

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

В.М. Сутягин, А.А. Ляпков

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Рекомендовано Сибирским региональным учебно-методическим центром высшего профессионального образования для межвузовского использования в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по направлениям подготовки бакалавров 240100.62 «Химическая технология и биотехнология»

Издательство
Томского политехнического университета
2010

УДК 678.5:541.64:543
ББК 24.7
С90

Сутягин В.М.

С90 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.

ISBN 978-5-98298-707-5

В пособии кратко рассматриваются физико-химические методы исследования полимеризации, структуры, фундаментальных и технологических свойств полимеров и их растворов. Приводятся сведения об используемой аппаратуре и возможностях применения каждого метода.

Предназначено для бакалавров направления 240100 «Химическая технология». Кроме того, оно может быть полезно магистрам и аспирантам, а также инженерно-техническим работникам отраслей промышленности, связанных с производством и переработкой полимерных материалов.

УДК 678.5:541.64:543
ББК 24.7

Рецензенты

Доктор химических наук, профессор ТГУ
А.Г. Филимошкин

Кандидат химических наук
руководитель Научно-технического центра
ООО «Томскнефтехим»
Е.О. Коваль

ISBN 978-5-98298-707-5

© ГОУ ВПО НИ ТПУ, 2010
© Сутягин В.М., Ляпков А.А., 2010
© Обложка. Издательство Томского
политехнического университета, 2010

Оглавление

Предисловие	6
Глава 1. Ультрафиолетовая спектроскопия	7
1.1. Общие положения	7
1.2. Примеры применения УФ-спектроскопии в исследованиях макромолекулярной химии	10
1.3. Изучение кинетики химической реакции	16
1.4. Заключение	17
Глава 2. Инфракрасная спектроскопия полимеров.....	18
2.1. Идентификация полимерных материалов	18
2.2. Определение микроструктуры полимеров.....	22
2.3. Изучение кинетики полимеризации	23
2.4. Определение и изучение межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей.....	27
2.5. Определение степени кристалличности полимеров	27
2.6. Связь энергий активации радикальной полимеризации алкенов с поглощением винильной связи в их ИК-спектрах	28
2.7. Заключение	29
Глава 3. Метод ядерного магнитного резонанса	30
3.1. Основы метода	30
3.2. Области применения ЯМР-спектроскопии в макромолекулярной химии	32
3.3. Примеры применения метода ЯМР	32
3.4. Заключение	41
Глава 4. Рентгеновская спектроскопия	42
4.1. Общие положения	43
4.2. Примеры применения рентгеноструктурного анализа	45
4.3. Определение степени кристалличности полимеров	46
4.4. Заключение	48
Глава 5. Полярографический метод в химии полимеров	49
5.1. Общие положения	49
5.2. Области применения полярографии в химии полимеров.....	50
5.3. Качественная идентификация полимеров	50
5.4. Контроль синтеза макромолекул	50
5.5. Связь параметров реакционной способности винильных соединений в радикальной полимеризации с их величинами потенциала полувольтны восстановления в полярографии	51
5.7. Заключение	54
Глава 6. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса	55
6.1. Краткие основы метода	55
6.2. Области применения ЭПР-спектроскопии в макромолекулярной химии	56
6.3. Исследование структуры радикалов и молекулярных движений.....	57
6.4. Исследование химических процессов в полимерах	58
3.5. Заключение	59

Глава 7. Флуоресценция полимеров	60
7.1. Суть метода	60
7.2. Области применения флуоресценции	61
7.3. Флуоресценция полимеров	61
7.4. Различение полимеров и добавок.....	64
7.5. Определение молекулярной массы	64
7.6. Заключение	65
Глава 8. Масс-спектрометрия полимеров.....	66
8.1. Общие положения	66
8.2. Использование масс-спектрометрии для решения структурных задач макромолекулярной химии	67
8.3. Масс-спектры карбазолов	69
8.4. Заключение	69
Глава 9. Диэлектрические методы исследования строения полимеров	70
9.1. Термины и их определение	70
9.2. Зависимость диэлектрических свойств от строения полимерных материалов .	71
9.3. Диэлектрические свойства поливинилкарбазолов	72
9.3. Применение метода измерения диэлектрических потерь для изучения полимеризации	74
9.4. Электрофотографический метод.....	74
9.5. Фоточувствительные свойства поливинилкарбазола	76
9.6. Заключение	78
Глава 10. Хроматографические методы в химии полимеров.....	79
10.1. Общие положения	79
10.2. Гель-проникающая хроматография.....	79
10.3. Тонкослойная хроматография полимеров	82
10.4. Пиролитическая газовая хроматография	84
10.5. Заключение	85
Глава 11. Определение некоторых параметров полимеризации	86
11.1. Методы определения скорости полимеризации	86
11.2. Расчет состава сополимеров.....	92
11.3. Заключение	93
Глава 12. Методы термического анализа полимерных материалов	94
12.1. Термогравиметрический метод	94
12.2. Методы дифференциального термического анализа	95
12.3. Заключение	97
Глава 13. Методы определения физических состояний полимеров.....	98
13.1. Термомеханический метод	98
13.2. Частотно-температурный метод определения физических состояний аморфных линейных полимеров	101
13.3. Другие методы определения физических состояний полимеров.....	103
13.4. Заключение	105
Глава 14. Методы измерения внутреннего трения	106

14.1. Способы измерения внутреннего трения.....	106
14.2. Терморелаксационные кривые полимеров.....	107
14.3. Заключение	109
Глава 15. Методы измерения акустических характеристик полимеров.....	110
15.1. Методы измерения акустических характеристик.....	110
15.2. Области применения	113
15.3. Заключение	114
Глава 16. Методы определения вязкости расплавов и растворов полимеров	115
16.1. Капиллярная вискозиметрия.....	115
16.2. Ротационная вискозиметрия.....	116
16.3. Измерения вязкости разбавленных растворов полимеров	118
16.4. Заключение	120
Глава 17. Методы определения молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров	121
17.1. Методы определения молекулярных масс полимеров.....	121
17.2. Определение молекулярной массы по концевым группам.....	122
17.3. Методы определения молекулярно-массового распределения полимеров ..	122
17.4. Области применения молекулярно-массового распределения в исследовательской практике	124
17.5. Влияние конверсии мономера на молекулярно-массовое распределение	125
17.6. Температура полимеризации и ее связь с молекулярной массой.	125
17.7. Вязкость расплавов полимеров.....	127
17.8. Заключение	128
Глава 18. Механические свойства полимерных материалов и методы их определения	129
18.1. Области применения механических свойств.....	129
18.2. Методы определения важнейших механических показателей полимерных материалов	129
18.3. Заключение	134
Список литературы.....	136

Предисловие

В настоящее время ни одно исследование в области химии и физики полимеров не обходится без использования физико-химических методов. Они позволяют выполнять широкую программу исследований химических и физических процессов в полимерах. С их помощью получают важную информацию о кинетике полимеризации и других реакций, о молекулярной и надмолекулярной структурах полимеров, о физических состояниях полимеров и их поведении в различных силовых полях (электрическом, механическом, тепловом и т. д.).

Знание этих физико-химических методов должно оказать существенную помощь бакалаврам направления 240100 «Химическая технология и биотехнология» и студентам специальности 240501 – «Химическая технология высокомолекулярных соединений» при выполнении ВКР как в области синтеза полимеров, так и в области исследования их структуры и свойств в широком диапазоне воздействия на них различных полей.

Предлагаемое учебное пособие имеет целью в краткой форме ознакомить читателя с наиболее доступными и эффективными физико-химическими методами исследования полимеров. В этом пособии нет исчерпывающих методик и описаний конструкций приборов, которые позволяют определить соответствующие параметры полимеризационных процессов и свойств полимеров, наибольшее внимание уделено возможностям физико-химических методов и областям их практического применения с конкретными примерами.

Хотя настоящая книга как учебное пособие предназначено для бакалавров направления 240100 «Химическая технология и биотехнология» и студентов специальности 240501 – «Химическая технология высокомолекулярных соединений» она может быть полезна и более широкому кругу читателей, связанных с синтезом и переработкой полимеров (магистрам, аспирантам, научным и инженерно-техническим работникам).

Авторы будут благодарны за все отзывы и пожелания читателей.

*Владимир Михайлович Сутягин
Алексей Алексеевич Ляпков*

Глава 1. Ультрафиолетовая спектроскопия

Характеристикой химического строения макромолекулы является строение ее повторяющегося составного звена. Химическое строение макромолекул определяют обычно химическими и физико-химическими методами, в частности спектральными. Среди последних наиболее доступна видимая и ультрафиолетовая спектроскопия, которая изучает взаимодействие вещества с электромагнитным излучением в определенном интервале длин волн (0,1...0,4 мкм). Так, при поглощении макромолекулой УФ-излучения возникает полоса поглощения, так как на колебательные и вращательные эффекты накладываются электронные переходы. Существует несколько типов таких переходов. Например, возможны переходы со связывающей орбитали в основном состоянии на орбиту с более высокой энергией: это обычно между σ -орбиталями – $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходы, и между π -орбиталями – $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы. Переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ наблюдаются, начиная со 180 нм и выше. Кроме того, возможен переход с несвязывающей атомарной орбитали на молекулярную орбиталь с большей энергией: переходы $n \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \sigma^*$.

1.1. Общие положения

Ультрафиолетовая спектроскопия применяется для качественной и количественной оценки химического строения полимеров, содержащих группы, поглощающие электромагнитное излучение. Такие группы называют хромофорами, т. е. это функциональные группы, которые поглощают электромагнитное излучение независимо от того, возникает при этом окраска или нет. К хромофорам относятся следующие группы: $-\text{C}=\text{C}$, $-\text{C}=\text{O}$, бензол, радикалы и другие. Кроме хромофоров полосы поглощения дают функциональные группы, которые, вступая в сопряжение с хромофором за счет неподеленной пары электронов, образуют новый хромофор, смещая поглощение хромофора в более длинноволновую область (*батохромный* сдвиг). В этом случае такие группы, как $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OR}$ и другие, называют ауксохромами.

Представления о классах электронных переходов с учетом наличия электронных оболочек макромолекул и понятия молекулярных орбиталей были сформированы уже в современное время. Переходы внутри валентной оболочки молекул стали обозначать как $N \rightarrow V$ и $N \rightarrow Q$

в отличие от ритберговских переходов $N \rightarrow V$ с электронным возбуждением до более высокой оболочки (рис. 1.1).

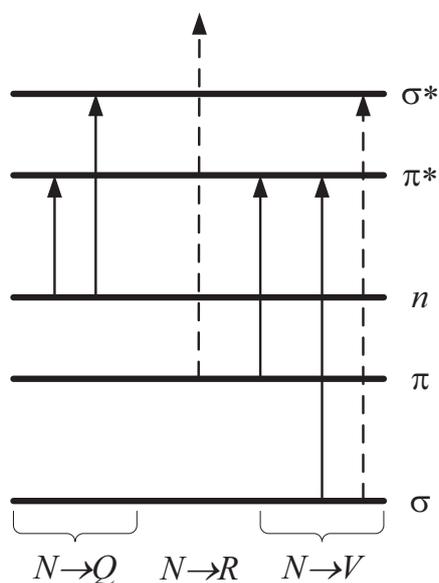


Рис. 1.1. Типы электронных переходов для хромофоров

К классу $N \rightarrow V$ относятся переходы между связывающими и разрыхляющими орбиталями, т. е. типов $\pi \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$ и $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Эти переходы дают, как правило, полосы средней и высокой интенсивности в относительно коротковолновой области. Переходы $N \rightarrow R$ еще более смещены в область коротких длин волн (вакуумную УФ-область) и более интенсивны.

В класс $N \rightarrow Q$ включаются переходы с несвязывающих на разрыхляющие орбитали, т. е. типов $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ и т. п.

На положение и интенсивность полос поглощения в УФ-спектрах влияют различные факторы, такие как полярность растворителя, электроотрицательность заместителей и т. д. Обычно с увеличением полярности растворителя или с увеличением электроотрицательности заместителя при хромофорной группе наблюдается сдвиг характеристической полосы соответствующего хромофора в сторону меньших длин волн (*гипсохромный* сдвиг).

Наблюдается также увеличение или уменьшение интенсивности полос поглощения (*гиперхромный* или *гипохромный* эффекты соответственно).

По спектрам в УФ-области можно определить химическое строение полимера, например, наличие двойных (простых или сопряженных) связей, ароматических колец и других группировок.

Однако оценить конфигурацию и конформацию макромолекулы этим методом невозможно. Кроме того, УФ-спектроскопия широко применяется при исследовании молекулярных комплексов различных типов, определения состава сополимера, количественного изучения химических реакций, априорного предсказания параметров реакционной способности винильных соединений в полимеризации.

Интенсивность потока излучения, прошедшего сквозь образец, выражается законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \cdot e^{-k \cdot C \cdot l} \text{ или } \ln \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot l,$$

где I_0 и I – интенсивность падающего и прошедшего сквозь образец светового потока; ε – молярный коэффициент поглощения, представляющий собой долю интенсивности потока излучения I , которая поглощается на пути длиной l , л/(моль·см); l – толщина поглощающего образца, см; C – концентрация вещества в образце, моль/л.

Величина $\ln(I_0/I)$, имеющая важное значение и обозначаемая специальным символом A , называется *оптической плотностью*.

Если прошедшее через образец излучение представляет больший интерес, чем химическая природа образца, удобнее пользоваться величиной, называемой *пропусканием* $T = I/I_0$, которую обычно выражают в процентах ($T = 100 \cdot I/I_0$).

