

**Р.С. ДАВЛЕТБАЕВ**

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ**

УДК 543.4, 543.5

ББК 24.46

Составитель: Давлетбаев Р.С..

Представлены методы исследования неметаллических материалов. Рассматриваются общие требования к подготовке образцов и проведению исследований, необходимые расчеты, образцы заполнения протоколов. Учебно-методическое пособие знакомит студентов с современным уровнем развития исследовательской техники и технологии, возможностями различных методов исследования, с их аппаратурным оснащением и условиями проведения эксперимента; формированием навыков сравнительной оценки возможностей разных методов анализа, их достоинств и недостатков для обоснованного выбора оптимального метода исследования того или иного объекта

Учебно-методическое пособие написано в соответствии с программой курса «Аналитическая химия» и предназначено для студентов, обучающихся по направлению 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов».

Табл. 14 Ил. 18 Библиогр. 15

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение

Полимерные материалы

Глава I. Физико-механические методы исследования

Набухание полимеров

Испытания резин при статическом нагружении

Лабораторная работа 1. Определение плотности цепей сетки по механическим свойствам полимера

Лабораторная работа 2. Определение плотности цепей сетки полимеров по данным набухания

Лабораторная работа 3. Определение прочностных свойств резин при растяжении

Лабораторная работа 4. Определение сопротивления резин раздиру

Лабораторная работа 5. Определение сопротивления резин истиранию при скольжении

Лабораторная работа 6. Определение адгезии полимерных покрытий

Лабораторная работа 7. Определение плотности полимеров методом гидростатического взвешивания

Лабораторная работа 8. Определение сорбционного увлажнения (влагопоглощения) полимеров

Лабораторная работа 9. Определение водопоглощения пористых полимеров

Глава 2. Спектральные методы исследования

УФ- спектроскопия: измерение спектров оптического пропускания и поглощения

Инфракрасная спектроскопия

Расшифровка инфракрасных спектров

Лабораторная работа 1. Пробоподготовка в ИК-спектроскопии

Лабораторная работа 2. Определение строения полимеров  
методом ИК-спектроскопии. Регистрация ИК-спектров

Лабораторная работа 3. Спектрофотометрическое определение  
концентрации сульфата меди методами добавок

Лабораторная работа 4. Спектрофотометрическое определение  
концентрации сульфата меди методами стандартов

Лабораторная работа 5. Спектрофотометрическое определение  
концентрации сульфата меди методом градуировочного графика

Лабораторная работа № 6. Спектрофотометрическое определение  
марганца и хрома при их совместном присутствии

Лабораторная работа 7. Определение концентрации и молярной  
экстинкции вещества методом спектрофотометрии

## Введение

Неметаллические материалы – это органические, и неорганические полимерные материалы: различные виды пластических масс, композиционные материалы на неметаллической основе, каучуки и резины, клеи, герметики, лакокрасочные покрытия, а также графит, стекло, керамика. В качестве конструкционных материалов они служат важным дополнением к металлам, в некоторых случаях с успехом заменяют их, а иногда сами являются незаменимыми. Достоинством неметаллических материалов являются такие их свойства, как достаточная прочность, жесткость и эластичность при малой плотности, светопрозрачность, химическая стойкость, диэлектрические свойства, делают эти материалы часто незаменимыми. Также следует отметить их технологичность и эффективность при использовании. Трудоемкость при изготовлении изделий из неметаллических материалов в 5–6 раз ниже, они в 4–5 раз дешевле по сравнению с металлическими. В связи с этим непрерывно возрастает использование неметаллических материалов в машиностроении автомобилестроении, авиационной, пищевой, холодильной и криогенной технике и др.

Двигатели внутреннего сгорания из керамики обходятся без водяного охлаждения, что невозможно при изготовлении их из металла; обтекатели ракет делают только из неметаллических материалов (графит, керамика). Трудно представить домашнюю утварь, аудио- и видеотехнику, компьютеры, спортивное снаряжение, автомобили и другую технику без неметаллических материалов – пластмассы, ламината, керамики, резины, стекла и др.

Основой неметаллических материалов являются полимеры, главным образом синтетические. Создателем структурной теории химического строения органических соединений является А. М. Бутлеров (1826–1886 гг.). Промышленное производство первых пластмасс (фенопластов) – результат работ, проведенных Г. С. Петровым (1907–1914 гг.). С. В. Лебедевым впервые в мире осуществлен промышленный синтез каучука (1932 г.). Н. Н.

Семеновым разработана теория цепных реакций и распространена на механизм цепной полимеризации. Успешное развитие химии и физики полимеров связано с именами видных ученых: П. П. Кобеко, В. А. Каргина, А. П. Александрова, С. С. Медведева, С. Н. Ушакова, В. В. Коршака и др. Развитие термостойких полимеров связано с именем К. А. Андрианова.

В области создания полимерных материалов большой вклад внесен зарубежными учеными: К. Циглером (ФРГ), Д. Наттом (Италия) и др.

Отрасль полимерной технологии развивается динамично. Решающим фактором быстрого развития производства полимеров явилась их конкуренция с традиционными материалами. В настоящее время они стали незаменимыми материалами, без которых не может обойтись ни одна отрасль промышленности. Эта конкуренция продолжается и сейчас. Она зависит от большого числа факторов – экономических, экологических, технических, социальных и др.

По отраслям применения полимерные материалы распределяются следующим образом: упаковка и тара – 34,0 %; строительство – 18,0 %; транспорт – 10,0 %; электроника – 8,0 %; мебель – 8,0 %; хозяйственные товары – 8,0 %; одежда – 2,0 %; прочее – 10,4 %.

Образно говоря, от покорения космических высот до бурения сверхглубинных скважин, от микроскопических деталей электроники до гидроизоляции целых каналов и водохранилищ – всюду современный работник вынужден пользоваться полимерами, конечно, разными, специально разработанными или подобранными для данного конкретного применения.

Полимерная отрасль России предлагает потребителям полимерные материалы с различными химическими, физическими, технологическими, декоративными свойствами. При этом выбор оптимальной марки требует определенных знаний о свойствах полимеров.

## Полимерные материалы

**Полимеры** – это высокомолекулярные химические соединения, состоящие из многочисленных элементарных звеньев (мономеров), представляющих собой одинаковую группу атомов и связанных между собой химическими связями.

Полимеры бывают неорганические и органические, аморфные и кристаллические, все они состоят из мономерных звеньев, соединённых в длинные макромолекулы химическими или координационными связями. Полимер – это высокомолекулярное соединение: количество мономерных звеньев в полимере (степень полимеризации) должно быть достаточно велико (в ином случае соединение будет называться олигомером). Во многих случаях количество звеньев может считаться достаточным, чтобы отнести молекулу к полимерам, если при добавлении очередного мономерного звена молекулярные свойства не изменяются. Как правило, полимеры – вещества с молекулярной массой от нескольких тысяч до нескольких миллионов.

Если связь между макромолекулами осуществляется с помощью слабых сил Ван-Дер-Ваальса, они называются термопласты, если с помощью химических связей – реактопласты. К линейным полимерам относится, например, целлюлоза, к разветвлённым, например, амилопектин, есть полимеры со сложными пространственными трёхмерными структурами.

В строении полимера можно выделить мономерное звено – повторяющийся структурный фрагмент, включающий несколько атомов, что определяет их большую гибкость. Отдельные атомы в мономерах соединены между собой довольно прочными ковалентными химическими связями. Между макромолекулами полимеров действуют значительно более слабые физические связи. Молекулярная масса их составляет от 5000 до 1000000. При таких больших размерах макромолекул свойства веществ определяются не только химическим составом этих молекул, но и их взаимным расположением и строением. Полимеры состоят из большого числа повторяющихся группировок (звеньев) одинакового строения, например

поливинилхлорид  $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$ , каучук натуральный и др. Высокомолекулярные соединения, молекулы которых содержат несколько типов повторяющихся группировок, называют сополимерами или гетерополимерами.

Полимер образуется из мономеров в результате реакций полимеризации или поликонденсации. К полимерам относятся многочисленные природные соединения: белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды, каучук и другие органические вещества. В большинстве случаев понятие относят к органическим соединениям, однако существует и множество неорганических полимеров. Большое число полимеров получают синтетическим путём на основе простейших соединений элементов природного происхождения путём реакций полимеризации, поликонденсации и химических превращений. Названия полимеров образуются из названия мономера с приставкой поли-: полиэтилен, полипропилен, поливинилацетат и т.п.

#### Особые механические свойства полимерных материалов

- Эластичность – способность к высоким обратимым деформациям при относительно небольшой нагрузке (каучуки);
- малая хрупкость стеклообразных и кристаллических полимеров (пластмассы, органическое стекло);
- способность макромолекул к ориентации под действием направленного механического поля (используется при изготовлении волокон и плёнок).

#### Особенности растворов полимеров:

- высокая вязкость раствора при малой концентрации полимера;
- растворение полимера происходит через стадию набухания.

#### Особые химические свойства:

- способность резко изменять свои физико-механические свойства под действием малых количеств реагента (вулканизация каучука, дубление кож и т.п.).

Особые свойства полимеров объясняются не только большой молекулярной массой, но и тем, что макромолекулы имеют цепное строение и обладают гибкостью.

#### Классификация полимерных материалов:

Полимеры разделяют на:

- полимеры (полимерного строения);
- олигомеры (неполимерного строения).

Вещества полимерного строения (полимеры) – состоят из молекул, характеризующихся многократным повторением одного или более составных звеньев и обладают такими свойствами, что они остаются практически неизменными при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев.

Вещества неполимерного строения (олигомеры) также включают определенное число (не более 100) повторяющихся составных звеньев, но любое изменение их числа приводит к изменению свойств.

Классифицируются полимеры:

1. По типу составных звеньев на: неорганические, органические и элементоорганические.

*Неорганические полимеры:* самые распространенные – природные силикаты и алюмосиликаты, составляющие основу земной коры:

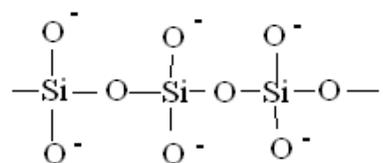


Рисунок 1. Полимерные кремнекислородные цепочки в составе силикатов

*Органические полимеры* – основа большинства пластических масс.

Полиэтилен ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) – один из наиболее распространенных промышленных полимеров. Обладает высокой химической стойкостью,

водо- и газонепроницаемостью. Используется как электроизолятор, а также для производства упаковочных пленок, шлангов и т.п.

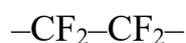
Недостатки: низкая прочность и устойчивость к свету, растворителям (бензин).

*Элементоорганические полимеры* - содержат в составных звеньях макромолекул наряду с углеводородными группами неорганические фрагменты.

Различают элементоорганические полимеры:

- с основными цепями, содержащими атомы других элементов, обрамленными органическими группами;
- с основными цепями, содержащими чередующиеся атомы углерода и других элементов;
- с углеродными основными цепями, обрамленными элементоорганическими группами.

Пример последнего типа элементоорганических полимеров: фторопласт:



2. По происхождению:

- природные (натуральный каучук, белки);
- модифицированные (измененные природные, например, резина);
- синтетические (полученные из низкомолекулярных веществ путем синтеза, например, полиэтилен)

3. По строению макромолекул:

- линейные;
- разветвленные;
- лестничные;
- трехмерные сшитые

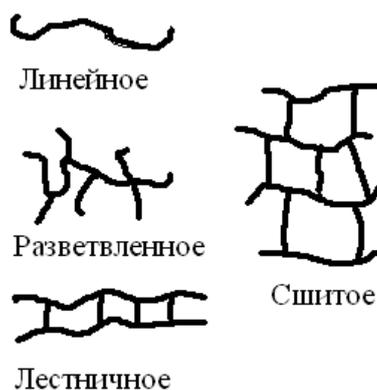


Рисунок 2. Строение макромолекул полимеров.

4. По отношению к нагреванию:

- термопластичные;
- термореактивные.

Термопластичные полимеры – линейные полимеры (полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол) способны обратимо размягчаться при нагреве и отверждаться при охлаждении, сохраняя основные свойства.

Переход в пластичное состояние связан с тем, что межмолекулярные и водородные связи между цепями полимеров разрываются при умеренном повышении температуры.

Термореактивные полимеры – пространственные полимеры с жестким каркасом, которые будучи отверждены, не переходят при нагреве в пластичное состояние. При повышении температуры они претерпевают деструкцию (химическое разложение) и загораются (карбамидные полимеры, фенолформальдегидные и эпоксидные смолы).

Ковалентные связи между цепями этих полимеров имеют прочность того же порядка, что и прочность связей внутри цепи. Поэтому повышение температуры приводит к разрыву связей не только между цепями, но и внутри цепей, то есть к необратимой деструкции термореактивных полимеров.

## Глава I. Физико-механические методы исследования

Для установления химического состава полимеров используются обычные приемы элементного анализа. Одним из методов, наиболее часто применяемых при исследовании полимеров, является деструкция, или расщепление макромолекул на низкомолекулярные вещества, строение которых доказывается обычными способами, – сложная проблема установления структуры высокомолекулярных вещества разбивается на ряд более простых задач, каждая из которых решается отдельно. Зная строение и свойства полученных «осколков» макромолекулы, можно сделать выводы о строении исходного вещества.

В зависимости от природы полимеров и его стойкости к различным воздействиям применяются гидролитический, термический, окислительный и другие методы деструкции.

Наиболее широкое распространение получили методы молекулярной спектроскопии (инфракрасная спектроскопия и метод спектров комбинационного рассеяния), электронного парамагнитного резонанса и ядерно-магнитного резонанса, которые играют в настоящее время главную роль при изучении строения полимеров; большое значение имеют также электронография, рентгенография и электронная микроскопия.

Перечисленные методы дают сведения не только о строении макромолекулы (взаимное расположение и конформация цепей, упорядоченность их укладки, кристалличность), но и о характере теплового движения частиц (подвижность макромолекул и их фрагментов, процессы диффузии), о механизме синтеза полимеров и их химических превращениях, о процессах, протекающих вблизи фазовых границ, о природе взаимодействия макромолекул с растворителями и т. д.

Цепное строение макромолекулы вытекает непосредственно из самих методов получения их при помощи реакций полимеризации и поликонденсации. Только цепным строением может быть объяснена такая важная физико-химическая особенность высокомолекулярных веществ,

как резкое различие их свойств в продольном (вдоль цепи) и поперечном направлении после ориентации (молекулы располагаются вдоль линии растяжки).

Выяснением строения основной цепи далеко не исчерпывается вопрос определения структуры макромолекулы. Необходимо еще установить природу и количество функциональных групп, их взаимное расположение в пространстве, наличие «аномальных» звеньев и некоторых других деталей строения, оказывающих существенное влияние на свойства высокомолекулярных веществ.

Функциональные группы определяют классическими методами органической химии. Важным вопросом является установление взаимного расположения функциональных групп, от которых зависят гибкость макромолекул и способность их к кристаллизации. В некоторых случаях такие сведения могут быть получены при исследовании продуктов деструкции, однако чаще всего эта задача решается изучением отношения самой макромолекулы к специальным реактивам или при помощи спектральных методов.

### **Набухание полимеров**

Набухание полимеров – увеличение объема (массы) полимерного тела в результате поглощения жидкости или ее пара при сохранении им свойства нетекучести (т.е. форма образца обычно не изменяется). Характеризуется степенью набухания – отношением объема (массы) набухшего полимера к его исходному объему (массе); степень набухания увеличивается во времени, постепенно приближаясь к равновесному значению. Поглощение жидкости полимером ограничивается или конечным содержанием аморфной фазы в частично закристаллизованном полимере, или наличием поперечных химических связей между макромолекулами (сшивками) в сетчатых полимерах. В первом случае степень набухания, как правило, невелика даже при относительно большом содержании аморфной фазы (набухание до 2-3-кратного объема), во втором – при малом числе поперечных

химических связей полимер может поглощать очень большое количество жидкости, иногда значительно (в десятки раз) превосходящее массу самого полимера. Предел набухания обусловлен при этом изменением энтропии из-за нарушения равновесной конформации отрезков цепи между узлами сетки при изменении объема полимера во время набухания.

