



УДК 543.42:678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-8-8

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ  
УГЛЕРОДА, СЕРЫ, КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА В  
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ И ПОЛИМЕРНЫХ  
НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ НА  
ГАЗОАНАЛИЗАТОРАХ ФИРМЫ LECO**

Е.А. Механик

Г.Ю. Растегаева

**Январь 2015**

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

*Е.А. Механик<sup>1</sup>, Г.Ю. Растегаева<sup>1</sup>*

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ УГЛЕРОДА,  
СЕРЫ, КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА В ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ  
И ПОЛИМЕРНЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ НА  
ГАЗОАНАЛИЗАТОРАХ ФИРМЫ LECO**

*Исследована возможность определения массовой доли углерода и серы в органических и полимерных неметаллических материалах методом сжигания в индукционной печи газоанализатора CS-444 (фирма Leco) с последующим детектированием в инфракрасной ячейке спектрометра. Для определения содержания кислорода и водорода в органических и полимерных неметаллических материалах методом плавления в токе инертного газа-носителя, на газоанализаторах TC-600 и RHEN-602 (фирма Leco) проведено исследование образцов с последующим детектированием кислорода в ИК-ячейке газоанализатора TC-600 и водорода – в кондуктометрической ячейке газоанализатора RHEN-602. В данной работе подобраны катализаторы, необходимые для полного извлечения указанных элементов из органических и полимерных материалов. Достоверность и правильность полученных результатов измерений подтверждены соответствием измеренных на газоанализаторах значений массовой доли указанных элементов с их расчетными значениями в исследованных органических веществах с известной молекулярной формулой.*

**Ключевые слова:** органические вещества; поликарбосиланы; определение массовой доли углерода, серы, кислорода и водорода; метод инфракрасно-абсорбционной спектроскопии; метод плавления в токе инертного газа-носителя.

*E.A. Mekhanik, G.Y. Rastegaeva*

**DETERMINATION OF CONTENT OF CARBON, SULFUR, OXYGEN,  
AND HYDROGEN MASS PORTION IN ORGANIC AND POLYMERIC  
NONMETALLIC MATERIALS BY GAS ANALYZERS LECO**

*A determination of content of carbon and sulfur in organic and polymeric nonmetallic materials by method of combustion in an induction furnace of gas analyzer Leco CS-*

444 followed by detection in an infrared cell of spectrometer was investigated. A determination of content of oxygen and hydrogen in organic and polymeric nonmetallic materials by melting in inert gas were provided on TC-600 and RHEN 602 (Leco) gas analyzers followed by detection of oxygen in IR-cell of gas analyzer TC-600 and hydrogen in a conductance-measuring cell of RHEN 602 gas analyzer. In this paper we chose catalysts for complete extraction of these elements from organic and polymeric nonmetallic materials. Accuracy and correctness of measurement results were confirmed by a good repeatability of the measured on gasanalyzes values of elements mass portion with their calculated values in the studied organic substances of the known molecular formula.

**Keywords:** organic materials; polycarbosilane, determination of mass portion of carbon, sulfur, oxygen and hydrogen; infrared absorption spectroscopy; melting method in a flow of inert gas-carrier.

---

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

## Введение

Керамические композиционные материалы (ККМ) широко применяются в конструкциях, эксплуатирующихся в сверхэкстремальных силовых, температурных, эрозивных, радиационных и химических условиях [1–7].

Для получения керамических матриц при изготовлении ККМ применяют методы газофазной и жидкофазной инфильтрации наполнителя. Для изготовления сложнопрофильных деталей большой интерес представляет метод жидкофазной инфильтрации, основанный на пропитке армирующего наполнителя кремнийорганическими полимерами с последующим высокотемпературным пиролизом.