Спектры поглощения строятся таким образом, что на оси ординат откладывается оптическая плотность A , или экстинкция E , или пропускание T , а на оси абсцисс – длину волны λ . Между оптической плотностью A и пропусканием T существует связь вида:

$$A = \ln \frac{I_0}{I} = -\ln T = \ln \frac{1}{T}.$$

Приборы дают возможность определить пропускание с точностью до 1%, длина волны измеряется с точностью до 1 нм, и производят автоматическую запись кривых поглощения (рис. 1.2).

Для количественного анализа вначале следует подтвердить выполнимость для данной системы закона Бугера-Ламберта-Бера для спектра поглощения при различных длинах волн. С этой целью измеряют поглощение (A) при нескольких концентрациях (C) при определенной длине волны и фиксированной толщине кюветы. Если закон Бугера-Ламберта-Бера выполняется в исследованном интервале

концентрации, то должна получиться прямая линия, выходящая из начала координат (рис. 1.3).

Следует иметь в виду, что на практике часто наблюдаются отклонения от прямолинейной зависимости, которые могут быть положительными или отрицательными. Причин отклонений от закона Бугера-Ламберта-Бера много.

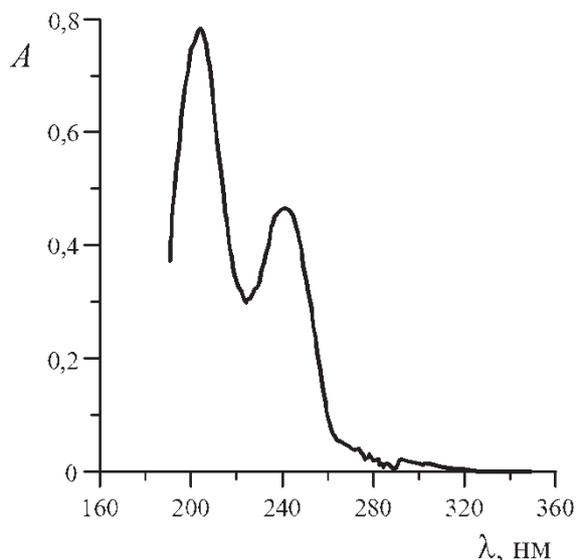


Рис. 1.2. УФ-спектр индена

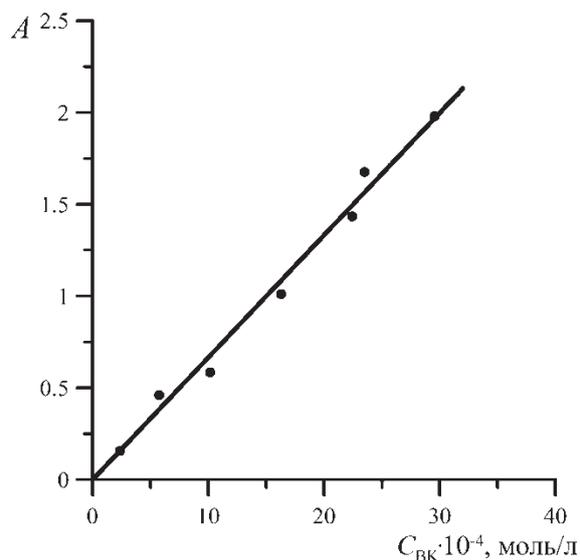


Рис. 1.3. Калибровочная кривая

Перед работой следует ознакомиться с устройством прибора и тщательно изучить инструкцию к нему и неукоснительно ее выполнять.

1.2. Примеры применения УФ-спектроскопии в исследованиях макромолекулярной химии

Ранее уже указывались некоторые пути использования УФ-спектроскопии в макромолекулярной химии. Ниже более подробно рассмотрим применение метода УФ-спектроскопии для определения комплекса переноса заряда (КПЗ), состава сополимеров, а также для возможности определения параметров и индексов реакционной способности винильных соединений в полимеризации и изучения кинетики реакций.

Предсказание параметров и индексов реакционной способности винильных соединений в полимеризации и сополимеризации

При синтезе новых мономеров и превращении их в полимер на первый план выходит определение параметров реакционной способности (энергия активация, константы скорости реакции и др.). Экспериментально их определять весьма

трудно. В рамках решения этой задачи особое значение приобретает альтернативный подход к оценке реакционной способности алкенов с использованием физических характеристик мономеров, легко интерпретируемых.

Известны попытки сопоставления химической структуры алкенов с электронными переходами в их УФ-спектрах. Так, например, длина волны $\lambda_{\pi-\pi^*}$ -длинноволнового перехода (λ_{\max}) увеличивается с ростом сопряжения. Согласно методу Хюккеля, она пропорциональна длине плоской неразветвленной цепи $R-(CH_2)_n-R_1$. Известно, что экспериментальные значения λ_{\max} увеличиваются с ростом $\lg Q$ (параметр в схеме Алфрея и Прайса (рис. 1.4)).

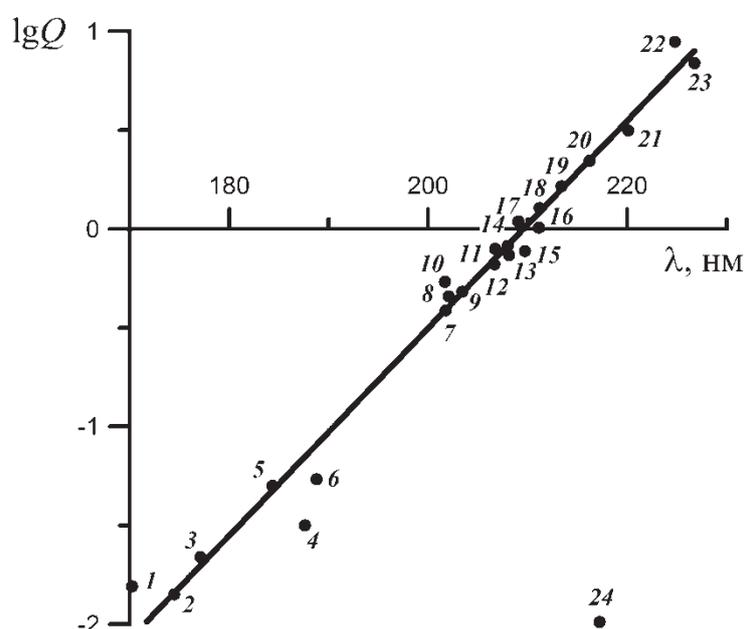


Рис. 1.4. Связь λ_{\max} с $\lg Q$ винильных мономеров в сополимеризации их со стиролом:

- 1 – 1-бутен; 2 – этилен; 3 – 1-гексен; 4 – изобутен; 5 – винилхлорид; 6 – винилацетат;
 7 – метилакрилат; 8 – изопропидакрилат; 9 – бензилакрилат; 10 – акрилонитрил;
 11 – н-бутилметакрилат; 12 – изобутилметакрилат; 13 – бензилметакрилат;
 14 – метилметакрилат; 15 – метилвинилкетон; 16 – стирол; 17 – акролеин;
 18 – метилфенилметакрилат; 19 – метакролеин; 20 – бутадиен-1,3; 21 – изопрен;
 22 – хлоропрен; 23 – 2,3-диметил-1,3-бутадиен; 24 – кротоновый альдегид

Уравнение прямой имеет вид:

$$\lg Q = 0,05 \cdot \lambda_{\max} - 10,5.$$

При сопоставлении величин e в схеме $Q-e$ Алфрея и Прайса с частотой переноса заряда ($\lambda_{\text{КПЗ}}$) в УФ-спектрах комплексов переноса

заряда ряда мономеров с тетрацианоэтиленом, было получено следующее уравнение корреляции:

$$e = 0,00021 \cdot \lambda_{\text{КПЗ}} - 5,84.$$

Установлена так же корреляция значений пограничной плотности электронов α - и β -атомов углерода С=C-связи мономеров. Уравнение прямой имеет вид:

$$\Delta\sigma = 0,01 \cdot \lambda_{\text{max}} - 1,72.$$

Наиболее важной является корреляция между константами скорости роста цепи алкенов при 60 °С и длинноволновым переходом в УФ-спектрах соединений, так как мерой реакционной способности является указанный параметр.

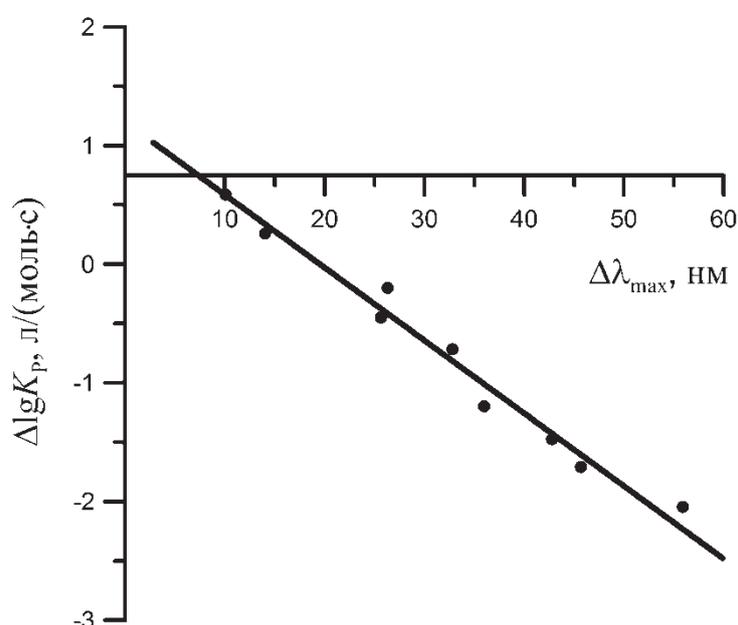


Рис. 1.5. Линейное соотношение между $\Delta \lg k_p$ и $\Delta \lambda_{\text{max}}$ алкенов в УФ-спектрах:

1 – хлористый винил; 2 – винилацетат; 3 – метилакрилат; 4 – акрилонитрил;
5 – метилметакрилат; 6 – стирол; 7 – бутадиев-1,3; 8 – изопрен; 9 – винилкарбазол

На рис. 1.5 показана искомая корреляция. Как видно из рис. 1.5, для ряда винильных мономеров наблюдается линейная связь между $\Delta \lg k_p$ и $\Delta \lambda_{\text{max}}$. Здесь знак Δ означает разность значений $\lg k_p$ и λ_{max} для монозамещенного и незамещенного этилена. Наблюдаемая статистически значимая линейная корреляция между указанными параметрами алкенов, описывается уравнением:

$$\Delta \lg k_p = 1,274 - 0,064 \cdot \Delta \lambda_{\text{max}}.$$

Для величин $\frac{k_p}{k_p^{0,5}}$ тех же мономеров справедливо соотношение

вида:

$$\Delta \lg \frac{k_p}{k_p^{0,5}} = 0,704 - 0,032 \cdot \Delta \lambda_{\max}.$$

Известно, что большинство изученных процессов полимеризации винильных соединений протекает с выделением тепла. В настоящее время теплоты полимеризации (ΔH) могут быть определены экспериментальными и эмпирическими методами. Был проведен поиск формы уравнения зависимости между теплотой полимеризации и λ_{\max} ряда алкенов. На рис. 1.6 представлена связь разности величин между теплотами полимеризации винильных мономеров и этилена (ΔH , кДж/моль) и $\Delta \lambda_{\max}$ в УФ-спектрах тех же соединений. Уравнение регрессии имеет вид:

$$\Delta H = 0,64 \cdot \Delta \lambda_{\max} - 7,93.$$

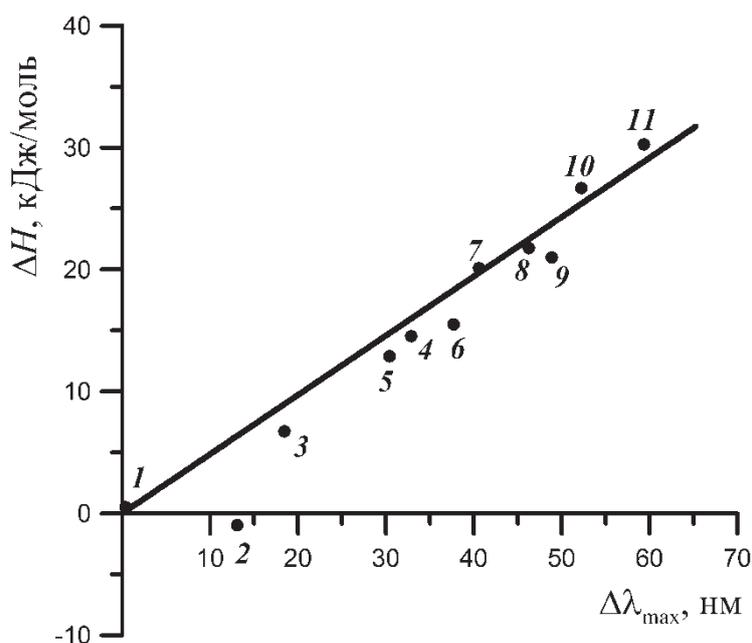


Рис. 1.6. Связь теплот полимеризации с $\Delta \lambda_{\max}$ винильных мономеров:

- 1 – этилен; 2 – хлористый винил; 3 – винилацетат; 4 – метилакрилат;
 5 – акрилонитрил; 6 – акролеин; 7 – стирол; 8 – бутадиев-1,3; 9 – изопрен;
 10 – хлоропрен; 11 – винилкарбазол

Следует заметить, что в указанную корреляцию не вошли дизамещенные этилена, которые образуют свой ряд.

Таким образом, приведенные выше уравнения регрессии на основе λ_{\max} алкенов позволяют прогнозировать по этому параметру

значения k_p , ΔH и другие величины их реакционной способности в радикальной полимеризации.