Кинетика набухания определяется сродством жидкости к полимеру и скоростью диффузионных процессов. В пористых полимерах набухание ускоряется в результате капиллярного проникновения в них жидкости. В полимерах, сохраняющих внутренние напряжения, наблюдается временное превышение степени набухания над ее равновесным значением. Набухание в жидкостях, неограниченно совместимых с полимером, приводит к его полному растворению и переходу в вязкотекучее состояние.

### **Испытания резин при статическом нагружении**

Различает прочностные и упруго-релаксационные свойства резин при статическом нагружении. Показатели прочностных свойств характеризуют способность материала сопротивляться разрушению под действием механических напряжений. Обычно определяют прочность при растяжении и сопротивление раздиру (сопротивление разрастанию трещин).

Показатели прочностных свойств при растяжении чаще всего используют в качестве критерия для сравнительной оценки различных резин и контроля их качества. На первый взгляд такой подход ошибочен, так как резиновые изделия в условиях эксплуатации не подвержены столь высоким деформациям, которые реализуются в процессе испытания прочности при растяжении. Однако в действительности срок службы многих резиновых изделий пропорционален прочности при растяжении и сопротивлению раздиру резин. Например, износостойкость резиновой обкладки конвейерных лент общего назначения, деформация, которой ограничена армирующим материалом, пропорциональна прочности резины при растяжении. Долговечность большинства резиновых силовых и противоударных изделий, патрубков и амортизаторов возрастает при повышении прочности резин.

Снижение сопротивления раздиру приводит к разрушению уплотнений из-за выдавливания резины в зазоре между сопрягаемыми поверхностями. По-видимому, показатель прочности при растяжении отражает такие особенности структуры вулканизата, от которых зависит поведение резины при существенно меньшей степени деформации в условиях эксплуатации.

Максимальную прочность имеют резины на основе каучуков, кристаллизующихся при растяжении. С увеличением гистерезисных потерь, в том числе в результате введения наполнителя в резиновые смеси некристаллизующихся каучуков, прочность при растяжении возрастает. Поэтому повышение температуры и скорости растяжения, добавление в резиновую смесь мягчителей и другие факторы, которые снижают способность к ориентации, приводят к уменьшению прочности.

Обычно резины с низким значением относительного удлинения, при разрыве  $E_p$  имеют пониженную прочность при растяжении. В ряде случаев наблюдается пропорциональность между прочностью при растяжении и сопротивлением раздиру. Сопротивление раздиру обычно снижается при уменьшении относительного удлинения при разрыве и гистерезисных потерь, а также при повышении жесткости резины в результате перевулканизации или старения. Сопротивление раздиру в большей степени зависит от рецептурных и технологических факторов, чем предельная прочность при растяжении.

## **Лабораторная работа 1**

### **Определение плотности цепей сетки по механическим свойствам полимера**

**Цель работы** – определить экспериментально величины  $\nu$  или  $M_c$  для различных материалов (разные каучуки) и оценить влияние этого различия на структуру сетки.

**Приборы и материалы:** разрывная машина фирмы Shimadzu, шаблон для вырубki образца для испытаний, испытуемый эластомер.

#### **Теоретические сведения**

Согласно кинетической теории высокоэластичности равновесный модуль сдвига эластомера  $G_\infty$  связан с плотностью цепей сетки  $\nu$  уравнением:

$$G_\infty = RT\nu,$$

где  $T$  – температура,  $K$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $R = 8,315 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$ ).

Однако определение плотности цепей сетки непосредственно по этому уравнению не даёт воспроизводимых результатов, так как величина равновесного модуля возрастает с увеличением деформации образца. Поэтому лучше пользоваться двухпараметрическим уравнением Муни-Ривлина:

$$\sigma/(\lambda - \lambda^{-2}) = 2C_1 + 2C_2 \cdot \lambda^{-1},$$

где  $\lambda$  – степень деформации ( $\lambda = l/l_0$ , здесь  $l_0$  и  $l$  – длина исходного образца и равновесная длина образца при данном напряжении);  $\sigma$  – напряжение, Па ( $\sigma = P/S_0$ , здесь  $P$  – нагрузка, Н;  $S_0$  – площадь поперечного сечения образца, м<sup>2</sup>);  $C_1$  и  $C_2$  – константы, причём константа  $2C_1 = G_\infty$  (Па).

Определив  $\lambda$  при нескольких значениях  $\sigma$  (что достигается изменением нагрузки на образец), находят значение константы  $2C_1$  а затем вычисляют плотность цепей сетки  $\nu$  или среднюю молекулярную массу цепи сетки  $M_c$  по формулам:

$$\nu = 2C_1/(RT), \text{ моль}/\text{м}^3$$

$$M_c = \rho/\nu = \rho RT/2C_1, \text{ г}/\text{моль},$$

где  $\rho$  – плотность эластомера ( $\text{г}/\text{см}^3$ ).

### **Порядок выполнения работы**

Для каждого испытуемого эластомера из пластин толщиной 1-2 мм вырезают по 2-3 образца (для параллельных опытов) в виде полосок длиной 80 мм и шириной  $b_0 = 10$  мм. Шаблон на образец наносят метки на расстоянии  $l_0 = 50$  мм и на рабочем участке в нескольких точках замеряют

толщину ( $h_0$  – среднее значение, мм). По толщине и ширине образца рассчитывают площадь его поперечного сечения  $S_0$ .

Образец закрепляют в зажимах модульной рамки так, чтобы нанесённые метки строго совпадали с наружным краем зажимов, записывают вес нижнего зажима ( $P_1$ ) и через 10-15 минут замеряют и записывают соответствующую этой нагрузке длину образца  $l_1$ . На нижний зажим навешивают коромысло и через 10-15 минут записывают длину образца  $l_2$  при нагрузке  $P_2$ , равной сумме весов зажима и коромысла. Затем на коромысло помещают груз (50г) и через 10-15мин записывают длину образца  $l_3$ , соответствующую нагрузке  $P_3$ . Эти операции повторяют до тех пор, пока длина образца не увеличится примерно вдвое, т.е. до расстояния между метками около 100мм. После этого начинают постепенно разгружать образец до полного освобождения от напряжения, последовательно уменьшая груз (по 50-100г) и каждый раз записывая величину оставшегося груза и через 10-15мин длину образца.

Для вычисления напряжения в каждой точке необходимо величину нагрузки (Н) разделить на исходную площадь поперечного сечения образца ( $m^2$ ). Полученные экспериментальные данные оформляют в виде графической зависимости напряжение — деформация (петля механического гистерезиса, рисунок 3). Через средние точки петли проводят линию, принимая её за равновесную (пунктир на рисунок 3).

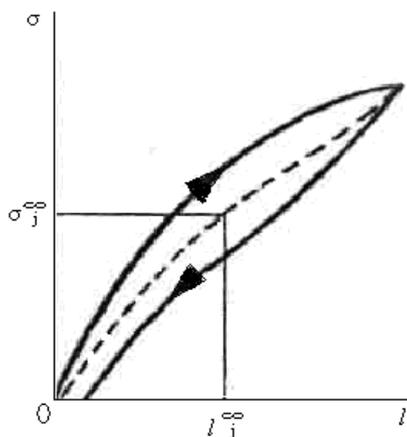


Рисунок 3. Типичная кривая механического гистерезиса

Разбив ось ординат на равномерные отрезки, находят для каждого величину  $\sigma_j^\infty$  и соответствующую ему равновесную длину образца  $l_j^\infty$ . Значения относительной деформации  $\lambda$  для этих точек рассчитывают из соотношения:

$$\lambda = l_j^\infty / l_0.$$

Полученные данные заносят в таблицу 1 и по ним рассчитывают величины, необходимые для графического решения уравнения Муни-Ривлина, которые также записывают в эту же таблицу.

Таблица 1. – Экспериментальные данные для графического решения уравнения Муни-Ривлина.

$\sigma_j^\infty$ , Па	$l_j^\infty$	$\lambda = l_j^\infty / l_0$	$j^{-2}$	$(\lambda_j - \lambda_j^{-2})^2$	$\sigma_j^\infty / (\lambda_j - \lambda_j^{-2})$ , Па	$j^{-1}$

По данным двух последних столбцов таблица 1 строят графическую зависимость в координатах  $\sigma_j^\infty / (\lambda_j - \lambda_j^{-2})$ , Па -  $\lambda_j^{-1}$  (координаты Муни-Ривлина, причем обе оси начинают от нуля). Экстраполируя линейную зависимость до вертикальной оси, получают на ней отрезок, равный  $2C_1$  (Па), по величине которого рассчитывают молекулярную массу цепей сетки  $\overline{M_c}$ .

При оформлении работы следует охарактеризовать исследуемые эластомеры (химическое строение, способ вулканизации, количество вулканизирующего агента и т.п.), описать ход проведения эксперимента, привести нагрузки на образец и его деформации при нагружении и разгрузении, построить график, заполнить таблицу, на её основе построить график в координатах Муни-Ривлина и рассчитать величину  $\overline{M_c}$ . По значениям  $\overline{M_c}$  для различных эластомеров сделать вывод о зависимости этой величины от типа эластомера.

## Лабораторная работа 2

### Определение плотности цепей сетки полимеров

#### по данным набухания

**Цель работы** – определить по данным равновесного набухания плотность цепей сетки различных по строению сетчатых эластомеров.

**Приборы и материалы:** аналитические весы, три бюкса, ножницы, пинцет, фильтровальная бумага, образцы эластомеров, растворитель, диэтиловый эфир.

#### Теоретические сведения

Набухаемость сетчатых полимеров всегда ограничена системой межмолекулярных химических связей. Поэтому по величине равновесного набухания сетчатого полимера можно определить плотность химически связанных цепей сетки  $\nu_{\text{хим}}$  или среднюю молекулярную массу цепи сетки  $\overline{M}_c = \rho_1 / \nu_{\text{хим}}$ , используя уравнение Флори-Ренера:

$$\overline{M}_c = -(\rho_1 / \rho_2) \cdot M_2 \cdot (\varphi^{1/3} - 2\varphi_1/f) / (\ln(1 - \varphi_1) + \varphi_1 + \chi_1 \cdot \varphi_1^2),$$

где  $\varphi_1$  – объёмная доля эластомера в набухшем образце;  $\rho_1$  и  $\rho_2$  – плотности эластомера и растворителя, г/см<sup>3</sup>;  $M_2$  – молекулярная масса растворителя, г/моль;  $f$  – функциональность узлов сетки;  $\chi_1$  – параметр взаимодействия полимер-растворитель.

Экспериментально определяемой величиной является  $\varphi_1$ , которую рассчитывают по массам исходного ( $m_0$ ) и равновеснонабухшего ( $m_n$ ) образцов сетчатого эластомера:

$$\varphi_1 = (1 + (m_n/m_0 - 1) \rho_1 / \rho_2)^{-1}.$$

#### Порядок выполнения работы

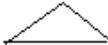
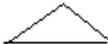
Исследуют два-три образца эластомеров. Функциональность узлов сетки равна 4. Параметр растворителя  $\chi_1$  составляет 0,5.

Из пластины эластомера толщиной 1-2 мм вырезают по 2-3 образца примерно одинаковой массы, но различной формы. Образцы взвешивают на аналитических весах, помещают в предварительно пронумерованные бюксы

(по отдельности для каждого вулканизата) и заливают растворителем из расчёта 5 мл на один образец. Бюксы закрывают крышками и оставляют в шкафу на неделю (их ставят на лист бумаги, где указаны фамилии студентов, номер группы, дата проведения работы, тип эластомера и растворителя). Номера бюксов, форму образцов и их исходные массы записывают в рабочую тетрадь.

Через неделю каждый из образцов поочередно пинцетом вынимают из бюкса, обмакивают в диэтиловый эфир, сушат фильтровальной бумагой и через 30 с взвешивают на аналитических весах. Результаты эксперимента заносят в протокол (таблица 2.).

Таблица 2. – Результаты эксперимента по набуханию образцов.

№ бюкса	Форма образца	$m_0$ , г	$m_n$ , г	$\varphi_1$	Среднее значение $\varphi_1$
1					
					
2					
					

При оформлении работы необходимо охарактеризовать каждый из испытуемых эластомеров (тип каучука, тип и количество вулканизирующего агента), внести в таблицу экспериментальные данные, рассчитать величину  $\varphi_1$  для каждого образца и найти её среднее значение для каждого типа эластомера. По уравнению Флори-Ренера вычислить значения  $\overline{M_c}$  и на основе полученных данных сделать вывод о влиянии типа (или количества) вулканизирующего агента на структуру сетчатого полимера.

## Лабораторная работа 3

### Определение прочностных свойств резин при растяжении

**Цель работы** – научиться определять экспериментальным путем прочностные свойства резин.

**Приборы и материалы:** разрывная машина, шаблон для вырубki образца для испытаний, испытуемый эластомер.

Для определения основных показателей, характеризующих прочность резин при высокоэластическом разрыве, проводят испытания на разрывной машине с маятниковым силоизмерителем.

#### Проведение испытаний

Перед испытанием устанавливают скорость движения нижнего зажима, равную 500 мм/мин, проверяют точность установки стрелок шкалы на нуль. Образец закрепляют в зажимах строго по наружным меткам так, чтобы ось образца совпадала с направлением растяжения.

Приводят в действие механизм растяжения и начинают перемещать указатели шкалы удлинений в соответствии с перемещением меток рабочего участка. Одновременно фиксируют нагрузки, соответствующие удлинениям 100, 200, 300, 500 % (в зависимости от степени растяжения образцов). При фиксации значений показателей по линейке глаза должны находиться на одном уровне с делением шкалы.

После разрыва образца записывают значение нагрузки, соответствующее положению неподвижной стрелки, и удлинение по линейке машины. При разрыве образца вне рабочего участка результаты испытаний не учитываются.

Освобождают из зажимов обе части разорванного образца, укладывают их на ровную поверхность и через одну минуту после разрыва замеряют длину рабочего участка по двум сложенным вместе частям с точностью до 0,05 мм.

## Оформление результатов

На основании экспериментальных данных рассчитывают следующие показатели:

1. Условное напряжение при заданном удлинении (модуль при заданном удлинении):

$$f_{\varepsilon} = P_1 / S_0, \text{ Н/м}^2, \text{ (МПа)},$$

где  $P_1$  – нагрузка, вызывающая заданное удлинение, Н;

$S_0$  – площадь поперечного сечения рабочего участка недеформированного образца, м<sup>2</sup>;

$S_0 = b_0 n_0$ , м<sup>2</sup>, где  $b_0$  – ширина,  $n_0$  – толщина рабочего участка, м.

2. Условная прочность при разрыве:

$$f_p = P_p / S_0 \text{ Н/м}^2, \text{ (МПа)},$$

где  $P_p$  – нагрузка при разрыве образца, Н.

3. Относительное удлинение при разрыве  $\varepsilon_p$ :

$\varepsilon_p$  не рассчитывается, а находится сразу в % по линейке разрывной машины, на которой находится шкала значений, рассчитанных по формуле:

$$\varepsilon_p = [(l_1 - l_0) / l_0] \cdot 100\%,$$

где  $l_0$  – длина рабочего участка, не деформированного образца, м;

$l_1$  – длина рабочего участка в момент разрыва, м.

Отношение удлинений  $l_1 / l_0$  есть степень растяжения образца  $\lambda$ , которая может быть выражена также через  $\varepsilon$ :

$$\lambda = (\varepsilon + 1) \text{ или } \varepsilon = \lambda - 1.$$

4. Относительное остаточное удлинение:

$$\theta = (l_2 - l_0) / l_0 \text{ или } \theta = [(l_2 - l_0) / l_0] \cdot 100\%,$$

где  $l_2$  – длина рабочего участка по двум сложенным вместе частям разорванного образца через 1 мин после разрыва, м.

