

АНАЛИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРЕ ФТ-801 С АЛМАЗНОЙ ТЕРМОЯЧЕЙКОЙ НПВО

УДК 543.421/.424
ВАК 02.00.02

Карстен О.И., Ежевская Т.Б., к.т.н., ООО НПФ "СИМЕКС", Новосибирск, simex@simex-ftir.ru
Артемов С.В., к.т.н., Рушан Р.Ш., ООО "ГАММА-ПЛАСТ", Москва, info@gamma-plast.ru

Научно-производственная фирма "СИМЕКС" из Новосибирска – известный производитель оборудования для спектрального анализа. В частности, заслуженной популярностью на рынке пользуется ИК-фурье-спектрометр компании "СИМЕКС" ФТ-801. Он уже широко применяется в различных практических задачах, в том числе производственных. Будучи оснащенный приставкой неполного внутреннего отражения (НПВО) с управляемым нагревом кристалла, этот спектрометр может использоваться не только для качественного, но и для количественного определения состава полимерных образцов. Подобная задача была поставлена специалистами компании-производителя композиционных полимерных материалов "ГАММА-ПЛАСТ" (Москва) и с успехом решена.

Инфракрасная (ИК) спектроскопия используется для исследования свойств полимерных материалов с 1940-х годов и занимает достойное место среди многочисленных физических методов анализа этих непростых веществ. Исследовательский опыт описан в содержательных монографиях, таких как [1], а богатый спектроскопический материал собран в виде записей спектров самых разных полимеров [2]. Для нужд производства разработаны стандарты [3, 4], а для анализа некоторых типов полимеров имеются стандартизированные методики [5]. Диапазон исследовательских задач в этой области чрезвычайно широк: изучение химического состава и структуры полимера и их изменений под влиянием различных

физических и химических воздействий, анализ качественного и количественного состава сополимеров, мониторинг качества полимерного сырья на производстве и многое другое.

Научно-производственная фирма "СИМЕКС" много лет занимается разработкой и изготовлением оборудования для спектрального анализа. На рынке широко известны ИК-фурье-спектрометры серии ФТ-801 этой компании. Решение вопроса о том, подходит ли выпускаемое оборудование для тех или иных конкретных задач пользователей, стало частью повседневной деятельности компании. В частности, специалистам "СИМЕКС" нередко приходится иметь дело с клиентами, занимающимися исследованиями полимерных материалов.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Компания "ГАММА-ПЛАСТ" производит полипропилен в гранулах с 10-, 20- и 30%-ным содержанием УФ-стабилизатора тинувина (Tinuvin 770). Возникла необходимость быстрого определения группы сырья по процентному содержанию тинувина посредством ИК-спектроскопии. Причем требовался не только качественный, но и количественный анализ содержания тинувина в образцах. Для решения задачи специалисты "ГАММА-ПЛАСТ" обратились в компанию "СИМЕКС".

ВЫБОР ОБОРУДОВАНИЯ

На первом этапе был определен состав спектрального комплекса. Для записи инфракрасных спектров использовался ИК-фурье-спектрометр ФТ-801. Тре-

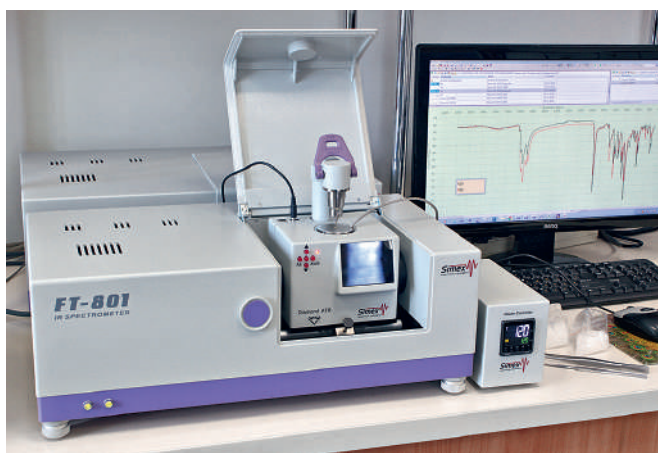


Рис.1. Приставка НПВО-АТ в кюветном отсеке спектрометра ФТ-801. Справа от прибора – контроллер температуры кристалла НПВО

