигнализация начала процесса каплепадения для каждой ячейки;
- отображение информации о ходе и результатах испытания на графическом дисплее;
- запоминание до 400 результатов испытаний в памяти аппарата;
- передача результатов испытаний по последовательному интерфейсу RS-232 на внешнее устройство;
- автоматическая передача результатов испытаний по радиоканалу к ПК через подсистему беспроводного интерфейса.

Определение температуры плавления в капилляре

Сущность метода заключается в измерении температуры, при которой визуально наблюдается момент перехода образца, помещенного в прозрачном капилляре и обогреваемого с регулируемой скоростью, в расплавленное (текущее) состояние.

Небольшое количество тонкоизмельченного полимера набивают в виде столбика высотой 2...4 мм в запаянный с одного конца стеклянный капилляр диаметром около 1 мм. Капилляр прикрепляют резиновым колечком к ртутному резервуару термометра. Термометр с капилляром закрепляют при помощи пробки в обогреваемом металлическом блоке. При нагревании со скоростью 1°C в минуту определяют интервал температур, в котором столбик полимера начинает оплавляться (температура размягчения) и наконец совсем размягчается. Конечной является та температура, при которой содержимое капилляра приобретает относительную прозрачность.

Для определения температуры плавления визуальным методом применяют прибор (рис. 112), представляющий собой металлический блок с крышкой, с внутренней полостью для размещения термометра, с одной (или более) капиллярной трубкой для образца, с четырьмя отверстиями для прохода света и четырьмя окошками из жаростойкого стекла, снабженный: встроенным в блок электронагревателем с регулятором, обеспечивающим скорость нагрева (охлаждения) 1...2°C/мин в линейном или монотонном режиме с погрешностью не более 0,2°C/мин. Прибор обеспечивает термостатирование при любой температуре рабочего диапазона, снабжен тремя лампами для освещения полости блока, объективом (увеличительное стекло) с увеличением 5...10 крат и капиллярами из жаростойкого стекла, запаянными с одного конца, с максимальным внешним диаметром 2 мм, закрепляемыми в крышке.

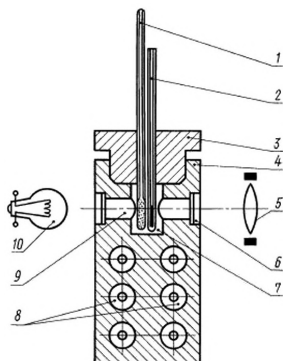


Рисунок 112 – Прибор для визуального определения температуры плавления: 1 – термометр; 2 – капиллярная трубка для обраты; 3 – крышка; 4 – металлический блок; 5 – объектив (увеличительное стекло); 6 – окошко из жаростойкого стекла; 7 – внутренняя полость для размещения термометра; 8 – отверстия для прохода света; 9 – лампы; 10 – электронагреватель.

Ведущие фирмы, занимающиеся изготовлением и поставкой лабораторного оборудования, выпускают ряд современных автоматизированных приборов для определения температуры плавления (рис. 113).



Рисунок 113 – Современные приборы для определения температуры плавления в капилляре

При определении температуры плавления полимеров, которые изменяются при нагревании на воздухе (вследствие окисления) или имеют очень высокую температуру плавления, следует запаять открытый конец капилляра после его заполнения. Таким образом поступают, например, при определении температур плавления полиамидов и полимочевин.

К оценке полимера по температуре плавления следует подходить осторожно, так как температура плавления может характеризовать как температуру стеклования, так и температуру текучести, или перехода в аморфное состояние, в зависимости от типа полимера и его молекулярной массы.

Определение температуры разложения

Температура разложения характеризует момент деструкции макромолекул при нагревании. Наряду с температурой размягчения этот показатель позволяет точнее выбирать режим переработки и условия эксплуатации полимеров.

Часто температура разложения является единственной характеристикой полимеров, не плавящихся и не размягчающихся при нагревании. Для определения температуры разложения нет единого метода. Наиболее общий и точный способ определения температуры разложения полимеров приводится ниже и проводится в приборе, представленном на рисунке 114.

Согласно этому способу в пробирку прибора помещают 1 г исследуемого полимера. Пробирка 1 через трехходовой кран 2 соединяется со ртутным манометром 3, свободный конец которого сообщается с атмосферой. Пробирка обогревается в бане 4 теплоносителем. На расстоянии 10 мм от пробирки помещают термометр. Испытание начинается с момента включения обогрева бани и состоит в определении ее температуры и давления в ртутном манометре через определенные промежутки времени.

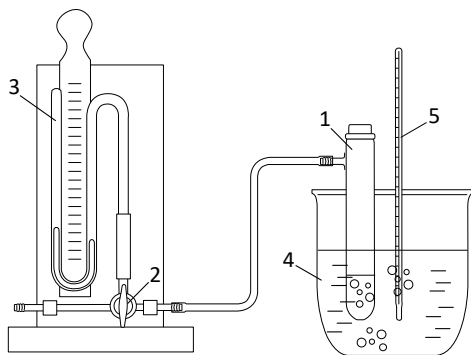


Рисунок 114 – Схема прибора для определения температуры разложения полимеров:
1 – пробирка; 2 – трехходовой кран; 3 – ртутный манометр; 4 – баня; 5 – термометр.

По результатам испытания составляют график изменения температуры (кривая 1, рис. 117) и давления (кривая 2, рис. 117) в ртутном манометре через определенные промежутки времени.

Определение температуры разложения можно также проводить в приборе, показанном на рисунке 115.

Установка для пиролиза полимеров при высоких температурах состоит из электрического нагревателя 1, опирающегося на стальную раму 2 и снабженного роликовыми подшипниками 3, чтобы его можно было быстро перемещать в горизонтальном направлении. Внутри нагревателя имеется цилиндрический стакан из нержавеющей стали 4, служащий как эффективный распределитель тепла. Нагреватель с металлическим стаканом после нагрева до предполагаемой температуры разложения исследуемого полимера надвигают

на трубку из плавленного кварца 6, соединенную со стеклянной вакуумной системой при помощи шлифа. Внутри трубки установлен цилиндрический платиновый стаканчик 5, открытый с левой стороны (образец помещается в этот стаканчик близко к его дну). К трубке при помощи платиновой проволоки прикрепляют термопару 7, помещенную в тонкую корундовую трубку.

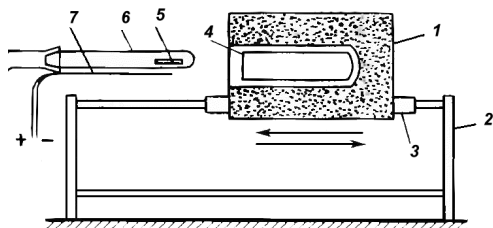


Рисунок 115 – Установка для пиролиза полимеров при высоких температурах: 1 – электрический нагреватель; 2 – стальная рама; 3 – роликовые подшипники; 4 – цилиндрический стакан из нержавеющей стали; 5 – цилиндрический платиновый стаканчик; 6 – трубка из плавленного кварца; 7 – термопара.

К этому прибору присоединяют комбинированный манометр, схематично показанный на рисунке 116. Одно колено (А) манометра заполняют высококипящим силиконовым маслом, а второе (Б) – ртутью. Вдоль колена А, наполненного маслом, устанавливается шкала (В). Снятие показаний производят с помощью катетометра с точностью 0,02 мм.

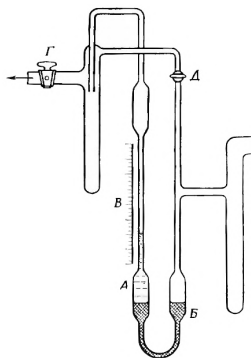


Рисунок 116 – Комбинированный (прецизионный) манометр для изучения скоростей термической деструкции полимеров по методу измерения давления

Прибор позволяет определять изменение давления до 6 мм. По результатам испытаний составляют график изменения температуры (кривая 1) и давления (кривая 2) во времени (рис. 117).

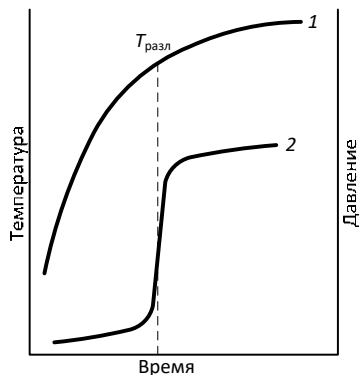


Рисунок 117 – Графики изменения температуры и давления во времени

В момент разложения полимера давление резко возрастает, что на графике выражается скачкообразным изменением хода кривой 2. Этому моменту соответствует определенная температура разложения $T_{\text{разл}}$, которая отмечается на кривой изменения температуры.

Определение температуры стеклования, кристаллизации и плавления методом дифференциально-термического анализа

Дифференциальный термический анализ (ДТА) представляет собой метод, в котором регистрируется разность температур исследуемого образца и стандартного вещества как функция времени или температуры при нагревании их в идентичных температурных условиях с определенной скоростью.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) представляет собой метод, в котором регистрируется энергия, необходимая для установления пулевой разности температур между исследуемым образцом и стандартом во времени или в зависимости от температуры при нагревании или охлаждении их в идентичных температурных условиях с определенной скоростью.

Данные ДТА или ДСК выражаются в виде зависимости от времени или температуры при постоянной скорости нагревания. На ординате при ДТА откладывается ΔT (разность температур исследуемого и стандартного веществ), при ДСК – dQ/dt (разность энергий между ячейками с исследуемым образцом и эталоном). На рисунке 118 приведены типичные кривые ДТА и ДСК, отражающие многие из наблюдаемых явлений. Площадь пика между кривой и нулевой линией пропорциональна изменению энтальпии образца. Сдвиг базовой линии обусловлен изменением теплоемкости (или веса) образца.

Дифференциально-термический анализ является чувствительным методом, который позволяет наблюдать всевозможные изменения, протекающие при нагревании исследуемого образца и сопровождающиеся выделением или поглощением тепла. Этим методом можно с высокой точностью определить температуры плавления, стеклования, кристаллизации, а также окисления и разложения полимера.

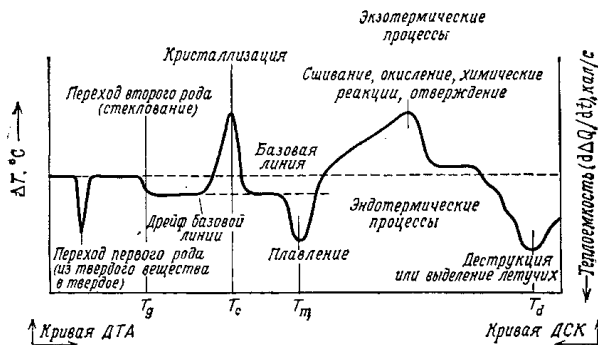


Рисунок 118 – Кривая ДТА или ДСК

Стеклование, кристаллизация, окисление и разложение – экзотермические процессы, в то время как плавление сопровождается поглощением тепла.

При переходах первого рода имеют место узкие пики на кривых ДТА или ДСК. При физических переходах в полимерах вследствие наличия структур с разными размерами и конфигурацией пики являются более широкими, чем те, которые наблюдаются при аналогичных переходах в низкомолекулярных соединениях.

При переходах второго рода, или стекловании, форма кривых ДСК претерпевает резкие изменения. Из-за повышения теплоемкости образец поглощает большее количество теплоты.

Такие химические реакции, как полимеризация, сшивание (которое может быть как эндотермическим, так и экзотермическим процессом), окисление, сопровождаются появлением широких пиков на кривых ДТА или ДСК.

Кривые охлаждения обратны кривым нагревания в той степени, насколько обратимыми являются переходы и химические процессы. Переходы при охлаждении часто наблюдаются при более низких температурах вследствие эффекта переохлаждения или же являются более размытыми, захватывая более широкий интервал температур.

Интерпретация кривых ДТА и ДСК сопряжена с известными трудностями, часто при этом необходима дополнительная информация, которую получают с помощью других методов анализа.

ДТА–ДСК-методы обычно используют для определения температур стеклования (T_g), плавления (T_m) и разложения полимеров ($T_{\text{разл}}$). Этими методами пользуются также при изучении теплот плавления, испарения, кристаллизации, теплот реакций, включая полимеризацию, окисление и сгорание, теплот разложения (дегидратации), растворения, абсорбции (десорбции), удельных теплоемкостей, энергий активации, энтропий переходов, энергий твердофазных переходов.

Методы ДТА–ДСК относятся к группе динамических методов. При этом наблюдают изменение теплоемкости полимерного образца как функции температуры (рис. 119).

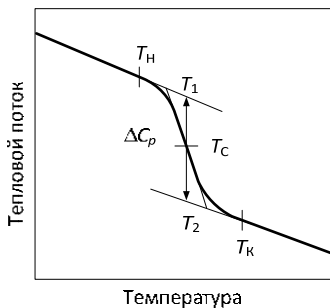


Рисунок 119 – Определение T_C как точки пересечения экстраполяции базовой линии с экстраполяцией линии перегиба

За T_C в ДТА–ДСК-методе принимают температуру, отвечающую точке пересечения экстраполяции базовой линии с экстраполяцией линии перегиба, или температуру, соответствующую точке, лежащей на половине линии перегиба (рис. 119). Рисунок 119 показывает, что на кривой ДСК можно отметить пять температур, необходимых для определения температуры стеклования: T_H , которая является началом отклонения кривой ДСК от линейности; T_1 – экстраполированное значение температуры начала стеклования; T_C – температура стеклования, которая соответствует температуре на половине высоты снижения теплоемкости на кривой ДСК; T_2 – экстраполированное значение температуры конца стеклования; T_K – температура в конце стеклования, где зависимость теплоемкости снова становится линейной.

На воспроизводимость данных, получаемых при определении T_C методом ДТА–ДСК, влияют такие факторы, как форма образца, например гранулы это или отпрессованные из них пленки, условия термообработки, а также термостатирования исследуемых образцов.

Теплоту перехода или реакции (энтальпию) полимерного образца (ΔH) можно определить по площади пика кривой с использованием выражения:

$$\Delta H \cdot m = K \cdot S,$$

где ΔH – теплота (энтальпия) перехода или реакции, кал/г или Дж/кг; m – вес полимерного образца, г или кг; K – калибровочный коэффициент, зависящий от типа прибора и способа записи кривых ДТА или ДСК; S – площадь пика кривой, см² или м².

Калибровочная константа (K) зависит от геометрии и теплопроводности держателя образца, обычно ее определяют путем калибровки системы соединениями с известной теплотой перехода (или реакции).