Определение полосы переноса заряда в комплексе винилкарбазол – диэтилалюминийхлорид

При полимеризации 9-винилкарбазола (ВК) в растворе под действием диэтилалюминийхлорида (ДЭАХ) на стадии инициирования между исходными компонентами образуется комплекс с переносом заряда [9].

Доказательством образования комплекса такого типа может служить появление новой полосы переноса заряда в электронном спектре продуктов взаимодействия между мономером и ДЭАХ, приведенном на рис. 1.7 (кривая 3).

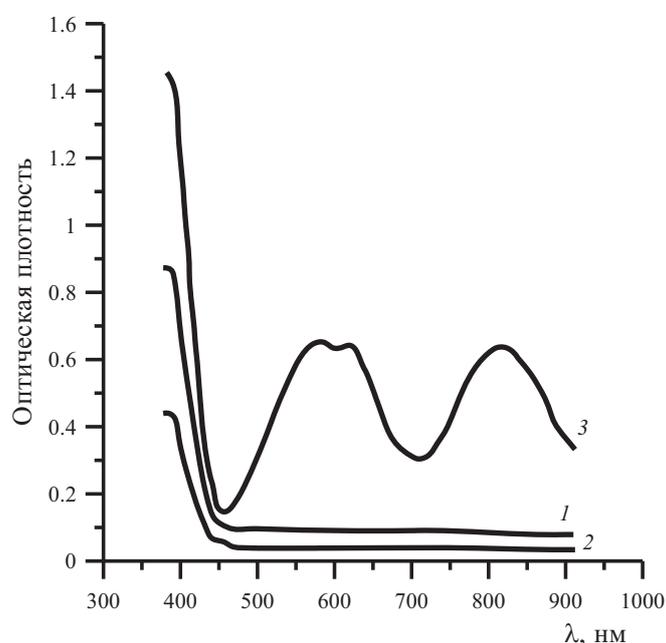


Рис. 1.7. Спектры поглощения в видимой области растворов в хлороформе ВК (1), ДЭАХ (2) и ВК·ДЭАХ (3)

Из рис. 1.6 видно, что в спектрах исходного ВК (кривая 1) или ДЭАХ (кривая 2) подобная полоса отсутствует, сама наблюдаемая полоса переноса заряда (ППЗ) фактически состоит из двух полос с максимум при $\lambda = 584$ нм и 614 нм, что близко к значению, равному 590 нм для комплекса ВК с тетрацианоэтиленом.

Расчет комплекса между ВК и ДЭАХ полуэмпирическим квантово-химическим методом MNDO показал, что межмолекулярная связь образуется преимущественно между атомами азота и алюминия и лишь в незначительной степени между атомом алюминия и двойной связью

ВК, и что образование комплекса происходит со степенью переноса заряда от ВК к ДЭАХ $\delta = 0,29$ заряда электрона.

Взаимодействие между ВК и ДЭАХ приводит к тому, что эффективный заряд на β -углеродном атоме винильной связи ВК значительно снижается, длина С=С-связи увеличивается, а ее порядок уменьшается. Это в значительной степени облегчает последующий процесс образования активной частицы.

По нашему мнению таким процессом может быть образование катион-радикала ВК с последующей рекомбинацией его в дикатион. Доказательством образования такой активной частицы в данном случае может служить появление в электронном спектре продуктов взаимодействия ВК и ДЭАХ полосы при $\lambda = 820$ нм, относящейся к длинноволновому максимуму поглощения дикатиона ВК (рис. 1.7, кривая 3). Нами также зарегистрировано образование окрашенного в зеленый цвет интермедиата с $\lambda = 840$ нм при взаимодействии ДЭАХ с этилкарбазолом. В литературе приводится значение $\lambda = 850$ нм для катиона, образующегося в результате взаимодействия этилкарбазола с пятихлористой сурьмой, что хорошо согласуется с полученными нами значениями.

Отсутствие сигнала ЭПР в спектре реакционной смеси подтверждает исчезновение катион-радикала ВК на самых ранних стадиях полимеризации, и дальнейший рост цепи протекает по катионному механизму.

Определение состава сополимера 9-винилкарбазола с винилбутиловым эфиром

Как уже говорилось ранее, что УФ-спектроскопию можно применять для количественного анализа состава сополимеров, содержащих ароматические или некоторые гетероциклические группы. Сущность метода заключается в измерении величины оптической плотности раствора сополимера при длине волны, соответствующей максимуму поглощения, характерной для указанных групп. Точность получаемых результатов анализа, прежде всего, зависит от способа измерения оптической плотности.

Оптическую плотность растворов сополимера ВК с винилбутиловым эфиром (ВБЭ) измеряли на приборе SpectroMOM-203. Навеску сополимера ВК с винилбутиловым эфиром в количестве 0,02 г растворяли в 50 мл хлороформа, 1 мл полученного

раствора переносили в колбу на 25 мл, доводя ее объем до метки хлороформом. На приборе измеряли оптическую плотность приготовленного раствора сополимера, которая оказалась равной 0,258. По калибровочному графику (рис. 1.3) определяли содержание звеньев ВК в пробе, численное значение которого оказалось равным $0,57 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Содержание звеньев ВК в навеске сополимера составляет:

$$x_{\text{ВК}} = \frac{M_{\text{ВК}} \cdot C_{\text{ВК}} \cdot 25 \cdot 50}{1000} = \frac{193,16 \cdot 0,57 \cdot 10^{-4} \cdot 25 \cdot 50}{1000} = 0,014 \text{ г.}$$

Здесь M – молекулярная масса мономера. Таким образом, в навеске сополимера 0,02 г содержится 0,014 г звеньев ВК.

Общее содержание звеньев ВК в сополимере равно:

$$G_{\text{ВК}} = \frac{G \cdot x_{\text{ВК}}}{N} = \frac{0,393 \cdot 0,014}{0,02} = 0,275 \text{ г,}$$

где G – выход сополимера, г; N – навеска полимера, г.

Содержание ВБЭ в сополимере составляет:

$$G_{\text{ВБЭ}} = G - G_{\text{ВК}} = 0,393 - 0,275 = 0,118 \text{ г.}$$

Содержание ВК и ВБЭ составляет (в молях):

$$n_{\text{ВК}} = \frac{G_{\text{ВК}}}{M_{\text{ВК}}} = \frac{0,275}{193,16} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль;}$$

$$n_{\text{ВБЭ}} = \frac{G_{\text{ВБЭ}}}{M_{\text{ВБЭ}}} = \frac{0,118}{100} = 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Содержание ВК и ВБЭ в мольных долях в сополимере составляет:

$$m_{\text{ВК}} = \frac{n_{\text{ВК}}}{n_{\text{ВК}} + n_{\text{ВБЭ}}} = \frac{1,4 \cdot 10^{-3}}{1,4 \cdot 10^{-3} + 1,16 \cdot 10^{-3}} = 0,54,$$

$$m_{\text{ВБЭ}} = 1 - m_{\text{ВК}} = 1 - 0,54 = 0,46.$$

В последующем эти величины были использованы для построения зависимости состава сополимера от состава исходной смеси и расчета констант сополимеризации для этой пары мономеров.

1.3. Изучение кинетики химической реакции

Получение данных о кинетике химической реакции спектрофотометрическим методом, как правило, основано на различном поглощении исходными веществами и продуктами. Если удастся провести количественный анализ, то обычно с помощью калибровочных кривых можно построить кинетические кривые изменения концентрации исследуемых веществ во времени и,

обработав их общепринятыми методами, определить константу скорости реакции.

В ряде случаев для нахождения кинетических характеристик реакции нет необходимости строить кривые изменения концентрации во времени, а можно использовать связь оптической плотности со скоростью реакции. Покажем это на примере следующей реакции типа $A + B \rightarrow C + D$.

Для этой реакции в силу существования связи между оптической плотностью раствора D и концентрацией веществ x можно записать:

$$\frac{dD}{d\tau} = \alpha \cdot \frac{dx}{d\tau},$$

где α – постоянная.

Таким образом, изменение оптической плотности в ходе реакции однозначно связано со скоростью реакции. Это обстоятельство часто используют для получения кинетической характеристики реакции.

1.4. Заключение

Спектроскопия в видимой и УФ-областях позволяет осуществить контроль за степенью очистки исследуемого вещества, используется для идентификации и установлении по спектру различных органических соединений. Этот метод дает возможность исследовать процессы комплексообразования, изучать кинетику химических реакций, а также предсказывать параметры активности алкенов в полимеризации.

Чтобы успешно выполнить исследовательскую работу, необходимо прежде всего изучить теорию метода, познакомиться с устройством прибора и методикой проведения эксперимента, обращая внимание на конкретные рекомендации, которые указываются в описании прибора.

Глава 2. Инфракрасная спектроскопия полимеров

Хотя инфракрасная спектроскопия (ИК) является одним из старейших физических методов исследования полимеров, 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, отвечающий колебаниям почти всех функциональных групп. ИК-спектроскопия охватывает интервал частот $12500 \dots 10 \text{ см}^{-1}$, при этом область частот $10 \dots 650 \text{ см}^{-1}$ называют дальней инфракрасной, область $4000 \dots 12500 \text{ см}^{-1}$ – ближней, а область $650 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$ просто инфракрасной.

Поглощение в ИК-области обусловлено колебаниями атомов, сопровождающиеся изменением межатомных расстояний (валентные колебания) 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. Для иллюстрации аналитических возможностей ИК-спектроскопии ниже приводятся характерные примеры.

2.1. Идентификация полимерных материалов

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 рис. 2.1.

Из многочисленных примеров применения ИК-спектроскопии в первую очередь отметим использование ее для идентификации полимерных материалов.

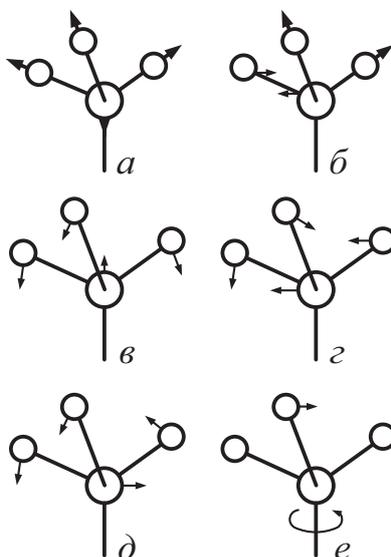


Рис. 2.1. Формы нормальных колебаний фрагмента $-\text{CH}_3$:
a – симметричные валентные (ν_s); *б* – антисимметричные валентные (ν_{as});
в – симметричные деформационные (δ_s); *г* – антисимметричные деформационные (δ_{as}); *д* – маятниковые (r); *е* – крутильные (τ)

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. Основные характеристические частоты приведены в обширной литературе, приведенной в конце главы.

Для получения ИК-спектра образец полимера помещают на пути одного из лучей двухлучевого инфракрасного спектрофотометра и измеряют зависимость относительной интенсивности проходящего, а следовательно, и поглощаемого света от длины волны или волнового числа (рис. 2.2).

Приступая к расшифровке ИК-спектра полимера, следует вначале проанализировать наличие поглощения в области валентных колебаний двойной связи (3000 и $1680\text{...}1640\text{ см}^{-1}$) и области деформационных колебаний этих связей ($990\text{...}660\text{ см}^{-1}$). Если они имеются в полимере, то он относится к классу ненасыщенных (изопреновые, бутадиеновые

и т. д.) полимеров. Затем необходимо сделать наиболее полное отнесение других полос поглощения к определенным атомным группировкам, составляющим звено макромолекулы, пользуясь таблицами характеристических частот.

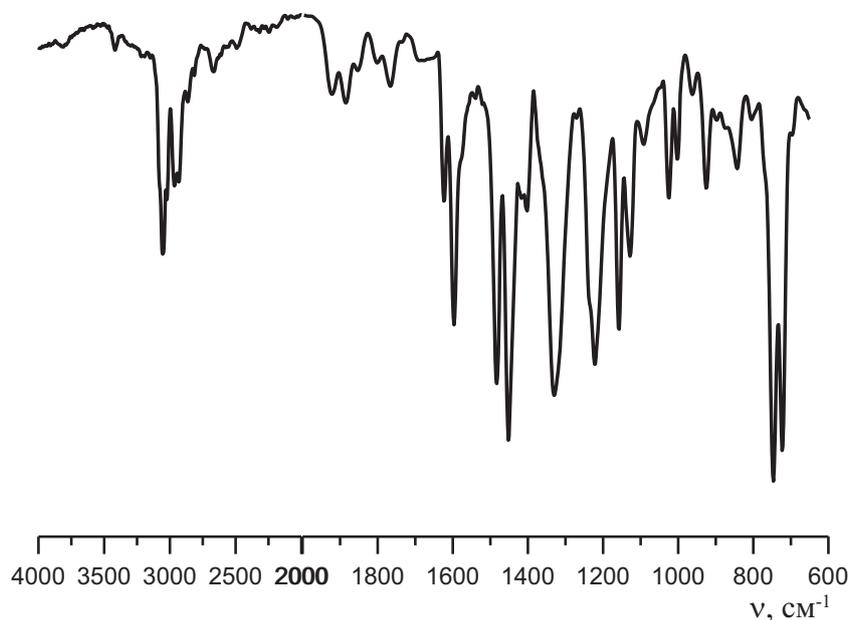


Рис. 2.2. ИК-спектр поливинилкарбазола

При интерпретации ИК-спектров необходимо выполнять следующие условия:

- спектр должен быть достаточно интенсивным и хорошо разрешенным;
- при записи спектра необходимо использовать чистый, хорошо высушенный образец;
- 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 $3000\text{...}2800\text{ см}^{-1}$. 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 $3100\text{...}3000\text{ см}^{-1}$, 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 $3100\text{...}3000$ и $3000\text{...}2800\text{ см}^{-1}$ может

служить приблизительной оценкой соотношения числа «олефиновых» и ароматических водородных атомов к числу «парафиновых» атомов водорода.