5. Истинную прочность при разрыве  $\sigma_p$  и истинное напряжение при заданном удлинении  $\sigma_{\varepsilon}$  определяют с учетом изменения площади поперечного сечения образца в ходе испытания. Для расчета истинных

напряжений используют факт постоянства объема рабочей части образца при растяжении, например:

$$S_0 l_0 = S_1 l_1, \text{ откуда } S_1 = S_0 (l_0 / l_1),$$

где  $l_1$  и  $S_1$  - длина и площадь сечения образца при разрыве. Тогда истинное напряжение в образце  $\sigma_p$  равно:

$$\sigma_p = P_1 / S_1 = P_1 l_1 / S_0 l_0 = P_1 / S_0 \cdot l_1 / l_0 = P_1 / S_0 \cdot (\varepsilon_p + 1)$$

или:

$$\sigma_p = f_p (\varepsilon_p / 100 + 1), \text{ МПа,}$$

где  $f_p$  – условная прочность, МПа;  $\varepsilon_p$  – относительное удлинение при разрыве, %.

Соответственно истинное напряжение при заданном удлинении:

$$\sigma_\varepsilon = f_\varepsilon (\varepsilon / 100 + 1), \text{ МПа,}$$

где  $\varepsilon$  – относительное удлинение, соответствующее  $f_\varepsilon$ , %.

За результат испытаний принимают среднее арифметическое значение показателя для всех испытанных образцов. Учитываются результаты испытаний тех образцов, условная прочность которых отклоняется от среднего значения не более, чем на  $\pm 10$  %. Число образцов, оставшихся после разбраковки должно быть не менее трех. В противном случае испытания следует повторить.

Результаты расчетов вносят в таблицу 3.

Значения условной прочности и напряжений округляются до трех значащих цифр, относительного удлинения до 10%. По средним значениям строят кривую растяжения в координатах «напряжение - удлинение»

Таблица 3. – Результаты испытаний на разрывной машине.

Показатели	Образец					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
Размеры рабочего участка:						
ширина, м						
толщина (среднее значение), м						
Площадь поперечного сечения, м <sup>2</sup>						

Показатели	Образец					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
Нагрузка при удлинении, $P_l$ , Н						
200 %						
300 %						
500 %						
Нагрузка при разрыве, $P_p$ , Н						
Относительное удлинение при разрыве, %						
Длина рабочего участка после разрыва, мм						
Условное напряжение при удлинении, $f_\varepsilon$ , МПа						
200 %						
300 %						
500 %						
Условная прочность при разрыве, $f_p$ , МПа						
Относительное остаточное удлинение, %						
Истинное напряжение при заданном удлинении, $\sigma_\varepsilon$ МПа						
Истинная прочность при разрыве, $\sigma_p$ , МПа						

## Лабораторная работа 4

### Определение сопротивления резин раздиру

**Цель работы** – научиться определять экспериментальным путем сопротивление резин раздиру.

**Приборы и материалы:** разрывная машина, шаблон для вырубki образца для испытаний, режущий инструмент, толщиномер, испытуемый эластомер.

Этот метод основан на представлении о раздире как о разрушении резины на участках локальной концентрации напряжений, вызванной надрезом, проколом или сложной формой резинового изделия (образца). Единственно выдвигаемым специфическим для испытания на раздирметодическим требованием является наличие на образце участка концентрации напряжений.

Данный метод предусматривает определение удельной энергии раздира резины в условиях постоянной заданной средней скорости раздира.

## Проведение испытаний

Испытания по определению сопротивления резины раздиру проводятся на разрывных машинах.

Для испытания используют образцы вырубленных из резины толщиной  $(2 \pm 0,2)$  мм. На образец наносят надрез, с помощью режущего инструмента (острой бритвы или ему подобным) глубиной  $0,5 \pm 0,08$  мм, в центральной части образца под прямым углом к его плоскости.

Образец закрепляют в зажимах разрывной машины. Скорость движения нижнего зажима должна составлять 500 мм/мин.

При растяжении образца происходит его раздир в направлении, перпендикулярном направлению растяжения, до разделения образца на части. Фиксируют нагрузку, соответствующую полному разрушению образца. От каждой пробы должно быть испытано не менее 5 образцов.

## Оформление результатов

Сопротивление раздиру  $B$  рассчитывают по формуле:

$$B = P/n_0, \text{ кН/м,}$$

где  $P$  - максимальное усилие, кН;

$n_0$  – первоначальная толщина образца, м.

Результаты испытаний заносят в протокол (таблица 4) и делают вывод о влиянии состава резиновой смеси на сопротивление раздиру.

Таблица 4. – Результаты испытаний на сопротивление раздиру.

Показатели	Образец				
	1	2	3	4	5
Толщина образца, м					
Нагрузка при раздире, кН					
Сопротивление раздиру, кН/м					
Среднее значение					

## Лабораторная работа 5

### Определение сопротивления резин истиранию при скольжении

**Цель работы** – изучение методики определения сопротивления резин истиранию при скольжении

**Приборы и материалы:** прибор для определения сопротивления истиранию при скольжении, штангенциркуль, весы лабораторные, резина различных марок.

### Теоретические сведения

Постепенное разрушение материалов в месте взаимного контакта тел носит название *истирания* или *износа*. То есть истираемость и сопротивление истиранию являются основными показателями износостойкости.

Испытания на сопротивление резин истиранию проводятся при истирании образца в условиях скольжения или качения с проскальзыванием по абразивной (истирающей) поверхности под действием прижимной нагрузки, направленной нормально к поверхности образца.

*Истираемость* определяется как отношение уменьшения объема образца при истирании к работе, затраченной на истирание. *Сопротивление истиранию* определяется как отношение затраченной работы на истирание к уменьшению объема образца при истирании.

### Порядок выполнения работы

Образцы для испытаний по форме и размерам должны соответствовать указанным на рисунке 6. Допускается применять образцы высотой  $(10,0 \pm 0,2)$  мм.

Допускается применение дублированных образцов. В данном случае испытуемую резину в форме квадратных пластин со стороной  $(20,0 \pm 0,5)$  мм и толщиной  $(2,0 \pm 0,5)$  мм наклеивают на образцы из резины с твердостью  $(66 \pm 2)$  условных единиц и изготавливают с уменьшенной на  $(2,0 \pm 0,5)$  мм высотой.

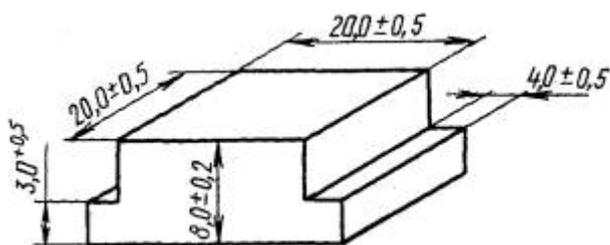


Рисунок 4. Форма и размеры испытываемого образца резины.

Материалом, истирающим резину, является шлифовальная шкурка по ГОСТ 344 марки П2 44А КМ-1 или по ГОСТ 6456 марки П8Г 44А 8НМ или марки П2 14А 10НМ.

Для определения сопротивления резин истиранию при скольжении необходимо получить у преподавателя заранее подготовленные образцы.

Внимательно рассмотреть поверхности испытываемых образцов на наличие раковин, трещин, посторонних включений и других дефектов..

Испытания резин для определения сопротивления истиранию проводят на приборе МИ-2, представленного на рисунке 5, при температуре помещения  $(23 \pm 2)$  или  $(27 \pm 2)$  °С.

Шлифовальную шкурку закрепляют на диске прибора 4 (рисунок 5).

До испытаний исследуемых образцов резины определяют истирающую способность круга шлифовальной шкурки. Для этого берут контрольные образцы наполненной резины на основе каучука СК (М) С-30-АРКМ-15.

Поместить два образца контрольной резины в рамки-держатели, при этом истираемая часть образцов должна выступать из рамки-держателя на  $(3,5 \pm 0,5)$  мм, и приложить к ним нормальную силу ( $N$ ), равную 26 Н (2,6 кгс).

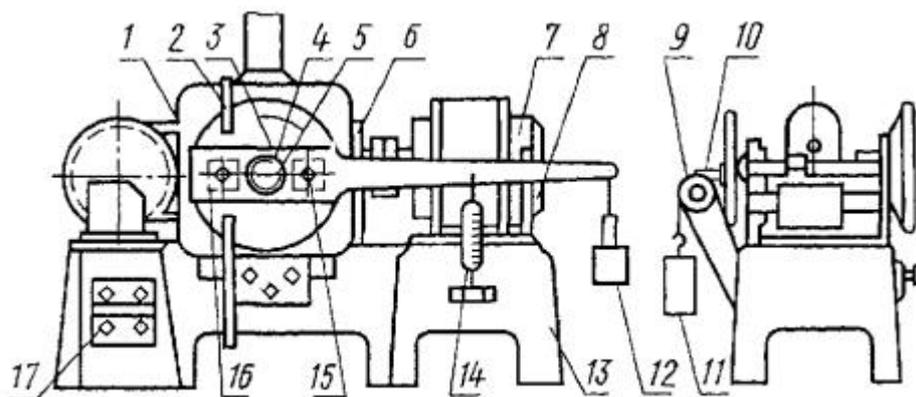


Рисунок 5. Схема прибора типа МИ-2 для определения сопротивления истиранию при скольжении: 1 - кожух; 2 - воздуховод; 3 - неравноплечий рычаг; 4 - диск; 5 - полый вал; 6 - редуктор; 7 - электромотор; 8 - скоба; 9 - ролик; 10 - грузовой стержень; 11 - постоянный груз; 12 - уравнивающий груз; 13 - станина; 14 - динамометр; 15 - винты; 16 - рамка-держатель; 17 – выключатель.

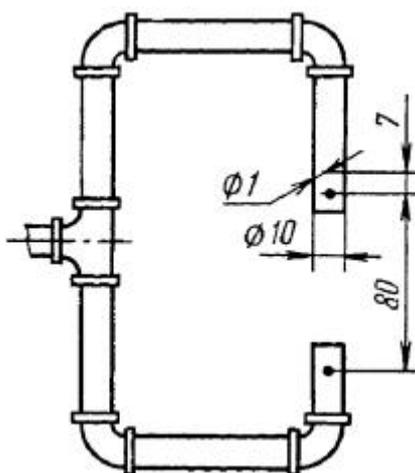


Рисунок 6. Воздуховод, подведенный к прибору МИ-2.

Открыть кран воздуховода, чтобы истирающаяся поверхность обдувалась сухим сжатым воздухом (давление в воздуховоде от 0,10 до 0,15 МПа (1,0 - 1,5 атм)).

Два образца контрольной резины притирают до появления износа на всей поверхности их контакта. Допускается совмещение процессов стабилизации шлифовальной шкурки и притирки образцов.

Притертые образцы освобождают из рамок-держателей, очищают от бахромки и пыли взвешивают на лабораторных весах с погрешностью не более  $\pm 0,001$  г.

Два притертых образца из контрольной резины закрепляют в рамках-держателях в том же положении, что при притирке и прикладывают к ним нормальную силу, равную 26 Н (2,6 кгс).

Включают прибор и проводят испытание в течение 300 с. В ходе испытания периодически примерно через 60 с фиксируют силу трения ( $F$ ). Допускается применять при испытании непрерывную запись изменения силы трения.

Истирание двух образцов проводят одновременно при постоянном радиусе, при расчетной скорости скольжения (по их центру)  $(0,30 \pm 0,05)$  м/с.

По окончании испытания выключить прибор, вынуть образцы из рамок-держателей, очистить от бахромки и пыли и взвесить с точностью до  $\pm 0,001$  г.

Определяют истирающую способность круга шлифовальной шкурки.

По полученным данным необходимо провести расчеты:

Сопротивление истиранию ( $\beta$ ) в Дж/мм<sup>3</sup> (кгс  $\times$  м/см<sup>3</sup>) вычисляют по формуле:

$$\beta = \frac{A}{\Delta V} \cdot K,$$

где  $A$  – работа трения в Дж (кгс  $\times$  м), которую вычисляют по формуле:

$$A = F \times l,$$

где  $F$  – среднее значение силы трения за время испытания, Н (кгс);

$l$  – путь трения, м, вычисляемый по формуле:

$$l = v \times t = \pi \cdot Dn,$$

где  $v$  – скорость скольжения по центру образцов, м/с;

$t$  – время испытания, с;

$D$  – расстояние между центрами образцов, м;

$n$  – число оборотов диска за время испытания.

Расчет работы трения для прибора типа МИ-2.

Работу трения двух образцов ( $A$ ) в Дж (кВт  $\times$  ч), определяемую на приборе, вычисляют по формулам:

$$A = 2\pi n(P_1R + P_2a + P_3R), \text{ Дж}$$

или

$$A = \frac{2\pi n(P_1R + P_2a + P_3R)}{3,67 \cdot 10^{10}}, \text{ кВт} \cdot \text{ч},$$

где  $n$  – число оборотов диска за время испытания;

$a$  – расстояние от точки закрепления пружинного динамометра до центра вращения рычага, м (см);

$R$  – расстояние от точки подвеса груза ( $P_1$ ) до центра вращения рычага, равное 0,42 м (42 см);

$P_1$  – среднее значение силы, приложенной к длинному плечу рычага для уравновешивания вращающего момента, создаваемого трением образцов об истирающую поверхность, Н (гс);

$P_2$  – среднее показание пружинного динамометра во время испытания, Н (гс);

$P_3$  – постоянная прибора, Н (гс).

Способ определения  $P_3$  указан в технической документации на прибор МИ-2;

$3,67 \times 10^{10}$  – коэффициент пересчета работы трения в гс  $\times$  см на кВт  $\times$  ч.

При отсутствии пружинного динамометра в расчетной формуле слагаемое  $P_2a$  трехчлена в скобках равно нулю.

Вычисление *силы трения* и *коэффициента трения*.

Коэффициент трения ( $\mu$ ) вычисляют по формуле:

$$\mu = \frac{F}{N},$$

где  $F$  – сила трения, Н (кгс);

$N$  – нормальная сила, Н (кгс).

Силу трения, действующую на два образца ( $F$ ) в Н (кгс), вычисляют по формулам:

$$F = 62(P_1 + \frac{\alpha}{R}P_2 + P_3), \text{ Н}$$

или

$$F = \frac{6,2}{1000} (P_1 + \frac{\alpha}{R}P_2 + P_3), \text{ кгс.}$$

Убыль объема резины ( $\Delta V$ ) в  $\text{мм}^3$  ( $\text{см}^3$ ) двух испытуемых образцов вычисляют по формулам:

$$\Delta V = \frac{10^9(m_1 - m_2)}{\rho}, (\text{мм}^3)$$

или

$$\Delta V = \frac{m_1 - m_2}{\rho}, (\text{см}^3)$$

где  $m_1$  – масса двух образцов до испытания, кг (г);

$m_2$  – масса двух образцов после испытания, кг (г);

$\rho$  – плотность резины,  $\text{кг/м}^3$  ( $\text{г/см}^3$ ).

Коэффициент ( $K$ ), учитывающий истирающую способность шлифовальной шкурки, вычисляют по формуле

$$K = \frac{\alpha_d}{\alpha_s},$$

где  $\alpha_d = \frac{\Delta V}{A}$  – истираемость контрольной резины на данной шлифовальной шкурке,  $\text{м}^3/\text{ТДж}$  ( $\text{см}^3/\text{кВт} \times \text{ч}$ );

$\alpha_s$  – истираемость контрольной резины на шлифовальной шкурке, истирающую способность которой принимают равной  $70 \text{ м}^3/\text{ТДж}$  ( $250 \text{ см}^3/\text{кВт} \times \text{ч}$ ).

Истираемость ( $\alpha$ ) в  $\text{м}^3/\text{ТДж}$  ( $\text{см}^3/\text{кВт} \times \text{ч}$ ) вычисляют по формуле:

$$\alpha = \frac{\Delta V}{A} \cdot \frac{1}{K}.$$

Истирающая способность шкурки при нормальной силе  $26 \text{ Н}$  ( $2,6 \text{ кгс}$ ) по истираемости ( $\alpha_d$ ) контрольной резины должна быть  $45 - 80 \text{ м}^3/\text{ТДж}$  ( $160 - 300 \text{ см}^3/\text{кВт} \times \text{ч}$ ). Если круг шлифовальной шкурки с истирающей способностью соответствует, то ее используют для дальнейших испытаний.