Пик на кривой исследуемого образца полимера можно интегрировать с использованием любого из доступных методов (рис. 120). Если на кривой имеются перекрывающиеся пики, то такую кривую интегрируют по частям. При расчете ΔH для каждого из пиков нужно использовать свою калибровочную

константу (при использовании метода ДТА). Суммарная ΔH тогда представляет собой сумму всех площадей. В методе ДСК константа K не зависит от температуры, поэтому можно пользоваться одним ее значением. При количественном анализе в этом заключается преимущество метода ДСК перед ДТА.

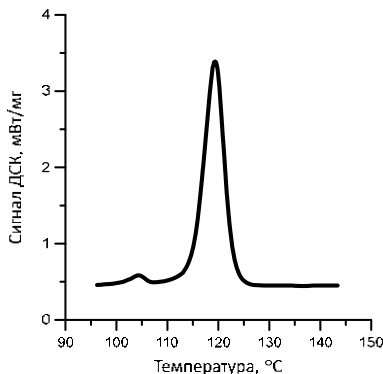


Рисунок 120 – Кривая ДСК охлаждения образца блок-сополимера этилена с пропиленом

Если в результате протекания той или иной реакции или какого-то перехода базовая линия сильно смещается, то интегрирование кривой затрудняется и при расчете ΔH возникают большие ошибки. В большинстве случаев точность методов ДТА–ДСК составляет 5...10%.

В приборах для ДТА (дифференциальных термографах) измеряется разность температур (ΔT) между исследуемым и эталонным образцом. Эти приборы имеют следующие основные узлы (рис. 121).

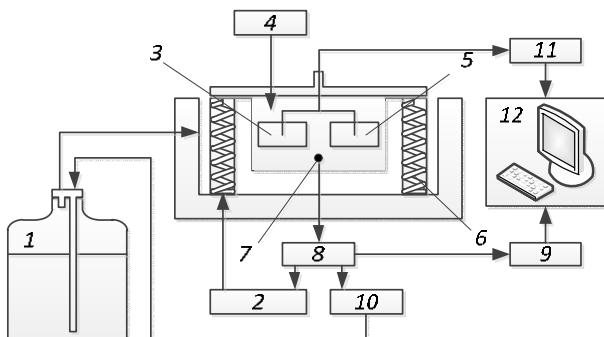


Рисунок 121 – Прибор для ДТА при низких и высоких температурах: 1 – сосуд Дьюара; 2 – источник энергии; 3 – держатель образца; 4 – контроль атмосферы; 5 – держатель эталонного образца; 6 – нагревательные элементы; 7 – температурный датчик; 8 – контроль температуры от -170 до $+600^\circ\text{C}$; 9 – регулятор температуры; 10 – контроль охлаждения; 11 – усилитель сигнала ДТА; 12 – регистрирующее устройство.

1. Измерительная ячейка, представляющая собой нагревательный блок с регулируемым линейным повышением температуры во времени. Существуют два вида ячеек:

- классическая ячейка для ДТА. Образец и эталон закрепляются в отдельных держателях. Термопары помещают в центры образца и эталонного вещества (термически инертные соединения, например плавленный кварц, фарфор, стеклянные сферы или MgO) и фиксируют разность температур между ними. Основной недостаток этого типа ячеек заключается в том, что разность температур зависит от плотности образца, его теплопроводности, теплоемкости, теплового рассеяния образца и эталона, геометрии системы. Поэтому кривые, полученные на разных приборах для ДТА, часто плохо согласуются между собой;
- калориметрическая ячейка для ДТА. Образец и эталон отделены друг от друга, а термопары помещены на пути теплового потока. Теплопровод характеризуется достаточно большой термической инерционностью, в результате чего тепловой поток через термопары оказывается локализованным, в отличие от измерительной ячейки ДТА, в которой термические свойства и геометрия образца влияют на величину теплового потока. Конструкция держателя и нагревательного блока должна обеспечивать постоянство температуры вокруг образца и эталонного вещества и поддержание стационарно равновесных условий.

2. Регулятор температуры. Теплоты переходов или разложения нельзя рассчитать, если не соблюдается линейный рост или линейное понижение температуры. Скорость нагревания относится к числу важнейших параметров анализа. При повышении скорости нагрева температура стеклования (T_c) несколько повышается, тогда как температура плавления (T_f) менее чувствительна к изменению скорости нагревания. Значительное влияние скорость нагрева оказывает также на температуру кристаллизации (T_k) и температуру разложения ($T_{разл}$) образца.

3. Система нагревания – охлаждения. Современные дифференциальные термографы предназначены для работы в интервале температур от -170 до $+600^\circ C$.

4. Усилитель сигнала ΔT .

5. Регистрирующее устройство. Сигнал ΔT записывается как функция времени (t), одновременно при сопоставимой временной шкале фиксируются температуры образца ($T_{обр}$) или системы (T_0).

6. Система контроля газовой атмосферы. При низкотемпературных измерениях (от -170 до $+20^\circ C$) через держатель образца необходимо пропускать сухой жидкий азот или гелий и избегать конденсации водяных паров. При анализе вплоть до $600^\circ C$ в качестве газа-носителя используют азот, причем водяные пары, CO_2 или другие продукты, образующиеся при тех или иных превращениях в образце, надлежит пропускать через термопару.

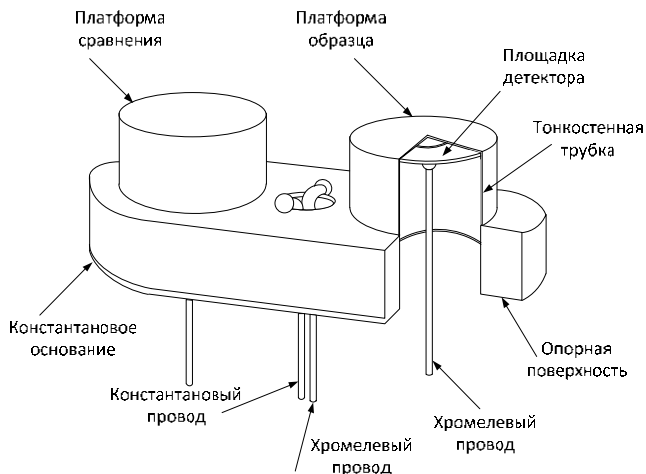


Рисунок 122 – Устройство ДСК ячейки

Для снятия кривых ДТА и ДСК применяют различные приборы. Устройство измерительной ячейки такого прибора показано на рисунке 122.

Современные совмещенные приборы позволяют одновременно проводить термогравиметрический (ТГА), дифференциально-термический анализы и дифференциальную сканирующую калориметрию образцов полимеров.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) – один из наиболее часто используемых методов в термическом анализе полимеров. Данный метод может быть использован для анализа почти всех фазовых переходов, связанных с выделением или поглощением энергии:

- поведение при плавлении/кристаллизации;
- переходы твердое тело – твердое тело;
- полиморфные превращения;
- степень кристалличности;
- переходы стеклования;
- реакции сшивания полимеров;
- окислительная стабильность;
- процессы разложения;
- определение чистоты;
- удельная теплоемкость.

Для измерения методом дифференциальной сканирующей калориметрии образец помещается в тигель. Затем тигель образца и обычно пустой тигель эталона помещаются в измерительную ячейку калориметра. Во время измерения образец и эталон нагреваются по заданной программе (например, нагревание или охлаждение с постоянной скоростью, изотермической или др.). Результирующий сигнал записывается в виде кривой, анализ которой позволяет судить о фазовых превращениях, происходящих в образце.

Сравнительно быстрые измерения, несложная работа с прибором и информативность результатов при решении исследовательских задач, а также задач контроля качества на производстве – только некоторые достоинства этого аналитического метода.

Основным прибором метода является дифференциальный сканирующий калориметр (рис. 123). Измерительная система калориметра DSC 200 F3 Maia® объединяет в себе достоинства современной технологии, высокой чувствительности и прочной конструкции. Измерения могут проводиться в температурном диапазоне от -170 до 600°C .

Ключевыми частями калориметра DSC 200 F3 Maia® являются сенсор теплового потока и печь.

Сенсор теплового потока калориметра DSC 200 F3 Maia® стабилен, обладает оптимальным разрешением и малой постоянной времени. Обработка сенсорного диска и проводов термопары с помощью лазерной технологии обеспечивает высокую чувствительность и оптимальную стабильность. Этим достигается отсутствие температурного градиента в сенсорном диске и в пространстве над сенсором в пустой ячейке (рис. 124).

Точная компоновка частей обеспечивает тепловой поток высокой однородности к тиглям с образцом и эталоном со всех сторон и, вследствие этого, стабильную базовую линию и хорошее отношение «сигнал – шум».



Рисунок 123 – Дифференциальный сканирующий калориметр DSC 200 F3 Maia®

Для быстрого охлаждения и проведения измерений в области низких температур предлагаются различные системы охлаждения – охлаждение сжатым воздухом, автономная система механического охлаждения или охлаждение жидким азотом.

Дифференциальная сканирующая калориметрия отличается от дифференциального термического анализа тем, что позволяет регистрировать тепловой поток, который характеризует происходящие в веществе изменения в результате нагрева или охлаждения. В этом методе образец и эталон нагреваются или

охлаждаются с одинаковой скоростью, причем их температуры поддерживаются одинаковыми. Экспериментальные кривые представляют собой зависимость теплового потока от температуры. По внешнему виду кривая ДСК очень похожа на кривую ДТА, за исключением принятых единиц измерения по оси ординат. Как и в методе ДТА, площадь пика, ограничиваемая кривой ДСК, прямо пропорциональна изменению энтальпии.

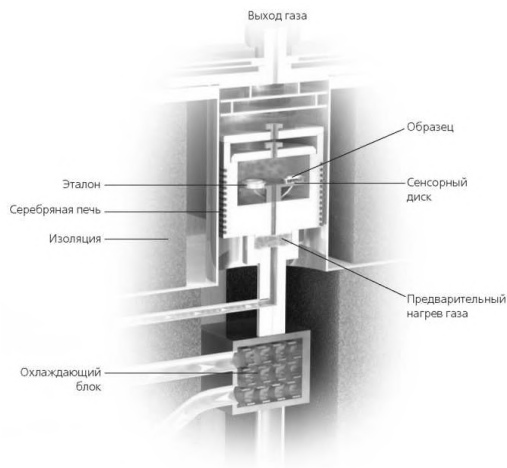


Рисунок 124 – Устройство измерительной ячейки дифференциального сканирующего калориметра DSC 200 F3 Maia®

3.3. Качественное определение пластмасс

Исследование продуктов пиролиза

Для выяснения, к какой группе смол относится полимер – термопластичных или термореактивных, проводят следующие быстрые испытания.

Небольшой кусочек исследуемой смолы укрепляют на платиновой проволоке и вносят в пламя горелки (синий конус) на 5...10 мин (не более). Отмечают окраску пламени, степень горючести образца, плавится он или нет, а также запах продуктов горения.

Для проведения пиролиза смол в реторту из тугоплавкого стекла помещают 1...2 г смолы и нагревают ее внутренним (синим) конусом пламени газовой горелки. Температура пиролиза зависит от типа исследуемого образца. Нагревание надо вести быстро во избежание обугливания. Газообразные продукты пиролиза пропускают в пробирку, содержащую 5...10 мл дистиллированной воды. Частично продукты пиролиза конденсируются в виде капель на стенках реторты. Для большинства смол пиролиз заканчивается через несколько минут. По окончании пиролиза стенки реторты обмывают несколькими каплями дистиллированной воды и присоединяют этот раствор к дистилляту в стакане. Определяют реакцию полученного раствора. Если реакция раствора, содержа-

щего продукт пиролиза, кислая на лакмус, то к небольшому количеству его прибавляют 1 каплю 5%-ного раствора нитрата серебра; образование белого осадка, темнеющего на свету, свидетельствует о присутствии хлора, что, в свою очередь, дает возможность предположить присутствие полимеров и сополимеров винилхлорида, винилиденхлорида, перхлорвиниловой смолы. Хлор можно открыть пробой Бейльштейна: при внесении вещества, помещенного на прокаленную медную проволоку, в окислительное пламя газовой горелки в присутствии галогена появляется зеленое окрашивание пламени.

Кислая реакция продуктов пиролиза может быть обусловлена также присутствием производных целлюлозы (нитрат целлюлозы, ацетат целлюлозы, ацетобутират целлюлозы, пропионат целлюлозы) либо поливинилацетата. Для открытия этих продуктов проводят специальные определения.

Качественное определение нитрата целлюлозы реакцией с дифениламино

Небольшой кусочек пленки нитрата целлюлозы или одну каплю лака омыляют в пробирке 0,2 н. спиртовым раствором едкого кали при нагревании. После охлаждения смеси ее подкисляют разбавленной серной кислотой, отфильтровывают раствор и к нескольким миллилитрам его прибавляют несколько миллилитров раствора 0,1 г дифениламина в 30 мл концентрированной серной кислоты и 30 мл воды. В присутствии нитрата целлюлозы в пробирке образуется синее кольцо. Реакция нитрата целлюлозы с дифениламино очень чувствительна, ее можно проводить и на сухом покрытии, нанося на него 1...2 капли реагента. Мешает проведению реакции присутствие пластификаторов; их необходимо предварительно удалить.

Качественное определение ацетата целлюлозы

При омылении ацетата целлюлозы спиртовым раствором щелочи при нагревании выделяется осадок гидратцеллюлозы, нерастворимый в воде и органических растворителях. Он растворяется только в реактиве Швейцера. Этот осадок при нагревании с разбавленным раствором соляной кислоты гидролизуются в глюкозу, которую можно определить с 2%-ным спиртовым раствором α -нафтола в присутствии концентрированной серной кислоты. При наличии глюкозы в пробирке появляется фиолетовое кольцо.

Качественное определение пропионата целлюлозы

Для отличия пропионата целлюлозы от других эфиров органических кислот применяют реакцию с 0,01 н. раствором иода. Пропионат целлюлозы не дает окраски с иодом, в то время как ацетат целлюлозы в зависимости от степени ацетилирования дает желтую окраску различной интенсивности.

Качественное определение ацетобутирата целлюлозы

При сжигании пробы ощущается запах жженой бумаги и запах уксусной и масляной кислот.

Уксусную кислоту в продуктах пиролиза открывают реакцией с хлоридом железа (III), для этого к нейтрализованному щелочью (проба на лакмус) испытуемому раствору прибавляют несколько капель раствора хлорида железа (III); появление красной окраски указывает на присутствие уксусной кислоты.

Если раствор продуктов пиролиза имеет щелочную реакцию, то его подкисляют 5%-ной серной кислотой по лакмусу и добавляют несколько капель раствора фуксинсернистой кислоты. В присутствии формальдегида появляется сине-фиолетовая окраска.

Продукты пиролиза можно исследовать, применяя капельный анализ, хроматографические методы, инфракрасную спектроскопию. Применяя газожидкостную хроматографию, можно анализировать продукты пиролиза полиэтилена.