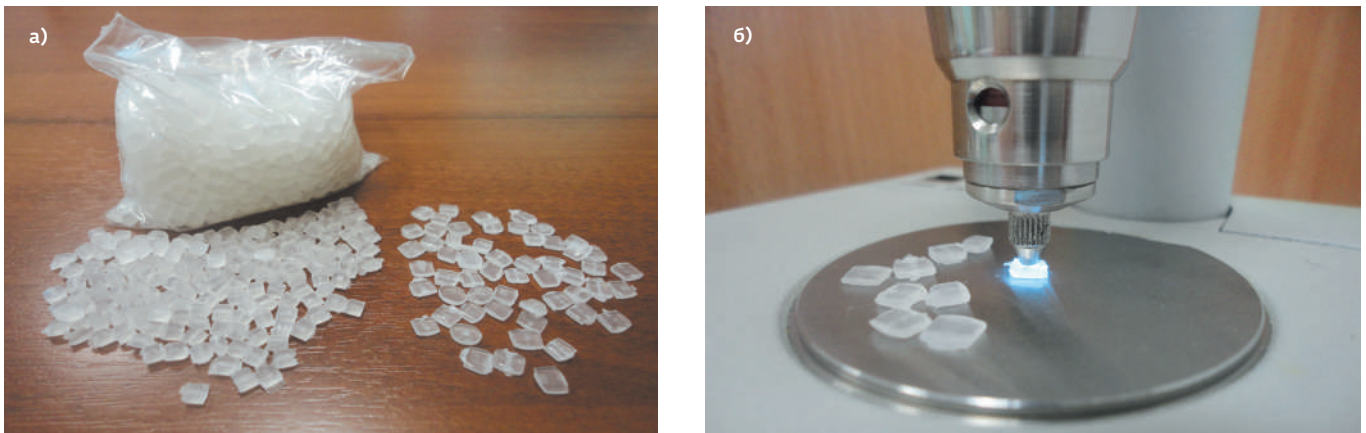


Рис.2. Гранулы полимерного сырья и подготовленные к исследованию пластины (а); пластина, прижатая к кристаллу НПВО прижимом приставки и подсвеченная снизу сквозь кристалл светодиодом (б)

бовалось подобрать подходящую приставку, адаптирующую спектрометр к исследованию гранулированных образцов. В обычной практике для анализа образцов невысокой твердости, таких как гранулы полимеров, используют приставку нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Для записи спектра образец плотно прижимается к поверхности специального кристалла, через который проходит ИК-излучение. Никакой особой пробоподготовки не требуется, запись спектра занимает не более 30 с.

Однако в рамках данной задачи требовалось не только записать спектр, но и провести количественный анализ, а это предъявляет более серьезные тре-

бования к воспроизводимости спектра, нежели просто идентификация вещества. Проблема в том, что из-за шероховатой поверхности и неправильной формы гранулы площадь области плотного контакта образца с кристаллом НПВО непостоянна. В результате интенсивность спектров при серии измерений одного и того же образца будет существенно различаться. Для таких материалов перспективно использовать кристалл НПВО, нагреваемый до температуры, при которой образец размягчается или даже плавится. Это обеспечивает равномерное и плотное прилегание полимера к поверхности кристалла и в итоге – воспроизводимость результатов измерений.