При уменьшении истирающей способности круга шлифовальной шкурки на 20 % и более его заменяют новым.

Далее проводят испытания на исследуемых образцах резины.

Два образца испытываемой резины закрепляют в рамках-держателях 16 прибора, притирают их и испытывают по описанной выше методике.

Испытание проводят на двух образцах при нормальной силе, равной 26 Н (2,6 кгс).

Таблица 5. Результаты испытания контрольных резин.

Контрольная резина	Масса (m), гр		Время испытания (t), с	Убыль объема резины ( $\Delta V$ ), мм <sup>3</sup>	Среднее значение силы трения за время испытания F, Н	Работа трения двух образцов (A), Дж (кВт × ч)	Сопротивление истиранию ( $\beta$ ), Дж/мм <sup>3</sup>	Коэффициент (K), шлифовальной шкурки
	до испыт-я	по сле испыт-я						

Таблица 6. Результаты испытания исследуемых резин.

Марка резины	Масса (m), гр		Время испытания (t), с	Убыль объема резины ( $\Delta V$ ), мм <sup>3</sup>	Среднее значение силы трения за время испытания F, Н	Работа трения двух образцов (A), Дж (кВт × ч)	Сопротивление истиранию ( $\beta$ ), Дж/мм <sup>3</sup>	Истираемость ( $\alpha$ ) в м <sup>3</sup> /ТДж	Коэффициент (K), шлифовальной шкурки
	до испыт-я	после испыт-я							

В зависимости от износостойкости испытуемых резин продолжительность испытания может быть изменена, при этом потеря массы резины не должна быть менее 0,05 г.

Так же необходимо произвести расчеты и результаты занести в таблицу 6.

Сделать выводы по полученным результатам.

## **Лабораторная работа 6**

### **Определение адгезии полимерных покрытий**

**Цель работы:** изучение поверхностных свойств материалов с лакокрасочным покрытием.

**Приборы и материалы:** Прибор У-1А, режущий инструмент (лезвие или т.п.), мягкая кисть, липкая лента, лупа, исследуемые образцы с лакокрасочным покрытием.

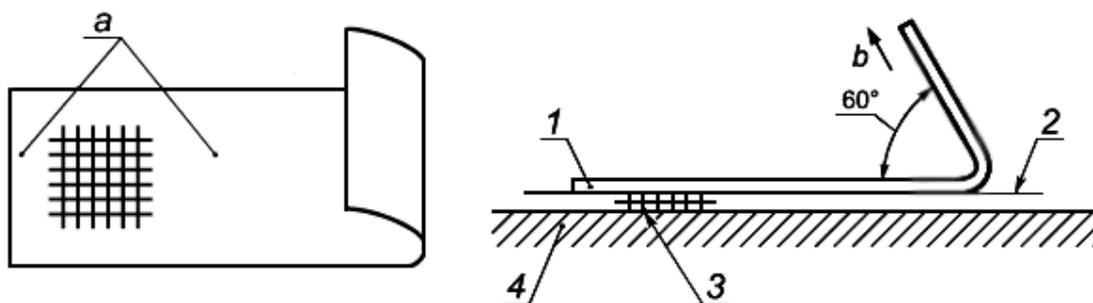
#### **Определение адгезии методом решетчатого надреза**

Метод определения адгезии (устойчивости к отслаиванию) одно- или многослойного лакокрасочных покрытий и системы покрытий к окрашиваемой поверхности и/или между слоями при решетчатом надрезе (прямоугольная решетка). Надрез должен доходить до окрашиваемой поверхности. Метод не применим при толщине покрытия более 250 мкм.

Испытания проводят при температуре  $23 \pm 2$  °С и относительной влажности воздуха  $50 \pm 5\%$  на пластинках с покрытием, полученным стандартным методом. Число надрезов в каждом направлении решетчатого рисунка должно равняться 6. Расстояние между надрезами зависит от толщины покрытия: от 0 до 60 мкм – 1 мм; от 61 до 120 мкм – 2 мм; от 121 до 250 мкм – 3 мм.

Режущий инструмент держат перпендикулярно поверхности и делают 6 параллельных надрезов. Аналогично делают надрезы в перпендикулярном направлении, чтобы получилась решетка.

После нанесения надрезов для удаления отслоившихся кусочков покрытия несколько раз проводят мягкой кистью по поверхности решетки в диагональном направлении. Затем отрезают кусок липкой ленты длиной около 75 мм. Центр ленты помещают на решетку (рисунок 7, а) параллельно одному из направлений надрезов и разглаживают ленту пальцем по поверхности решетки и на расстоянии не менее 20 мм за решеткой.



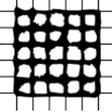
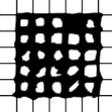
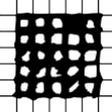
а) Положение липкой ленты относительно решетки

б) Положение непосредственно перед удалением с решетки

Рисунок 7. – Расположение липкой ленты: а - разглаженная поверхность; б - направление удаления (1 - лента; 2 - покрытие; 3 - разрезы; 4 - окрашиваемая поверхность).

Таблица 7. – Классификация результатов испытания.

Классификация в баллах	Описание	Внешний вид поверхности надрезов с отслаиванием (пример для шести параллельных надрезов)
0	Края надрезов полностью гладкие; ни один из квадратов в решетке не отслоился	
1	Отслоение мелких чешуек покрытия на пересечении надрезов. Площадь отслоений немного превышает 5% площади решетки	

Классификация в баллах	Описание	Внешний вид поверхности надрезов с отслаиванием (пример для шести параллельных надрезов)
2	Покрытие отслоилось вдоль краев и/или на пересечении надрезов. Площадь отслоений немного превышает 5%, но не более 15% площади решетки	
3	Покрытие отслоилось вдоль краев надрезов частично или полностью широкими полосами и/или отслоилось частично или полностью на различных частях квадратов. Площадь отслоений превышает 15%, но не более 35% площади решетки	
4	Покрытие отслоилось вдоль краев надрезов широкими полосами и/или некоторые квадраты отделились частично или полностью. Площадь отслоений превышает 35%, но не более 65% площади решетки	
5	Любая степень отслаивания, которую нельзя классифицировать 4-м баллом шкалы	

Через 5 минут липкую ленту удаляют, взяв за свободный конец и отрывая плавно в течение 0,5...1,0 с при угле отрыва, близком к 60°. После внимательно исследуют поверхность надрезов испытуемого покрытия невооруженным глазом или с помощью лупы классифицируют в соответствии с приведенными в стандарте иллюстрациями по 6-балльной шкале оценки. Адгезия покрытия определяется путем сравнения решетки надрезов с таблицы 7, приведенной с ГОСТ 31149.

### **Определение прочности покрытия при ударе**

Определение прочности покрытия при ударе проводится в соответствии с ГОСТ 4765-73. Данный метод основан на определении максимальной высоты, при падении с которой груз определенной массы не

вызывает видимых механических повреждений на поверхности пластинки с лакокрасочным покрытием.

Для испытания использовался прибор типа У-1А, показанный на рисунке 8.

Прибор состоит из станины 1, наковальни 2, двух стоек 3, скрепленных траверсой 4, бойка с шариком 10, конуса 5, направляющей трубы 6 со свободно падающим грузом и приспособлением для удержания и сбрасывания груза 8, указательной стрелки 7. В верхней части трубы имеется колпак 9.

На поверхности направляющей трубы имеется шкала длиной 50 см с делением через 1 см, а внутри трубы свободно перемещается груз массой 1 кг. Этот груз может быть закреплен на любой высоте с помощью специального приспособления. В траверсе под центром наковальни имеется отверстие, в котором свободно перемещается боек с наконечником в виде шарика диаметром 8 мм.

Испытанию подвергаются лакокрасочные покрытия, полученные на пластинах (размером 90x20x0,8 мм) из малоуглеродистой стали (марка 08кп) или алюминия и алюминиевых сплавов. Пластинку с покрытием помещают на наковальню пленкой вверх или вниз (обратный удар), следя за тем, чтобы она плотно прилегала к поверхности наковальни.

Участок пластинки, на который будет падать груз, должен находиться на расстоянии не менее 20 мм от края пластинки и не менее 40 мм от центров других участков, ранее подвергшихся удару.

Проведение испытания начинается с установления груза на высоте 10 см, а потом прибор приводят в действие. После удара пластинку внимательно рассматривают в лупу с небольшим увеличением или без нее с целью выявления механического повреждения (трещины, отслаивания).

Если указанные дефекты отсутствуют, то испытание повторяют увеличивая высоту сбрасывания груза каждый раз на 5-10 см до тех пор, пока не обнаружатся первые повреждения покрытия при ударе.

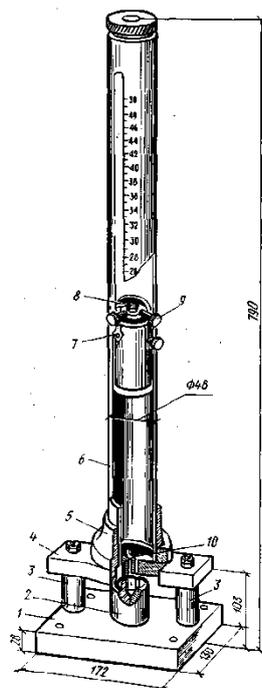


Рисунок 8. Прибор У-1А для определения прочности покрытия при ударе (1 – станина; 2 – наковальня; 3 – стойка; 4 – траверса; 5 – конус; 6 – направляющая труба; 7 – указательная стрелка; 8 – стопор; 9 – стопорный винт; 10 – боек).

Прочность покрытия при ударе условно выражают числовым значением максимальной высоты в сантиметрах, при падении с которой груз не наносит механических повреждений покрытию испытуемого образца.

За результат испытания принимают значение максимальной высоты, при которой получают три положительных определения испытания.

## Лабораторная работа 7

### Определение плотности полимеров методом гидростатического взвешивания

**Цель работы:** научиться определять плотность полимерного материала методом гидростатического взвешивания.

**Приборы и материалы:** аналитические весы, химические стаканы образцы полимеров, дистиллированная вода.

#### Теоретические сведения

Плотность полимера относится к группе физико-механических показателей. Плотность – величина, определяемая как отношение массы тела к занимаемому этим телом объему или площади.

Плотности тел, определенные в среде смачивающих и несмачивающих их поверхность жидкостей, могут сильно различаться. Поэтому обязательно указываются условия, при которых определена плотность полимера.

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

#### **Порядок выполнения работы.**

Для испытания применяют образцы массой 0,2–5,0 г. Получить у преподавателя образцы для определения, взвесить образец с точностью до 0,0001 г – это масса образца ( $m_1$ ). Установить подставку со стаканом, наполненным рабочей жидкостью (дистиллированная вода), на столик весов. После этого образец опускают в стакан с жидкостью до полного его погружения, не касаясь стенок и дна сосуда и следя за тем, чтобы на нем не было пузырьков воздуха, и проводят взвешивание, определяя массу ( $m$ ). Плотность рассчитывают по формуле

$$\rho = m_1 / m_1 - m,$$

где  $m_1$  — вес образца в воздухе, г;  $m$  — вес образца в воде, г.

Результат записывают с тремя знаками после запятой. За результат принимают среднее арифметическое из двух определений.

## Лабораторная работа 8

### Определение сорбционного увлажнения (влагопоглощения) полимеров

**Цель работы:** научиться определять влагопоглощение полимерных материалов.

**Приборы и материалы:** весы аналитические; эксикатор с керамической решеткой, образцы полимеров, дистиллированная вода.

#### Теоретические сведения

Пористые материалы обладают способностью поглощать влагу, содержащуюся в окружающем воздухе. Это явление носит название сорбционного (гигроскопического) увлажнения, которое протекает при отсутствии разности температур воздуха и материала. Влага, поглощаемая пористым материалом из окружающего его воздуха, называется сорбционной.

Если высушенный образец пористого материала поместить в воздушную среду с определенной температурой и относительной влажностью, то с течением времени образец поглотит некоторое количество влаги. При дальнейшем пребывании материала в воздухе с постоянной температурой и влажностью количество поглощаемой влаги останется неизменным. Если изменить температуру или влажность окружающего воздуха, постепенно приходит в соответствие с этими изменениями и количество влаги, содержащиеся в материале.

Процесс поглощения влаги из окружающего воздуха называется сорбцией. Сорбционное увлажнение происходит за счет сил молекулярного взаимодействия между поверхностью материала и молекулами водяных паров, которые обволакивают поверхность его пор и капилляров.

Количество сорбционной влаги зависит от вида материала, упругости водяного пара и температуры воздуха. В материалах с развитой пористой структурой (например, древесина) сорбционной влаги содержится в большем количестве, чем в материалах с более плотной структурой (бетон, кирпич,

керамика). Повышение относительной влажности и понижение температуры воздуха способствует ее увеличению. Зависимость между сорбционной влажностью материала и относительной влажностью воздуха определяется экспериментальным путем.

Влагосодержание материала определяется величиной относительной массовой влажности и выражается в процентах.

### **Порядок выполнения работы**

Образцы испытуемого материала предварительно взвешивают, а затем устанавливают на решетку внутри эксикатора, который частично заполнен водой, при этом вода в эксикаторе не должна соприкасаться с образцами. Эксикатор закрывают и образцы выдерживают в течение 24 ч при температуре  $(22 \pm 5)^\circ\text{C}$ , после чего снова взвешивают.

*Обработка результатов:* сорбционное увлажнение в процентах вычисляют по формуле:

$$W_{\text{сорб}} = (m_1 - m_2) / m_2 * 100\%$$

где  $m_1$  — масса образца после выдержки над водой, г,  $m_2$  — масса сухого образца, г.

Вычисляют среднее арифметическое значение по результатам определений сорбционного увлажнения не менее двух параллельных образцов. Результат записывают с точностью до десятых долей процента.

## **Лабораторная работа 9**

### **Определение водопоглощения пористых полимеров.**

**Цель работы:** научиться определять водопоглощение, пористых полимерных материалов.

**Приборы и материалы:** весы аналитические; эксикатор с керамической решеткой, образцы полимеров, дистиллированная вода.

### **Теоретические сведения**

Под воздействием влаги в полимерных материалах могут происходить существенные изменения, причем в гидрофильных полимерах они

проявляются резче, чем в гидрофобных. Диффузия влаги в полимер сопровождается уменьшением в нем межмолекулярного взаимодействия, которое до определенного уровня может оказаться полезным с точки зрения прочностных свойств, но дальнейшее возрастание влагосодержания оказывает отрицательное воздействие.

В самом общем случае процесс поглощения влаги полимером начинается с набухания и сопровождается увеличением объема и потерей механических и диэлектрических свойств. Вначале, когда молекулы воды, проникая в полимеры, заполняют пустоты и поры, процесс набухания не вызывает значительного изменения общего объема и свойств. По мере развития процесса начинают разрушаться более слабые межмолекулярные связи, а затем разрушаются химические связи.

При невысоких температурах и небольшом времени контакта воды с полимером набухание имеет ограниченный характер и распространяется на небольшую глубину. Однако это тоже приведет к некоторому изменению физико-механических свойств. Влияние контакта полимерного материала с водой будет сказываться в большей степени на свойствах, обусловленных состоянием поверхности материала, а именно на твердости, сопротивлении изгибу и удельном поверхностном электрическом сопротивлении, измерение которого позволяет точнее определить изменение стабильности полимеров.

В композиционных материалах, которыми и являются большинство пластмасс, водостойкость определяется как природой полимера, так и наполнителя, т.е. различных добавок, которые придают определенные свойства готовым полимерным изделиям.