При пиролизе некоторых полимеризационных полимеров происходит деполимеризация (например, в случае полистирола и полиметилметакрилата). Выделившиеся мономеры (стирол, метилметакрилат) собирают и идентифицируют по плотности, показателю преломления и специфическим реакциям. Для исследования полимеров применяется также метод дифференциального термического анализа.

В таблице 66 приведена характеристика продуктов пиролиза и данные о поведении образцов различных полимеров при внесении их в пламя.

Отдельные типы смол исследуют также специфическими цветными реакциями. К ним относится, например, реакция Шторха – Моравского. Для проведения ее небольшой кусочек полимера помещают в пробирку, добавляют 2 мл уксусного ангидрида, нагревают, затем охлаждают и приливают 3 капли концентрированной серной кислоты, наблюдая появление окраски и ее изменение при стоянии.

В таблице 67 приведены характерные для различных типов смол окраски, наблюдаемые при реакции Шторха – Моравского.

Включение о составе полимера и принадлежности его к определенной группе можно сделать, проводя частные реакции на хлор, азот, серу, фосфор, фтор, титан, кремний.

Для этих определений 0,2...0,5 г пробы полимера сплавляют в сухой пробирке из тугоплавкого стекла с кусочком металлического калия или натрия при медленном нагревании до красного каления. Горячую пробирку осторожно опускают в стакан с небольшим количеством воды (она при этом лопается или ее разбивают), плав растворяют в воде, полученный раствор фильтруют в другую пробирку и фильтрат делят на несколько частей.

В одной части фильтрата открывают азот. При сплавлении продукта, содержащего азот, с натрием или калием образуется цианид калия (или натрия). Для открытия образовавшегося цианида к раствору прибавляют несколько капель приблизительно 5%-ного сульфата железа (II) и несколько капель свежеприготовленного раствора хлорида железа (III), а затем подкисляют соляной кислотой. Если в испытуемом образце содержится азот, то происходит образование берлинской лазури – $K_xFe_y[Fe(CN)_6]_z \cdot nH_2O$ (калий – 4...10%; $Fe(CN)_6$ – 56...68%, Fe вне радикала – около 20% и H_2O – 3...17%). Жидкость окрашивается в синий цвет. При стоянии берлинская лазурь оседает на дно пробирки.

Поведение полимеров при внесении в пламя и характеристика продуктов пиролиза

| Полимер | Вид пламени | Запах продуктов горения | Поведение в пламени | Реакция продуктов пиролиза | Примечание |
|--------------------------------|--|-------------------------|--|----------------------------|--|
| Фенолформальдегидный | – | Фенола и формальдегида | Загорается с трудом | – | – |
| Фенолофурфурольный и фуриловый | Светящееся желтое | Древесного угля | Горит и после удаления из пламени | Кислая | – |
| Мочевинформальдегидный | Белое | Аммиака и формальдегида | Обугливание по краям белый налет | Щелочная | – |
| Меламиноформальдегидный | Белое | Рыбы | Загорается с трудом | Щелочная | Разлагается |
| Полиамид | Синеватое с желтыми краями | Жженого рога | Горит хорошо | Щелочная | Плавится |
| Полиуретан | Синеватое с желтыми краями | Острый | Горит хорошо | Щелочная | – |
| Анилиноформальдегидный | Желтое | Анилина | Горит и после удаления из пламени | Щелочная | Плавится и размягчается |
| Эпоксидный | Светящееся | Фенольный | Горит, при удалении из пламени гаснет | – | – |
| Полиэфирный | Светящееся | Сладковатый | Горит хорошо | Кислая | – |
| Поливинилхлорид | Ярко-зеленое | Хлора | Горит, при удалении из пламени гаснет | Кислая | – |
| Поливинилиденхлорид | Ярко-зеленое | Хлора | Горит, при удалении из пламени гаснет | Кислая | – |
| Поливинилацетат | Светящееся | Уксусной кислоты | Горит хорошо и при удалении из пламени | Кислая | Плавится |
| Поливинилбутираль | Синеватое с желтым краем | Масляной кислоты | Горит хорошо и при удалении из пламени | Кислая | Плавится |
| Поливинилловый спирт | Синеватое светящееся | – | Горит хорошо и при удалении из пламени | – | – |
| Полиакрилат | Синеватое светящееся | Фруктовый | Горит хорошо и при удалении из пламени | Кислая | Плавится с выделением мономера |
| Полиметилметакрилат | Слегка коптящее, светящееся | Острый | Горит хорошо и при удалении из пламени | Кислая | Плавится с выделением мономера |
| Полистирол | Коптящее | Цветущих гиацинтов | Горит хорошо и при удалении из пламени | – | Легко плавится с выделением паров мономера |
| Полиэтилен | Светящееся, внутри окрашено в синий цвет | Горящего парафина | Плавится, горит хорошо и при удалении из пламени | – | Плавится в осветленную жидкую |
| Политетрафторэтилен | – | – | Почти не горит | – | Плавится при 320...327°C |

| Полимер | Вид пламени | Запах продуктов горения | Поведение в пламени | Реакция продуктов пиролиза | Примечание |
|---------------------------|---|---|---|-----------------------------|--------------------------------|
| Ацетат целлюлозы | Желтое с зеленым краем | Уксусной кислоты и жженой бумаги | Горит плохо, образует искры | Кислая | Плавится и размягчается |
| Нитрат целлюлозы | Интенсивно светящееся | Окислов азота | Мгновенное воспламенение | Кислая | Выделение белых паров |
| Ацетобутират целлюлозы | Светящееся желтое | Масляной кислоты и жженой бумаги | Горит и при удалении из пламени | Кислая | Обугливается |
| Этилцеллюлоза | Желто-зеленые края | Жженой бумаги | Горит и при удалении из пламени | — | Плавится |
| Бензилцеллюлоза | Светящееся коптящее | Горького миндаля | Горит и при удалении из пламени | — | Обугливается |
| Полипропилен | Светящееся, внутри окрашено в синий цвет | Горящего парафина | Плавится, горит и продолжает гореть при удалении из пламени | — | Плавится в бесцветную жидкость |
| Полиизобутилен | Коптящее | Изобутилена | Горит и продолжает гореть при удалении из пламени | — | Плавится |
| Поликарбонаты | Коптящее | Фенольный, слабый | Горит, продолжает гореть при удалении из пламени | — | Плавится |
| Полиформальдегид | Светлое | Формальдегида | Горит, продолжает гореть при удалении из пламени | — | Плавится |
| Резоринформальдегидные | Светящееся | Формальдегида | Горит, продолжает гореть при удалении из пламени | — | — |
| Поливинилформаль | Голубое, иногда с небольшой белой верхушкой | Чуть сладковатый, слабый, затем формальдегида | Горит и продолжает гореть при удалении из пламени | — | — |
| Целлюлоза | Яркое | Жженой бумаги | Горит и продолжает гореть при удалении из пламени | Кислая | — |
| Натуральный каучук | Яркое, коптящее | Резкий, скипидара | Горит и продолжает гореть при удалении из пламени | Нейтральная | Плавится |
| Бутадиеновый каучук | Яркое, коптящее | Резкий | Горит и продолжает гореть при удалении из пламени | Нейтральная или слабоскопая | Плавится |
| Бутадиенстирольный каучук | Яркое, коптящее | Резкий | Горит и продолжает гореть при удалении из пламени | Нейтральная или слабоскопая | Плавится |
| Полиимиды | — | — | Не горит, разлагается | — | Не горит |

Для открытия серы к другой части фильтрата добавляют несколько капель 1%-ного раствора $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\cdot\text{NO}$. При наличии серы в растворе тотчас появляется фиолетово-красная окраска.

Следующую часть (третью) фильтрата подкисляют 10%-ной азотной кислотой, затем по каплям прибавляют 5%-ный раствор нитрата серебра. Появление белого осадка или мути свидетельствует о присутствии хлора. Если осадок слабо-желтого цвета, это означает, что присутствует бром, если желтого – то йод.

Таблица 67

Характерные окраски, наблюдаемые при реакции Шторха – Моравского

| Полимер | Растворимость в углеродном ангидриде | | Окраска | | |
|-------------------------------|--------------------------------------|-------------------|--|---------------------------------------|---------------------------------------|
| | При нагревании | При охлаждении | После прибавления H_2SO_4 | Через 10 минут | После дополнительного нагревания |
| Фенолоформальдегидный | Полная | Раствор мутнеет | Красно-фиолетовая, переходит в розовую, затем в желтую | Коричневая | Красно-коричневая |
| Мочевинформальдегидный | Мутный раствор | Мутный раствор | Нет окраски | Нет окраски | Желтовато-оранжевая |
| Меламиноформальдегидный | Полная | Раствор прозрачен | Нет окраски | Нет окраски | Окраски нет, раствор полупрозрачен |
| Полиамид | Полная | Раствор прозрачен | Нет окраски | Нет окраски | Светло-желтая, переходит в красную |
| Эпоксидная смола | Мутный раствор | Мутный раствор | Желтая, переходит в красно-коричневую | Желтая, переходит в красно-коричневую | — |
| Поливинилхлорид | Раствор прозрачен | Раствор мутнеет | Нет окраски | Нет окраски | Грязно-желтая, переходит в коричневую |
| Поливинилацетат | Раствор прозрачен | Раствор мутнеет | Нет окраски | Нет окраски | Грязно-синяя |
| Поливиниловый простой эфир | Раствор прозрачен | Раствор прозрачен | Синяя, переходит в зеленую | Коричневая | — |
| Поливинилбутираль | Мутный раствор | Мутный раствор | Красная, переходит в коричневую | Темно-коричневая | Темно-коричневая |
| Полиэтилен хлорсульфированный | Нерастворим | — | — | — | Светло-коричневая |
| Полиизобутилен | Нерастворим | — | — | — | — |
| Полиакрилат | Растворим | Раствор мутнеет | — | — | — |
| Полиметакрилат | Растворим | Раствор мутнеет | — | — | — |
| Полистирол | Мутный раствор | Мутный раствор | Нет окраски | Нет окраски | Желто-коричневая |
| Ацетилцеллюлоза | Растворима | Раствор прозрачен | Нет окраски | Нет окраски | Нет окраски |

| Полимер | Растворимость в уксусном ангидриде | | Окраска | | |
|-----------------|------------------------------------|-------------------|---|------------------|----------------------------------|
| | При нагревании | При охлаждении | После прибавления H_2SO_4 | Через 10 минут | После дополнительного нагревания |
| Этилцеллюлоза | Растворима | Раствор мутнеет | Желто-коричневая | Темно-коричневая | Темно-коричневая |
| Бензилцеллюлоза | Растворима | Раствор прозрачен | Нет окраски | Нет окраски | Нет окраски |

В следующей партии фильтрата открывают фтор. Для этого фильтрат подкисляют уксусной кислотой и прибавляют насыщенный раствор хлорида кальция. В присутствии фтора при этом появляется хлопьевидный белый осадок фторида кальция.

В последней порции фильтрата открывают фосфор: раствор подкисляют 5%-ный азотной кислотой, затем по каплям прибавляют приблизительно 5%-ной раствор молибдата аммония. В присутствии фосфора выпадает соединение желтого цвета состава $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Для разрушения полимеров и установления их состава можно использовать разложение серной кислотой и пероксидом водорода. Это очень быстрый метод открытия азота (включая нитратный), фосфора, титана и кремния (продолжительность анализа 15 мин).

В колбу Кьельдаля емкостью 10 мл помещают 0,2...0,5 г высушенного испытуемого образца. Вносят в колбу несколько кусочков пемзы для предотвращения толчков во время кипячения, добавляют 2 мл концентрированной серной кислоты, затем приливают 3 капли 30%-ного пероксида водорода. Колбу ставят на асбестовую сетку в вытяжном шкафу и нагревают пламенем горелки, постепенно доводя жидкость до кипения. Кипятят содержимое колбы 2 мин, затем быстро охлаждают колбу холодной водой до комнатной температуры. Снова добавляют 3 капли 30%-ного пероксида водорода, вытирают колбу досуха, ставят на сетку и кипятят 3...4 мин. Если раствор в колбе становится бесцветным и прозрачным, то разложение образца считается законченным. Если же раствор еще окрашен в желтый цвет, то следует снова охладить колбу, прибавить еще 3 капли 30%-ного пероксида водорода и прокипятить 3...4 мин. После того как будет получен прозрачный раствор, его переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют дистиллированной водой до метки.

Для открытия азота отбирают 25 мл этого раствора, разбавляют 60 мл дистиллированной воды и прибавляют 25 мл реактива Несслера. Желтая окраска свидетельствует о присутствии азота. Реактив Несслера – щелочной раствор меркуриодида калия – $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$. Для приготовления реактива Несслера 10 г KI растворяют в 10 мл воды, к раствору приливают при постоянном перемешивании насыщенный водный раствор HgCl_2 до появления нерастворяющегося осадка. Затем прибавляют 30 г КОН. Перемешивают его до полного растворения, приливают 1 мл насыщенного раствора HgCl_2 , раствор разбавляют водой

до объема 800 мл, дают ему отстояться и сливают с осадка. Реактив Несслера хранят в хорошо закупоренной посуде из темного стекла.

Для открытия фосфора 25 мл раствора подкисляют 5%-ной азотной кислотой, взятой в количестве 5 мл, и добавляют 25 мл 5%-ного молибдата аммония. Выделение желтого осадка указывает на присутствие фосфора.

Для открытия титана к 25 мл раствора прибавляют 2 капли 30%-ного пероксида водорода. В присутствии титана появляется отчетливая желтая окраска.

Если испытуемый образец содержит кремний, то в процессе разложения выделится белый осадок, который не растворится при разбавлении водой. Другие элементы такого осадка не дают, поэтому необходимость дальнейшей идентификации отпадает.

Указанный метод можно применять и для количественных определений азота, фосфора, титана и кремния при совместном их присутствии.

При идентификации различных полимеров широкое применение нашло сочетание метода термического расщепления с последующим исследованием инфракрасных спектров пиролизата.

Для этого предложена, например при идентификации полиметилметакрилата, следующая методика. Несколько десятых грамма исследуемого образца полимера помещают в пробирку из термостойкого стекла. Держа пробирку почти в горизонтальном положении, нагревают ее дно на внутреннем голубом пламени горелки при температуре 375...450°C. Для уменьшения обугливания нагревание следует проводить как можно быстрее. Парообразный пиролизат конденсируется в виде жидкости в верхней холодной части пробирки. Жидкость переводят непосредственно на пластинку из хлорида натрия и сверху прижимают образец такой же пластинкой. Затем снимают инфракрасный спектр полученного продукта. Заканчивают идентификацию сравнением полученного таким образом спектра со спектром известных веществ.