В области $3600\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ могут находиться полосы поглощения гидроксильной, первичной и вторичной аминогрупп. Полосы эти обычно интенсивны, причем контур и положение полос зависит от участия HO– и HN-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 $2400\text{--}2100\text{ см}^{-1}$ полосы поглощения средней интенсивности.

Область $2000\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ содержит полосы поглощения карбонильных групп (альдегиды, карбоновые кислоты и их производные), полосы поглощения алкенов, ароматических соединений и гетероциклов, и содержащих связи $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{N}=\text{N}$.

Рассмотрение области $1500\text{--}600\text{ см}^{-1}$ дает возможность определить отсутствие в исследуемом образце простых эфирных связей и галогенов.

Наконец полосы поглощения в области $900\text{--}650\text{ см}^{-1}$ 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:

- если в ИК-спектре отсутствуют сильно интенсивные валентные полосы поглощения данной функциональной группы, то в образце полимера этой группы нет;
- если в спектре отсутствуют валентные полосы поглощения, 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 см^{-1} , соответствующая колебаниям $\text{C}=\text{N}$ -связи, в фенолоформальдегидной смоле имеются интенсивные полосы поглощения при 3330 см^{-1} (группа $-\text{OH}$) и 1250 см^{-1} (группа $\text{C}-\text{O}$ с арильным радикалом).

В ИК-спектре эпоксидных смол присутствуют нижеследующие полосы поглощения: 1250 см^{-1} для ароматического простого эфира, 1042 см^{-1} для алифатического эфира, 920 см^{-1} для концевой эпоксидной группы.

В спектрах простых виниловых эфиров характеристическими частотами являются 1250 и 910 см^{-1} . Они относятся к сложным колебаниям группы C–O. ИК-спектр полистирола имеет интенсивные и широкие полосы при 750 и 700 см^{-1} , несколько полос средней и малой интенсивности в области 1667 и 1470 см^{-1} , а также 1250 и 830 см^{-1} .

В ИК-спектрах полимеров, содержащих сложноэфирные группы, имеются полосы поглощения в области 1724 см^{-1} (валентные колебания C=O). В спектре полиакрилатов имеются полосы поглощения связи C–O, состоящие из двух полос при 1266 и 1170 см^{-1} .

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.

2.2. Определение микроструктуры полимеров

На рис. 2.3 изображен ИК-спектр полибутадиенового каучука. Содержание цис-1,4-формы в полимере определяют по интенсивности полос поглощения в спектре полимера в области $740\text{--}720\text{ см}^{-1}$. Содержанке 1,2-звеньев определяют по интенсивности полосы при 910 см^{-1} , а содержание транс-1,4-формы – по интенсивности полосы поглощения при 967 см^{-1} . Молярные коэффициенты поглощения определяют по эталонам. В качестве эталонов используют полимеры с известным содержанием 1,2-, транс-1,4- и цис-1,4-звеньев, например, транс-полибутадиена со 100%-м содержанием транс-1,4-звеньев.

На приборе записывают спектр (рис.2.2) в области $1050\text{--}650\text{ см}^{-1}$ (не менее 4-х раз). Из спектров определяют оптические плотности в максимуме трех полос поглощения: $740\text{--}720$, 910 и 967 см^{-1} , характеризующие наличие цис-1,4-, 1,2- и транс-1,4-звеньев.

При использовании полосы поглощения в области $740\text{--}720\text{ см}^{-1}$ для определения цис-1,4-звеньев в каучуке нужно учитывать следующее: в образцах с высоким содержанием цис-1,4-звеньев (>95 %) максимум полосы поглощения расположен при 740 см^{-1} . С понижением

в образце содержания цис-1,4-звеньев до 5 % поглощение максимума смещается до 724 см^{-1} .

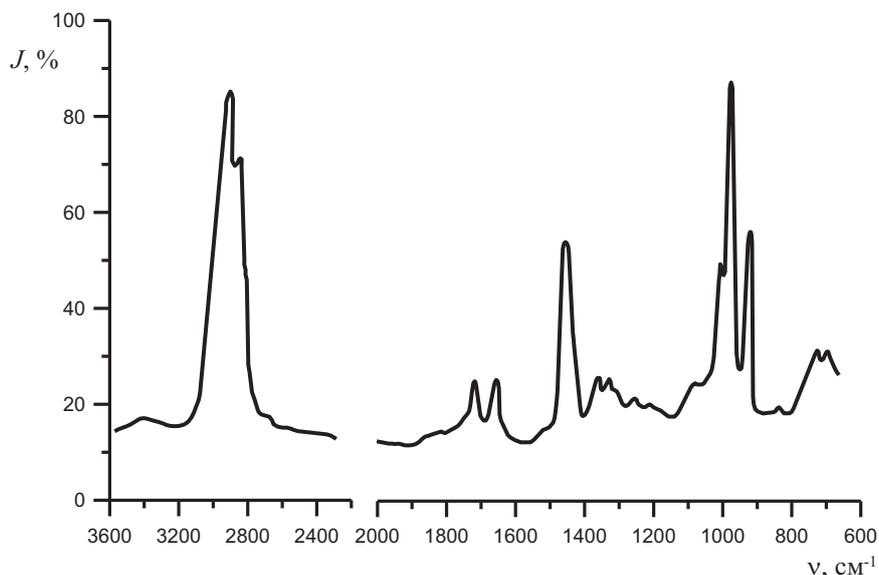


Рис. 2.3. ИК-спектр полибутадиенового каучука

Оптические плотности полос поглощения отсчитывают от базисных линий, проведенных через точки минимума поглощения полос.

Содержание 1,2-звеньев ($x_{1,2}$) рассчитывают по формуле:

$$x_{1,2} = \frac{D_{910} \cdot 100}{l \cdot \eta \cdot C \cdot \varepsilon_{910}}.$$

Содержание транс- и цис-1,4-изомеров рассчитывают по соотношениям:

$$x_{\text{транс-1,4}} = \frac{D_{967} \cdot 100}{l \cdot \eta \cdot C \cdot \varepsilon_{967}},$$

$$x_{\text{цис-1,4}} = \frac{D_{740} \cdot 100}{l \cdot \eta \cdot C \cdot \varepsilon_{740}},$$

где D_{910} , D_{967} , D_{740} – оптические плотности полос поглощения при 910, 967 и 740 см^{-1} ; l – толщина кюветы, см; C – концентрация раствора, моль/л; η – непрозрачность, принятая равной единице; ε_{910} , ε_{967} и ε_{740} – коэффициенты экстинкции полос поглощения при 910, 967 и 740 см^{-1} .

2.3. Изучение кинетики полимеризации

Инфракрасная спектроскопия применима в этом случае тогда, когда исходные вещества (мономер, инициатор, растворитель) и продукт реакции имеют характерные

полосы поглощения, которые могут быть спектрально различимы. Для решения поставленной задачи нужно снять ИК-спектры исходных веществ в подходящем растворителе, например, в хлороформе, сравнить спектры мономера, снятые в разных растворителях. Затем приготовить несколько растворов мономера и построить калибровочную кривую зависимости оптической плотности от концентрации.

Для исследования процесса полимеризации ВК под действием ДЭАХ использовалась установка метода остановленной струи (МОС) с регистрацией в ИК-области спектра (рис. 2.4). В качестве растворителя для проведения кинетических измерений на установке МОС был выбран хлороформ, так как он не имеет собственных полос поглощения в исследуемой области спектра ($1700 \div 1600 \text{ см}^{-1}$).

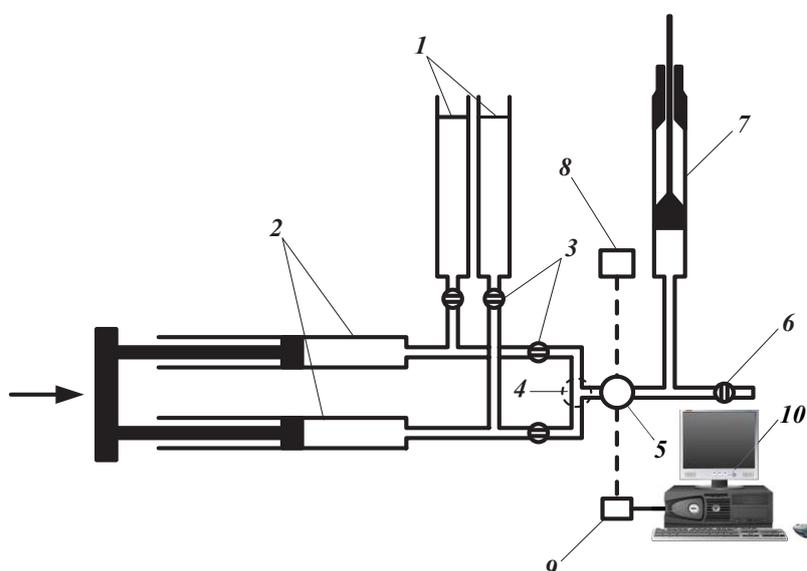


Рис. 2.4. Схема установки для изучения кинетики полимеризации ВК методом остановленной струи:

- 1 – резервуары с растворами реагентов; 2 – дозаторы; 3 – краны; 4 – смесительный блок; 5 – измерительная ячейка; 6 – кран для спуска реакционной массы;
7 – останавливающий механизм; 8 – источник излучения;
9 – приемник излучения с АЦП; 10 – регистрирующее устройство

Общая компоновка струевого блока установки МОС приведена на рис. 2.5. Он состоит из рамы-основания 1, на которой укреплены камера наблюдения 2, смесительный блок 3 и направляющие нажимного блока 4. Сверху на камере наблюдения крепится сливное устройство 5 и останавливающий блок 6. Подача реагентов осуществляется из шприцев 7. Смесительный блок и камера наблюдения соединены

между собой переходником 8, имеющим сквозной канал диаметром 3 мм для подачи смеси реагентов в камеру наблюдения.

Камера наблюдения собрана в тефлоновом корпусе, в котором между двумя окошками из CaF_2 имеется канал прямоугольного сечения 9 размером 2×6 мм и высотой 25 мм. Вся конструкция фиксируется двумя прижимными гайками 10, имеющими отверстие для прохода ИК-лучей. Вся площадь канала наблюдения освещается монохроматором спектрофотометра.

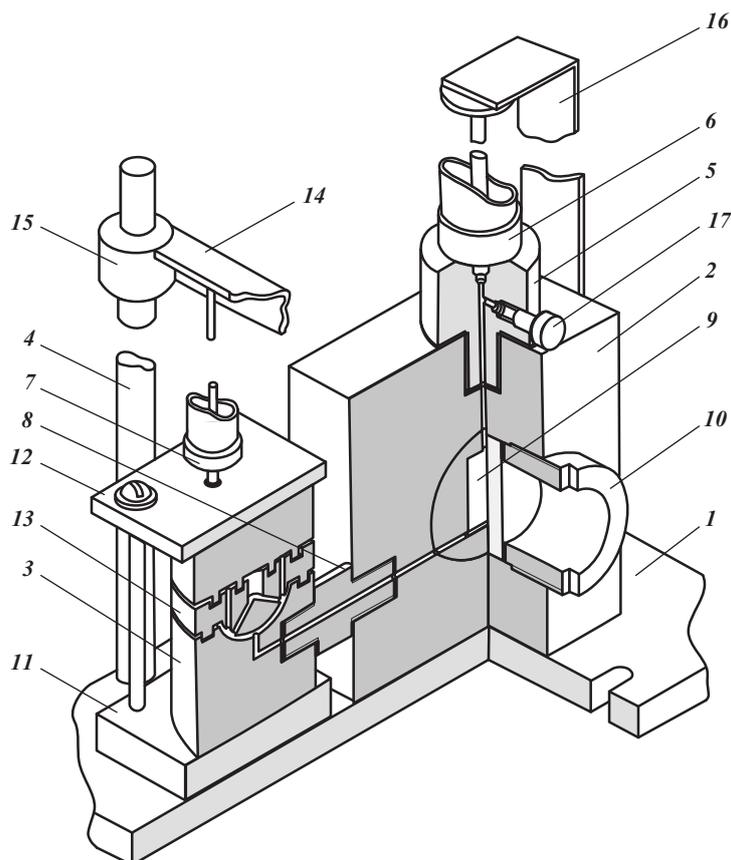


Рис. 2.5. Компоновка струевого блока установки МОС

Смесительный блок собран на основании 11 и стянут четырьмя шпильками между основанием и верхней плитой 12. В установке использован сферический смеситель Бергера 13. Для подачи реагентов в смесительный блок служат стеклянные шприцы 7 емкостью 5 мл. В них металлический поршень заменен тефлоновым. Уплотнение поршня представляет собой 15...20 полиэтиленовых колец, стянутых контрольной тефлоновой гайкой.

Нажимной блок состоит из двух направляющих 4, нажимной пластины 14 и двух втулок 15, жестко с ней соединенных.

Останавливающий блок 6 представляет собой стандартный шприц емкостью 10 мл, снабженный ограничителем для резкой остановки потока 16. В конструкцию останавливающего блока входит сливное устройство 5, выполняющее одновременно роль переходника от камеры наблюдения к останавливающему шприцу. Сливное устройство изготовлено из титана. Слив отработанной реакционной массы осуществляется отпиранием винта 17.

После преобразования сигнала с помощью АЦП и передачи его в компьютер, запись кинетической кривой можно было осуществлять в широком временном интервале. Запуск регистрирующей системы синхронизировали с подачей реагентов в камеру наблюдения.