При этом могут быть использованы любые кремнийорганические полимеры разветвленного и циклолинейного строения [8–13]. Однако наиболее успешно в качестве исходного продукта для получения карбидокремниевой керамики используются поликарбосиланы (ПКС) – кремнийорганические олигомеры с чередующимися атомами кремния и углерода в молекулах, имеющих циклолинейное строение. Важным условием проведения отверждения и пиролиза ПКС является бескислородная среда, поскольку окислительное отверждение и последующий пиролиз приводят к накоплению в керамической матрице до 17% (по массе) кислорода [10]. В этом случае реакции карбо-

термического восстановления, протекающие в матрице при 1100–1300°C, сопровождаются увеличением пористости и снижением прочности ККМ.

Разработка методики прямого определения содержания кислорода в поликарбосилане и получаемой из него керамике является очень важной для контроля бескислородности среды при технологических процессах отверждения и пиролиза ПКС. Разработка методик определения содержания углерода, серы и водорода в поликарбосиланах и керамических матрицах, полученных на их основе, позволит в сочетании с другими методами исследовать процессы отверждения и пиролиза предкерамических композиций.

### **Материалы и методы**

Измерение массовой доли углерода и серы в исследуемых объектах проводили на газоанализаторе CS-444, оснащенный инфракрасным детектором. Выбраны следующие параметры работы прибора: мощность печи 100%, продолжительность продува прибора перед анализом 10 с, продолжительность задержки анализа 10 с, уровень компаратора 2%, рабочий газ – кислород (высокой чистоты). В качестве катализаторов, необходимых для полного выделения углерода и серы из анализируемых объектов, использовали следующие материалы: смесь вольфрама с оловом в соотношении 1:1 (LECOCEL II HP 502-173) и железные чипсы высокой чистоты (HIGH PURITY IRON CHIP ACCELERATOR 502-231).

Измерение массовой доли кислорода в анализируемых образцах проводили на газоанализаторе TC-600, оснащенный ИК-ячейкой для определения кислорода. Выбраны следующие параметры работы прибора: продолжительность продува прибора перед анализом 15 с; 1 цикл дегазации продолжительностью 20 с, ток дегазации 1100 А, продолжительность охлаждения после дегазации 5 с; задержка анализа 30 с, ток анализа 1000 А; уровень компаратора 1%; задержка интегрирования при определении содержания кислорода и азота составляет соответственно 2 и 5 с; минимальная продолжительность анализа при определении содержания кислорода и азота составляет соответственно 35 и 55 с. В качестве катализаторов, необходимых для полного выделения кислорода из анализируемых объектов, использовали никелевые (Ni CAPSULES 502-822) и оловянные капсулы (TIN CAPSULES 501-059).

Измерение массовой доли водорода проводили на газоанализаторе RHEN-602, оснащенный ячейкой теплопроводности для определения водорода. Выбраны следующие параметры работы прибора: продолжительность продува прибора перед анализом 15 с; 3 цикла дегазации – продолжительность 1 цикла дегазации составляет 30 с, ток

дегазации 900 А, продолжительность охлаждения после дегазации 10 с; задержка анализа 90 с; продолжительность работы печи 70 с; ток анализа 700 А; уровень компаратора 1%; задержка интегрирования 32 с; минимальная продолжительность анализа 90 с.

## Результаты и обсуждение

### *Определение массовой доли серы и углерода в органических и полимерных материалах на газоанализаторе CS-444 (фирма Leco)*