Метод инфракрасной спектроскопии успешно применяют для идентификации полимеров не только после их предварительного пиролиза. Образцы полимеров могут быть приготовлены в виде пленки, в виде таблеток в KBr или в вазелиновом масле.

Глава 4. Инфракрасная спектроскопия полимеров

При взаимодействии вещества с электромагнитным излучением происходит изменение энергии молекул, которое определяется соотношением Бора:

$$\Delta E = E_{\text{к}} - E_{\text{н}} = h \cdot \nu,$$

где ΔE – изменение энергии системы; $E_{\text{к}}$ и $E_{\text{н}}$ – энергия системы в конечном и начальном состоянии; h – постоянная Планка; ν – частота излучения.

Если энергия конечного состояния выше энергии начального состояния ($E_{\text{к}} > E_{\text{н}}$), т. е. ΔE положительно, это соответствует поглощению излучения и, наоборот, при отрицательном значении ΔE , т.е. $E_{\text{к}} < E_{\text{н}}$, происходит излучение энергии. В первом случае мы имеем дело со спектрами поглощения, во втором – с эмиссионными спектрами.

Электромагнитное излучение может быть охарактеризовано либо волновыми, либо энергетическими параметрами. Волновой параметр может быть выражен длиной волны λ (в Å, нм, ммк, мк, см, м) или частотой колебания ν , см⁻¹.

Между длиной волны и частотой существует следующее соотношение:

$$\lambda \cdot \nu = c \text{ или } \nu = \frac{c}{\lambda}, \quad (1)$$

где λ – длина волны; ν – частота; c – скорость света. Поскольку скорость и длина волны света изменяются при прохождении через различные среды, именно частота является наиболее характерным свойством. Кроме того, частота связана с энергией фотона соотношением

$$E = h \cdot \nu,$$

где h – постоянная Планка.

Часто используют волновое число (также называемое частотой), измеряемое в обратных сантиметрах (см⁻¹): $\nu = 1/\lambda$.

Из уравнения (1) видно, что волновое число $1/\lambda$ пропорционально частоте. Волновые числа используют вместо частот для удобства, чтобы избежать необходимости использовать величину скорости света, которая является экспериментальной константой и может слегка изменяться в зависимости от метода измерения.

Энергия переходов между двумя энергетическими уровнями может быть измерена в электронвольтах (эВ) или калориях (кал).

Связь между энергетическими и волновыми параметрами выражается следующим соотношением:

$$\lambda, \text{ нм} = \frac{10^7}{\nu}, \text{ см}^{-1} = \frac{28591,2}{E}, \text{ ккал/моль} = \frac{1239,81}{E}, \text{ эВ};$$

$$\nu, \text{ см}^{-1} = 0,349758 \cdot 10^3 \cdot E, \text{ ккал/моль} = 8,06575 \cdot 10^3 \cdot E, \text{ эВ} = \frac{10^7}{\lambda}, \text{ нм};$$

$$E, \text{ ккал/моль} = 23,0609 \cdot E, \text{ эВ} = 2,85912 \cdot 10^{-3} \cdot \nu, \text{ см}^{-1} = \frac{28591,2}{\lambda}, \text{ нм};$$

$$E, \text{ эВ} = 0,123981 \cdot 10^{-3} \cdot \nu, \text{ см}^{-1} = 4,33634 \cdot 10^{-2} \cdot E, \text{ ккал/моль} = \frac{1239,81}{\lambda}, \text{ нм}.$$

Например, длине волны $\lambda = 400$ нм соответствует волновое число $\nu = 25\,000 \text{ см}^{-1}$, энергия $E = 3,100$ эВ/молекулу или $E = 71,5$ ккал/моль.

В таблице 68 приведен полный спектр электромагнитных волн, который выражен как в энергетических единицах (в электронвольтах), так и в волновых параметрах.

Таблица 68

Спектр электромагнитных волн

| Излучение | λ , см | E , эВ | Процессы, происходящие при поглощении или излучении |
|----------------------------|--------------------------|----------------|---|
| Г-лучи | $10^{-11} \dots 10^{-8}$ | $\sim 10^7$ | Изменения в энергетическом состоянии ядер (спектроскопия Г-резонанса) |
| Рентгеновские лучи | $10^{-8} \dots 10^{-6}$ | $\sim 10^5$ | Изменения в энергетическом состоянии внутренних электронов атомов (рентгеновская спектроскопия) |
| Ультрафиолетовое и видимое | $10^{-6} \dots 10^{-4}$ | ~ 10 | Изменения энергетического состояния внешних электронов (электронные спектры) |
| Инфракрасное | $10^{-4} \dots 10^{-2}$ | $\sim 10^{-1}$ | Колебания атомов в молекуле (колебательные спектры) |
| Микроволновое | $10^{-1} \dots 10$ | $\sim 10^{-3}$ | Колебания атомов в кристаллической решетке, изменения вращательного энергетического состояния |
| Радиоволны | > 100 | $< 10^{-6}$ | Изменения энергетического состояния ядер и электронов (спектроскопия ЯМР, ЭПР) |

Вся область электромагнитного спектра не может быть исследована при помощи одного типа приборов. Экспериментальные методы, используемые в спектроскопии, значительно изменяются при переходе от одной области к другой, однако основные принципы остаются теми же.

Для наблюдения спектров поглощения при любых длинах волн необходимы следующие основные элементы:

- источник света (излучения);
- кювета с образцом;
- приспособление, позволяющее выделять монохроматическое излучение;
- приемник, с помощью которого измеряется интенсивность излучения, прошедшего через образец;
- регистрирующее устройство.

Область электромагнитного спектра, которая изучается при помощи спектральных приборов, основанных на оптическом методе разложения излучения, называется областью оптических спектров.

Длина волны λ электромагнитных волн изменяется в весьма широких пределах: при современном уровне техники можно получить и обеспечить регистрацию электромагнитных волн в интервале длин волн от нескольких тысяч метров до тысячных долей нанометра. Как известно, длина волны связана с частотой соотношением $\lambda = c/\nu$, где $c = 300\,000$ км/с – скорость света в вакууме, следовательно, каждой длине волны соответствует определенная частота колебаний. Соответственно электромагнитные колебания охватывают широкий диапазон частот: от нескольких колебаний в секунду до 1022 Гц. В радиотехнике электромагнитные колебания принято характеризовать частотой колебаний, а в оптике – длиной волны (рис. 125).

Видимый свет, или видимая область спектра, занимает на шкале узкий участок от $\lambda = 380\dots 400$ нм (фиолетовый свет) до $\lambda = 760\dots 780$ нм (красный свет). За пределами видимой области, действующей на человеческий глаз и вызывающей непосредственно зрительные ощущения, расположены невидимые электромагнитные излучения с более короткой длиной волны ($\lambda < 400$ нм) – ультрафиолетовое излучение (УФ-излучение) — и с более длинной ($\lambda > 780$ нм) – инфракрасное излучение (ИК-излучение).

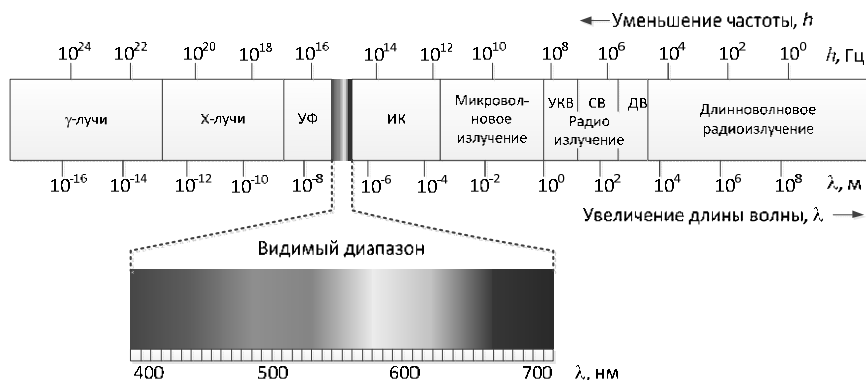


Рисунок 125 – Оптическая область спектра электромагнитного излучения

Из общего спектра условно выделяют оптический диапазон, к которому относят электромагнитные колебания от $\lambda = 0,01$ нм (гамма-излучение) до $\lambda = 10^{-3}$ нм (ИК-излучение).

Положение излучения в спектре определяет его длина волны, которую измеряют в километрах, метрах и сантиметрах в области радиоволн; в миллиметрах, микрометрах и нанометрах – в ближней инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях спектра и в ангстремах – в области рентгеновского излучения, гамма-излучения и космических лучей.

К УФ-области примыкает участок рентгеновского излучения, охватывающий диапазон $\lambda = 0,01 \dots 0,1$ нм. За ними расположена область гамма-излучения с $\lambda < 0,1$ нм. Области рентгеновских и гамма-излучений частично перекрываются.

Рентгеновское излучение возникает в специальных трубках, а гамма-излучение испускается радиоактивными ядрами некоторых элементов. Ниже представлено разделение спектра оптического диапазона на отдельные области.

Оптические спектры простираются от далекой инфракрасной области, граничащей с микроволновой областью, до рентгеновских лучей. В таблице 69 приведена характеристика оптических спектров.

Фундаментальная инфракрасная область спектра, наиболее часто используемая в аналитической работе, лежит между длинами волн 2 и 40 мк, т. е. в пределах волновых чисел от 5000 до 200 см^{-1} .

Инфракрасный спектр поглощения может дать столько же информации, как и большое число простых измерений таких параметров, как плотность, показатель преломления, растворимость и др. Два вещества могут иметь почти одинаковые величины упомянутых выше параметров, но маловероятна идентичность их инфракрасных спектров. ИК-спектры можно легко и быстро получить, причем для этого требуются небольшие количества вещества.

Таблица 69

Характеристика области оптических спектров

| Спектральная область | Инфракрасная | | | Видимая | Ультрафиолетовая | | |
|----------------------|------------------|-----------------|---------|---------|------------------|----------------|-----------------|
| | Далекая | Фундаментальная | Близкая | | Средняя | Область Шумана | Область Лаймана |
| Материал оптики | CaF ₂ | LiF | KBr | Стекло | Кварц | Азот | Вакуум |

Область 2...15 мк или 5000...650 см^{-1} используют наиболее часто, так как было установлено, что в этом интервале лежат полосы поглощения, наиболее характерные для молекулярных структур. Кроме того, в этой области хлористый натрий, являющийся наиболее распространенным материалом для призм и окошек кювет, прозрачен и обнаруживает удовлетворительные дисперсионные характеристики.

При прохождении инфракрасного света через образец полимера некоторые из частот поглощаются, тогда как другие пропускаются. Наблюдаемые при поглощении инфракрасного света переходы связаны с колебательными изменениями в молекуле. Разные связи, содержащиеся в полимерах (C—C, C=C, C—O, C=O, O—H, N—H и т. д.), имеют различные частоты колебаний. Присутствие этих связей в полимерах можно определить путем идентификации характеристических частот как полос поглощения в инфракрасном спектре.

Инфракрасная спектроскопия полимеров касается интервала частот $650 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$ ($15,4 \dots 2,5 \text{ мкм}$). Область частот $650 \dots 10 \text{ см}^{-1}$ называется дальней инфракрасной, а область $4000 \dots 12\,500 \text{ см}^{-1}$ – ближней инфракрасной областью.

Известны два основных типа молекулярных колебаний (рис. 126).

1. Валентные колебания – это ритмическое движение вдоль оси связи, при этом межатомное расстояние то увеличивается, то уменьшается.
2. Деформационные колебания заключаются в изменении углов между связями с общим атомом или в движении группы атомов относительно остатка молекулы, не затрагивающем атомы в самой группе.

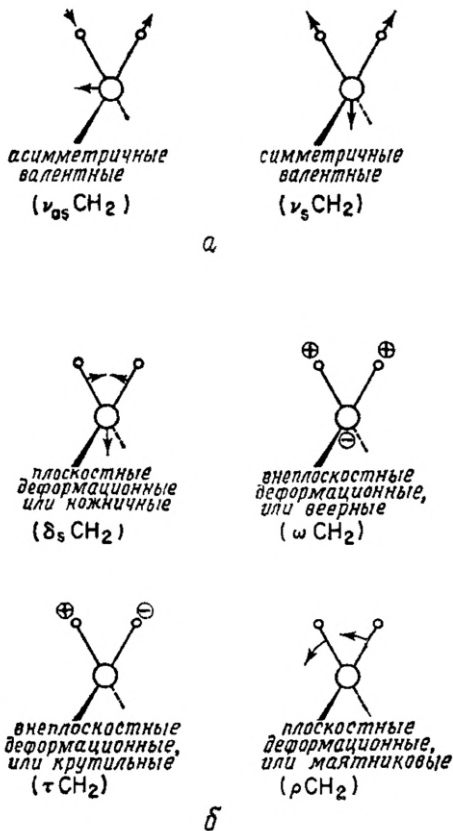


Рисунок 126 – Колебания CH_2 -группы. Знаки «плюс» и «минус» характеризуют движения, перпендикулярные плоскости страницы: *a* – валентные колебания; *б* – деформационные колебания.

Молекула, содержащая n атомов, имеет $3n$ колебательных степеней свободы, три степени свободы описывают вращения и три – трансляции, оставшиеся $3n-6$ степеней свободы представляют собой колебательные степени свободы основных колебаний. Правило $3n-6$ неприменимо к CH_2 -группе, так как последняя представляет собой только часть молекулы.

Редко когда наблюдается точно теоретическое число основных колебаний, так как обертоны (кратные значения данной частоты) и комбинационные тоны (сумма двух других колебаний) приводят к увеличению числа полос, а вследствие других явлений число их уменьшается. К числу последних явлений относятся следующие:

- 1) попадание основных частот вне пределов области $650 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$ ($15,4 \dots 2,5 \text{ мкм}$);
- 2) слишком слабые для наблюдения основные частоты;
- 3) расположение основных частот очень близко друг к другу, так что они сливаются;
- 4) наличие вырожденной полосы от нескольких поглощений одной и той же частоты в молекулах с высокой симметрией;
- 5) неспособность проявления ряда основных колебаний в инфракрасной области вследствие отсутствия требуемого изменения дипольного характера молекулы.

4.1. Приборы для инфракрасной спектроскопии

Принципиальная схема любого спектрального прибора (рис. 127) состоит из трех основных частей: осветительной I, спектральной (оптической) II, и приемно-регистрирующей III.

В осветительную часть входят источник света 1 и конденсорные линзы или зеркала 2, равномерно освещающие входную щель прибора 4. В кювете 3 устанавливаются исследуемый и эталонный образцы.