### **Порядок выполнения работы**

Образцы взвешивают, устанавливают на решетку в эксикатор, эксикатор заполняют водой с температурой  $(22 \pm 5)$  °С так, чтобы образцы были погружены в воду на  $(5 \pm 1)$  мм. Уровень воды в эксикаторе необходимо поддерживать постоянным. После выдержки в течение 24 ч образцы

вынимают из эксикатора и переносят на сетчатую подставку, чтобы стекла вода, и через 30 с взвешивают.

*Обработка результатов:* водопоглощение вычисляют по формуле, результат представляют в процентах:

$$W_n = (m_3 - m_2) / V \rho_v \cdot 100\%$$

где  $m_3$  — масса образца после выдержки в воде, г;

$m_2$  — масса сухого образца, г;

$V$  — объем образца, см<sup>3</sup>;

$\rho_v$  — плотность воды, г/см<sup>3</sup>.

Вычисляют среднее арифметическое по результатам определений водопоглощения не менее двух параллельных образцов.

Результат записывают с точностью до десятых долей процента.

*Методики изучения свойств пористой пленки*

1) *Определение открытой пористости.*

Открытая пористость  $W_{\text{откр}}$ , % определяется путем взвешивания сухого и влажного образца. Из пленки вырезается ножницами пластина произвольного размера и взвешивается на аналитических весах с точностью 0,001 г. Это будет масса сухого образца  $m_{\text{сух}}$ . Затем образец помещается в стаканчик с дистиллированной водой и постоянно помешивая выдерживается 20 мин. Этого времени достаточно для пропитки пор водой. Далее образец пинцетом достается из воды, встряхивается от остаточной воды, и опять взвешивается на аналитических весах. Это будет масса влажного образца  $m_{\text{вл}}$ . Данные свести в таблицу 8. Расчет открытой пористости ведут по следующей формуле:

$$W_{\text{откр}} = \frac{\frac{m_{\text{вл}} - m_{\text{сух}}}{\rho_{\text{сж}}}}{\frac{m_{\text{вл}} - m_{\text{сух}}}{\rho_{\text{сж}}} + \frac{m_{\text{сух}}}{\rho_{\text{пол}}}} \cdot 100\%$$

где  $m_{\text{сух}}$  и  $m_{\text{вл}}$  - соответственно масса сухого и влажного образца, г.;  $\rho_{\text{сж}}$  - плотность смачивающей жидкости г/см<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{пол}}$  - плотность полимера, г/см<sup>3</sup>.

Таблица 8. – Определение открытой пористости пленки.

$m_{\text{вл}}, \text{г}$	$m_{\text{сух}}, \text{г}$	$\rho_{\text{скж}}$ $\text{г/см}^3$	$\rho_{\text{пол}}$ $\text{г/см}^3$	$W_{\text{откр}},$ %

## Глава 2. Спектральные методы исследования

### УФ- спектроскопия: измерение спектров оптического пропускания и поглощения

Методы анализа, основанные на поглощении электромагнитного излучения анализируемыми веществами, составляют обширную группу абсорбционных оптических методов. При поглощении света атомы и молекулы анализируемых веществ переходят в новое возбужденное состояние. В зависимости от вида поглощающих частиц и способа трансформирования поглощенной энергии различают:

1. Атомно-абсорбционный анализ, основанный на поглощении световой энергии атомами анализируемых веществ;
2. Молекулярный абсорбционный анализ, т.е. анализ поглощения света молекулами анализируемого вещества в УФ-, видимой и ИК- областях спектра (спетрофотометрия, фотоколориметрия, ИК-спектроскопия);
3. Анализ поглощения и рассеяния световой энергии взвешенными частицами анализируемого вещества (турбидиметрия, нефелометрия);
4. Люминесцентный (флуориметрический) анализ, основанный на измерении излучения, возникающего в результате выделения энергии возбужденными молекулами анализируемого вещества.

Все эти методы иногда объединяют в одну группу спектрохимических или спектроскопических методов анализа, хотя они и имеют существенные различия. Фотоколориметрия и спектрофотометрия основаны на взаимодействии излучения с однородными системами, и их обычно объединяют в одну группу фотометрических методов анализа. В фотометрических методах используют избирательное поглощение света

молекулами анализируемого вещества. Согласно квантовой механике, свет представляет собой поток частиц, называемых квантами или фотонами. Энергия каждого кванта определяется длиной волны излучения. В результате поглощения излучения молекула поглощающего вещества переходит из основного состояния с минимальной энергией  $E_1$  в более высокое энергетическое состояние  $E_2$ . Электронные переходы, вызванные поглощением строго определенных квантов световой энергии, характеризуются наличием строго определенных полос поглощения в электронных спектрах поглощающих молекул, причем поглощение света происходит только в том случае, когда энергия поглощаемого кванта (формула 1.1) совпадает с разностью энергий  $\Delta E$  между квантовыми энергетическими уровнями в конечном ( $E_2$ ) и начальном ( $E_1$ ) состояниях поглощающей молекулы:

$$h\nu = \Delta E = E_2 - E_1 \quad (1.1)$$

где  $h$  – постоянная Планка ( $h = 6,625 \times 10^{-34}$  Дж•с);  $\nu$  – частота поглощаемого излучения, которая определяется энергией поглощенного кванта и выражается отношением скорости распространения излучения  $c$  (скорости световой волны в вакууме  $c = 3 \times 10^{10}$  см/с) к длине волны  $\lambda$ ;  $\nu = c/\lambda$ . Частота излучения  $\nu$  измеряется в обратных секундах ( $\text{с}^{-1}$ ), герцах (Гц).  $1 \text{ Гц} = 1 \text{ с}^{-1}$ .

Длина волны  $\lambda$  измеряется в ангстремах ( $1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-8}$  см), микрометрах ( $1 \text{ мкм} = 1 \times 10^{-6}$  м), нанометрах ( $1 \text{ нм} = 10 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-9}$  м). Энергия излучения характеризуется электромагнитным спектром, охватывающим область от километровых радиоволн до десятых долей ангстрема  $\gamma$ -излучения и космических лучей. Для характеристики участка спектра часто используют также волновое число  $\theta$ , которое показывает, какое число длин волн приходится на 1 см пути излучения в вакууме, и определяется соотношением:  $\theta = 1/\lambda$ . Природа полос поглощения в ультрафиолетовой (10–400 нм) и видимой (400–760 нм) областях спектра одинакова и связана главным

образом с числом и расположением электронов в поглощающих молекулах и ионах. В инфракрасной области (0,8–1000 мкм) она в большей степени связана с колебаниями атомов в молекулах поглощающего вещества.

В зависимости от используемой аппаратуры в фотометрическом анализе различают спектрофотометрический метод – анализ по поглощению монохроматического света и фотоколориметрический – анализ по поглощению полихроматического (немонохроматического) света в видимой области спектра. Оба метода основаны на пропорциональной зависимости между светопоглощением и концентрацией поглощающего вещества.

Фотометрические методы подразделяются на прямые и косвенные. В прямых методах определяемый ион  $M$  с помощью реагента  $R$  переводят в светопоглощающее соединение  $MR$ , а затем измеряют интенсивность светопоглощения раствора этого соединения. При косвенных определениях используют вспомогательные соединения, которые при взаимодействии с определяемым веществом либо разрушаются сами, либо образуют новые светопоглощающие соединения.

### **Основные закономерности светопоглощения**

При прохождении через слой вещества (раствора) светового потока с интенсивностью  $I_0$  его интенсивность в результате поглощения в слое, отражения и рассеяния уменьшается до значения  $I$ . Интенсивности падающего светового потока  $I_0$  и светового потока  $I$ , прошедшего через раствор, можно определить экспериментально. При относительных измерениях поглощения света истинными растворами потерями излучения вследствие отражения и рассеяния обычно пренебрегают. Связь между интенсивностями световых потоков  $I_0$  и  $I$  устанавливается законом Бугера-Ламберта (формула 1): однородные слои одного и того же вещества одинаковой толщины поглощают одну и ту же долю падающей на них световой энергии (при постоянной концентрации растворенного вещества). Математически этот закон выражается уравнением экспоненциальной зависимости:

$$I = I_0 \cdot e^{-al} \quad (1)$$

где  $e$  – основание натуральных логарифмов;  $a$  – коэффициент поглощения;  $l$  – толщина поглощающего слоя.

Отношение:  $T = I/I_0$  называют пропусканием; его значения могут изменяться от 0 до 1. Часто эту величину выражают в процентах. Если величина  $T$  отнесена к толщине слоя в 1 см, то ее называют коэффициентом пропускания.

Поглощение излучения характеризуют оптической плотностью:

$A = \lg(I_0/I) = -\lg T$ . Связь между концентрацией поглощающего раствора и его оптической плотностью  $\lg(I_0/I)$  выражается законом Бера (формула 2): оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации растворенного вещества при постоянной толщине слоя:

$$\lg(I_0/I) = k_1 C, \quad (2)$$

где  $k_1$  – коэффициент пропорциональности;  $C$  – концентрация растворенного вещества.

Зависимость интенсивности монохроматического светового потока, прошедшего через слой окрашенного раствора, от интенсивности падающего потока света, концентрации окрашенного вещества и толщины слоя раствора определяется объединенным законом Бугера-Ламберта-Бера (формула 3): поглощение монохроматического света окрашенным раствором прямо пропорционально концентрации поглощающего свет вещества и толщине слоя раствора, через который он проходит. Данный закон является основным законом светопоглощения и лежит в основе большинства фотометрических методов анализа:

$$I = I_0 \cdot 10^{-kCl}, \quad (3)$$

где  $k$  – коэффициент светопоглощения, зависящий от природы растворенного вещества, температуры, растворителя и длины волны света. Если концентрация  $C$  выражена в молях на литр, а  $l$  – в сантиметрах, то  $k$  представляет собой молярный коэффициент светопоглощения при длине  $\lambda$  и обозначается  $\epsilon_\lambda$ . В таком случае формула 3 примет вид:

$$I=I_0 \cdot 10^{-\varepsilon_{\lambda}Cl}, \quad (4)$$

При соблюдении основного закона светопоглощения оптическая плотность раствора прямо пропорциональна молярному коэффициенту светопоглощения, концентрации поглощающего вещества и толщине слоя раствора:

$$A=\varepsilon_{\lambda}Cl, \quad (5)$$

При графическом изображении зависимости оптической плотности от концентрации (при постоянном значении  $l$ ) получается прямая линия. Эта прямая проходит через начало координат при отсутствии поглощения света растворителем и систематических погрешностей. Формулы 4 и 5 выведены для монохроматического света, т.е. света определенной длины волны, который может быть выделен при помощи специального оптического устройства – монохроматора. В фотокolorиметре измерение интенсивности световых потоков производят не в монохроматическом, а в полихроматическом свете, т.е. на довольно широком участке спектра – в интервале длин волн 20–100 нм. В этом случае в уравнении 5 вместо молярного коэффициента светового поглощения  $\varepsilon_{\lambda}$  можно использовать значение среднего молярного коэффициента светопоглощения ( $\varepsilon_{cp}$ ), зависящие от ширины полосы пропускания светофильтра ( $\varepsilon_{cp} < \varepsilon_{\lambda}$ ).

### Спектры поглощения

Абсолютный спектр поглощения вещества представляет собой зависимость количества поглощенного света от длины волны. Спектры поглощения веществ определяются разностью энергий между энергетическими уровнями молекул, составляющими вещество, а также вероятностями перехода между ними. Разность энергий определяет длину волны, на которой происходит поглощение света, вероятность перехода - коэффициент поглощения вещества.

Стандартный диапазон измерений в абсорбционной спектрофотометрии: 180–1100 нм. Он включает в себя три области спектра:

ближнюю ультрафиолетовую область (УФ) -180–380 нм; видимую (ВИД) - 380–760 нм и ближнюю инфракрасную (ИК) - 760–1100 нм.

Спектры поглощения для красителей в видимой области (400–700 нм) характеризуются наличием нескольких максимумов. Спектры поглощения в ультрафиолетовой (200–400 нм) и видимых областях отражают переходы связанных и несвязанных электронов в молекуле. Это обычно делокализованные  $\pi$ -электроны двойных C=C связей и неподеленные пары азота и кислорода. Поскольку, как правило, все электроны в молекуле при комнатной температуре находятся на нижнем энергетическом уровне, спектры в этой области дают информацию об основном и первом возбужденном электронных состояниях молекулы. Ввиду того, что длина волны поглощенного света соответствует определенному переходу, пики на спектрах поглощения вещества обусловлены присутствием в нем определенных структурных элементов. Длина волны, при которой наблюдается максимальное поглощение света, обозначается  $\lambda_{\text{макс}}$ . Положение максимума спектра поглощения является важной оптической характеристикой вещества, а характер и вид спектра поглощения характеризуют его качественную индивидуальность. Группа в молекуле, которая дает вклад в спектр ее поглощения, называется хромофором. Такой группой является, например, карбонильная группа C=O, существующая у всех аминокислот.

При образовании сопряженных связей в молекуле энергия возбужденного состояния электронов уменьшается, и, следовательно, хромофор начинает поглощать свет большей длины волны. Такой сдвиг в спектрах поглощения называется батохромным. Наоборот, сдвиг спектра в коротковолновую область именуется гипсохромным. Гиперхромный и гипохромный эффекты – это, соответственно, увеличение и уменьшение экстинкции. Обнаружить очень близко расположенные линии колебательных и вращательных переходов на спектрах молекул удастся лишь при высоком

разрешении при записи спектра (разрешением называется способность прибора различать две близко расположенные линии).

### **Инфракрасная спектроскопия**

Хотя инфракрасная (ИК) спектроскопия является одним из старейших физических методов исследования, тем не менее он не потерял своего значения и в современных исследованиях. ИК-спектры большинства полимеров в отличие от УФ-спектров дают большой набор полос поглощения, отвечающим колебаниям почти всех функциональных групп. ИК-спектроскопия охватывает интервал частот  $12500-10\text{ см}^{-1}$ , при этом область частот  $10-650\text{ см}^{-1}$  называют *дальней инфракрасной*, область  $4000-12500\text{ см}^{-1}$  – *ближней*, а область  $650-4000\text{ см}^{-1}$  *просто инфракрасной*.

Поглощение в ИК-области обусловлено колебаниями атомов, сопровождающиеся изменением межатомных расстояний (валентных колебаний) и углов между связями (деформационные колебания). Число полос поглощения в спектре зависит от числа атомов в молекуле.

Круг вопросов, решаемых с использованием ИК-спектроскопии чрезвычайно широк. Так, ИК-спектры используются для идентификации полимерных материалов, структурно-группового анализа, количественного анализа, для изучения внутри- и межмолекулярного взаимодействия, установления конфигурации макромолекул, изучения кинетики полимеризации и т.д.

Анализ ИК-спектров позволяет получить важную информацию о строении макромолекул и характере внутри- и межмолекулярных связей. Колебательная спектроскопия является прекрасным аналитическим инструментом, позволяющим идентифицировать макромолекулы или молекулярные фрагменты, входящие в их структуру. Анализ основан на характеристичности частот колебания ряда молекулярных фрагментов, таких как  $-\text{CH}$  или  $-\text{OH}$ , метильных или метиленовых групп. Схематические формы колебаний молекулярных фрагментов типа  $-\text{CH}_3$  приведены на рисунке 9.

ИК-спектр является тонкой характеристикой вещества и служит критерием для установления идентичности или неидентичности двух соединений, поскольку каждое соединение имеет присущий только ему набор полос поглощения. Используя данные о характеристичности в совокупности с данными элементного анализа и другими химическими данными можно определить структуру соединения.