Когда регистрирующее устройство показывало, что реакция полностью завершилась, измерительную ячейку промывали сухим растворителем до достижения начального значения оптической плотности.

Процедуру записи повторяли несколько раз для одного и того же набора концентраций мономера и инициатора.

Для вычисления констант скоростей реакций на основании результатов, полученных на установке МОС, была проведена калибровка кюветы наблюдения и определен коэффициент экстинкции полосы поглощения валентных колебаний винильной связи ВК при $\nu = 1656 \text{ см}^{-1}$, используемой для количественного анализа. Показано, что в области концентраций мономера от $2,6 \cdot 10^{-3}$ до $2,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л для полосы поглощения при $\nu = 1656 \text{ см}^{-1}$ выполняется закон Ламберта-Бера:

$$D_{1656} = E_{1656} \cdot l \cdot C_{\text{ВК}},$$

где E_{1656} – коэффициент молярной экстинкции, л/(моль·см); l – толщина кюветы наблюдения, см; $C_{\text{ВК}}$ – концентрация мономера, моль/л.

Найденное значение коэффициента экстинкции полосы валентных колебаний винильной связи ВК оказалось равным 195 ± 2 л/(моль·см). Таким образом, связь между оптической плотностью полосы поглощения при $\nu = 1656 \text{ см}^{-1}$ и концентрацией мономера в растворе хлороформа можно выразить следующим образом:

$$C_{\text{ВК}} = \frac{D_{1656}}{E_{1656} \cdot l},$$

или, учитывая, что толщина кюветы наблюдения установки МОС равняется 0,2 см:

$$C_{\text{BK}} = \frac{D_{1656}}{(39,0 \pm 0,4)}. \quad (2.1)$$

Полимеризацию проводили при начальных концентрациях инициатора и мономера $1 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-4}$ и $1,5 \cdot 10^{-2} \div 2,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л соответственно. Кинетические кривые получали путем пересчета зависимостей коэффициента пропускания A от времени τ , записываемых на установке МОС, по формуле (2.1).

2.4. Определение и изучение межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей

Инфракрасная спектроскопия является одним из основных методов определения и изучения межмолекулярных (ММС) и внутримолекулярных (ВМС) водородных связей молекул, поскольку образование водородной связи в общем случае приводит к сдвигу полосы в сторону меньших частот, уширению и увеличению интенсивности полосы, отвечающей валентному колебанию группы, участвующей в образовании водородной связи. Образование водородной связи за счет гидроксильных групп вызывает наибольшее смещение полосы валентного колебания. В табл. 2.1 приведены данные по влиянию ММС и ВМС на интенсивность полос в ИК-спектрах.

Таблица 2.1

Интенсивности полос поглощения в зависимости от природы взаимодействий в молекулах

Спектральные колебания	ВМС	ММС
валентные колебания	частота понижена	частота понижена
Деформационные колебания	частот повышена	частота повышена

Вместо узкой сильной полосы при 3600 см^{-1} появляется широкая интенсивная полоса в интервале $3400 \dots 3200 \text{ см}^{-1}$. В случае очень сильных водородных связей, например, в карбоновых кислотах, полосы связанной ОН-группы могут сместиться до $2600 \dots 2500 \text{ см}^{-1}$. Образование водородной связи приводит к удлинению связи О–Н, N–H и других.

Водородная связь обычно исследуется путем снятия спектра при нескольких концентрациях в неполярном растворителе.

2.5. Определение степени кристалличности полимеров

Степень кристалличности χ_c определяется из соотношения:

$$\chi_c = \frac{A_k}{A_n},$$

где A_k и A_n – поглощение при определенной частоте (см^{-1}) кристаллического и аморфного пиков соответственно.

В табл. 2.2 приведены соответствующие частоты поглощения для ряда полимеров.

Таблица 2.2

Частоты поглощения, используемые в ИКС для определения кристалличности полимеров

Полимер	Поглощение, см^{-1}	
	Кристаллическая область	аморфная область
Полиэтилен	710, 730, 1090, 1178, 1889	1300, 1352, 1268
Полипропилен изотактический	809, 842, 894, 997	790, 1158
Полипропилен синдиотактический	866, 977, 1146	1131, 1199, 1230
Поливиниловый спирт	1146	
Поливинилхлорид	955, 1226, 1254, 1373, 1428	2920

Здесь приведено только несколько примеров практического использования ИК-спектроскопии. В последние годы все больше в практику входит комплексное изучение структуры полимеров различными физическими методами, характеристика которых будет дана в последующих разделах.

2.6. Связь энергий активации радикальной полимеризации алкенов с поглощением винильной связи в их ИК-спектрах

Одним из направлений в изучении реакций полимеризации в настоящее время является поиск надёжных корреляционных соотношений, позволяющих прогнозировать результат химических превращений, кинетику и термодинамику процесса полимеризации.

В основе возможности прогнозирования реакционной способности алкенов в радикальной полимеризации лежат наблюдаемые линейные связи между их параметрами реакционной способности и различными физическими характеристиками, такими как химические сдвиги ^1H и ^{13}C в ЯМР-спектрах, $\lambda_{\pi-\pi^*}$ в УФ-спектрах, $\nu_{\text{CH}=\text{CH}_2}$ в ИК-спектрах и других.

На рис. 2.3 показана корреляция E_A с $\nu_{\text{CH}=\text{CH}_2}$ ряда алкенов, склонных к радикальной полимеризации. Видно, что

удовлетворительно соблюдается корреляция между названными величинами, при этом, чем больше значения $\nu_{\text{CH}=\text{CH}_2}$ в ИК-спектрах олефинов, тем выше величина энергии активации E_A .

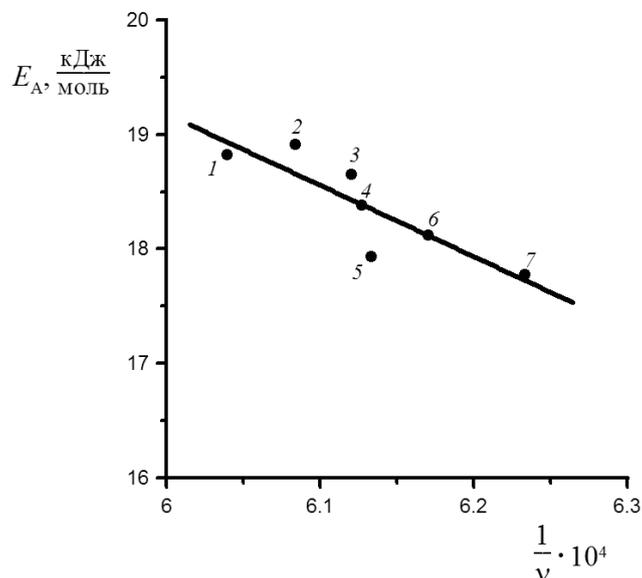


Рис. 2.3. Корреляция энергии активации полимеризации алкенов с величинами валентных колебаний связей С=С в их ИК-спектрах:
 1 – винилацетат; 2 – винилкарбазол; 3 – стирол; 4 – α -метилстирол;
 5 – метилакрилат; 6 – *n*-Cl-стирол; 7 – акрилонитрил

2.7. Заключение

Инфракрасные спектры являются настолько уникальной и специфичной характеристикой веществ и содержат такую богатую информацию, что интерес к их изучению и практическому использованию постоянно растет.

Поскольку многие химические и физические свойства полимерных материалов зависят от типа и концентрации неупорядоченных образований, то использование ИК-спектроскопии для их определения имеет большое практическое значение.

Глава 3. Метод ядерного магнитного резонанса

Несмотря на большую информативность метода ИК-спектроскопии, в ряде случаев результаты анализа химических соединений являются неоднозначными, вследствие, например, перекрывания полос поглощения, характерных для различных групп веществ и т. п. В этой связи для однозначной характеристики химического строения полимеров и мономеров, кроме метода ИК-спектроскопии, привлекают другие методы, например, метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

3.1. Основы метода

Метод ЯМР базируется на способности образцов полимеров, помещенных во внешнее магнитное поле, поглощать электромагнитное излучение в области радиочастот (1...500 МГц). При этом поглощение является функцией магнитных свойств некоторых атомных ядер, содержащихся в макромолекуле. Для построения спектра ЯМР на ординате откладывают интенсивность электромагнитного излучения от частоты (Гц). На рис. 3.1 показан спектр ЯМР поли-9-винилкарбазола (ПВК).

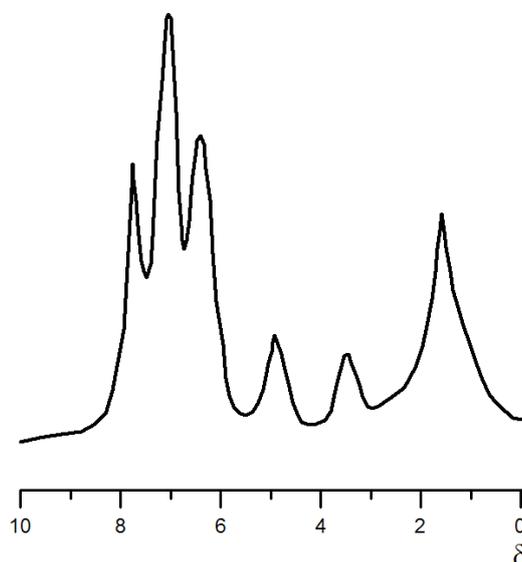


Рис. 3.1. Спектр ЯМР поли-9-винилкарбазола (комнатная температура, 300 МГц, CDCl_3)

Смещение сигнала ЯМР под влиянием различного электронного окружения называется химическим сдвигом. Он пропорционален

электромагнитному полю и измеряется по отношению к сигналу эталонного вещества – тетраметилсилана (ТМС), который имеет сигнал в более сильном поле, чем большинство протонов.

В практике ЯМР обычно используют не абсолютное значение химического сдвига, а его относительную величину, измеряемую в миллионных долях (м. д.) приложенного поля или частоты от сигнала ТМС.

Наиболее широко распространены две шкалы химических сдвигов – шкала δ и шкала τ .

В шкале δ химический сдвиг сигнала ТМС принят равным нулю, а сдвигам линий протонного магнитного резонанса, расположенных в области меньших полей, приписывается положительный знак. Таким образом, увеличение δ соответствует уменьшению постоянной электронного экранирования.

От шкалы τ можно перейти к шкале δ по формуле $\delta = 10 - \tau$.

На рис. 3.2 приведены ориентировочные значения химических сдвигов протонов в некоторых органических соединениях.

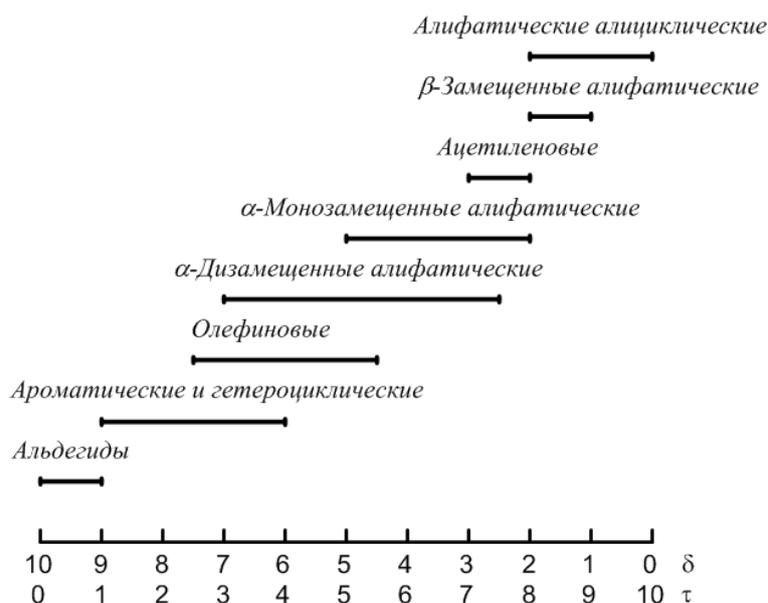


Рис. 3.2. Приблизительные значения химических сдвигов для протонов в некоторых органических соединениях

Интерпретация спектра ЯМР мономера или полимера начинается с установления химических сдвигов различных атомов водорода в молекулах с помощью корреляционных таблиц химических сдвигов и каталогов спектров ЯМР.

3.2. Области применения ЯМР-спектроскопии в макромолекулярной химии

Этот метод широко применяется для исследования структуры полимеров и сополимеров. Так, к областям применения ЯМР-спектроскопии высокого разрешения для характеристики полимеров относятся:

- изучение конфигурации полимерных цепей (форма цепей полимера, образованная основными валентными связями);
- исследование конформации полимерных цепей (форма цепей полимера, обусловленная вращением вокруг основных валентных связей);
- анализ распределения последовательностей и тактичности в полимерах и сополимерах;
- установление разницы между полимерными смесями, блок-сополимерами, чередующимися сополимерами и статистическими сополимерами;
- исследование переходов спираль – клубок;
- изучение молекулярных взаимодействий в полимерных растворах, диффузии в полимерных пленках, совместимости полимеров и полимерных смесей;
- исследование процессов сшивания;
- изучение механизма роста цепи в полимеризации алкенов;
- определение параметров и индексов реакционной способности винильных соединений в полимеризации по химическим сдвигам.

Ниже приводятся примеры использования ЯМР-спектроскопии в макромолекулярной химии.

3.3. Примеры применения метода ЯМР

Определение структуры вещества

В качестве параметров спектра ЯМР, используемых для расшифровки структуры макромолекул, используют значение химического сдвига между пиками и значение констант сверхтонкого расщепления, определяющих структуру самого пика поглощения. Так как химический сдвиг характеризует электронное экранирование ядер, то различным группировкам будет соответствовать определенное значение химического сдвига.