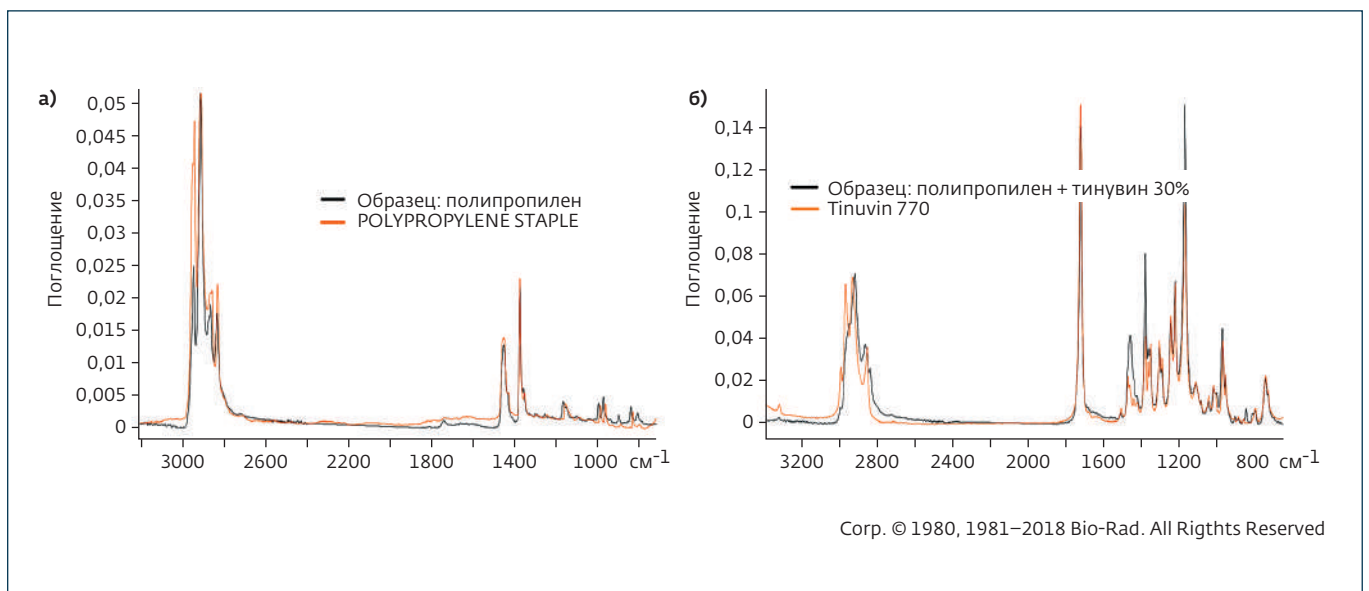


Рис.3. Сравнение спектров образцов: полипропилена (а) и полипропилена с тинувином 30% (б) со спектрами POLYPROPYLENE STAPLE и Tinuvin 770 из базы SpectraBase компании Bio-Rad