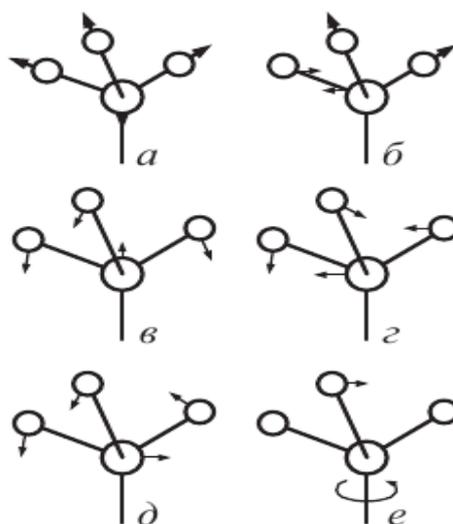


Рисунок 9. Формы нормальных колебаний фрагмента –  $\text{CH}_3$ :

- $a$  – симметричные валентные ( $\nu_s$ );  $b$  – антисимметричные валентные ( $\nu_{as}$ );  $c$  – симметричные деформационные ( $\delta_s$ );  
 $d$  – антисимметричные деформационные ( $\delta_{as}$ );  $e$  – маятниковые ( $\tau$ );  
 $e$  – крутильные ( $\tau$ ).

В спектрометре инфракрасное излучение расщепляется на два луча, один из которых проходит через исследуемый образец, а другой является стандартом для сравнения. Затем с помощью электронных устройств сравниваются интенсивности двух лучей и на ленте самописца регистрируется зависимость относительной интенсивности света, прошедшего через исследуемый образец, от длины волны (волнового числа).

Таким образом, время, затрачиваемое на регистрацию спектра, определяется той скоростью, с которой перо самописца вычерчивает кривую в рабочем диапазоне длин волн. Это ограничение можно преодолеть,

воспользовавшись спектрометрами с Фурье-преобразованием, которые позволяют автоматически сканировать спектр с очень высокой скоростью.

Данные, полученные в результате многократного сканирования спектра, накапливаются в памяти компьютера; при необходимости из спектра вещества можно вычистить спектр фона, а сам спектр воспроизвести в виде обычного графика. Спектрометры с Фурье-преобразованием довольно дороги, однако их высокая стоимость окупается чрезвычайно большой скоростью регистрации спектров и резким снижением количества вещества, необходимого для анализа. В силу присущих ей характеристик ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием особенно полезна, например, при изучении соединений, элюирующихся последовательно с хроматографической колонки.

На большинстве ИК-спектрометров применяется диаграммная лента, градуированная как в единицах длин волн, так и в единицах волновых чисел, однако при обсуждении полученных данных обычно используют шкалу волновых чисел (в  $\text{см}^{-1}$ ), поскольку в таком случае удобнее связывать основные колебательные моды с соответствующими обертонами, а также полосы поглощения в ИК-спектрах и в спектрах комбинационного рассеяния.

### **Расшифровка инфракрасных спектров**

Приступая к расшифровке ИК-спектра полимера, следует вначале проанализировать наличие поглощения в области валентных колебаний двойной связи ( $3000$  и  $1680\dots 1640 \text{ см}^{-1}$ ) и области деформационных колебаний этих связей ( $990\dots 660 \text{ см}^{-1}$ ). Если они имеются в полимере, то он относится к классу ненасыщенных (изопреновые, бутадиеновые и т.д.) полимеров. Затем необходимо сделать наиболее полное соотношение других полос поглощения к определенным атомным группировкам, составляющим звено макромолекулы, пользуясь таблицами характеристических частот.

При интерпретации ИК-спектров необходимо выполнять следующие условия:

1. Спектр должен быть достаточно интенсивным и хорошо разрешенным;
2. При записи спектра необходимо использовать чистый, хорошо высушенный образец;
3. Должен быть описан метод приготовления образца. При работе с растворителем следует указать растворитель, концентрацию раствора и толщину кюветы.

В тех случаях, когда отсутствуют данные о химическом строении составного повторяющегося звена полимера, изучение ИК-спектра полезно начинать с участков, где расположены полосы поглощения валентных колебаний, например, с  $3000 \dots 2800 \text{ см}^{-1}$ . Здесь находятся полосы поглощения СН-связи алкильных групп. Сопоставление частот этих полос позволяет установить наличие или отсутствие  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2$ -групп. Затем следует проанализировать полосы поглощения в области  $3100 \dots 3000 \text{ см}^{-1}$ , так как здесь могут находиться полосы валентных колебаний НС-связей, находящихся во фрагментах  $=\text{CH}_2$  и  $=\text{CH}-$ , ароматических и гетероциклических колец. Соотношение интенсивностей полос в участках  $3100 \dots 3000$  и  $3000 \dots 2800 \text{ см}^{-1}$  может служить приблизительной оценкой соотношения числа «олефиновых» и ароматических водородных атомов к числу «парафиновых» атомов водорода. В области  $3600 \dots 3100 \text{ см}^{-1}$  могут находиться полосы поглощения гидроксильной, первичной и вторичной аминогрупп. Полосы эти обычно интенсивны, причем контур и положение полос зависит от участия НО- и НН-групп в образовании водородных связей. Однако полосы поглощения настолько характеристичны, что образование водородных связей не препятствует расшифровке спектра. Если в полимере есть тройные ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ) или  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ -связи, то их следует искать на участке спектра  $2400 \dots 2100 \text{ см}^{-1}$  полосы поглощения средней интенсивности. Область  $2000 \dots 1500 \text{ см}^{-1}$  содержит полосы поглощения карбонильных групп (альдегиды, карбоновые кислоты и их производные), полосы поглощения алкенов, ароматических соединений и гетероциклов, и содержащих связи

C=C, C=N, N=N. Рассмотрение области 1500...600  $\text{см}^{-1}$  дает возможность определить отсутствие в исследуемом образце простых эфирных связей и галогенов. Наконец полосы поглощения в области 900...650  $\text{см}^{-1}$  дают возможность определить количество и расположение заместителей в бензольном кольце. Отсутствие в спектре какой-либо характеристической полосы также дает определенную информацию о строении вещества.

Следует помнить несколько правил:

1. Если в ИК-спектре отсутствуют сильно интенсивные валентные полосы поглощения данной функциональной группы, то в образце полимера этой группы нет;

2. Если в спектре отсутствуют валентные полосы поглощения, имеющие среднюю слабую интенсивность, то заключение об отсутствии соответствующей функциональной группы следует сделать после повторной записи спектра с увеличенной концентрацией вещества.

Ниже будут приведены характеристические полосы поглощения и для определенных полимеров. Так, в спектре полиакрилонитрила имеется полоса поглощения при 2270  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям C=N-связи, в фенолоформальдегидной смоле имеются интенсивные полосы поглощения при 3330  $\text{см}^{-1}$  (группа –ОН) и 1250  $\text{см}^{-1}$  (группа C–O с арильным радикалом).

В ИК-спектре эпоксидных смол присутствуют нижеследующие полосы поглощения: 1250  $\text{см}^{-1}$  для ароматического простого эфира, 1042  $\text{см}^{-1}$  для алифатического эфира, 920  $\text{см}^{-1}$  для концевой эпоксидной группы. В спектрах простых виниловых эфиров характеристическими частотами являются 1250 и 910  $\text{см}^{-1}$ . Они относятся к сложным колебаниям группы C–O.

ИК-спектр полистирола имеет интенсивные и широкие полосы при 750 и 700  $\text{см}^{-1}$ , несколько полос средней и малой интенсивности в области 1667 и 1470  $\text{см}^{-1}$ , а также 1250 и 830  $\text{см}^{-1}$ .

В ИК-спектрах полимеров, содержащих сложноэфирные группы, имеются полосы поглощения в области 1724  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания C=O).

В спектре полиакрилатов имеются полосы поглощения связи С–О, состоящие из двух полос при 1266 и 1170 см<sup>-1</sup>. Интерпретировать спектр не всегда бывает просто. Это обусловлено тем, что отдельные полосы могут перекрываться другими полосами, наряду с основной частотой проявляются и обертоны других частот. Кроме того, полосы поглощения определенной группы могут заметно смещаться в результате влияния многих факторов.

## **Лабораторная работа 1**

### **Пробоподготовка в ИК-спектроскопии**

**Цель работы** – изучить основы приготовления проб, исследуемых методом ИК-спектроскопии.

**Приборы и материалы:** ступка для измельчения, аналитические весы, ручной гидравлический пресс ПГР-400 для пробоподготовки, KBr, NaCl неизвестное порошкообразное вещество.

#### **Порядок выполнения работы**

**Перетирание порошка.** Размер частиц в испытуемом образце сильно влияет на качество получаемых спектров из-за процессов рассеяния излучения, которые приводят к изменению угла наклона базовой линии и появлению достаточно сильных шумов в ИК-спектрах. Чтобы избежать эффекта рассеяния, частицы в порошке анализируемого образца должны иметь размер не более 1 мкм. Для достижения таких размеров образец должен быть тщательно перемолот в агатовой или яшмовой ступке. При выполнении этой процедуры, как и при любой последующей, необходимо уделять особое внимание чистоте и сухости используемого оборудования, так как мельчайшее загрязнение может привести к значительным искажениям в ИК-спектре.

**Таблетирование исследуемого образца.** Образцы для дальнейших исследований изготавливаются в виде таблеток методом прессования. В качестве матрицы используется чистый KBr, не имеющий собственных сильных полос поглощения. Т.к. порошок KBr гигроскопичен и легко

поглощает влагу из воздуха, то для исключения поглощения в области 3500–4000 см<sup>-1</sup>, вызванного -ОН группами, перед работой он прокаливается при температуре 700 °С в течение 4 часов.

Далее на аналитических весах взвешивают перетертый исследуемый порошок и тщательно смешивают ее с навеской KBr. Следует отметить, что для получения ИК-спектра необходимо всего 1-10 мг анализируемого вещества. Оптимальное соотношение масс исследуемого вещества и KBr находят опытным путем по получаемым ИК-спектрам. Обычно это соотношение близко к 1:100.

Для получения таблеток используется специальный пресс и элементы для прессования (рисунок 10): основа со штырьком, шайбочка и крышечка.

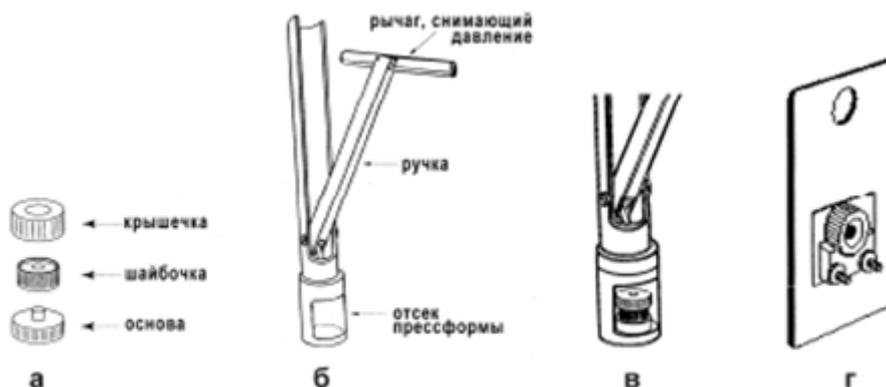


Рисунок 10. Приспособления для пробоподготовки: *а* – основа, шайбочка и крышечка; *б* – прессформа; *в* – прессформа с помещенным образцом; *г* – держатель с шайбочкой, содержащей таблетку KBr с анализируемым веществом.

Сначала на основу надевают шайбочку, в отверстие шайбочки помещают порошок и разравнивают его с помощью шпателя для обеспечения равномерности распределения вещества во время прессования. Затем на шайбочку надевают крышечку и в таком состоянии (основа-шайбочка-крышечка) помещают в пресс. Для прессования, сжимая, сводят рукоятки пресса максимально близко. Затем разжимают пресс и извлекают шайбочку со сформированной таблеткой.

Изготовление таблеток с NaCl прессованием проводят по аналогичной методики, как и KBr.

Для получения качественных и достоверных ИК-спектров немаловажную роль играет состояние элементов для прессования – они должны быть абсолютно чистыми и хорошо отполированными. Перед использованием и после завершения работы необходимо каждый раз тщательно промыть элементы для прессования, чтобы удалить остатки веществ с поверхностей этих элементов. Для этого рекомендуется использовать этиловый спирт. Использование ваты и других ворсистых материалов нежелательно, рекомендуется использовать специальные безворсовые салфетки. Появление царапин на рабочих поверхностях крайне нежелательно, поэтому обращаться с элементами для прессования нужно бережно и аккуратно.

Также следует учитывать, что при приготовлении таблеток лабильные комплексы могут разлагаться за счет выделяющегося при прессовании тепла. Кроме того, возможен ионный обмен некоторых соединений с KBr и NaCl, а сильные окислители окисляют бромид-ион до брома.

**Задание:**

В работе необходимо изготовить следующие образцы:

- 1) таблетка KBr без исследуемого образца;
- 2) таблетка NaCl без исследуемого образца;
- 3) таблетка KBr с исследуемым образцом (сахароза);
- 4) таблетка NaCl с исследуемым образцом (сахароза);
- 5) образец полиуретановой пленки;
- 6) образец полиэтилена.

## Лабораторная работа 2

### Определение строения полимеров методом ИК-спектроскопии.

#### Регистрация ИК-спектров

**Цель работы** – изучить методику ИК-спектроскопии, определить ИК-спектры исследуемых образцов.

**Приборы и материалы:** ИК-Фурье-спектрометр, исследуемые материалы.

#### Порядок выполнения работы

Определение строения полимеров проводится на ИК-спектрометре следующим образом:

1. Включить спектрометр и соединенный с ним компьютер, выдержать 30-40 мин до начала съемки образцов, чтобы прогреть источник излучения.
2. Открыть программу (иконка на рабочем столе), выбрать и проверить настройки: количество сканов – 4, разрешение –  $2 \text{ см}^{-1}$ , регистрация спектров – по поглощению (оптическая плотность), регистрация фона - перед каждым измерением.
3. Нажав кнопки «измерить фон» и далее «измерить», зарегистрировать спектр сравнения (рисунок 11), обусловленный поглощением парами воды ( $1600\text{-}1400 \text{ см}^{-1}$ ),  $\text{CO}_2$  ( $2400\text{-}2300 \text{ см}^{-1}$ ) и, возможно, другими компонентами воздуха в камере спектрометра. Этот спектр впоследствии будет автоматически учтен при получении спектра образца.
4. Образец закрепить в держателе для образца, поместить в спектрометр и нажать кнопку «измерить образец». Когда произойдет накопление необходимого количества сканов, в окне программы появится конечный ИК-спектр.

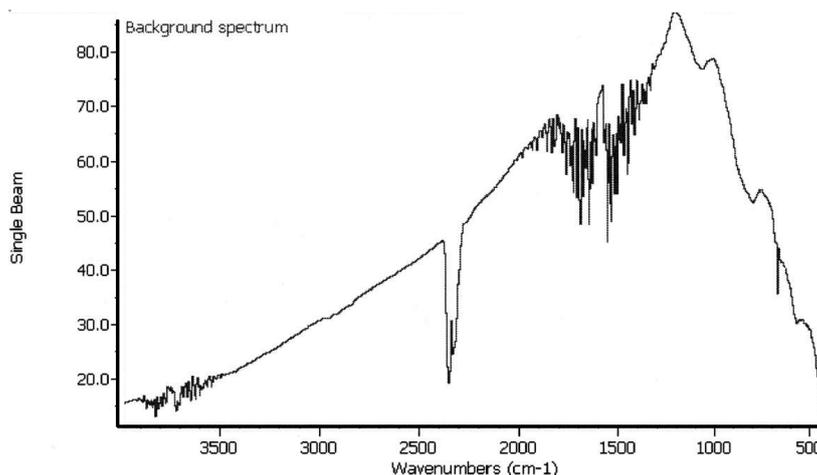


Рисунок 11. Стандартные ИК-фоновый спектр поглощения воздуха.

5. Сохранить полученный ИК-спектр в одном из форматов (asp, txt, tif).  
 Файлы в первом формате могут быть открыты в специализированных программах работы со спектральными данными (ACDLABS и др.). Файлы в формате tif представляют собой картинки с не редактируемыми спектрами. Данные txt-файлов могут быть легко импортированы в программы для построения графиков (Excel, Origin, SigmaPlot и др.), которые дают широкие возможности для представления спектральных данных.