Структура пика поглощения и значения констант расщепления позволяют говорить об окружении данной группировки, о том, какие группы влияют на сверхтонкое расщепление этого пика.

При анализе спектра ЯМР следует рассчитать химический сдвиг каждой группы и согласно прилагаемым к приборам или имеющимся в литературе таблицам химических сдвигов определить, к каким соединениям или группировкам можно отнести каждую из исследуемых групп пиков.

Далее следует выяснить, какое спин-спиновое взаимодействие приводит к сверхтонкому расщеплению каждого из пиков. Так, если соседняя группа обладает спином 1/2 или 3/2 или 1, то действие локального магнитного поля на резонансный пик приведет к расщеплению его соответственно на дублет, квартет или триплет. Если рядом с протоном или группой протонов находятся другие группы протонов, то спектр будет представлять собой наложение влияния магнитных полей каждой из соседних групп.

Предположив структурную формулу звена макромолекулы, следует определить интенсивности пиков и найти отношение количества протонов в группах. Учитывая, что общее количество протонов известно, например, из элементного анализа, можно найти количество протонов в каждой группе. Это поможет окончательно установить структуру вещества.

Определение молекулярной массы полимера

Этот метод применим тогда, когда резонансные пики хорошо отделяются от остальной части спектра исследуемого вещества и стандарта. В качестве стандартных веществ можно использовать иодоформ или 1,3,5-тринитробензол.

Установлено, что при добавлении определенного количества вещества известной молекулярной массы (стандарт $\frac{m_s}{M_s}$ в молях) к навеске исследуемого полимера неизвестной молекулярной массы ($\frac{m}{M}$) справедливо следующее соотношение:

$$\frac{I_s \cdot M_s}{n_s \cdot m_s} = \frac{I \cdot M}{n \cdot m},$$

где I_s и I – интегральные интенсивности пика стандартного и нестандартного вещества соответственно; n_s и n – число ядер, ответственных за пики стандарта и исследуемого полимера соответственно; m_s – навеска стандарта; m – навеска неизвестного вещества; M_s и M – молекулярные массы стандарта и исследуемого

вещества соответственно. Используя приведенное выше соотношение, можно рассчитать молекулярную массу исследуемого вещества.

Изучение процессов комплексообразования

Химический сдвиг может быть использован для определения констант равновесия комплексов с переносом заряда. Если в системе $A + D \rightleftharpoons AD$ существует равновесие, то для нее константа равновесия равна:

$$K_p = \frac{C_{AD}}{C_A \cdot C_D},$$

где C_{AD} – концентрация комплекса; C_A – концентрация акцептора; C_D – концентрация донора.

Химический сдвиг акцептора в отсутствие комплексообразования δ_A^0 отличается от химического сдвига акцептора в комплексе δ_A^{AD} . Однако при быстром обмене в спектре ЯМР будет наблюдаться только одна линия с величиной химического сдвига δ_A^H . Обозначим: $\Delta = \delta_A^H - \delta_A^0$ и $\Delta_0 = \delta_A^{AD} - \delta_A^0$. Чтобы рассчитать величину K_p , необходимо воспользоваться уравнением:

$$\frac{1}{\Delta} = \frac{1}{K_p \cdot \Delta_0} \cdot \frac{1}{C_{D_0}} + \frac{1}{\Delta_0}.$$

Зависимость $1/\Delta$ от $1/C_{D_0}$ представляет собой прямую линию.

Значение K_p можно найти как тангенс угла наклона получаемой линии при известном значении Δ_0 , которое определяется по пересечению прямой с осью ординат. Величина $1/\Delta_0$ обычно мала и поэтому для графического определения K_p удобнее использовать уравнение вида:

$$\frac{\Delta}{C_{D_0}} + K_p \cdot \Delta = K_p \cdot \Delta_0.$$

В этом случае зависимость Δ/C_{D_0} от Δ будет представлять собой прямую линию, а K_p определяется непосредственно по наклону линии.

О возможности определения стереорегулярности полимеров

По спектрам ЯМР высокого разрешения сравнительно просто можно установить строение звена в цепи и тип присоединения звеньев – «голова к хвосту» или «голова к

голове». Методы определения стереорегулярности разработаны почти для всех практически применяемых полимеров. Большим преимуществом метода является то, что он не требует калибровки по известным образцам. На рис. 3.2 приведены спектры ЯМР двух образцов полиметилметакрилата.

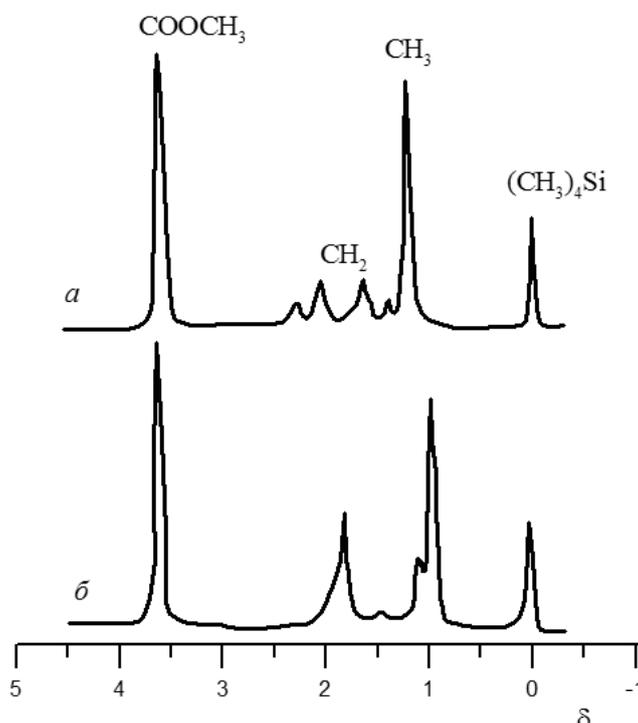


Рис. 3.2. Спектры ЯМР растворов полиметилметакрилата различного строения в хлороформе, полученные на частоте 60 Мгц при 120 °С:
a – изотактический полимер; *b* – синдиотактический

Как видно из рис. 3.2, метиленовые протоны в изотактических диадах в цепи дают квадруплет, в синдиотактических диадах – синглет. Протоны α -метильных групп дают пики, отвечающие изотактическим, гетеротактическим и синдиотактическим триадам.

Определение состава сополимера

В спектрах сополимеров звенья каждого сомономера дают отдельные сигналы и по отношению их площадей легко определить состав образца. В благоприятных случаях можно определить и порядок звеньев в сополимере. В качестве примера на рис. 3.3 приведен спектр ЯМР раствора этиленгликоля (ЭГ) с терефталевой (ТФК) и себациновой (СК) кислотами.

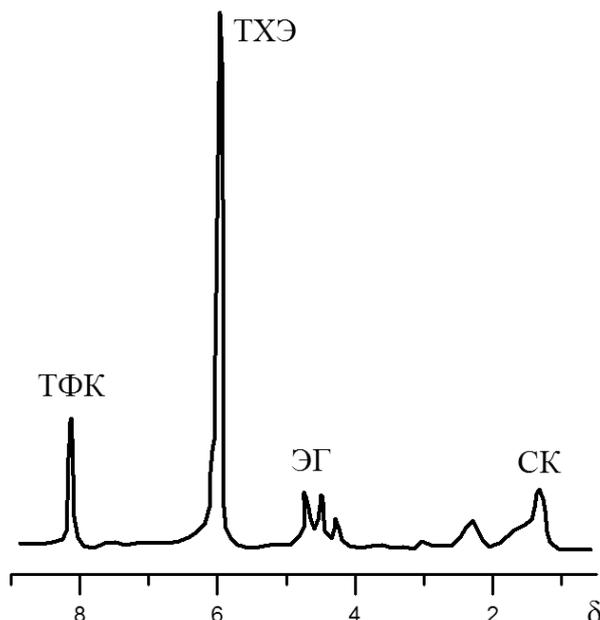


Рис. 3.3. Спектр ЯМР раствора сополимера этиленгликоля с терефталевой и себациновой кислотами в тетрахлорэтаноле, полученный на частоте 60 МГц при 120 °С

В спектре сополимера ЭГ с ТФК и СК пики в области 1,3...2,3 м. д. соответствуют протонам метиленовых групп СК, причем пик при 2,3 м. д. – протонам CH_2 -групп, соседних карбоксильных групп $\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$, а пики в более сильном поле – протонам остальных метиленовых групп.

Пик при 5,95 м. д. соответствует протонам тетрахлорэтанола; пик при 8,16 м. д. – протонам ТФК. Площади сигналов в области 1,3...2,3 м. д. (S_1) и при 8,16 м. д. (S_2) пропорциональны числу звеньев СК и ТФК в цепи сополимера. Мольная доля СК в сополимере

$x_{\text{СК}} = \frac{S_1}{S_1 + S_2}$. Протоны ЭГ дают три пика: при 4,70; 4,47 и 4,27 м. д.,

соответствующие триадам ТФК-ЭГ-ТФК, ТФК-ЭГ-СК и СК-ЭГ-СК. По отношению их площадей определяют средние длины блоков ТФК и СК в цепи.

Корреляция химических сдвигов винильных соединений с их параметрами и индексами реакционной способности

Исследованию спектров ЯМР винильных соединений посвящена обширная литература, в которой можно найти корреляции между спектральными и молекулярными параметрами названных веществ. Так, например, установлена связь с групповыми дипольными моментами ряда алкенов, а также с

потенциалами полуволены восстановления в полярографии тех же соединений. Имеется, например, взаимосвязь величин e и Q в схеме Алфрея и Прайса с химическим сдвигом C^{13} в ЯМР спектрах. Корреляционные соотношения между названными величинами имеют следующий вид:

$$e = 5,63 - 2,052 \cdot (a-b)^{0,5} - 5,894 \cdot \left(\frac{a}{b}\right)^{0,5} + \frac{5,995}{b} - 2,231 \cdot (a^2 + b^2);$$

$$Q = 3,973 \cdot (a-b) + 5,003 \cdot (a-b)^{0,5} - 3,165 \cdot \left(\frac{a}{b}\right)^{0,5} - 4,525 \cdot (a^2 - b^2) + 2,728 \cdot b^2 + \frac{2,581}{b},$$

где $a = \delta_{C_\alpha}$ и $b = \delta_{C_\beta}$ – соответственно химические сдвиги α и β -атомов углерода в алкенах (м. д.).

Индексом реакционной способности алкенов может служить π -компонента q_β^π полного заряда q β -углеродного атома винильной группы, которая коррелирует с активностью мономера в ионной полимеризации. Связь этой величины с химическим сдвигом δ_H в ЯМР-спектрах алкенов показана на рис. 3.4.

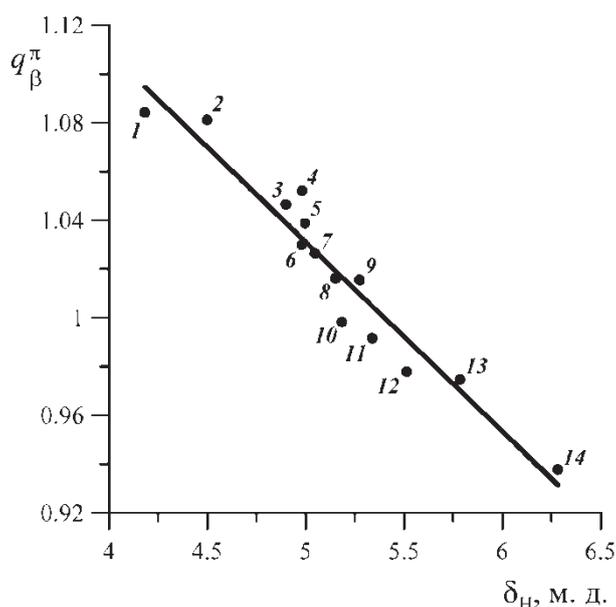


Рис. 3.4. Зависимость между π -компонентой (q_β^π) заряда q на β -углеродном атоме винильной группы алкенов и химическими сдвигами H^1 (δ_H) в их спектрах ЯМР:

- 1 – метилвиниловый эфир; 2 – винилацетат; 3 – пропилен; 4 – диметиламиностирол; 5 – *n*-метилстирол; 6 – *n*-метоксистирол; 7 – стирол; 8 – *n*-хлорстирол; 9 – *n*-цианостирол; 10 – этилен; 11 – *n*-нитростирол; 12 – метилметакрилат; 13 – акрилонитрил; 14 – метилакрилат

При этом справедливо соотношение между указанными параметрами:

$$q_{\beta}^{\pi} = 1,42 - 0,078 \cdot \delta_{\text{H}}.$$

Известно, что химические сдвиги протонов в ЯМР-спектрах алкенов в значительной степени обусловлены изменением электронной плотности на атомах. Учитывая, что энергии локализации мономеров пропорциональны зарядовым электронным характеристикам, например, π -компоненте q_{β} заряда β -атома углерода замещённых этилена, то следует ожидать наличия связи между энергиями локализации и химическими сдвигами в спектрах ЯМР винильных мономеров. Энергия локализации определяется величиной потери энергии π -электронов алкенов при локализации одного из π -электронов на данном атоме углерода, например, β -атоме углерода.

Как видно из рис. 3.5, наблюдается линейная зависимость между энергиями локализации карбкатионов с химическими сдвигами δ_{H} .