Спектральная часть (монохроматор) содержит входной объектив 5, диспергирующую систему 6 и выходной объектив 7. В фокальной плоскости 8 устанавливается регистрирующее устройство 9.

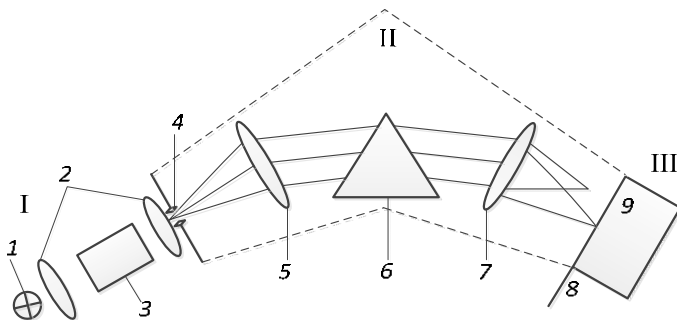


Рисунок 127 – Принципиальная схема спектрального прибора

Конструкция спектрального прибора определяется его оптической схемой, методом регистрации спектра и видом спектрального анализа.

Источники излучения. В молекулярной спектроскопии используются два типа источников излучения – тепловые и газоразрядные. Тепловые имеют непрерывный спектр, газонаполненные – линейчатый. В видимой и близкой ИК-областях применяются газонаполненные лампы с вольфрамовой нитью, в коротковолновой и средней областях – штифт Нерста (глобар). Изготавливается он из оксидов циркония, тория или церия ($7100 \dots 1000 \text{ см}^{-1}$) или карбида кремния ($5500 \dots 600 \text{ см}^{-1}$). В последнем случае диаметр его равен $4 \dots 6 \text{ мм}$, рабочее напряжение – $35 \dots 50 \text{ В}$, сила тока – $3 \dots 5 \text{ А}$, мощность излучения – $150 \dots 250 \text{ Вт}$, температура – 1200°С . Форма кривой распределения энергии силитового стержня близка к форме кривой излучения абсолютно черного тела.

Монохроматор. Монохроматор – оптический прибор, позволяющий производить измерения в широкой спектральной области и в очень узком интервале длин волн. Основным элементом монохроматора является диспергирующая система в виде призмы или дифракционной решетки. Фокусирующими элементами служат зеркала, так как невозможно изготовить линзы, которые были бы прозрачны в обычно используемом инфракрасном диапазоне частот.

Приемники излучения подразделяются на тепловые и фотоэлектрические. В ИК-областях спектра в качестве приемника применяются фотоэлементы, фотосопротивления, болометры. Принцип действия болометра заключается в изменении электрического сопротивления термочувствительного элемента при нагревании. Инфракрасное излучение, попадающее на болометр, вызывает слабый ток малого напряжения, который усиливается с помощью усилителя переменного тока с последующей записью спектральной кривой.

Регистрация спектров поглощения. Обычно спектр записывается с помощью самописца в координатах $k = f(\lambda)$ или $k = f(\nu)$. Спектрофотометры по способу записи разделяются на однолучевые и двухлучевые. Современные двухлучевые спектрофотометры позволяют автоматически зарегистрировать инфракрасные спектры поглощения твердых, жидких веществ в процентах пропускания в различном диапазоне частот.

Градуировка обычно производится по эталонным спектрам (нормалям), волновые числа, максимумы, полосы поглощения которых точно известны (например, полистирол). Спектрофотометры – оптические приборы, позволяющие измерить отношение интенсивности двух световых потоков в зависимости от длины волны. Для повышения качества регистрации спектра поглощения исследуемым веществом желательно устранить сигнал фона – поглощения атмосферными газами, окнами кюветы, где находится образец, и т. д. С этой целью в спектрофотометре используется двухлучевая схема, позволяющая компенсировать фоновый сигнал.

На рисунке 128 приведена принципиальная схема двухлучевого спектрофотометра.

ИК-излучение от источника 1 делится на два пучка системой зеркал 2. Рабочий пучок проходит через кювету с образцом 3, а пучок сравнения – через компенсатор фона 4. С помощью дискотомодулятора 5 пучки попеременно

направляются на входную щель монохроматора 6 и через нее – на дифракционную решетку 7, которая разлагает излучение в спектр и направляет его на выходную щель 8. Монохроматическое изображение щели попадает на приемник – висмутовый болометр 9. В отсутствие исследуемого образца интенсивности рабочего пучка и пучка сравнения одинаковы, в приемнике сигналы от этих пучков вычитаются; на выходе сигнал отсутствует. При поглощении рабочего пучка исследуемым веществом на приемник попадают лучи различной интенсивности, в результате чего в приемнике возникает переменный сигнал. После усиления и преобразования сигнал передается на регистрирующее устройство 10.

При медленном повороте решетки щель 8 последовательно вырезает узкие участки спектра и на регистрирующем устройстве вычерчивается кривая зависимости пропускания от длины волны, т. е. ИК-спектр.

Инфракрасные спектрометры выпускаются для областей от 4000 до 600 см^{-1} (и даже вплоть до 200 см^{-1}).

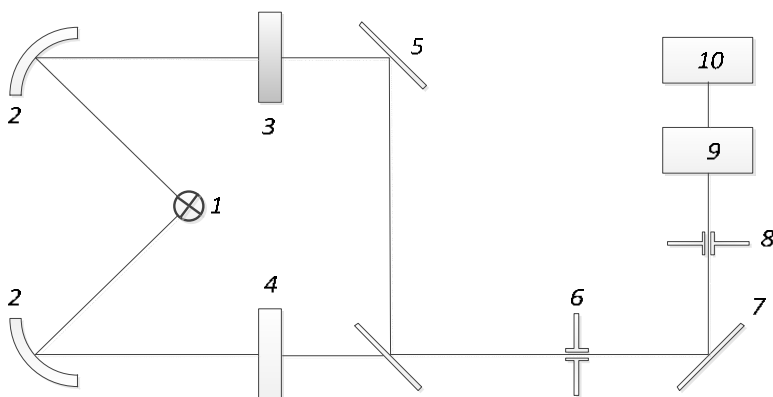


Рисунок 128 – Принципиальная схема двухлучевого спектрофотометра

В настоящее время стала обычной автоматизация записи инфракрасных спектров путем цифрового преобразования сигнала спектрометра. На регистрирующем устройстве приводятся положение, интенсивность и полуширина полос поглощения. С помощью электронного программирующего устройства регулируются циклы ввода образца, сканирование по длинам волн и цифровая запись. Наряду с цифровыми данными приборы также выдают обычные спектры. Число спектров, имеющих в различных атласах, каталогах или других публикациях, превышает 100 тыс. В настоящее время стало возможным использование цифровых данных и программ для поиска и идентификации веществ по имеющимся в каталогах спектрам.

Достоинства приборов классической схемы – простота конструкции, относительная дешевизна. Недостатки – невозможность регистрации слабых сигналов из-за малого отношения сигнал/шум, что сильно затрудняет работу в

дальней инфракрасной области; сравнительно невысокая разрешающая способность (до $0,1 \text{ см}^{-1}$), длительная (в течение нескольких минут) регистрация спектров.

В Фурье-спектрометрах отсутствуют входная и выходная щели, а основным элементом – интерферометр. Поток излучения от источника делится на два луча, которые проходят через образец и интерферируют. Разность хода лучей варьируется подвижным зеркалом, отражающим один из пучков.

Первоначальный сигнал зависит от энергии источника излучения и от поглощения образца и имеет вид суммы большого числа гармонических составляющих. Для получения спектра в обычной форме производится соответствующее Фурье-преобразование с помощью встроенной ЭВМ.

Основным элементом Фурье-спектрометра – интерферометр Майкельсона (или одна из его разновидностей), который настраивается на получение в плоскости выходной диафрагмы интерференционных полос равного наклона (рис. 129).



Рисунок 129 – Интерферометр Майкельсона

Прибором для регистрации Фурье-спектров служит Фурье-спектрометр (рис. 130), основная часть которого – интерферометр Майкельсона. Интерферометр содержит два взаимно перпендикулярных зеркала – неподвижное M_1 и подвижное M_2 и полупрозрачную светоделительную пластину 4, расположенную в месте пересечения падающих пучков излучения и пучков, отраженных от обоих зеркал.

Пучок излучения от источника I , попадая через коллиматор 2 на пластину 4, разделяется на два пучка. Один из них направляется на неподвижное зеркало M_1 , второй – на подвижное зеркало M_2 . Затем оба пучка, отразившись от зеркал, выходят через светоделитель из интерферометра в одном и том же направлении. Далее излучение фокусируется на образце и поступает на детектор излучения 9. Два пучка отличаются друг от друга оптической разностью хода, величина которой меняется в зависимости от положения подвижного зеркала. В результате интерференции пучков интенсивность результирующего потока $I(x)$ периодически меняется (модулируется). Частота модуляции зависит от частоты падающего излучения ν и смещения подвижного зеркала x . В результирующей интерферограмме выделяется так называемая точка нуле-

вой разности хода, или точка белого света. В этой точке для всех частот наблюдается максимум. От нее ведут отсчет смещения подвижного зеркала. Для градуировки перемещений последнего часто используют интерферограмму монохроматического излучения от лазера 3 (обычно на основе He–Ne), введенного в Фурье-спектрометр.

При поглощении образцом излучения с какой-либо частотой наблюдается уменьшение интенсивности интерферограммы, соответствующей этой частоте. После проведения Фурье-преобразования в полученном спектре наблюдается полоса поглощения образца. Преобразование Фурье осуществляют на ЭВМ согласно уравнению

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cdot \cos(2\pi\nu x) \cdot dx.$$

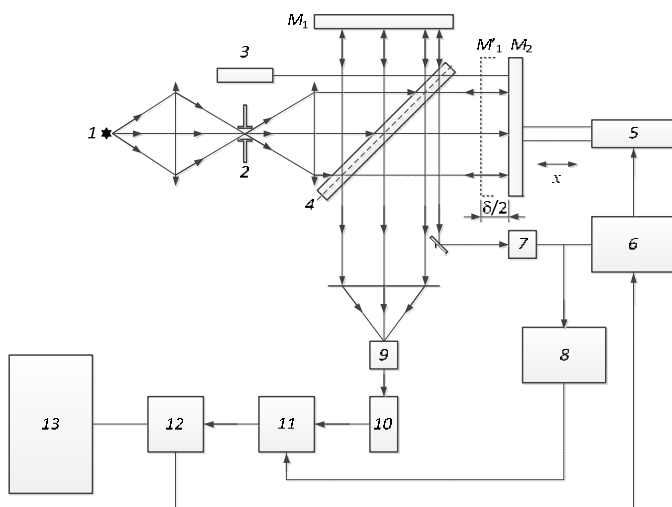


Рисунок 130 – Схема Фурье-спектрофотометра: 1 – источник ИК-излучения; 2 – прерыватель; 3 – лазер; 4 – светоделительная пластина; 5 – сервопривод; 6 – устройство управления сервоприводом; 7, 9 – детектор; 8 – устройство формирования реперных импульсов; 10 – усилитель; 11 – АЦП; 12 – интерфейс связи ЭВМ с регистрирующей и управляющей электроникой Фурье-спектрометра; 13 – управляющая ЭВМ.

Быстрое развитие и широкое применение ФС обусловлены рядом преимуществ Фурье-спектрометра по сравнению с дисперсионными приборами. Так называемый выигрыш Фелжета, или мультиплекс-фактор, связан с тем, что любая точка интерферограммы содержит информацию обо всей исследуемой спектральной области. На детектор в каждый момент поступают сигналы, соответствующие всем частотам. За одно сканирование (за время t_1) регистрируется спектр с таким же отношением сигнал/шум $(S/N)t_1$, как и для дисперсионного спектрометра (но за время t_2 на несколько порядков большее, чем t_1). Если

для получения спектра на Фурье-спектрометре затратить время t_2 , то отношение сигнал/шум возрастает во много раз в соответствии с уравнением $\frac{(S/N)t_1}{(S/N)t_2} = \sqrt{\frac{t_2}{t_1}}$. Другое важное преимущество Фурье-спектрометра – выигрыш

Жакино, или геометрический фактор, определяется отсутствием в нем щелей (задерживающих в дисперсионных спектрометрах до 99,9% излучения), что дает значительный выигрыш в светосиле (примерно в 100...200 раз). Это позволяет уменьшить время регистрации спектров и отношение сигнал/шум, повысить разрешение и уменьшить габариты прибора. Вследствие того, что интерферометр модулирует каждую частоту излучения различным образом, отсутствует влияние рассеянного излучения, это обеспечивает высокую точность измерений даже высокой оптической плотности. Любое излучение, исходящее из образца, не модулируется и не детектируется, так что в спектре отсутствуют ложные сигналы.

Наличие ЭВМ позволяет, кроме вычисления спектра, производить и другие операции по обработке полученных экспериментальных данных, осуществлять управление и контроль за работой самого прибора.

Устройство современного инфракрасного Фурье-спектрофотометра приведено на рисунке 131.

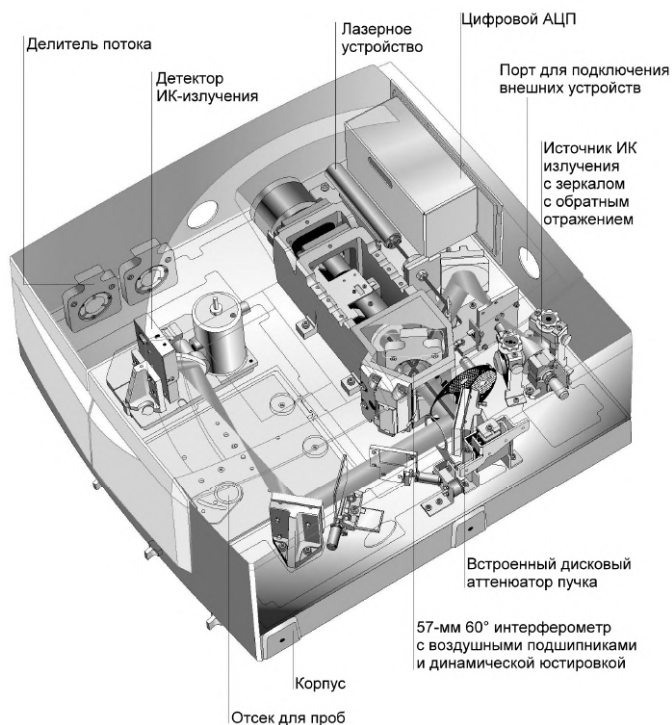


Рисунок 131 – Устройство современного Фурье-спектрофотометра

Для фундаментальной инфракрасной области используется солевая оптика – LiF (до 6 мк), CaF₂ (до 9 мк), NaCl (до 15 мк), KBr (до 27 мк), CsI (до 40 мк). Источником излучения служат силитовые стержни, приемником излучения – термоэлементы, болометры, оптико-акустические приемники.