Для полного извлечения углерода и серы из анализируемых материалов проводили выбор катализатора. Анализировали органическое вещество с известной молекулярной формулой (цистеин гидрохлорид моногидрат) и сравнивали результаты определения массовой доли углерода и серы, полученные с использованием различных плавней и композиций плавней, с расчетными значениями массовой доли углерода и серы в исследуемом веществе (исходя из молекулярной формулы). Результаты экспериментов представлены в табл. 1. Видно, что для определения массовой доли углерода в исследуемом органическом веществе в качестве катализатора могут использоваться как LECOCEL II HP (1 г), так и смесь LECOCEL II HP (1 г)+HP IRON CHIP (0,5 г). Однако при использовании только LECOCEL II HP (1 г) происходит частичное выделение серы, содержащейся в образце, в виде  $H_2S$ . Для корректного определения массовой доли серы должно происходить ее полное окисление до  $SO_2$ . Из данных табл. 1 видно, что значения массовой доли серы, полученные при использовании LECOCEL II HP катализатора, заметно ниже расчетных значений содержания серы в цистеин гидрохлорид моногидрате. При использовании смеси LECOCEL II HP (1 г)+HP IRON CHIP (0,5 г) теоретические значения массовой доли серы и углерода в цистеин гидрохлорид моногидрате и значения, полученные в результате измерений, хорошо согласуются между собой.

Таблица 1

#### Результаты определения массовой доли углерода и серы в цистеин гидрохлорид моногидрате с использованием различных композиций плавней

Катализатор	Содержание элементов, % (по массе)	
	C	S
LECOCEL II HP (1 г)	20,8	19,99
	20,3	11,78
	20,7	9,73
	20,3	18,62
	20,9	5,43
Среднее значение	20,6	13,1
LECOCEL II HP (1 г)+ +HP IRON CHIP (0,5 г)	20,2	18,71
	20,9	18,99
	20,7	18,26
	19,9	18,24

	20,1	18,52
Среднее значение	20,4	18,5
Расчетное значение	20,5	18,2

Проведено определение массовой доли углерода в поликарбосиланах с использованием в качестве катализатора смеси LECOCEL II HP (1 г)+HP IRON CHIP (0,5 г). Результаты экспериментов представлены в табл. 2. Видно, что результаты параллельных измерений хорошо согласуются, что свидетельствует о правильности выбора катализатора.

Таблица 2

Катализатор	Содержание углерода, % (по массе), в поликарбосиланах		
	ПКС-К	ПКС-М 427	ПКС-М 470
LECOCEL II HP (1 г)+ +HP IRON CHIP (0,5 г)	40,37	40,83	39,66
	40,58	40,46	40,11
	40,77	40,01	39,99
	40,69	40,66	39,76
	40,44	40,19	40,08

**Определение массовой доли кислорода в органических и полимерных материалах на газоанализаторе ТС-600 (фирма Leco)**

При выполнении данной работы осуществляли подбор катализаторов, необходимых для полного извлечения кислорода из органических и полимерных материалов. Для этого проводили анализ органических веществ с известной молекулярной формулой (цистеин гидрохлорид моногидрат, бензойная кислота) и сравнивали значение массовой доли кислорода, полученное в результате анализа, с ее расчетным значением. Результаты эксперимента представлены в табл. 3. Видно, что значение массовой доли кислорода, полученное в результате анализа, и ее расчетное значение хорошо согласуются при одновременном использовании в качестве катализатора оловянной (501-059) и никелевой капсул (502-822). Использование других композиций плавней не позволяет получать достоверные и правильные результаты.

Таблица 3

**Результаты определения массовой доли кислорода в цистеин гидрохлорид моногидрате и бензойной кислоте с использованием различных композиций плавней**

Катализатор	Содержание кислорода, % (по массе)	
	в цистеин гидрохлорид моногидрате	в бензойной кислоте
Никелевая капсула (502-822)	27,9	25,4
	26,8	21,1
	22,0	21,3
	23,5	23,2
	18,8	22,6
Среднее значение	23,8	22,7
Никелевая капсула (502-822)+ +оловянная капсула (501-059)	27,8	25,1
	27,8	25,4
	27,9	25,1
	26,9	25,2

	26,3	25,3
Среднее значение	27,3	25,2
Расчетное значение	27,3	26,2

Проводили определение массовой доли кислорода в поликарбосиланах с использованием выбранной композиции плавней. Результаты измерений представлены в табл. 4. Видно, что результаты параллельных измерений массовой доли кислорода в поликарбосиланах хорошо согласуются, что свидетельствует о применимости выбранного состава плавней для определения содержания кислорода в ПКС.