### **Интерпретация ИК-спектров**

Анализ следует начать со спектра носителя без посторонних соединений на поверхности, если это возможно. И если в спектре проявляются какие-либо полосы, их следует учитывать в спектре носителя, содержащего поверхностные соединения.

Отнесение полос поглощения лучше всего проводить по базам данных частот поглощения (волновых чисел) для разных типов групп и связей. Проще начать с полос валентных колебаний в диапазоне 4000-1500 см<sup>-1</sup>, а затем искать подтверждающие полосы деформационных колебаний в диапазоне 1650-500 см<sup>-1</sup>.

### **Решение аналитической задачи**

Результат следует представить в виде спектров с обозначенными отнесениями наблюдающихся полос поглощения. На основании этих данных

нужно сделать заключение о наличии функциональных групп или молекул на поверхности твердого тела.

### Лабораторная работа 3

#### Спектрофотометрическое определение концентрации сульфата меди методами добавок

**Цель работы** – ознакомление со спектрофотометрическим определением концентрации сульфата меди методами добавок.

#### Теоретические сведения

**Определения неизвестной концентрации методом спектрофотометрии.**

Для определения неизвестной концентрации вещества по величине автоматической системы АС химии-аналитики используют несколько *прямых* и *косвенных приёмов*, общих для всех физических и физико-химических методов анализа.

Прямые приёмы (рисунок 11) основаны на использовании зависимости  $I = f(C)$ . Они требуют наличия эталонов, могут быть графическими и расчётными.



Рисунок. 11. Прямые приёмы определения неизвестной концентрации по величине аналитического сигнала.

Косвенные приёмы (инструментальное титрование) основаны на измерении АС в ходе титрования. Они не требуют наличия эталонов. Кривую титрования строят в координатах «АС – объём титранта»

Сущность метода добавок заключается в том, что сначала измеряют АС пробы ( $A_x$ ), а затем – АС той же пробы с добавкой стандартного раствора определяемого вещества ( $A_{x+cm}$ ). Метод имеет две разновидности:

1. Метод однократной добавки является расчётным.

**Приборы и реактивы:** спектрофотометр, кюветы, аналитические весы, стакан, мерная колба вместимостью 250 мл; мерные колбы вместимостью 100 мл; пипетки градуированные.

### **Порядок выполнения работы**

Навеску сульфата меди массой 0,1г помещают в химический стакан и растворяют в 30мл дистиллированной воды. Содержимое стаканов переносят в мерную колбу вместимостью 200мл и доводят до риски дистиллированной водой. Далее рассчитывают концентрацию полученного раствора ( $C_{cm}^0$ ). Готовят анализируемый раствор с неизвестной концентрацией медного купороса. Пипеткой отбирают 5 мл анализируемого раствора и помещают в кювету.

С помощью спектрофотометра определяют оптическую плотность анализируемого раствора ( $A_x$ ) относительно дистиллированной воды. Затем измеряют оптическую плотность пробы ( $A_{x+cm}$ ) с 2 мл стандартного раствора относительно дистиллированной воды.

Количество определяемого сульфата меди рассчитывают с учетом разбавления по формуле:

$$C = \frac{C_{cm}^0 \cdot V_{cm}}{V_{cm} + V_x} \frac{A_x}{A_{x+cm} - A_x},$$

где  $C_{cm}^0$  – исходная концентрация стандартного раствора;  $V_{cm}$  – объём стандартного раствора, добавленный к пробе;  $V_x$  – объём пробы

Результаты работы заносят в таблицу 8.

Таблица 8. Результаты исследования.

$C^0_{cm}, \text{г/мл}$	$V_{cm}, \text{мл}$	$V_x, \text{мл}$	$C, \text{г/мл}$	$A_{x+cm}$	$A_x$

Количество определяемого сульфата меди рассчитывают с учетом разбавления:

$$g_x = C_x (V_x V_{общ} / V_1),$$

где  $g_x$  – масса определяемого медного купороса, г;

$C_x$  – неизвестная концентрация медного купороса в исследуемом растворе, г/мл;

$V_x$  – объем исследуемого раствора без добавки, мл;

$V_1$ , – объем аликвотной части исследуемого раствора, взятого для приготовления раствора, мл;

$V_{общ}$  – общий объем исследуемого раствора, мл.

2. Метод серии добавок является графическим.

Для проведения анализа измеряют величины АС пробы и нескольких растворов той же пробы с добавками стандартного раствора. Строят график в координатах «Аналитический сигнал – концентрация добавки» и по нему находят  $C_x$  как величину отрезка, отсекаемого прямой на оси абсцисс.

В качестве объекта исследования берут медный купорос ( $CuSO_4$ ).

В этом методе сначала измеряется оптическая плотность исследуемого раствора сульфата меди неизвестной концентрации  $A_x$ , затем в пробу вводится определенный объем стандартного раствора, содержащий известное количество сульфата меди, и вновь измеряется оптическая плотность  $A_{x+a}$ .

Содержание сульфата меди определяют по формуле:

$$C_x = C_a [A_x / (A_{x+a} - A_x)],$$

где  $C_x$  — неизвестная концентрация сульфата меди в исследуемом окрашенном растворе;  $C_a$  — концентрация добавки в исследуемом растворе

(из расчета только добавленного объема стандартного раствора);  $C_a$  связана с концентрацией стандартного раствора добавки ( $C_{cm}$ ) соотношением:

$$C_a = (C_{cm} V_{cm} / V_{x+a})$$

При графическом определении концентрации анализируемого вещества – сульфата меди – в три одинаковые мерные колбы помещают аликвотные части исследуемого раствора, во вторую колбу добавляют стандартный раствор  $a_1$ , в третью – стандартный раствор  $a_2$ , и измеряют их оптические плотности  $A_x$ ,  $A_{x+a_1}$ ,  $A_{x+a_2}$ .

Строят график зависимости оптической плотности от концентрации: через полученные три точки  $A_x$ ,  $A_{x+a_1}$ ,  $A_{x+a_2}$  проводят прямую линию до пересечения ее с продолжением оси абсцисс в точке  $C_x$  (рисунок 12).

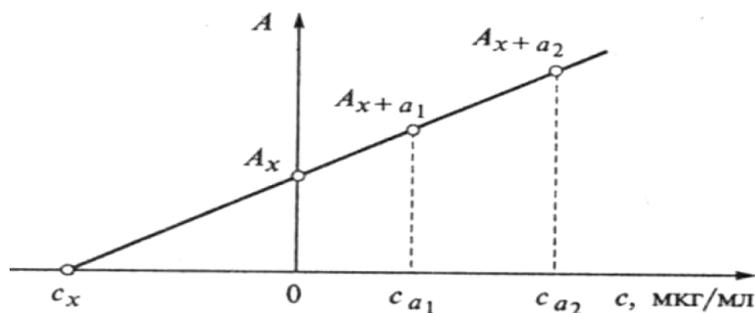


Рисунок 12. Калибровочный график для определения концентрации вещества методом добавок.

**Приборы и реактивы:** спектрофотометр, кюветы, аналитические весы, стакан, мерная колба вместимостью 250 мл; мерные колбы вместимостью 100 мл; пипетки градуированные.

#### Порядок выполнения работы

Навеску сульфата меди массой 0,1г помещают в химический стакан и растворяют в 30мл дистиллированной воды. Содержимое стакана переносят в мерную колбу вместимостью 200мл и доводят до риски дистиллированной водой. Далее рассчитывают концентрацию полученного раствора ( $C_{cm}$ ). Готовят анализируемый раствор с неизвестной концентрацией медного купороса.

Пипеткой отбирают по 5 мл анализируемого раствора и помещают в три кюветы. Во вторую кювету приливают 2,5 мл стандартного раствора, в третью – 5 мл стандартного раствора.

С помощью спектрофотометра определяют оптические плотности полученных растворов относительно дистиллированной воды.

Результаты работы заносят в таблицу 9.

Таблица 9. Результаты исследования.

$C^0_{ст}, г/мл$	$V_{ст}, мл$	$V_x, мл$	$C, г/мл$	$A_{x+ст}$	$A_x$

Количество определяемого сульфата меди рассчитывают с учетом разбавления:

$$g_x = C_x (V_x V_{общ} / V_1)$$

где  $g_x$  – масса определяемого медного купороса, г;

$C_x$  – неизвестная концентрация медного купороса в исследуемом растворе, г/мл;

$V_x$  – объем исследуемого раствора без добавки, мл;

$V_1$ , – объем аликвотной части исследуемого раствора, взятого для приготовления раствора, мл;

$V_{общ}$  – общий объем исследуемого раствора, мл.

## Лабораторная работа 4

### Спектрофотометрическое определение концентрации сульфата меди методами стандартов

**Цель работы** – изучить методику спектрофотометрического определения концентрации сульфата меди методами стандартов.

Метод стандартов – это расчётный приём нахождения неизвестной концентрации. Он имеет две разновидности.

## 1. Метод одного стандарта

**Приборы и материалы:** спектрофотометр, кюветы, аналитические весы, стакан, мерная колба вместимостью 250 мл; мерные колбы вместимостью 100 мл; пипетки градуированные, исследуемые материалы.

Для проведения анализа готовят один стандартный раствор с концентрацией определяемого вещества  $C_{ст}$ , затем измеряют величины АС этого раствора ( $A_{ст}$ ) и пробы ( $A_x$ ) в одинаковых условиях.

### Порядок выполнения работы

Навеску сульфата меди массой 0,1г помещают в стакан и растворяют в 30мл дистиллированной воды. Содержимое стакана переносят в мерную колбу вместимостью 200мл. Рассчитывают концентрацию полученного раствора. Готовят анализируемый раствор с неизвестной концентрацией медного купороса.

С помощью спектрофотометра определяют оптические плотности двух растворов относительно дистиллированной воды.

Исходя из того, что  $A_x = kC_x$  и  $A_{ст} = kC_{ст}$ , получаем:

$$k = A_x / C_x = A_{ст} / C_{ст},$$

отсюда выводим формулу, по которой рассчитывают неизвестную концентрацию:

$$C_x = C_{ст} (A_x / A_{ст})$$

Результаты работы заносят в таблицу 10.

Таблица 10. Результаты исследований спектрофотометрического определения концентрации сульфата меди, полученные методом одного стандарта.

$C_{ст}, \text{г/мл}$	$C_x, \text{г/мл}$	$A_{ст}$	$A_x$

## 2. Метод двух стандартов (ограничивающих растворов).

**Приборы и реактивы:** спектрофотометр, кюветы, аналитические весы, стакан, мерная колба вместимостью 250 мл; мерные колбы вместимостью 100 мл; пипетки градуированные.

Для проведения анализа готовят серию стандартных растворов и измеряют величины АС этих растворов и пробы в одинаковых условиях. Затем выбирают два стандартных раствора – «ограничивающие растворы» – так, чтобы  $C_1 < C_x < C_2$  и  $A_1 < A_x < A_2$ .

### Порядок выполнения работы

Две навески сульфата меди массами 0,1г и 0,3г и помещают в стаканы и приливают по 30мл дистиллированной воды в каждый. Содержимое стаканов переносят в мерную колбу вместимостью 200мл и доводят до риски дистиллированной водой. Далее рассчитывают концентрации полученных растворов ( $C_1$  и  $C_2$ ). Готовят анализируемый раствор с неизвестной концентрацией медного купороса так чтобы концентрация  $C_1 < C_x < C_2$ .

С помощью спектрофотометра определяют оптические плотности трех растворов относительно дистиллированной воды.

Расчёт неизвестной концентрации проводят по формуле:

$$C_x = C_1 + \frac{(C_2 - C_1)(A_x - A_1)}{(A_2 - A_1)}$$

Результаты работы заносят в таблицу 11.

Таблица 11. Результаты исследований спектрофотометрического определения концентрации сульфата меди, полученные методом двух стандартов.

$C_x$ , г/мл	$A_x$	$A_1$	$C_1$ , г/мл	$C_2$ , г/мл

## Лабораторная работа 5

### Спектрофотометрическое определение концентрации сульфата меди методом градуировочного графика

**Цель работы** – изучить методику спектрофотометрического определения концентрации сульфата меди методом градуировочного графика.

Метод градуировочного графика – это графический приём нахождения неизвестной концентрации ( $C_x$ ) по величине аналитического сигнала пробы ( $A_x$ ). Для проведения анализа готовят серию стандартных растворов, измеряют величины  $AS$  этих растворов и строят градуировочный график

$$I = f(C) \text{ (рисунок 13).}$$

**Приборы и материалы:** спектрофотометр, кюветы, аналитические весы, стакан, мерные колбы.

#### **Порядок выполнения работы**

Навеску сульфата меди массой 0,1г помещают в стакан и растворяют в 30мл дистиллированной воды. Содержимое стакана переносят в мерную колбу вместимостью 200мл. Рассчитывают концентрацию полученного раствора. Из стандартного раствора готовят пять растворов. Для этого в пять мерных 200мл колб отмеряют соответственно 20, 15, 10, 5, и 2,5 мл стандартного раствора соли меди и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Оптическую плотность начинают определять с раствора имеющего самую низкую концентрацию меди. Раствором из колбы ополаскивают кювету, затем наливают раствор до метки, помещают в кюветодержатель, закрывают крышку кюветного отделения и измеряют оптическую плотность растворов. На основании полученных данных строят калибровочный график растворов (рисунок 13).

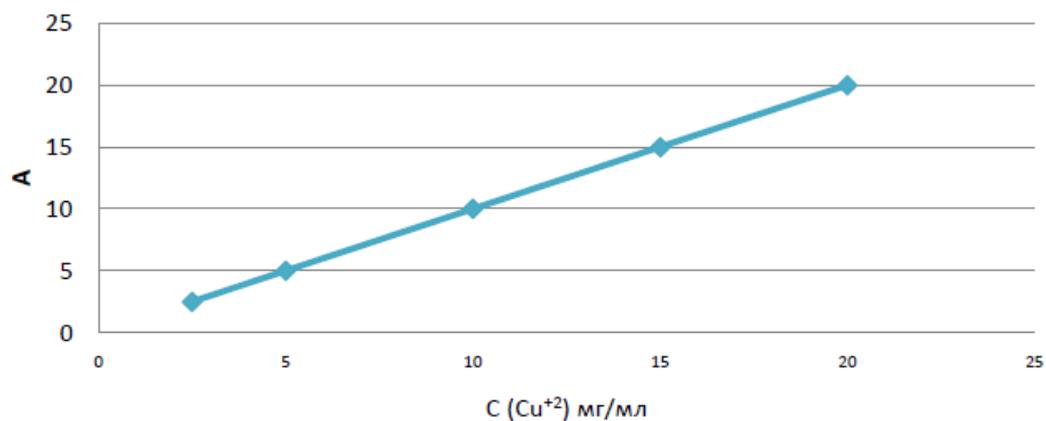


Рисунок 13. Зависимость оптической плотности от концентрации.

Затем в точно таких же условиях измеряют аналитический сигнал пробы  $A_x$  и по графику определяют концентрацию анализируемого вещества в пробе  $C_x$ .

Результаты работы заносят в таблицу 12.

Таблица 12. Результаты исследований спектрофотометрического определения концентрации сульфата меди, полученные методом градуировочного графика.

$V$ , мл					
$C$ , мг/мл					
$A_1$					
$A_2$					
$A_3$					
$A_4$					
$A_5$					

Определив оптическую плотность раствора  $A_x$ , находят ее значение на оси ординат, а затем на оси абсцисс – соответствующее ей значение концентрации  $C_x$  (рисунок 14).

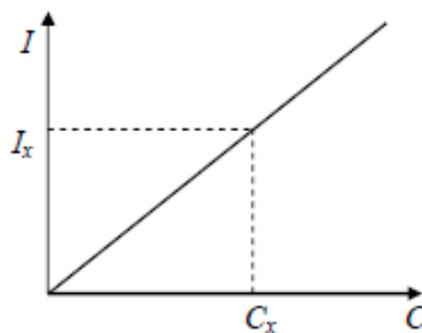


Рисунок 14. Определение неизвестной концентрации методом градуировочного графика.