4.2. Происхождение характеристических спектров

Электроны в атоме движутся вокруг положительного ядра по замкнутым круговым или эллиптическим орбитам. Электроны, которых в атоме может быть много, распределяются по разным орбитам, образуя электронные оболочки. Электроны самой внешней оболочки называются валентными (оптическими) электронами. Порядок распределения электронов по оболочкам не изменяется до тех пор, пока атом не испытывает воздействия, при которых его внутренняя энергия увеличивается, например при соударениях с другими движущимися атомами, с ионами или электронами за счет кинетической энергии этих частиц, а также под действием электромагнитных излучений, например света или рентгеновского излучения. В зависимости от величины кинетической энергии соударяющихся частиц и от энергии излучения возможны различные результаты:

- 1) оптический электрон переводится на более удаленную от ядра замкнутую орбиту (такой атом называют возбужденным);
- 2) оптический электрон выбивается из атома (ионизованный атом);
- 3) один из внутренних электронов выбивается из атома (ионизованный атом).

Состояние ионизации или возбуждения неустойчиво и не может продолжаться длительное время. Атом, потерявший оптический электрон, встречаясь со свободным электроном, захватывает его, т. е. рекомбинирует, и вновь становится нейтральным. Если из атома выбит внутренний электрон, то его место самопроизвольно занимает электрон с более удаленной от ядра внутренней оболочки. Валентный электрон возбужденного атома при определенных условиях может самопроизвольно перейти на более низкую орбиту или же перейти на нее в результате соударений со свободным электроном или другой частицей. При реализации и самопроизвольных переходах внутриатомных электронов на более низкую орбиту атом отдает избыточную энергию в виде электромагнитного излучения – оптического или рентгеновского. В случае переходов валентных электронов наблюдается оптическое характеристическое излучение.

В возбужденном атоме, как и в невозбужденном, оптический электрон располагается только на определенных орбитах, положение которых зависит от заряда ядра и общего числа электронов в атоме. Возможные энергетические состояния возбужденного атома – его энергетические уровни, изображают системой параллельных горизонтальных линий.

Нижняя горизонтальная линия соответствует невозбужденному (основному) состоянию атома, а его положение символизирует значение энергии $E_0 = 0$ (рис. 132). Остальные линии соответствуют различным значениям дополнительной энергии возбужденного атома и помечены буквами E_1 , E_2 , E_3

и т. д. Расстояния между линиями пропорциональны разности уровней энергии атома. Разность энергии каждого верхнего и нулевого уровня называют энергией возбуждения этого уровня. Атом каждого элемента имеет свою систему уровней. Нелинейная молекула, содержащая N атомов, имеет $3n-6$ основных или фундаментальных колебаний, а линейная молекула – $3n-5$ колебаний.

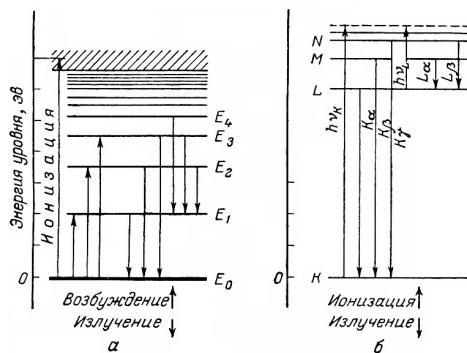


Рисунок 132 – Схема энергетических уровней в атоме: а – оптический спектр; б – рентгеновский спектр.

Вследствие ангармоничности колебаний, кроме основных частот, в спектрах наблюдаются обычно в виде слабых полос обертоны и составные части. Обертоны соответствуют частотам, кратным какой-либо основной частоте, а составные частоты являются суммой или разностью двух различных фундаментальных частот. На рисунке 133 приведена схема энергетических уровней двухатомной молекулы.

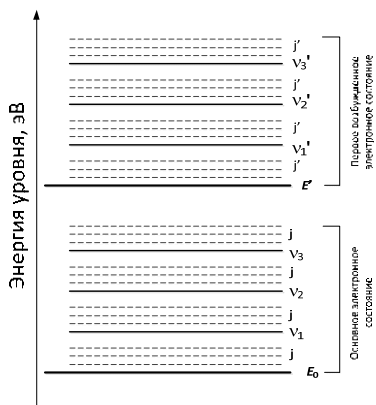


Рисунок 133 – Схема энергетических уровней двухатомной молекулы: E – электронные уровни; j – вращательные уровни; v – колебательные уровни.

Вид кривых поглощения в инфракрасной части спектра сходен с кривыми поглощения в ультрафиолетовой и видимой части. На этом спектре каждая из полос поглощения (пики на спектрограмме) соответствует определенной группе атомов, присутствующей в молекуле. Спектральные данные записываются как зависимость коэффициента поглощения от длины волны, т. е. выражаются с помощью двух переменных величин – фактора интенсивности и фактора длины волны.

Параметр длин волн может быть выражен в обратных сантиметрах (см^{-1}) или нанометрах (нм).

Фактор интенсивности может быть выражен следующим образом:

- $\frac{I}{I_0}$ – пропускание, доля пропущенного излучения;
- $\frac{I}{I_0} \cdot 100$ – пропускание, %;
- $\frac{I_0 - I}{I_0}$ – поглощение, доля поглощенного излучения;
- $\frac{I_0 - I}{I_0} \cdot 100$ – поглощение, %;
- $D = \ln \frac{I_0}{I}$ – оптическая плотность.

В инфракрасной области в ряде случаев применяют величину $\ln \frac{I_0}{I}$. Она используется при вычислении интегральной интенсивности поглощения, которая измеряется площадью под кривой, вычерченной в координатах $\ln \frac{I_0}{I} - \nu, \text{см}^{-1}$.

4.3. Характеристические частоты групп

Экспериментальные исследования большого числа молекул, обладающих одними и теми же химическими группами, показали, что независимо от изменений в остальной части молекулы эти одинаковые группы поглощают в узком интервале частот. Такие частоты получили название характеристических или групповых. К ним относятся, например, колебания групп CH , CH_2 , CH_3 , O-H ,

N-H , NH_2 , C=C , $\text{X}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Y}$, NO_2 и др. Наличие групповых частот вызвано тем, что

в таком колебании наибольшее участие принимает некоторая группа атомов, вклад остальной части молекулы мал, хотя, строго говоря, в каждом колебании изменяются длины всех связей и величины углов между связями.

В двухатомной молекуле частота колебаний ν зависит от двух параметров: массы атомов и силового коэффициента, связанного с упругостью связи. Согласно закону Гука:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{K}{\mu}},$$

где K – силовой коэффициент; μ – приведенная масса, равная $\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$.

В многоатомных молекулах дело обстоит гораздо сложнее. Колебание будет тем более характеристичным, чем больше параметры колеблющейся группы атомов (K и μ) отличаются от остальной части молекулы. Так, характеристичными будут колебания групп, содержащих легкий атом водорода (CH_3 , CH_2 , CH , NH_2 , NH , OH и др.). Группы, содержащие кратные связи $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{C}$ и другие, имеют характерные полосы поглощения, относящиеся к колебаниям, в которых в основном происходит растяжение соответствующих связей.

Если же атомы близки по массе и соединены связями, имеющими близкие силовые коэффициенты, то невозможно выделить колебания, относящиеся к индивидуальным связям. Полосы поглощения отвечают колебаниям большого числа углов и связей. Поэтому любое замещение, небольшое изменение геометрии молекулы приводит к сдвигам полос поглощения.

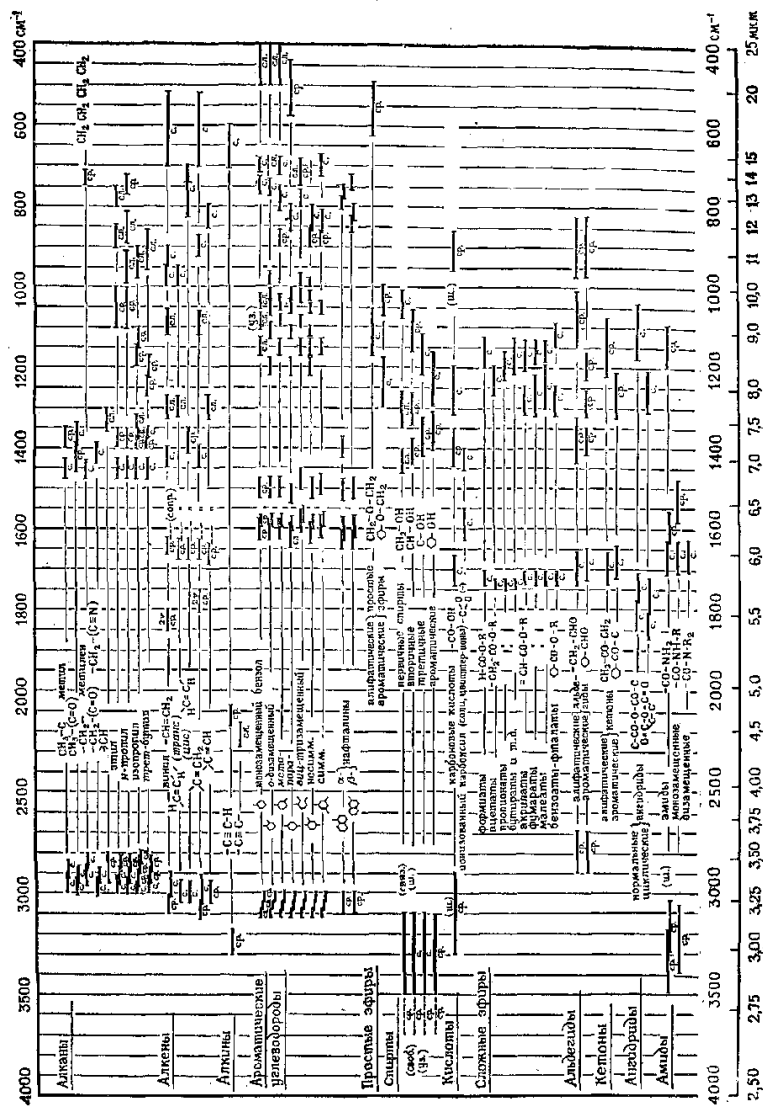
В ряде случаев можно выделить также колебания, при которых применяются преимущественно длины связей или углы между связями. Согласно этому первое колебание называется валентным, а второе – деформационным. Однако всегда следует помнить, что в каждом колебании принимают большее или меньшее участие соседние связи и прилежащие углы, т. е. не существует, строго говоря, чисто валентных или чисто деформационных колебаний (за исключением линейных молекул).

Накопленный экспериментальный материал по характеристическим частотам позволяет проводить структурный анализ органических соединений. На рисунке 134 приведены области поглощения, найденные для некоторых групп органических соединений.

В области наиболее высоких частот ($3600 \dots 2800 \text{ см}^{-1}$) находятся полосы, отвечающие колебаниям групп, содержащих легкий атом водорода, т. е. групп $\text{C}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$, $\text{O}-\text{H}$. Эти колебания являются валентными.

Увеличение массы атомов при сохранении порядка связи сдвигает полосы поглощения в длинноволновую область (в сторону меньших частот). Например, колебания связи $\text{C}-\text{Cl}$ в алифатических соединениях расположены в области $700 \dots 600 \text{ см}^{-1}$.

Полосы поглощения скелета органической молекулы, содержащей связи $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$, находятся в области $1500 \dots 700 \text{ см}^{-1}$, для них нет колебаний, принадлежащих отдельным связям. Характер спектра в этом интервале частот существенно изменяется даже при небольших изменениях в структуре соединений.



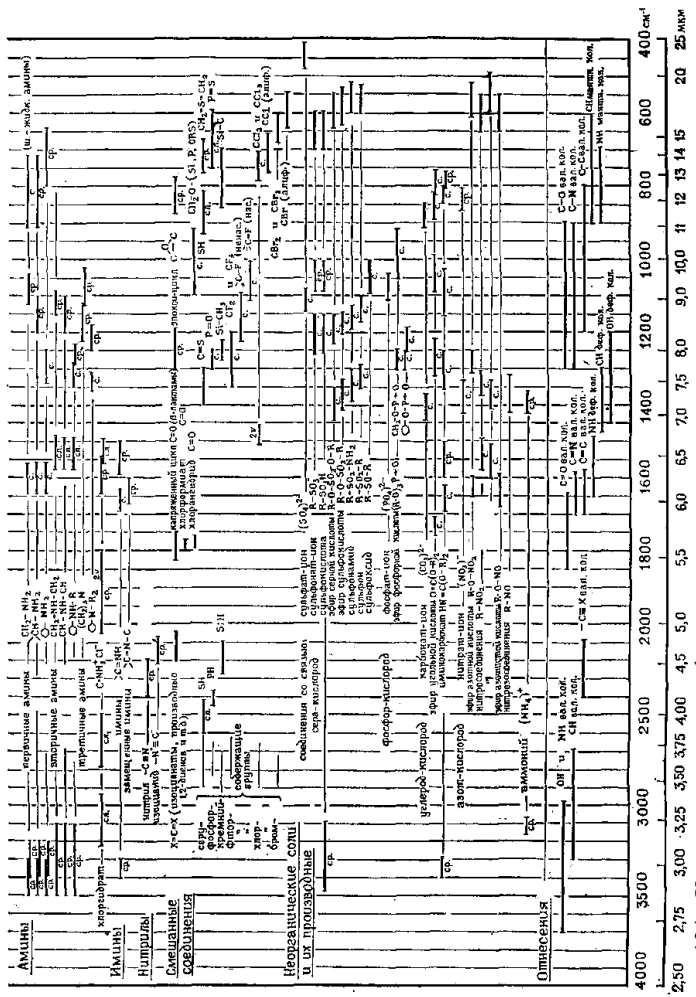


Рисунок 134 – Характеристические инфракрасные частоты поглощения для различных групп, расположенных в соответствии с классами соединений

Это используется для целей идентификации, поскольку каждое соединение имеет присущий только ему набор полос поглощения. Эта область называется областью «отпечатков пальцев» (finger prints).

Увеличение кратности связи (при сохранении массы) вызывает повышение частот. Групповые колебания соединений с двойными связями ($C=C$, $C=O$, $C=N$) лежат в области $1800 \dots 15\,000\text{ см}^{-1}$. Обычно эти колебания не являются чисто валентными, поскольку в них большое участие принимают прилежащие углы и связи. Эта область очень ценна при изучении внутримолекулярных взаимодействий.

Полосы поглощения тройных связей ($C\equiv C$, $C\equiv N$) следует искать в области $2000 \dots 2300\text{ см}^{-1}$, поскольку силовой коэффициент тройной связи больше силовых коэффициентов одинарной и двойной связей.