Таблица 4

<b>Результаты определения массовой доли кислорода и азота в поликарбосиланах</b>		
Содержание кислорода, % (по массе), в поликарбосиланах		
ПКСЗ-21М 800-3	ПКСП №3 800	ПКС-М П.470
5,59	2,71	2,99
5,57	2,52	3,23
5,53	2,86	2,92
5,87	2,77	3,18
5,61	2,64	2,70
5,64*	2,7*	2,99*

\* Среднее значение.

**Определение массовой доли водорода в органических и полимерных материалах на газоанализаторе RHEN-602 (фирма Leco)**

Проводили определение массовой доли водорода в органическом веществе с известной молекулярной формулой (цистеин гидрохлорид моногидрат) и в поликарбосиланах на газоанализаторе RHEN-602. Анализируемый образец помещали в оловянную капсулу для предотвращения выдувания газом-носителем исследуемой пробы при анализе. Результаты измерений представлены в табл. 5. Видно, что расчетное значение массовой доли водорода в цистеин гидрохлорид моногидрате и значение массовой доли водорода, полученное в результате анализа, хорошо согласуются.

Таблица 5

<b>Результаты определения массовой доли водорода в цистеин гидрохлорид моногидрате и поликарбосиланах</b>			
Содержание водорода, % (по массе)			
в цистеин гидрохлорид моногидрате	в поликарбосиланах		
	ПКС-М П.427	ПКС-К	ПКС-М П.470
5,77	8,20	8,88	8,53
5,85	8,76	9,02	8,82
5,49	8,36	9,06	8,95
5,72	9,05	9,17	8,54
6,18	8,60	8,89	8,72
5,80* (5,69)**	8,59*	9,00*	8,71*

\* Среднее значение.

\*\* Расчетное значение.

## Заключение

Показана возможность определения массовой доли углерода, серы, кислорода и водорода в органических и полимерных неметаллических материалах на газоанализаторах фирмы Лесо. Выбраны катализаторы, необходимые для полного выделения указанных элементов из анализируемых объектов. Правильность измерения массовой доли элементов подтверждена хорошей сходимостью значений массовых долей элементов (углерода, серы, кислорода и водорода), полученных в результате анализа органических веществ с известной молекулярной формулой, с их расчетными значениями.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.
2. Бабин А.Н. Связующие для полимерных композиционных материалов нового поколения //Труды ВИАМ. 2013. №4 (viam-works.ru).
3. Гаршин А.П., Кулик В.И., Нилов А.С. Анализ современного состояния и перспектив коммерческого применения волокнистоармированной карбидкремниевой керамики //Новые огнеупоры. 2012. № 2. С. 43–52.
4. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. и др. Термоармирующие покрытия для теплозвукопоглощающих материалов //Труды ВИАМ. 2013. №1. Ст. 04 (viam-works.ru).
5. Солнцев Ст.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. Высокотемпературные стеклокерамические покрытия и композиционные материалы //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 359–368.
6. Гращенков Д.В., Солнцев С.Ст., Щеголева Н.Е. и др. Стеклокерамический композиционный материал //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 368–372.
7. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
8. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В. и др. Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники //Стекло и керамика. 2012. №4. С. 7–11.
9. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 05 (viam-works.ru).

10. Yajima S., Hajashi J., Imori M. Continuous silicon carbide fiber of high tensile strength //Chem. Lett. 1975. V. 4. №9. P. 931–934.
11. Щербакова Г.И., Сидоров Д.В., Варфоломеев М.С. и др. Элементоорганические соединения – для создания компонентов современных керамокомпозитов //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. №11. С. 11–15.
12. Рыжова О.Г., Поливанов А.Н., Тимофеев И.А. Полиорганосилазаны: настоящее и будущее //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. №10. С. 47–55.
13. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В. и др. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы //Российский химический журнал 2010. Т. 54. №1. С. 20–24.