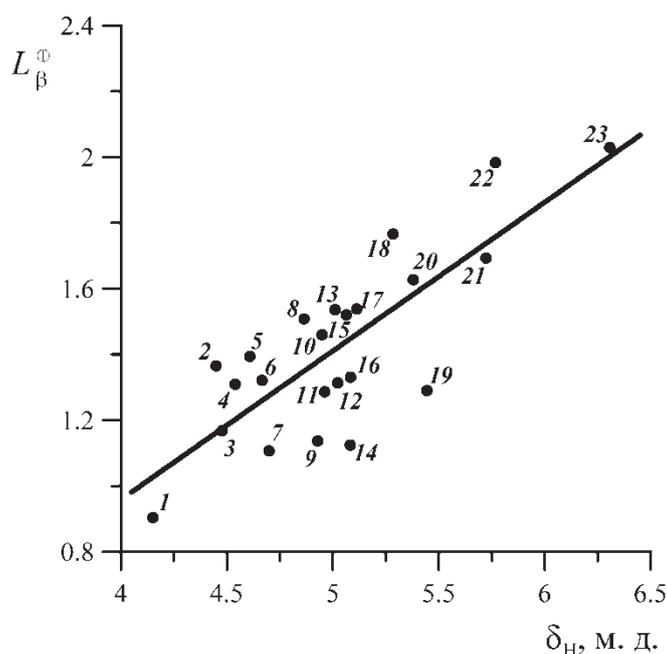


Рис. 3.5. Связь энергий локализации карбкатионов L_{β}^{\oplus} с химическими сдвигами ^1H в спектрах ЯМР алкенов:

- 1 – этилвиниловый эфир; 2 – винилпиррол; 3 – винилиндол; 4 – винилпиразол;
 5 – винилпиразол; 6 – изобутилен; 7 – 3-метил-9-винилкарбазол; 8 – пропилен;
 8 – винилкарбазол; 10 – винил-1,2,3,4-триазол; 11 – п-метоксистирол;
 12 – α -метилстирол; 13 – винилтриазол; 14 – 3,6-дихлор-9-винилкарбазол;
 15 – 3-винил-9-метилкарбазол; 16 – стирол; 17 – 2-метил-5-винилпиридин;
 18 – этилен; 19 – винилтетразол; 20 – метилметакрилат; 21 – метакрилонитрил;
 22 – акрилонитрил; 23 – метиакрилат

Сопоставление величин энергий активации полимеризации ($E_{\text{п}}$) и роста цепи ($E_{\text{р}}$) с химическими сдвигами винильных соединений показало, что значения энергетических параметров реакционной способности мономеров в радикальной полимеризации увеличиваются с ростом экранирования протонов и углерода-13 в ЯМР-спектрах в этих соединениях. Ниже на рис. 3.6 показана корреляционная связь между $E_{\text{п}}$ и δ_{H} ряда алкенов.

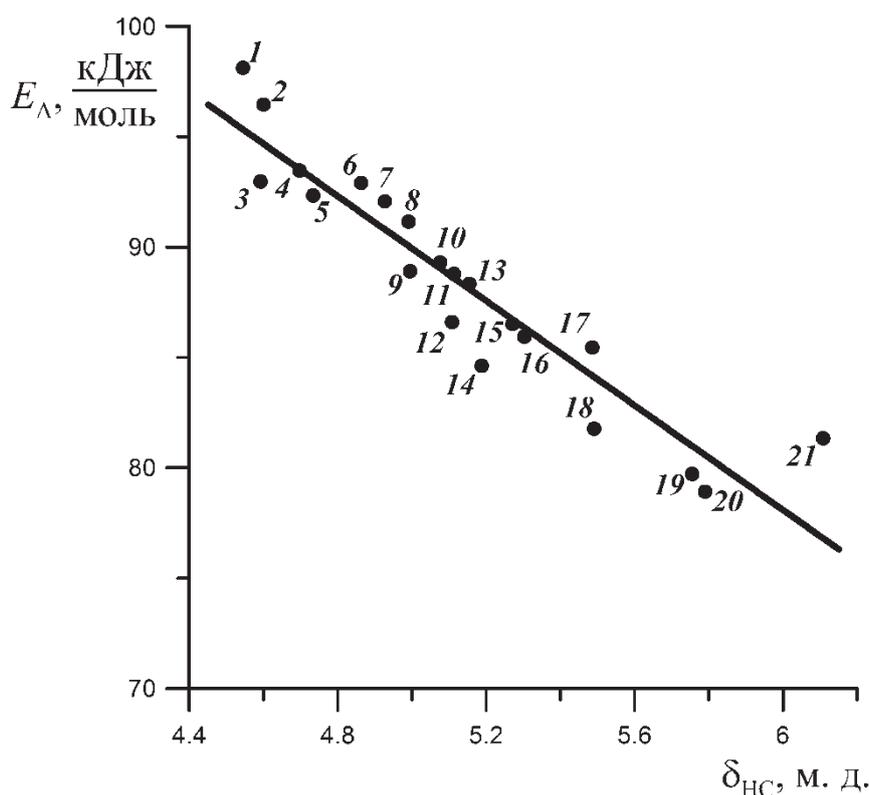


Рис. 3.6. Связь между величинами энергий активации полимеризации (E_{A}) и химическими сдвигами ^1H винильных мономеров в спектрах ЯМР:
 1 – винилацетат; 2 – виниловый эфир 9-оксиметилкарбазола; 3 – винилимидазол;
 4 – винилхлорфенотиазин; 5 – 3-метил-9-винилкарбазол;
 6 – п-диметиламиностирол; 7 – 9-винилкарбазол; 10 – п-фторстирол; 11 – стирол;
 12 – 2-метил-5-винилпиридин; 13 – п-хлорстирол; 14 – дивинилсульфид;
 15 – винилхлорид; 16 – п-цианстирол; 17 – метилметакрилат;
 18 – метил-акрилат-9-(2-оксиэтил)карбазол; 19 – метакрилонитрил;
 20 – акрилонитрил; 21 – метилакрилат

Для приведенной связи справедливо уравнение регрессии:

$$E_{\text{п}} = 150,33 - 11,82 \cdot \delta_{\text{H}}$$

Для связи $E_{\text{р}}$ и δ_{H} нами получено следующее уравнение:

$$E_{\text{р}} = 103,01 - 15,14 \cdot \delta_{\text{H}}$$

Существует также прямопропорциональная зависимость между E_p и химическим сдвигом углерода-13 в ЯМР спектрах тех же мономеров:

$$E_p = 134,3 - 0,4 \cdot \delta_c.$$

В радикальной сополимеризации весьма распространенным является эффект сомономеров к чередованию их звеньев. Мерой этой тенденции служит произведение констант сополимеризации r_1 и r_2 и отклонение этой величины от единицы. На рис. 3.7 дано сопоставление $\ln r_1 \cdot r_2$ с химическими сдвигами δ_c ряда винильных мономеров в сополимеризации со стиролом.

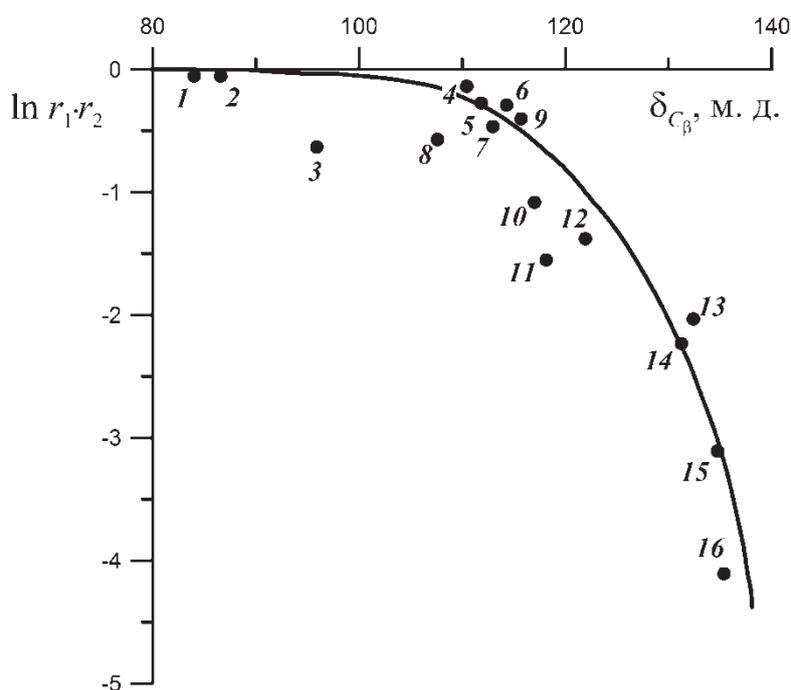


Рис. 3.7. Связь $\ln r_1 \cdot r_2$ с химическими сдвигами алкенов δ_c :

- 1 – винилпирролидон; 2 – метилвиниловый эфир; 3 – винилацетат;
 4 – *n*-метоксистирол; 5 – *n*-метилстирол; 6 – *n*-хлорстирол; 7 – *n*-фторстирол;
 8 – метилвинилсульфид; 9 – винилсукцинимид; 10 – винилхлорид;
 11 – *n*-нитростирол; 12 – метилметакрилат; 13 – метилакрилат; 14 – метакриловая кислота; 15 – метакрилонитрил; 16 – акрилонитрил

Из рис. 3.7 видно, что связь между $\ln r_1 \cdot r_2$ и химическим сдвигом δ_c не является линейной, хотя и говорит об определенной симбатности в изменении данных величин. Мономеры с электронодонорными заместителями при двойной связи по отношению к стирольному радикалу расположены в левой части рисунка, а мономеры с электроноакцепторными заместителями – в правой части рисунка. Чем выше значение δ_c , тем выше экранирование ядра ^{13}C электронами

и тем больше наблюдается тенденция мономеров к чередованию. Следует заметить, что в этой же последовательности изменяются значения e и Q в схеме Алфрея и Прайса указанных на рис. 3.7 мономеров.

Таким образом, приведенные выше корреляционные соотношения могут быть использованы для предварительной оценки индексов и параметров реакционной способности тех соединений, которые не изучены кинетически.

3.4. Заключение

Исследователю, использующему ЯМР в своей работе при определении строения соединения и решения других задач, приходится расшифровывать спектр, чтобы получить возможно более полную информацию о соединении. В настоящее время имеется обширная литература о химических сдвигах ЯМР мономеров и полимеров, некоторая из нее приведена в списке использованных источников.

Преимущество ЯМР-спектроскопии – сравнительная простота спектра и возможность проводить абсолютные количественные определения (без калибровки по моделям). Известным ограничением метода является условие достаточной растворимости полимера. Обычно требуется раствор с концентрацией не менее 3...5 %.

В целом спектроскопия ЯМР дополняет ИК-спектроскопию и другие спектральные методы исследования полимерных материалов.

Глава 4. Рентгеновская спектроскопия

Рентгеноструктурный анализ основан на использовании рентгеновских лучей, представляющих собой электромагнитные волны длиной порядка $10^{-9} \dots 10^{-6} \text{ см}^{-1}$, образующихся при бомбардировке металлической (железной, медной и молибденовой) мишени (анода) электронами с высокой энергией. Рентгеновские лучи имеют свой спектр (рис. 4.1). В рентгеновском спектре излучения различных металлов выделяют характеристические линии, называемые K_{α} и K_{β} , соответствующие переходам электронов из различных подуровней L - или M -оболочек на K -оболочку. Для разделения линий K_{α} и K_{β} используют абсорбционные фильтры из различных металлов. Для исследования полимеров наиболее часто применяют рентгеновское излучение CuK_{α} фильтрованное никелем.

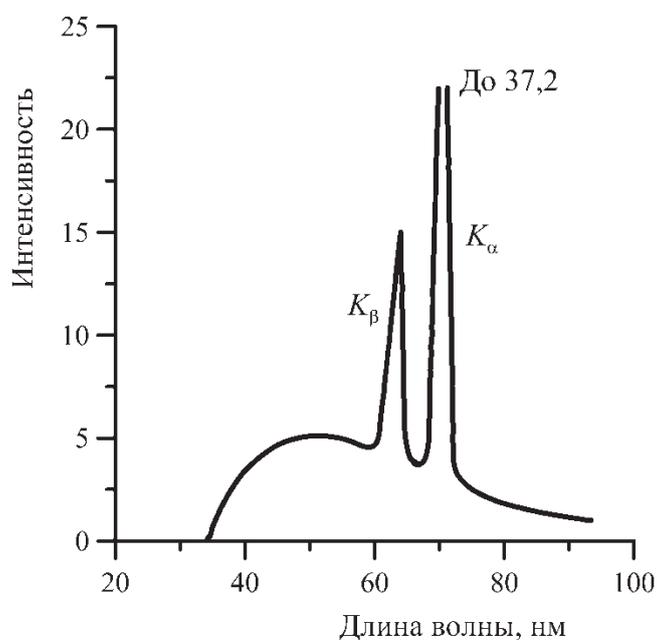


Рис. 4.1. Кривая излучения молибдена при 35 кВ. Пики соответствуют K_{α} и K_{β} -переходам

Использование рентгеновского излучения дает разнообразную информацию, пригодную для аналитических целей. Поглощение рентгеновских лучей дает информацию о поглощающем материале так же, как и в других спектральных диапазонах. Дифракция рентгеновских лучей позволяет идентифицировать кристаллические вещества с высокой степенью избирательности и точности. Измерение длин волн или энергий дает возможность определять различные элементы

в возбуждаемом образце. Измерение излучаемой мощности при некоторых длинах волн может быть использовано для количественного определения состава пробы.

4.1. Общие положения

Если параллельный монохроматический пучок рентгеновских лучей пропускать через поликристаллический образец, то выходящие из него лучи будут иметь дифракционные максимумы при величинах углов, определяемых уравнением *Брэгга*:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta,$$

где n – целое число; d – межплоскостное расстояние; θ – угол между направлением падающего луча и плоскостью, при котором диффракция лучей максимальна; λ – длина волны рентгеновских лучей.