Колебания, определяемые изменением углов, встречаются в области значительно меньших частот, чем колебания, связанные с растяжением соответствующих связей.

4.4. Идентификация полимеров с помощью ИК-спектроскопии

Для идентификации полимеров в основном используют ИК-область в интервале $200 \dots 4000\text{ см}^{-1}$. В этой области проявляется около 80% основных колебаний молекул важнейших полимеров. Расшифровку ИК-спектров полимеров проводят чаще всего полуэмпирически. Для простоты анализа принимают, что спектр состоит из полос поглощения, которые относятся к колебаниям небольших известных групп макромолекулы. При таком подходе учитывается механическое и электрическое взаимодействие колеблющихся мономерных звеньев. Если силы внутри- и межмолекулярного взаимодействия малы, как это имеет место в аморфных полимерах с нерегулярной структурой, то при решении задач, связанных с идентификацией, можно пользоваться различными полуэмпирическими приближениями. Относительно же кристаллических полимеров, обладающих высокой стерической и конформационной упорядоченностью, этого сделать нельзя, поскольку вследствие значительных внутри- и межмолекулярных взаимодействий в спектре имеется больше полос, чем этого можно было бы ожидать на основании модели колебаний маленького мономерного звена без учета взаимодействия соседних звеньев.

Идентификация кристаллических полимеров ничем принципиально не отличается от приемов идентификации аморфных полимеров и не требует специальной теории. Соответствующие теоретические представления необходимы лишь в том случае, если исследователя интересуют тонкие детали структуры цепи и кристалла полимера.

В реальных полимерах не реализуется 100%-ное присоединение элементарных звеньев по типу «голова к хвосту», в цепи есть разветвления, никогда не бывает очень высокой стереорегулярности и нет полностью спиральной конформации. Макромолекулы имеют различную длину. Возможно перехлестывание цепей и образование складок. В спектрах можно ожидать появление полос, обусловленных остатками мономера, эмульгаторов, катализатора, регуляторов, а также вводимых в реакцию или в готовый полимер стабилизаторов, антиоксидантов, антистатиков и других добавок. Поэтому структурный анализ технических продуктов отличается от анализа химически однородных кристаллических полимеров.

При исследовании пластмасс и других полимерных материалов (лаков, эмалей, клеев и др.) качественный анализ начинают с выделения в чистом виде полимера, отделения его от пластификаторов, растворителей, наполнителей, пигментов и других добавок. Для этого проводят либо фракционную экстракцию различными растворителями, либо дробное осаждение из раствора. При экстракции в раствор в первую очередь переходит пластификатор, а в осадке остается полимер и наполнитель совместно с пигментами. Полимер отделяют от наполнителя и пигментов вторичной экстракцией другим растворителем. В результате получают три фракции: пластификатор, полимер и наполнитель совместно с пигментами. Каждую фракцию анализируют, проводя качественные испытания. Если разделение проводят методом дробного осаждения из раствора, то в осадок переходят полимер и наполнитель, а в растворе остается пластификатор. Из осадка полимер извлекают при помощи соответствующего растворителя. Полимер исследуют, как рассмотрено выше.

Перед проведением ИК-анализа полимера нужно точно установить конечную цель исследования, так как от этого зависит объем и последовательность операций. Если целью исследования является идентификация только его полимерной основы, продолжительность работы значительно сократится.

Для получения ИК-спектра образец полимера помещают на пути одного из лучей двухлучевого инфракрасного спектрофотометра и измеряют зависимость относительной интенсивности проходящего, а следовательно, и поглощаемого света от длины волны или волнового числа. При этом необходимо соблюдать ряд условий:

- для записи спектра необходимо использовать чистый, хорошо высушенный образец;
- должен быть указан метод приготовления образца; чаще всего полимерные образцы готовят в твердом виде: это может быть пленка

и порошки в виде таблеток с KBr или в виде суспензии в вазелиновом масле. При использовании растворенных образцов необходимо указать растворитель, концентрацию раствора и толщину кюветы;

- спектр должен быть достаточно интенсивным и хорошо разрешенным.

На рисунках 135–139 приведены ИК-спектры ряда широко известных полимеров.

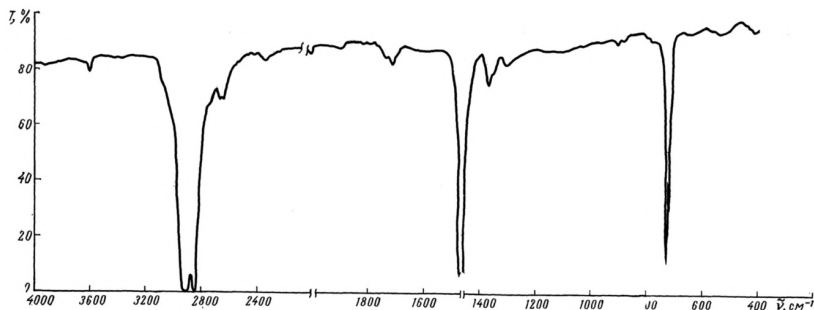


Рисунок 135 – ИК-спектр полиэтилена высокой плотности

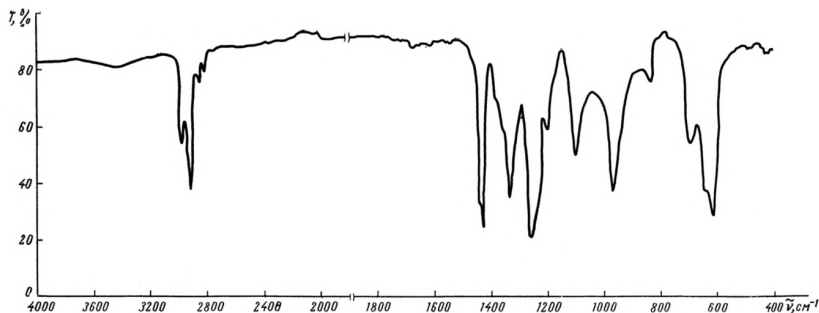


Рисунок 136 – ИК-спектр поливинилхлорида

Если до начала работы уже располагают некоторыми сведениями об исследуемом полимере, можно целенаправленно проводить расшифровку спектра. Расшифровку спектра полимера во многих случаях удастся провести с помощью атласа спектров. Таким же способом возможна идентификация ингредиентов полимерных материалов после их отделения. Спектры наиболее важных полимеров опубликованы.

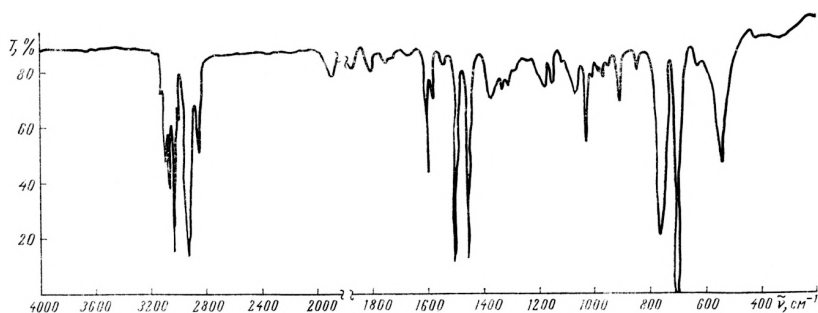


Рисунок 137 – ИК-спектр полистирола

Если же имеют дело с ИК-спектром неизвестного полимера, то идентификацию можно облегчить, проводя до начала работы качественный и количественный химический анализ. Исходя из присутствия или отсутствия таких атомов, как N, O, галоген, S, P или Si, делают предварительные выводы о природе полимера.

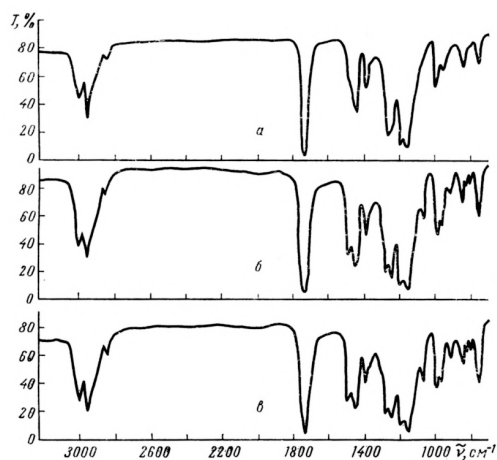


Рисунок 138 – ИК-спектры полиметилметакрилатов различной стереорегулярности: *a* – изотактический; *б* – гетеротактический; *в* – синдиотактический

Изучение ИК-спектров полезно начинать с участков, где расположены полосы поглощения валентных колебаний, например с

3000...2800 см^{-1} . Здесь находятся полосы поглощения СН-связи алкильных групп. Сопоставление частот этих полос дает возможность установить наличие или отсутствие $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ -групп. Затем следует проанализировать полосы поглощения в области 3100...3000 см^{-1} , так как здесь могут находиться полосы валентных колебаний СН-связей, находящихся во фрагментах $=\text{CH}_2$ и $=\text{CH}-$, ароматических и гетероциклических колец. Соотношение интенсивностей полос при 3100...3000 и 3000...2800 см^{-1} может служить приблизительной оценкой соотношения числа «олефиновых» и ароматических водородных атомов к числу «парафиновых» атомов водорода.

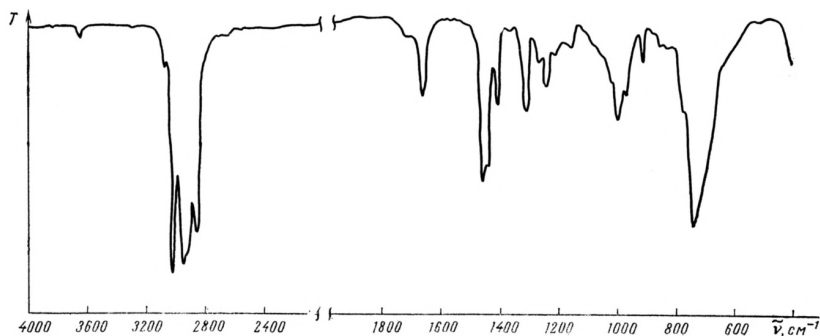


Рисунок 139 – ИК-спектр полибутадиена, обогащенного цис-1,4-изомером

В области 3600...3100 см^{-1} могут находиться полосы поглощения гидроксильной, первичной и вторичной аминогрупп. Полосы эти обычно интенсивны, причем контур и положение полос зависят от участия ОН- и NH-групп в образовании водородных связей. Образование водородных связей, однако, не препятствует расшифровке спектров.

На участке спектра 2400...2100 см^{-1} могут находиться полосы поглощения средней интенсивности, отвечающие колебаниям связей $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ или $\text{C}=\text{C}=\text{C}$.

Область 2000...1500 см^{-1} содержит полосы поглощения карбонильных групп (альдегиды, карбоновые кислоты и их производные), полосы поглощения алкенов, ароматических соединений и гетероциклов, содержащих связи $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{N}=\text{N}$.

Анализ области 1500...600 см^{-1} дает возможность определить наличие в исследуемом образце $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ связей и галогенов.

Отсутствие в ИК-спектре какой-либо характеристической полосы также дает возможность сделать вывод о строении вещества. Так, исходя

из наличия или отсутствия полос поглощения различных химических групп (CO, OH, SO, CN, C-O-C, NCO, NH, CCl, CH_{аром} и др.) или связей (C=C_{алиф}, C=C_{аром}, C≡C) можно определить класс исследуемого образца полимера или, по крайней мере, ограничить круг возможных вариантов. Например, если отсутствует поглощение кислородсодержащих групп, можно сделать вывод, что исследуемый образец не является полимером простых или сложных эфиров, альдегидов, спиртов и их сополимеров и не имеет кислородсодержащих пластификаторов. Быстро и однозначно определяются полимеры, в спектрах которых характеристические полосы достаточно изолированы от других полос, например полосы колебания C≡N при 2270 см⁻¹ в спектрах полиакрилонитрила, сополимеров акрилонитрила или в спектрах изоцианитов.

В таблице 70 приведены области характеристического поглощения химических групп.

Таблица 70

Области характеристического поглощения химических групп

| Группа | Область поглощения, см ⁻¹ | Группа | Область поглощения, см ⁻¹ |
|--|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| O-H | 3760...3360 | CH ₃ или CH ₂ | 1475...1430 |
| N-Y | 3470...3049 | NO ₂ | 1550 и 1340 |
| C-H | 3279...2703 | C≡N | 2300...2200 |
| S-H | 2690...2560 | Фенил | 1500...1065 и 850...700 |
| C-O (ненасыщен. C) | 1300...1170 | Карбонил | 1800...1650 |
| C-O (насыщен. C) | 1170...1050 | Альдегиды и кетоны | 1725...1690 |
| C-Cl | 750...600 | Карбоксил | 1700...1670 |
| CH ₃ -C (алифат.) | 1375 | Карбоксилатные ионы | 1610...1560 |
| (CH ₃) ₂ -C (алифат.) | 1380, 1370 дублет | Аминокислоты | 1615...1510 |
| (CH ₃) ₃ -C (алифат.) | 1367 | — | — |

На рисунке 140 представлена диаграмма корреляций в инфракрасных спектрах полимеров.

Если в ИК-спектре отсутствуют сильно интенсивные валентные полосы поглощения данной функциональной группы, то в образце полимера этой группы нет. Если в спектре отсутствуют валентные полосы поглощения слабой интенсивности, то следует повторить запись спектра с увеличенной концентрацией вещества и только после этого сделать вывод о наличии соответствующей функциональной группы.

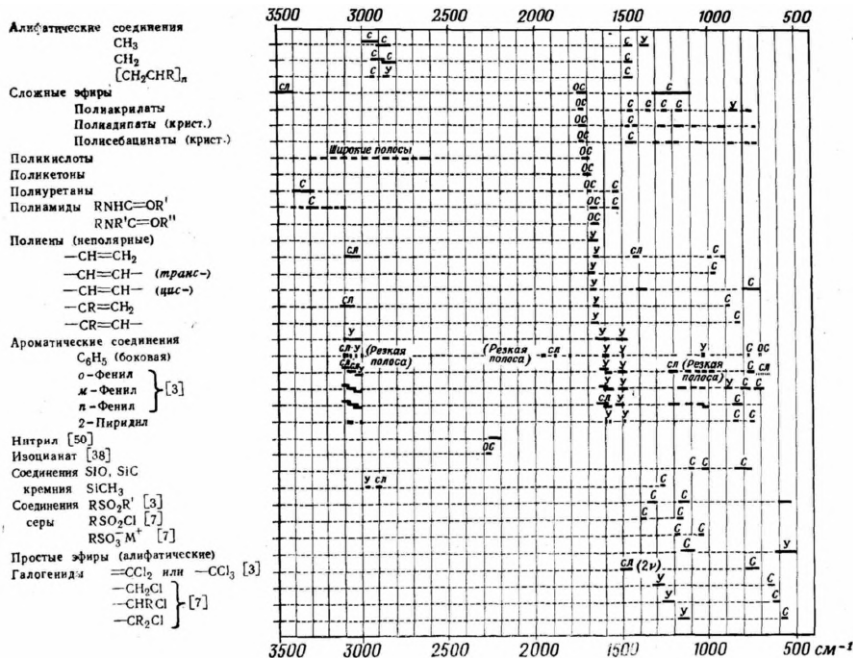


Рисунок 140 – Диаграмма корреляций в инфракрасных спектрах полимеров

Интерпретация спектров осложняется в результате влияния многих факторов, что сопровождается появлением обертонов наряду с основными полосами, а также смещением полос под влиянием соседних групп.