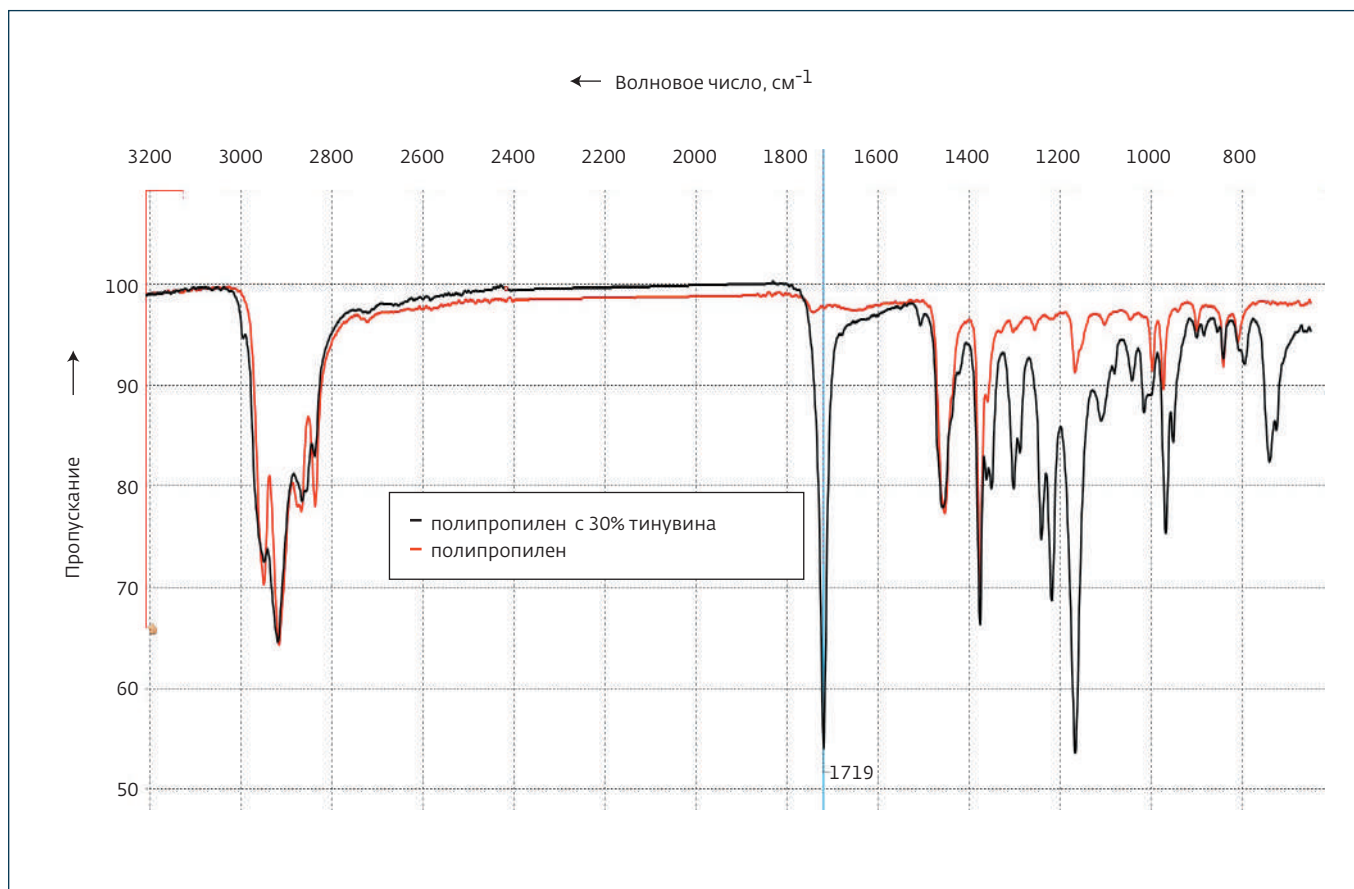


Рис.4. Спектры полипропилена (красный) и полипропилена с тинувинем 30% (черный), записанные на спектрометре ФТ-801 с приставкой НПВО-АТ. Синей полосой отмечена контрольная линия тинувина (1719 см⁻¹)

НПФ "СИМЕКС" выпускает термомячейку НПВО с контроллером температуры кристалла алмаза НПВО-АТ [6], которая позволяет подогреть образец. Она устанавливается в кюветный отсек спектрометра ФТ-801 (рис.1). Именно такой спектральный комплекс был выбран для решения задачи заказчика.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Полимерное сырье представляло собой гранулы неправильной формы размером 3–5 мм. Для удобства работы гранулы слегка раздавливали прессом до формы мини-пластин толщиной 0,5–1 мм (рис.2а). Эта процедура необязательна при идентификации вещества без определения его количественного состава. Подготовленные пластины прижимались к кристаллу НПВО (рис.2б).

Сначала вещество полимера идентифицировалось по спектру. Для этого посредством приставки НПВО-АТ без подогрева снимали спектры гранул чистого полипропилена и полипропилена с тинувинем. Записи спектров сравнивались со спектрами

этих же веществ из базы, предоставляемой ресурсом spectrabase.com. Совпадение полученных спектров с эталонными оказалось впечатляющим (рис.3).

Следующий этап заключался в выборе спектральной полосы, относящейся к тинувину, в области прозрачности полипропилена. Подходящей оказалась мощная линия 1719 см⁻¹ (рис.4). Она была отнесена к тинувину, поскольку не наблюдалась в спектре чистого полипропилена.

Дальнейшие измерения проводились с подогревом алмазного элемента НПВО. Для накопления статистики заготавливались несколько одинаковых наборов пластинок одного образца по 10 штук. Спектры пластинок для каждого набора снимались при разных температурах. Записанные спектры обрабатывались в управляющей программе спектрометра ZaiR 3.5. Из них вычиталась базовая линия, что приводит к совпадению "нулевого уровня" на всех спектрах. Далее в спектрах пластинок из набора отслеживалась воспроизводимость интенсивностей выбранных линий: 1454 см⁻¹ – для чистого полипропилена и 1719 см⁻¹ – для образцов с тинувинем.