#### REFERENCES LIST

1. Kablov E.N. Aviakosmicheskoe materialovedenie [Aerospace materials] //Vse materialy. Jenciklopedicheskij spravochnik. 2008. №3. S. 2–14.
2. Babin A.N. Svjazujushhie dlja polimernyh kompozicionnyh materialov novogo pokolenija [Binders for polymeric composite materials of new generation] //Trudy VIAM. 2013. №4 (viam-works.ru).
3. Garshin A.P., Kulik V.I., Nilov A.S. Analiz sovremennogo sostojanija i perspektiv kommercheskogo primenenija voloknistoarmirovannoj karbidkremnievoj keramiki [Analysis of the current state and prospects of commercial use silicon carbide ceramics voloknistoarmirovannoj] //Novye ognepory. 2012. № 2. S. 43–52.
4. Solncev S.S., Rozenenkova V.A., Mironova N.A. i dr. Termoarmirujushhie pokrytija dlja teplovukopogloshhajushhih materialov [Termoarmiruyuschie coating materials teplovukopogloschayuschih] //Trudy VIAM. 2013. №1. St. 04 (viam-works.ru).
5. Solncev St.S., Rozenenkova V.A., Mironova N.A. Vysokotemperaturnye steklokeramicheskie pokrytija i kompozicionnye materialy [High glass-ceramic composite materials and coatings] //Aviacionnye materialy i teh-nologii. 2012. №S. S. 359–368.
6. Grashhenkov D.V., Solncev S.St., Shhegoleva N.E. i dr. Steklokeramicheskij kompozicionnyj material [Glass-ceramic composite material] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 368–372.
7. Kablov E.N. Strategicheskie napravlenija razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda [Strategic directions of development of materials and processing technologies for the period up to 2030] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 7–17.

8. Kablov E.N., Grashhenkov D.V., Isaeva N.V. i dr. Vysokotemperaturnye konstrukcionnye kompozicionnye materialy na osnove stekla i keramiki dlja perspektivnyh izdelij aviacionnoj tehniki [High-temperature structural composite materials based on glass and ceramic products for advanced aviation technology] //Steklo i keramika. 2012. №4. S. 7–11.
9. Kablov E.N., Shhetanov B.V., Ivahnenko Ju.A., Balinova Ju.A. Perspektivnye armirujushhie vysokotemperaturnye volokna dlja metallicheskih i keramicheskikh kompozicionnyh materialov [Prospective reinforcing fibers for high temperature ceramic composites and metal materials] //Trudy VIAM. 2013. №2. St. 05 (viam-works.ru).
10. Yajima S., Hajashi J., Imori M. Continuous silicon carbide fiber of high tensile strength //Chem. Lett. 1975. V. 4. №9. P. 931–934.
11. Shherbakova G.I., Sidorov D.V., Varfolomeev M.S. i dr. Jelementoorganicheskie soedinenija – dlja sozdanija komponentov sovremennyh keramokompozitov [Organometallic compound - to create the components of modern keramokompozitov] //Vse materialy. Jenciklopedicheskij spravochnik. 2010. №11. S. 11–15.
12. Ryzhova O.G., Polivanov A.N., Timofeev I.A. Poliorganosilazany: nastojashhee i budushhee [Poliorganosilazany: present and future] //Vse materialy. Jenciklopedicheskij spravochnik. 2010. №10. S. 47–55.
13. Kablov E.N., Grashhenkov D.V., Isaeva N.V. i dr. Perspektivnye vysokotemperaturnye keramicheskie kompozicionnye materialy [Promising high-temperature ceramic composite materials] //Rossijskij himicheskij zhurnal 2010. T. 54. №1. S. 20–24.