Заключение

В распоряжении химика имеется ряд методов анализа любых соединений – газообразных, жидких и твердых. Выбор метода будет основываться на таких показателях, как скорость, удобство, правильность, наличие подходящего оборудования, число анализов, размер анализируемой пробы, содержание определяемого компонента. Успех или неудача анализа часто зависит от выбора метода. Например, для контроля завершенности процесса важна скорость выполнения анализа, а при оценке качества сырья или готового продукта – правильность и точность анализа.

Если лишь несколько десятилетий назад в ряду инновационной продукции из полимеров были представлены упаковочные пленки, изоляция для кабеля и стационарные телефоны, то сегодня нет ни одной области жизни, где бы ни применялись пластмассы. Можно прогнозировать, что в ближайшие несколько лет результатом технологического прогресса станет разработка экономичных светодиодов и компактных планшетных дисплеев. Ведь только современные полимеры открывают человечеству новые возможности и преимущества. И обратно дороги нет. Если в Европе мгновенно заменить полимеры традиционными материалами, энергопотребление возрастет вполтину.

Полимеры имеют высокую стойкость в таких средах, как щелочи и концентрированные кислоты. В отличие от металлов, они не подвержены электрохимической коррозии. С увеличением молекулярной массы снижается растворимость полимеров в растворителях органического происхождения. Полимеры с пространственной структурой практически не подвержены действию органических растворителей.

Большинство полимеров является диэлектриками. Полимеры в основном относятся к немагнитным веществам. Из всех применяемых конструкционных материалов полимеры имеют наименьшую теплопроводность и наибольшие теплоемкость и тепловую усадку. Тепловая усадка полимеров примерно в 10...20 раз больше, чем металлов. Причиной потери герметичности уплотнительными узлами при низких температурах является стеклование резины и резкое различие коэффициентов расширения металла и резины в застеклованном состоянии.

Для полимеров характерен широкий диапазон механических характеристик, сильно зависящий от их структуры. Кроме структурных параметров, большое влияние на механические свойства полимеров оказы-

вают внешние факторы: температура, длительность и частота или скорость нагружения, давление, вид напряженного состояния, термообработка, характер окружающей среды и др.

Выбор пластмассы для изготовления деталей – одна из важнейших задач, которые необходимо решить, чтобы обеспечить рациональное применение пластмасс.

Выбор пластмасс для изделий требует знания свойств, определяющих их поведение при переработке и эксплуатации изделий, из них изготовленных.

Список литературы

1. *Малкин, А. Я.* Полистирол. Физико-механические основы получения и переработки / А. Я. Малкин, С. А. Вольфсон, В. Н. Кулезнев [и др.]. — М. : Химия, 1975. — 288 с.
2. *Хрулев М. В.* Поливинилхлорид. — М. : Химия, 1964. — 264 с.
3. *Розенберг М. Э.* Полимеры на основе винилацетата. — Л. : Химия, 1983. — 176 с.
4. *Гютербок Г.* Полиизобутилен и сополимеры изобутилена / под ред. И. Я. Фингрут. — Л. : Госнаучтехиздат, 1962. — 353 с.
5. *Волошин, Н. А.* Технология производства полипропилена / Н. А. Волошин, Н. П. Шестак ; НИИТЭХИМ. — М., 1981. — 85 с.
6. *Огородников С. К.* Формальдегид. — Л. : Химия, 1984. — 280 с.
7. *Кноп, А.* Фенольные смолы и материалы на их основе / А. Кноп, В. Шейб ; под. ред. Ф. А. Шутова. — М. : Химия, 1983. — 280 с.
8. *Вирпша, З.* Аминопласты / З. Вирпша, Я. Бжезиньский ; пер. с пол. И. В. Холодовой. — М. : Химия, 1973. — 344 с.
9. Химическая энциклопедия : в 5 т. Т. 1 : А – Дарзана / ред. кол. : И. Л. Кнунянц (гл. ред.) [и др.]. — М. : Сов. энцикл., 1988. — 623 с.
10. Химическая энциклопедия : в 5 т. Т. 2 : Даффа – Меди / ред. кол. : И. Л. Кнунянц (гл. ред.) [и др.]. — М. : Сов. энцикл., 1990. — 671 с.
11. Химическая энциклопедия : в 5 т. Т. 3 : Меди – Полимерные / ред. кол. : И. Л. Кнунянц (гл. ред.) [и др.]. — М. : Большая Рос. энцикл., 1992. — 639 с.
12. Химическая энциклопедия : в 5 т. Т. 4 : Полимерные – Трипсин / ред. кол. : Н. С. Зефилов (гл. ред.) [и др.]. — М. : Большая Рос. энцикл., 1995. — 639 с.
13. Химическая энциклопедия : в 5 т. Т. 5 : Трипсин – Янтарный / ред. кол. : Н. С. Зефилов (гл. ред.) [и др.]. — М. : Большая Рос. энцикл., 1998. — 783 с.
14. *Вацулик П.* Химия мономеров. Т. 1 / под. ред. И. Л. Кнунянца. — М. : ИИЛ, 1960. — 738 с.
15. Момеры для поликонденсации / под. ред. В. В. Коршака. — М. : Мир, 1976. — 632 с.
16. *Киртичников П. А и др.* Химия и технология мономеров для синтетических каучуков. — Л. : Химия, 1981. — 264 с.
17. *Торопцева, А. М.* Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А. М. Торопцева, К. В. Белогородская, В. М. Бондаренко. — Л. : Химия, 1972. — 416 с.

18. *Лосев, И. П.* Практикум по химии высокомолекулярных соединений / И. П. Лосев, О. Я. Федотова. — М. : Госхимиздат, 1962. — 228 с.
19. *Григорьев А. П.* Практикум по технологии полимеризационных пластических масс. — М. : Высш. шк., 1964. — 248 с.
20. *Григорьев, А. П.* Лабораторный практикум по технологии поликонденсационных пластических масс / А. П. Григорьев, О. Я. Федотова. — М. : Высш. шк., 1971. — 232 с.
21. *Кухарский, М.* Лабораторные работы по химии и технологии полимерных материалов / М. Кухарский, Я. Линдеман, Я. Мальчевский [и др.]. — М. : Химия, 1965. — 396 с.
22. *Колесников А. Л.* Технический анализ продуктов органического синтеза. — М. : Высш. шк., 1966. — 332 с.
23. *Скуг, Д.* Основы аналитической химии : в 2 т. / Д. Скуг, Д. Уэст. — М. : Мир, 1979. — Т. 2. — 438 с.
24. *Григорьев, А. П.* Лабораторный практикум по технологии пластических масс / А. П. Григорьев, О. Я. Федотова. — М. : Высш. шк., 1986. — 445 с.
25. *Климова В. А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. — М. : Химия, 1975. — 232 с.
26. *Калинчев, Э. Л.* Выбор пластмасс для изготовления и эксплуатации изделий : справ. изд. / Э. Л. Калинчев, М. Б. Саковцева. — Л. : Химия, 1987. — 416 с.
27. *Каменев, Е. И.* Применение пластических масс : справочник / Е. И. Каменев, Г. Д. Мясликов, М. П. Платонов. — Л. : Химия, 1985. — 448 с.
28. *Богданов В. В.* Методы исследования технологических свойств пластмасс : учеб. пособие. — Л. : Изд-во ЛГУ, 1978. — 176 с.
29. *Ставров, В. П.* Технологические испытания реактопластов / В. П. Ставров, В. Г. Дедюхин, А. Д. Соколов. — М. : Химия, 1981. — 248 с.
30. *Басов, Н. И.* Контроль качества полимерных материалов / Н. И. Басов, В. А. Любартвич, С. А. Любартвич. — Л. : Химия, 1977. — 77 с.
31. *Гурова Т. А.* Технический анализ и контроль производства пластмасс : учеб. пособие. — М. : Высш. шк., 1980. — 200 с.
32. *Торопцева, А. М.* Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А. М. Торопцева, К. В. Белгородская, В. М. Бондаренко. — Л. : Химия, 1972. — 416 с.
33. *Малкин, А. Я.* Реология: концепция, методы, приложения / А. Я. Малкин, А. И. Исаев. — СПб. : Профессия, 2007. — 560 с.
34. *Григорьев, А. П.* Лабораторный практикум по технологии пластических масс. : в 2 ч. Ч. I : Полимеризационные пластические массы : учеб.

- пособие для хим.-технол. вузов / А. П. Григорьев, О. Я. Федотова. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Высш. шк., 1977. — 248 с.
35. *Григорьев, А. П.* Лабораторный практикум по технологии пластических масс. : в 2 ч. Ч. II : Поликонденсационные и химически модифицированные пластические массы : учеб. пособие для хим.-технол. вузов / А. П. Григорьев, О. Я. Федотова. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Высш. шк., 1977. — 264 с.
36. *Баландина, В. А.* Анализ полимеризационных пластмасс / В. А. Баландина, Д. Б. Гурвич, М. С. Клещева [и др.]. — Л. : Химия, 1967. — 512 с.
37. *Гурвич, Д. Б.* Анализ полимеризационных пластмасс / Д. Б. Гурвич, В. А. Баландина. — Л. : Химия, 1988. — 510 с.
38. *Калинина, Л. С.* Анализ поликонденсационных полимеров / Л. С. Калинина, М. А. Моторина, Н. И. Никитина [и др.]. — М. : Химия, 1984. — 296 с.
39. *Кастерина, Т. Н.* Химические методы исследования полимеров, синтетических смол и пластических масс / Т. Н. Кастерина, Л. С. Калинина. — М. : Госхимиздат, 1963. — 284 с.
40. *Аввакумова, Н. И.* Пластические массы органического происхождения. Методы испытаний / Н. И. Аввакумова, Л. А. Бударина, С. М. Дивгун. — М. : Госиздательство стандартов, 1960. — 55 с.
41. Практикум по химии и физике полимеров / под ред. В. Ф. Куренкова. 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Химия, 1990. — 304 с.
42. *Калинчев, Э. Л.* Свойства и переработка термопластов : справ. пособие / Э. Л. Калинчев, М. Б. Саковцева. — Л. : Химия, 1983. — 283 с.
43. *Попова, Г. С.* Анализ полимеризационных пластмасс / Г. С. Попова, В. П. Будтов, В. М. Рябикова [и др.]. — Л. : Химия, 1988. — 304 с.
44. *Малкин, А. Я.* Методы измерения механических свойств полимеров / А. Я. Малкин, А. А. Аскадский, В. В. Коврига. — М. : Химия, 1978. — 336 с.
45. *Годовский Ю. К.* Теплофизические методы исследования полимеров. — М. : Химия, 1976. — 216 с.
46. *Аверко-Антонович, И. Ю.* Методы исследования структуры и свойств полимеров : учеб. пособие / И. Ю. Аверко-Антонович, Р. Т. Бикмуллин. — Казань : Изд-во КГТУ, 2002. — 604 с.
47. Аналитическая химия полимеров : в 3 т. / под ред. Г. Клайна. — М. : ИИЛ, 1963. — Т. 1. — 592 с.
48. Аналитическая химия полимеров : в 3 т. / под ред. Г. Клайна. — М. : Мир, 1965. — Т. 2. — 472 с.
49. Аналитическая химия полимеров : в 3 т. / под ред. Г. Клайна. — М. : Мир, 1966. — Т. 3. — 384 с.

50. Энциклопедия полимеров : в 3 т. Т. 1 : А–К. / под ред. В. А. Каргина. — М. : Сов. энцикл., 1972. — 1224 с.
51. Энциклопедия полимеров : в 3 т. Т. 2 : Л–П. / под ред. В. А. Каргина. — М. : Сов. энцикл., 1974. — 1032 с.
52. Энциклопедия полимеров : в 3 т. Т. 3 : П–Я. / под ред. В. А. Кабанова. — М. : Сов. энцикл., 1977. — 1152 с.
53. Юдин, Е. Я. Звукопоглощение и звукоизоляционные материалы / Е. Я. Юдин, Г. Л. Осипов, Е. Н. Федосеева [и др.]. — М. : Химия, 1966. — 328 с.
54. Карякина М. И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. — М. : Химия, 1977. — 240 с.
55. Грэлльманн, В. Испытания пластмасс : пер. с англ. / В. Грэлльманн, С. Зайдлер ; под ред. А. Я. Малкина. — СПб. : Профессия, 2010. — 720 с.
56. Шах В. Справочное руководство по испытаниям пластмасс и анализу причин их разрушения : пер. с англ. / под ред. А. Я. Малкина. — СПб. : Науч. основы и технологии, 2013. — 732 с.
57. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология : учеб. пособие / М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин [и др.] ; под ред. А. А. Берлина. — СПб. : Профессия, 2008. — 560 с.
58. Казицина, П. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / П. А. Казицина, Н. Б. Куплетская. — М. : Высш. шк., 1971. — 264 с.
59. Дехант, И. Инфракрасная спектроскопия полимеров : пер. с нем. / И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер [и др.]. — М. : Химия, 1976. — 472 с.
60. Купцов, А. Х. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров : справ. / А. Х. Купцов, Г. Н. Жижин. — М. : ФИЗМАТЛИТ, 2001. — 656 с.

*Нэля Михайловна РОВКИНА,
Алексей Алексеевич ЛЯПКОВ*

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ
ИСХОДНЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ
И ИСПЫТАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
*Учебное пособие***

Редакция
естественнонаучной литературы
Ответственный редактор *С. В. Макаров*
Корректор *Т. А. Кошелева*
Выпускающий *Н. А. Крылова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com;
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, 1, лит. А.
Тел.: (812) 412-92-72, 336-25-09.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 15.11.19.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 60×90 ¹/₁₆.
Печать офсетная. Усл. п. л. 27,00. Тираж 100 экз.

Заказ № 045-20.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.