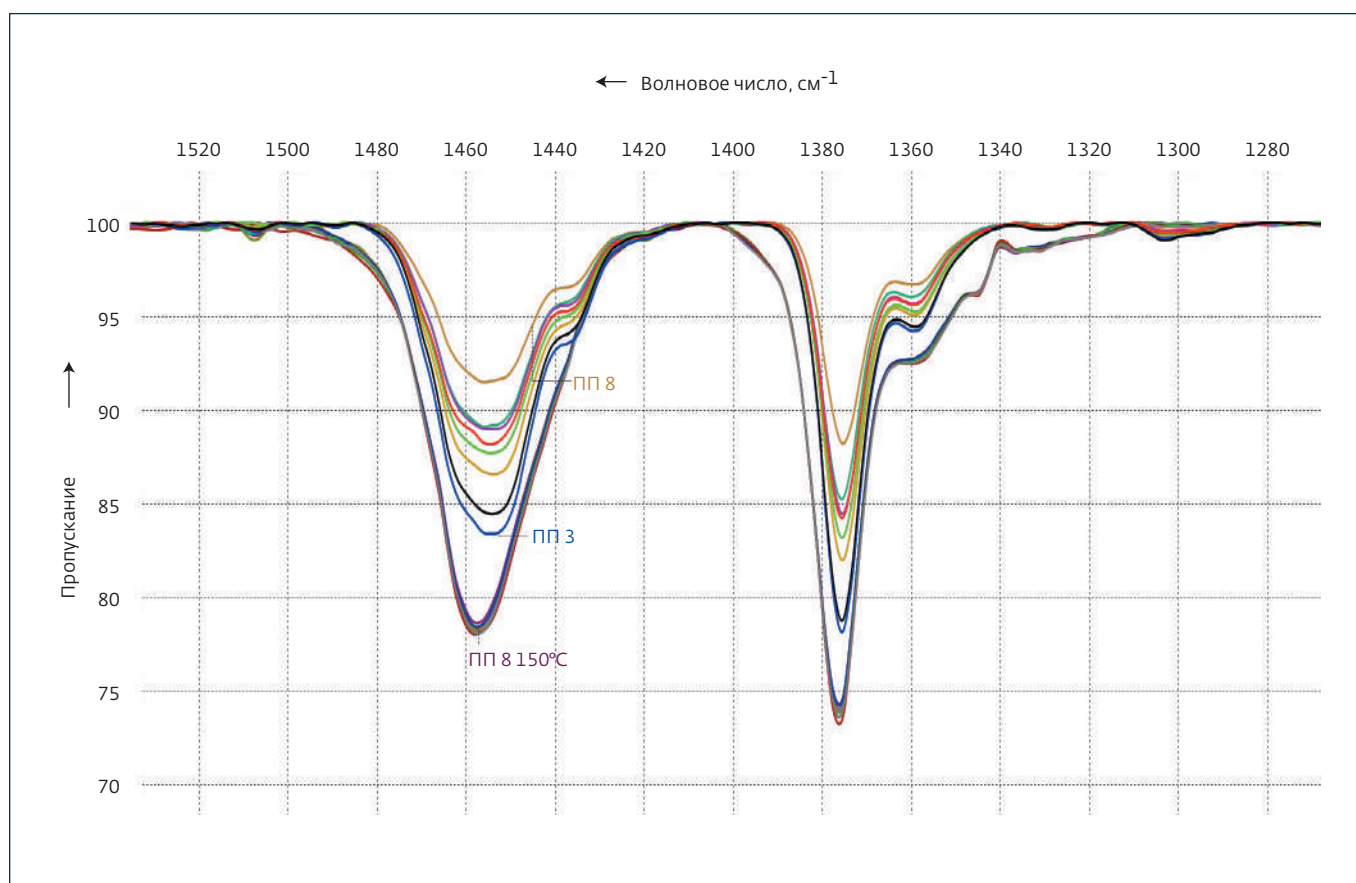


Рис.5. Спектры полипропилена при комнатной температуре (группа линий от ПП 8 до ПП 3) и полипропилена, нагретого до 150°C (группа почти не расходящихся линий ПП 8 150°C), 3 и 8 – индивидуальные номера образцов в наборе

Значения интенсивностей попадали в некоторый интервал с нормальным распределением. Для численной оценки ширины интервала использовалось среднее квадратическое отклонение (СКО), вычисляемое по формуле [7]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (x_i - \bar{x})^2},$$

где \bar{x} – вычисленное среднее значение по индивидуальным измерениям интенсивностей; n – число измерений.

Наиболее отклоняющиеся крайние значения из набора отбрасывались, а для окончательной оценки служил параметр $\sigma_2 = 1,96\sigma$. По смыслу, это полуширина интервала, в который попадает 95% всех измерений. Целью эксперимента являлось определение режима, при котором интервалы $\bar{x} \pm \sigma_2$ интенсивности контрольной линии 1719 см⁻¹, относящиеся к образцам с 10-, 20- и 30-процентным содержанием тинувина, не перекрываются.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Сначала были записаны спектры пластин чистого полипропилена, подвергнутых нагреванию. Сравним спектры двух серий: образцов без нагрева и нагретых до 150°C (рис.5). Образцы первой серии дают широкий разброс значений интенсивности пика, в то время как спектры второй серии аккуратно ложатся почти на одну кривую. СКО для первой серии составляет 3,40 в единицах пропускания, для второй – всего 0,13. Для промежуточных температур дисперсия медленно снижалась, например, при 75°C СКО составляло 2,74. Впечатляющее улучшение воспроизводимости записей объясняется тем, что пластины нагревались выше температуры размягчения полипропилена 140°C, но ниже температуры его плавления 160–170°C, за счет чего достигалось плотное прилегание образцов к кристаллу НПВО.