## Лабораторная работа № 6

### Спектрофотометрическое определение марганца и хрома при их совместном присутствии

**Цель работы** – ознакомление со спектрофотометрическим определением элементов при их совместном присутствии методом калибровочного графика.

**Приборы и материалы:** спектрофотометр; кюветы; пипетка вместимостью 1 мл; пипетка вместимостью 10 мл; мерная колба вместимостью 100 мл; мерная колба вместимостью 1 л; мерные колбы вместимостью 50 мл; полумикробюретка вместимостью 5 мл; 50 %-ная серная кислота; 0,1 н. стандартный раствор  $KMnO_4$ .

#### Теоретические сведения

Одновременное определение концентрации двух веществ (хрома и марганца) при их совместном присутствии основано на различии спектров поглощения окрашенных растворов перманганат- и дихромат-ионов. Спектры поглощения определяемых ионов частично накладываются друг на друга (рисунок 15).

В этом случае при фотометрировании с разными светофильтрами можно пренебречь светопоглощением лишь одного из компонентов окрашенной смеси. При  $550 \pm 20$  нм поглощает преимущественно перманганат-ион и оптическая плотность  $A_{550}$  обусловлена только

перманганат-ионом (незначительным светопоглощением дихромат-иона пренебрегаем).

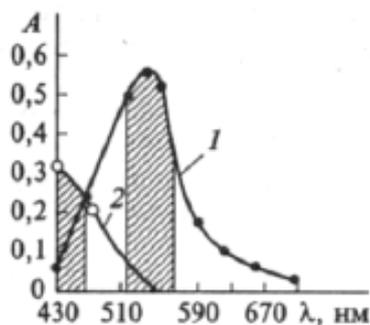


Рисунок 15: Спектры поглощения  $KMnO_4$  (1) и  $K_2Cr_2O_7$  (2), частично накладывающиеся друг на друга.

При  $430 \pm 20$  нм поглощают оба аниона и оптическая плотность раствора  $A_{430}$  аддитивно складывается из оптической плотности, обусловленной перманганат-ионом, и оптической плотности, обусловленной дихромат-ионом.

Измеряют оптическую плотность стандартных растворов  $KMnO_4$  при 550 и 430 нм и оптическую плотность стандартных растворов  $K_2Cr_2O_7$  при 430 нм. Строятся три калибровочных графика (рисунок 16).

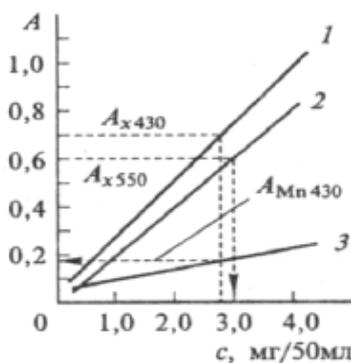


Рисунок 16: Калибровочный график для определения марганца и хрома при их совместном присутствии: 1 – кривая для определения хрома при 430 нм, 2 – кривая для определения марганца при 550 нм, 3 – кривая для определения оптической плотности раствора перманганата калия при 430 нм.

По величине оптической плотности анализируемого раствора, измеренного в области 550 нм, и калибровочной кривой 2 сразу определяют неизвестную концентрацию марганца.

Одновременно при помощи калибровочной кривой 3 определяют оптическую плотность раствора перманганат-иона при 430 нм. Затем по разности оптических плотностей исследуемого раствора и раствора  $KMnO_4$ , измеренных при 430 нм ( $\Delta A_x = A_{x(430)} - A_{Mn(430)}$ ), определяют концентрацию хрома.

### **Порядок выполнения работы**

Перед применением 9,1 мл стандартного раствора  $KMnO_4$  помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят раствор дистиллированной водой до метки. Раствор содержит 0,1 мг марганца в 1 мл.

Приготовление стандартного раствора  $K_2Cr_2O_7$ : навеску 0,2818 г  $K_2Cr_2O_7$  помещают в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят раствор дистиллированной водой до метки. Раствор содержит 0,1 мг хрома в 1 мл; исследуемый раствор, содержащий  $KMnO_4$  и  $K_2Cr_2O_7$  (по указанию преподавателя).

Для построения калибровочного графика в мерные колбы вместимостью 50 мл помещают с помощью микробюретки 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 и 10 мл подготовленного стандартного раствора перманганата калия.

Затем добавляют в каждую колбу по 5 мл раствора серной кислоты. Содержимое колб доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность полученной серии в кювете толщиной 1 см при длинах волн 550 и 430 нм. Полученные данные заполняют в таблицу 12. По данным строят калибровочный график (см. рисунок 16, кривые 2, 3): найденные величины оптической плотности откладывают по оси ординат, а соответствующие им концентрации (мг/50 мл) – по оси абсцисс. Затем в колбы той же вместимости помещают такие же количества стандартного раствора дихромата калия. Добавляют в каждую колбу по 5 мл раствора серной кислоты, доводят объем до метки

дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность в тех же кюветах при длине волны 430 нм. Полученные данные заполняют в таблицу 13. По полученным данным строят калибровочный график для дихромата калия (см. рисунок 16, кривая 1).

Аликвотную порцию анализируемого раствора (5 мл) помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 5 мл серной кислоты. Содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Оптическую плотность полученного раствора измеряют при 430 и 550 нм в кювете толщиной 1 см. В качестве нулевого раствора используют дистиллированную воду. Содержание марганца в растворе определяют по кривой 2 (см. рисунок 16). По найденной концентрации марганца при помощи кривой 3 (см. рисунок 16) определяют его оптическую плотность при длине волны 430 нм —  $A_{Mn(430)}$ . Затем находят разность оптической плотности смеси и перманганат-иона при 430 нм по формуле

$$\Delta A_{x(430)} = A_{см(430)} - A_{Mn(430)},$$

где  $A_{см(430)}$  — оптическая плотность смеси, найденная при длине волны 430 нм.

По найденной величине  $\Delta A_{x(430)}$  при помощи кривой 1 (рисунок 16) вычисляют содержание хрома в исследуемом растворе.

Таблица 13. Результаты фотометрического определения марганца и хрома при их совместном присутствии.

Стандарт- ный набор	Номер эталона	Объем эталона в растворе, мл	С, мг/50 мл		А						
			Mn	Cr	При 550 нм			При 430 нм			
					A1	A2	A3	A1	A2	A3	
KMnO <sub>4</sub>	1	1,0	0,1								
	2	2,5	0,25								
	3	5,0	0,50								
	4	7,5	0,75								

Стандарт- ный набор	Номер эталона	Объем эталона в растворе, мл	С, мг/50 мл		А						
			Mn	Cr	При 550 нм			При 430 нм			
					A1	A2	A3	A1	A2	A3	
	5	10	1,00								
$K_2Cr_2O_7$	1	1,0		0,1							
	2	2,5		0,25							
	3	5,0		0,50							
	4	7,5		0,75							
	5	10		1,00							

## Лабораторная работа 7

### Определение концентрации и молярной экстинкции вещества методом спектрофотометрии

**Цель работы** – С помощью спектрофотометра определить концентрацию  $KMnO_4$  и  $CuSO_4$  в растворе и рассчитать их молярную экстинкцию.

#### Теоретические сведения

Коэффициент молярной экстинкции является характеристикой того, насколько сильно химическое вещество поглощает свет на заданной длине волны. Коэффициент является неотъемлемым свойством данного вещества. В Международной системе единиц (СИ) единицей коэффициента молярной экстинкции является квадратный метр на моль ( $m^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ), но обычно используют размерность  $M^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  или  $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Поглощение веществом света зависит от длины пути, пройденного светом, и концентрации вещества; согласно закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l,$$

где  $\varepsilon$  – коэффициент молярного поглощения данного вещества;

$C$  – концентрация вещества;

$l$  – длина пути.

## Порядок выполнения работы

### Определение молярной экстинкции вещества

1. Для выполнения работы готовят растворы  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{CuSO}_4$  следующих концентраций: 0,0025 М, 0,005 М и 0,015 М.

2. Берут две кюветы. Первую наполняют дистиллированной водой, а вторую – раствором красителя концентрации наименьшей из предложенных растворов красителя. Измеряют соответствующую оптическую плотность.

3. Повторить опыт для растворов красителя других концентраций.

Результаты записывают в таблицу 14.

Таблица 14. Результаты оптической плотности  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{CuSO}_4$ .

Номер опыта	С, М	Оптическая плотность $D$ , отн. ед.	С, М	Оптическая плотность $D$ , отн. ед.
$\text{KMnO}_4$			$\text{CuSO}_4$	
1	0,0025		0,0025	
2	0,005		0,005	
3	0,01		0,01	
4	0,015		0,015	

4. Построить график зависимости оптической плотности раствора на длине волны, соответствующей максимуму спектра поглощения, от концентрации раствора в молях. Пример графика представлен на рисунок 17.

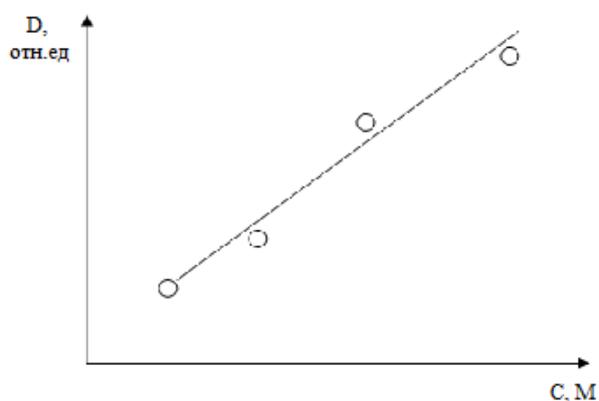


Рисунок 17. Зависимость оптической плотности раствора на  $\lambda_{\text{max}}$  от концентрации красителя в растворе.

5. С помощью графика (калибровочного графика) и закона Бугера-Ламберта-Бера необходимо найти значение экстинкции раствора на  $\lambda_{\max}$ .

Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера, для любых двух произвольных концентраций выполняется равенство, т.е.

$$D_i = \varepsilon C_i l \quad D_k = \varepsilon C_k l ,$$

где  $D_i$  и  $D_k$  – оптические плотности,  $C_i$  и  $C_k$  – соответствующие концентрации и  $l$  – оптический путь (длина кюветы).

Экстинкцию находят из соотношения  $D_i - D_k = \varepsilon l (C_i - C_k)$ :

$$\varepsilon = \frac{1}{l} \cdot \frac{D_i - D_k}{C_i - C_k} = \frac{\Delta D}{l \Delta C} .$$

Растворы должны быть разбавленными.

Измерить длину кюветы в см. При  $l$  равной единице,  $\varepsilon$  равна тангенсу наклона калибровочной линии (рисунок 18):  $\varepsilon = \frac{\Delta D}{\Delta C} = \operatorname{tg} \alpha$ ,

где  $\alpha$ - угол наклона калибровочной прямой к оси абсцисс. Экстинкция имеет размерность  $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

По полученным данным рассчитать экстинкцию. Результаты занесите в таблицу 15.

Таблица 15. Результаты работы, по определению молярной экстинкции вещества.

Длина кюветы, см	Раствор соли	Экстинкция раствора, $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$
	$\text{KMnO}_4$	
	$\text{CuSO}_4$	

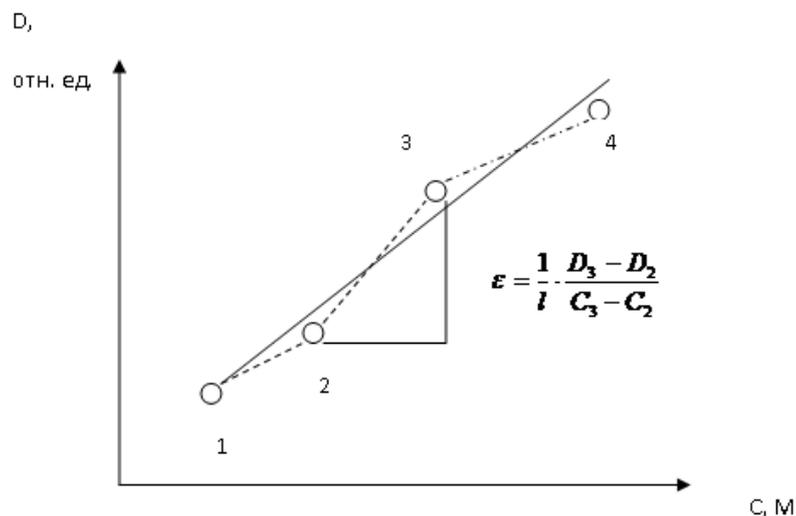


Рисунок 18. Калибровочный график, на котором показан принцип расчета коэффициента экстинкции раствора.

## Определение неизвестной концентрации вещества с помощью спектрофотометра

### Порядок выполнения работы

1. Налить в кювету раствор красителя с неизвестной концентрацией ( $\text{KMnO}_4$  и  $\text{CuSO}_4$ ).

2. Измерить оптическую плотность на  $\lambda_{max}$ . Определить концентрацию раствора по формуле, используя найденное экспериментально значение экстинкции раствора на  $\lambda_{max}$ :  $C_x = \frac{D_x}{\epsilon l}$ .

Оформить отчет по лабораторной работе. В выводе указать полученные значения  $\lambda_{max}$ , экстинкции раствора на  $\lambda_{max}$  и найденную экспериментально концентрацию раствора красителя.

## Рекомендуемая литература

1. Н.А. Охотина, А.Д.Хусаинов, Л.Ю.Закирова. Основные методы физико-механических испытаний эластомеров. Казань, Казан. гос. технол. ун-т, 2006.-156 с.
2. Аверко-Антонович, Ю.О.Лабораторный практикум по химии и физике высокомолекулярных соединений: методические указания / Ю.О. Аверко-Антонович. - Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2001.-60 с.
3. Физико-химические методы исследования полимеров: учебное пособие / В.М. Сутягин, А.А. Ляпков; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 140 с.
4. Практикум по химии и физике полимеров: Учебн. изд. / Н.И. Авакумова, Л.А. Бударина, С.М. Дивгун и др. Под. ред. В.Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
5. С. Ю. Вязьмин, Д. С. Рябухин, А. В. Васильев. Электронная спектроскопия органических соединений: Учебное пособие. СПб.: СПбГЛТА, 2011. – 38 с.
6. Пентин Ю.А., Курамшина Г.М. Основы молекулярной спектроскопии. М: Мир, 2008.
7. Браун Д., Флloyd А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ: пер. с англ. М.: Мир, 1992. – 300 с.
8. Физико-химические методы исследования полимеров: учебное пособие / В.М. Сутягин, А.А. Ляпков; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 140 с.
9. Практикум по химии и физике полимеров: Учебн. изд. / Н.И. Авакумова, Л.А. Бударина, С.М. Дивгун и др. Под. ред. В.Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
10. Пентин Ю.А. Основы молекулярной спектроскопии. М: Мир, 2008.

11. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ: пер. с англ. М.: Мир, 1992. – 300 с.

12. Галимов Э.Р., Маминов А.С., Аблясова А.Г., Низамов Р.К., Галимова Н.Я., Солдаткин В.М. Материалы приборостроения: Учебное пособие / Казань: Изд-во Казан.гос.техн.ун-та, 2008. 672 с.

13. Бортников В.Г. Производство изделий из пластических масс: Учебное пособие для вузов в трех томах. Т.2 Технология переработки пластических масс. Казань.: Изд-во «Дом печати», 2002. 399с.

14. Бортников В.Г. Производство изделий из пластических масс: Учебное пособие для вузов в трех томах. Т3. Проектирование и расчет технологической оснастки. Казань: Изд-во «Дом печати»,-2004.-311с.

15. Технология переработки полимерных материалов: Лабораторный практикум / Под ред. В. Е. Галыгин, П. С. Беляев, А. С. Клинков, Н. А. Чайников, Н. В. Павлов, О. Г. Маликов, С. Н. Хабаров. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2001. 132 с.

ДАВЛЕТБАЕВ Руслан Сагитович

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