Далее были выполнены пять серий записей спектров образцов, содержащих 10%, 20% и 30% тинувина. Каждый набор включал восемь образцов, спектры были сняты при комнатной температуре, а также при

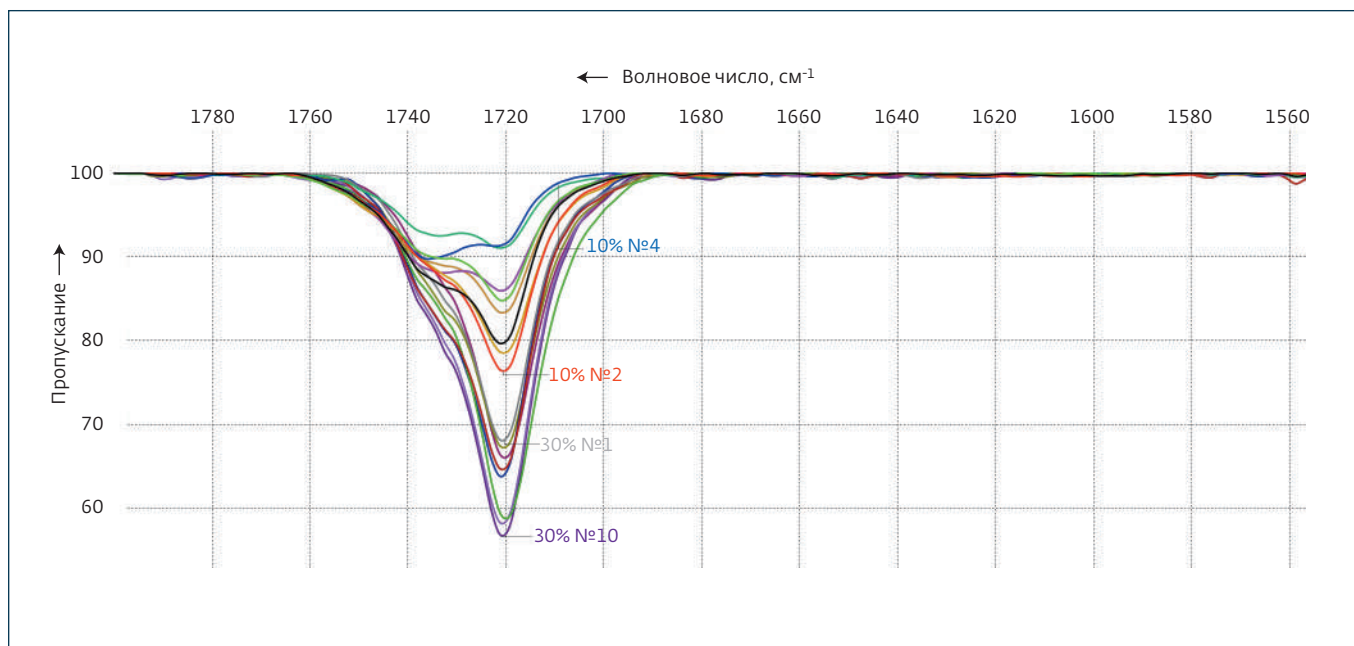


Рис.6. Группы линий для образцов с концентрациями 10% и 30% (по 8 шт.) при комнатной температуре (показано процентное содержание и номер образца)

75, 100, 120 и 140°C. Температура плавления тинувина составляет 81–86°C, поэтому в трех последних сериях спектры образцов претерпевали некоторые изменения. Тем не менее во всех спектрах присутствует линия 1719 см⁻¹, хотя для образцов высокотемпературных серий она немного смещена в сторону больших волновых чисел. Начиная со 100°C, образцы размягчались

и хорошо прилегали к кристаллу, дисперсия измерений при всех трех концентрациях достигала минимума, а воспроизводимость – максимума. Дальнейшее нагревание результатов не улучшало и было нецелесообразным.

На рис.6 показаны серии записей спектров образцов с содержанием тинувина 10% и 30% при комнат-

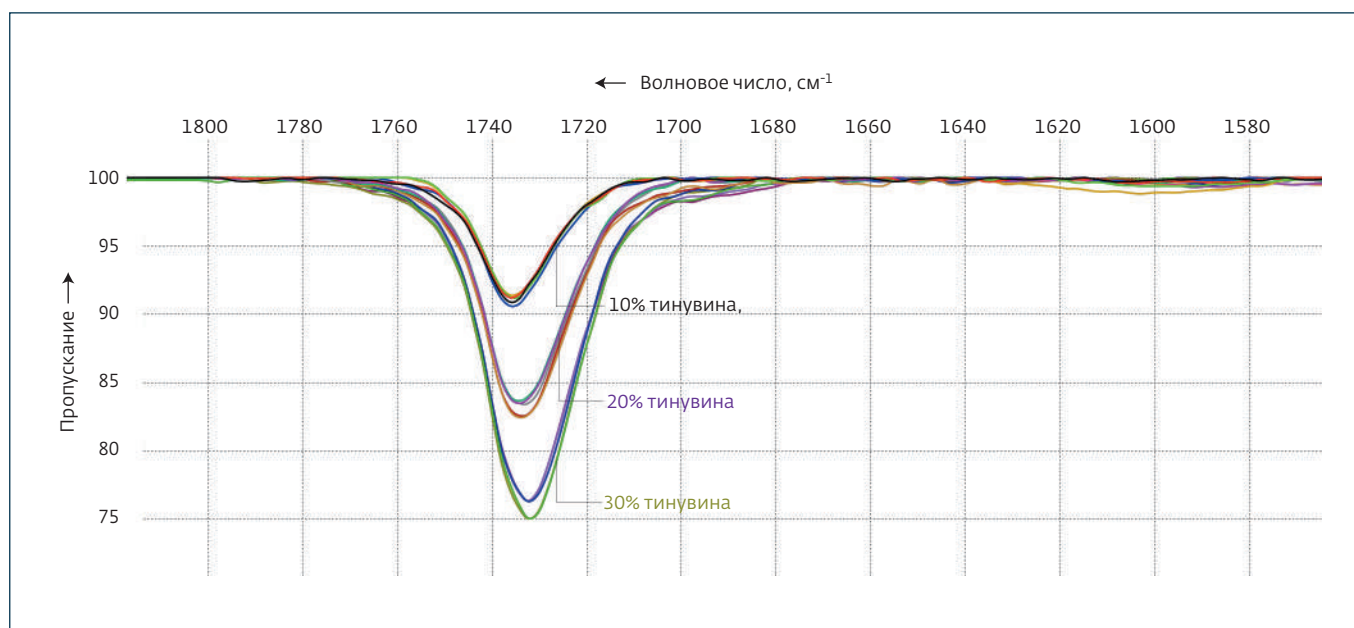


Рис.7. Группы спектров для образцов с концентрациями тинувина 10%, 20% и 30% (по 5 шт.) при температуре 100°C

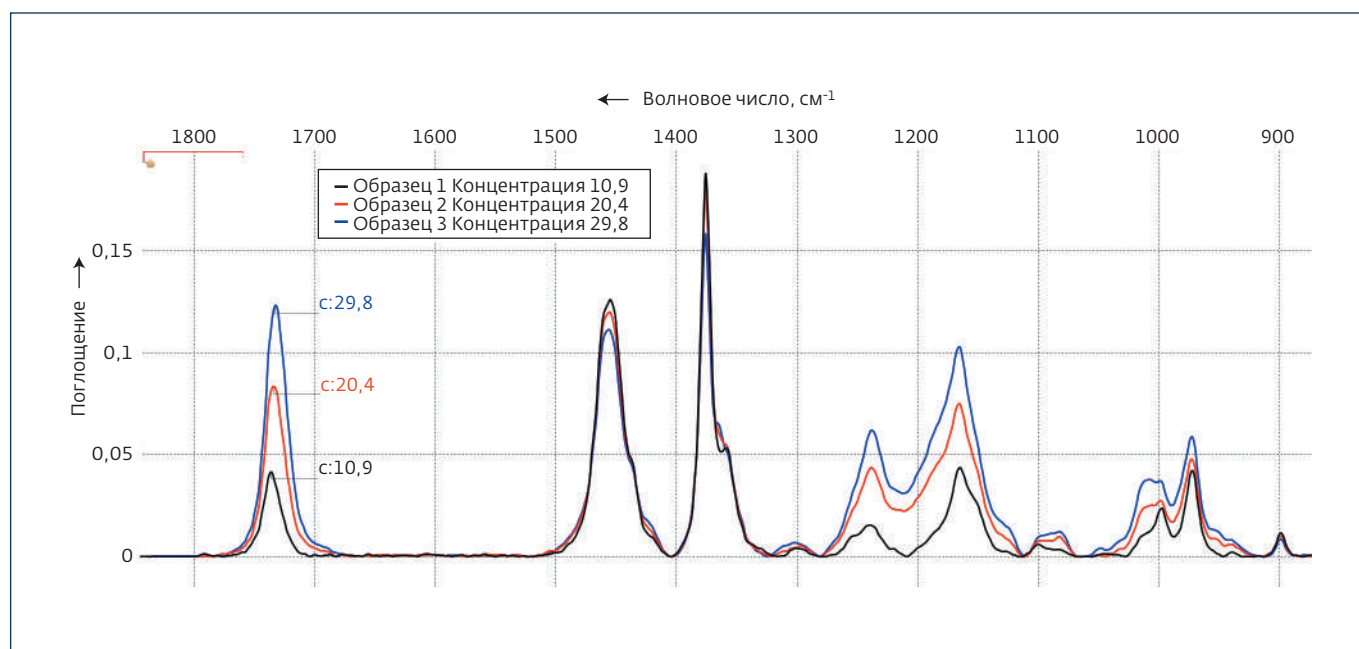


Рис.8. Спектры образцов полипропилена с тинувином в диапазоне 850–1900 см^{-1} с автоматически отмеченными возле калибровочного пика концентрациями (%)

ной температуре. Чтобы не загромождать рисунок, серия с 20%-ным содержанием тинувина не приведена. Однако очевидно, что интервалы значений интенсивности довольно велики и перекрытие интервалов серии 20% с сериями 10% и 30% неизбежно.

Совсем другая ситуация наблюдается для спектров той же серии образцов, но записанных при температуре 100°C (рис.7). Здесь хорошо видны характерные довольно узкие коридоры, в которые попадают значения интенсивностей для разных серий, перекрытие отсутствует.

Отметим, что программа управления спектрометром ZaiR 3.5 позволяет проводить градуировку измерений для количественного анализа. Таким образом, можно произвести калибровку спектров при выбранной температуре, используя имеющиеся образцы с известной концентрацией тинувина. На рис.8 приведены три спектра образцов полипропилена с разными концентрациями тинувина в диапазоне 850–1900 см^{-1} . Видны и полосы поглощения полипропилена, и полосы тинувина, интенсивность которых зависит от концентрации.

* * * *

Эксперименты показали, что ИК-фурье-спектрометр с приставкой НПВО с подогревом позволяет проводить как качественный экспресс-анализ, так и количественное определение состава твердых полимерных композиций (гранул). Этот метод обе-

спечивает высокую воспроизводимость результатов и экспрессность анализа. На основе полученных результатов для компании "ГАММА-ПЛАСТ" была разработана методика количественного определения содержания УФ-стабилизатора тинувина в гранулах полипропилена с использованием ИК-фурье-спектрометра ФТ-801 с приставкой НПВО-АТ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Инфракрасная спектроскопия полимеров. Под ред. И.Деханта. М.: Химия, 1976.
2. **Купцов А.Х., Жижин Г.Н.** Фурье-КР и фурье-ИК-спектры полимеров. М.: Техносфера, 2013
3. ГОСТ Р 57941-2017 Композиты полимерные. Инфракрасная спектроскопия. Качественный анализ.
4. ГОСТ Р 57987-2017 Композиты полимерные. Инфракрасная спектроскопия. Многомерный количественный анализ.
5. ГОСТ 28665-90 Резина. Идентификация. Метод инфракрасной спектрометрии. Аналог – ASTM D3677-10(2015) Standard Test Methods for Rubber–Identification by Infrared Spectrophotometry
6. **Ежевская Т.Б., Бубликов А.В., Зырянов И.В.** Оборудование компании "СИМЕКС" для ИК-спектрометрии: новые приставки фурье-спектрометра ФТ-801 // Аналитика. 2016. № 2. С. 70–77.
7. Тейлор Дж. Введение в теорию ошибок. М.: Мир, 1985.