Ниже показана схема, иллюстрирующая закон Брэгга для дифракции рентгеновских лучей (рис. 4.2).

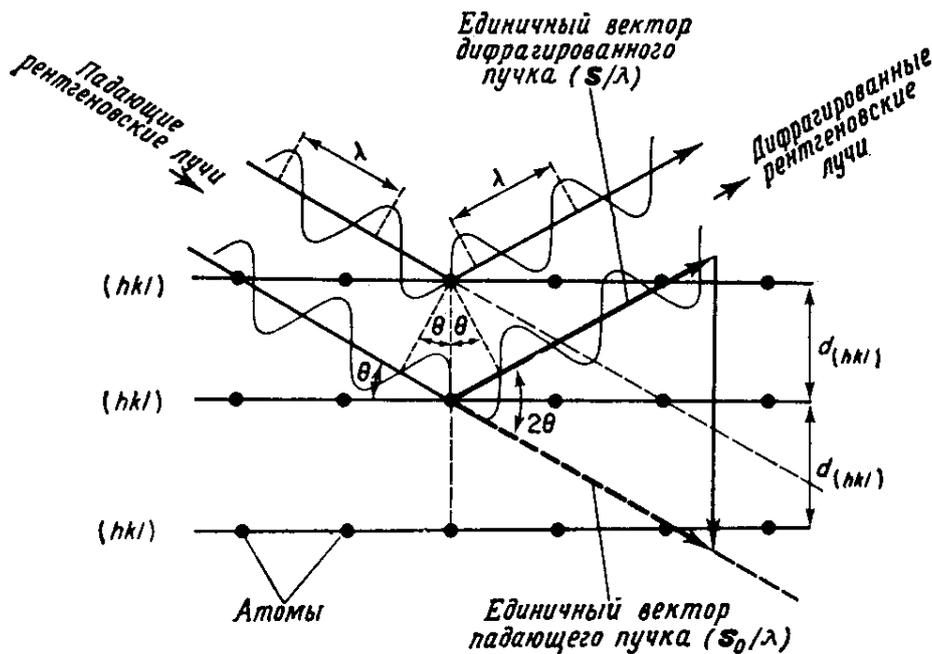


Рис. 4.2. Геометрия дифракции рентгеновских лучей в кристалле

Если образец состоит из множества беспорядочно ориентированных кристаллов, то для некоторых из них выполняется условие *Брэгга*, и тогда дифракция (отражение) происходит во всех направлениях, лежащих под соответствующим углом к падающему пучку.

Таким образом, в поликристаллическом образце с беспорядочной ориентацией кристаллов каждый набор атомных плоскостей кристаллической структуры дифрагирует конус рентгеновских лучей, в котором угол 2θ , зависит от величины межплоскостных расстояний (d) в данном наборе плоскостей.

Направление и интенсивность лучей, возникающих при дифрагировании, регистрируют счетчиком рентгеновских квантов или фотографическим способом. Наибольшее применение нашел так называемый метод вращения. При такой съемке кристалл вращают вокруг какой-либо оси. При этом изменяется угол θ , и в тот момент, когда выполняется уравнение *Брэгга*, возникает дифрагированный луч, который фиксируют на рентгенограмме (рис. 4.3).

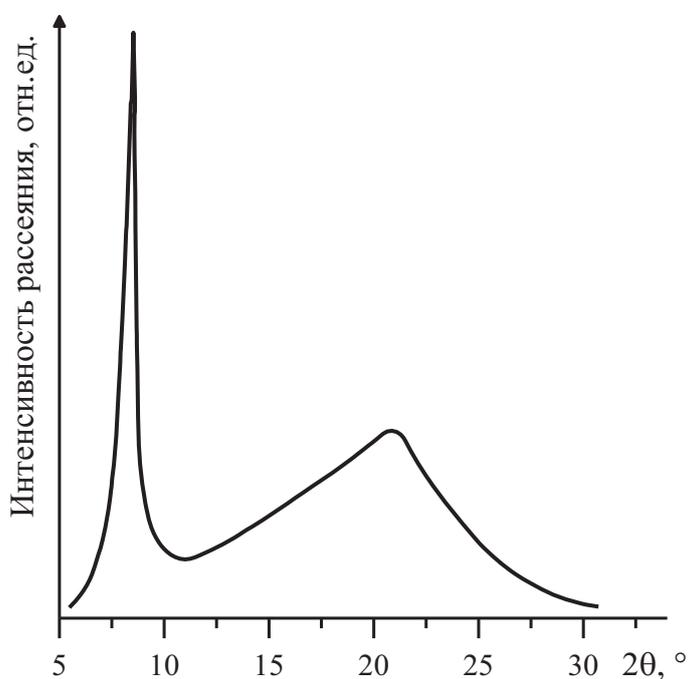


Рис. 4.3. Дифрактограмма ($\text{CuK}\alpha$ излучение, фильтрованное никелем) поли-9-винилкарбазола, полученного под действием диэтилалюминийхлорида при 195 K

С помощью рентгеновской дифракции можно идентифицировать главным образом кристаллические соединения. Этим рентгеновская дифрактометрия отличается от рентгеновской эмиссии и поглощения, где сигнал зависит от присутствующих элементов независимо от их химического состояния.

Интенсивность дифрагированного луча зависит от содержания соответствующего кристаллического вещества в образце, что позволяет количественно определить фазовый состав полимеров.

4.2. Примеры применения рентгеноструктурного анализа

На рис. 4.4 приведены рентгенограммы двух образцов поли-9-винилкарбазола, полученного в присутствии диэтилалюминийхлорида в качестве катализатора. В ПВК обнаружено наличие стереорегулярной структуры макромолекулярной цепи. По данным рентгеноструктурного анализа для ПВК характерно отражение при $2\theta = 8,15^\circ$, относимое к межплоскостному расстоянию $d = 10,8 \text{ \AA}$. Для ПВК, полученного радикальной полимеризацией с ДАК в качестве инициатора при 343 К, интенсивность рассеяния при $2\theta = 8,15^\circ$ намного ниже.

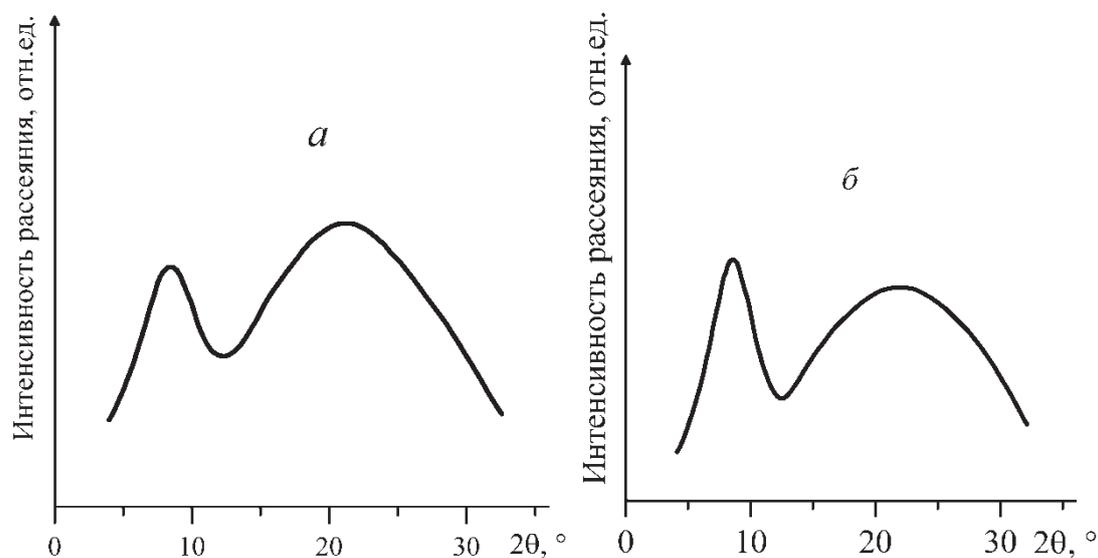


Рис. 4.4. Дифрактограммы (CuK_α излучение, фильтрованное никелем) поли-9-винилкарбазола, полученного под действием диэтилалюминийхлорида при 298 К (а) и 258 К (б)

Сильное взаимодействие боковых карбазольных групп приводит к их регулярному расположению, характеризующемуся симметрией третьего порядка. В результате цепь ПВК имеет структуру 3/1-псевдоспирали с периодом идентичности $6,5 \text{ \AA}$ и межплоскостным расстоянием $10,8 \text{ \AA}$, что позволяет ПВК образовывать кристаллиты со складчатыми цепями.

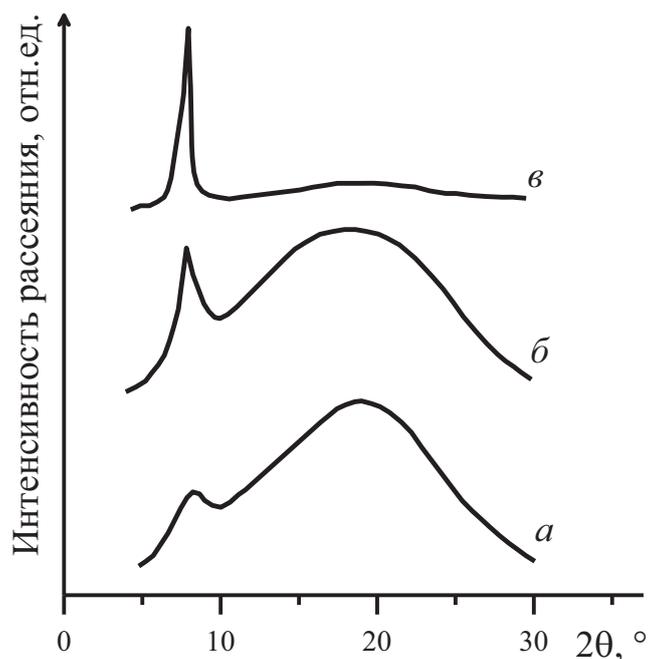


Рис. 4.5. Рентгеновская дифракция образцов ПВХ, полученных осаждением из раствора (*a*), отожженных в течение 30 мин при 300 °С в атмосфере азота (*б*) и подвергнутых горячему прессованию при 280 °С и 15 МПа в течение 30 мин (*в*)

Кроме того на содержание кристаллической фазы в ПВХ влияют условия получения полимера. Так ПВХ, полученный осаждением из раствора, обладает наименьшей степенью кристалличности (рис. 4.5, *a*) по сравнению с образцами, отожженными в атмосфере азота при 300 °С (рис. 4.5, *б*) или подвергнутыми горячему прессованию при температуре 280 °С и давлении 15 МПа (рис. 4.5, *в*).

4.3. Определение степени кристалличности полимеров

Под степенью кристалличности понимают отношение суммарного рассеяния кристаллитов к общему рассеянию от аморфных и кристаллических областей.

В качестве примера на рис. 4.6 приведены кривые интенсивности дифракции для аморфного (*A*), исследуемого (*B*) и кристаллического (*C*) образцов гипотетического полимера.

Для данного случая исследуют по отдельности кривые интенсивности рассеяния для аморфного эталонного образца, кристаллического эталонного образца и образца полимера с неизвестной кристалличностью. Степень кристалличности вычисляют по формуле:

$$\chi_c = \frac{(I - I_a)_i - K}{(I_c - I_a)_i},$$

где I – интенсивность рассеяния от исследуемого образца; I_a – интенсивность рассеяния от аморфного эталонного образца; I_c – интенсивность рассеяния от кристаллического эталона; K – константа, которую определяют по наклону кривой зависимости $I - I_a$ от $I_c - I_a$.

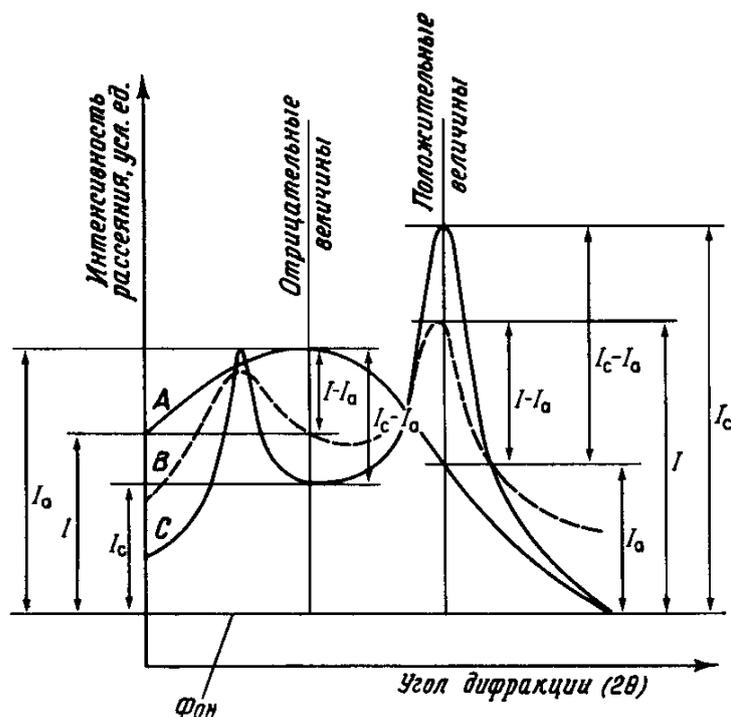


Рис. 4.6. Рентгеновские дифрактограммы гипотетического полимера: A – аморфный полимер; B – исследуемый полимер; C – кристаллический полимер

Для образцов, которые нельзя получить в чисто аморфной или кристаллической форме, проводят линию, соединяющую минимумы между кристаллическими пиками. Интенсивность рассеяния выше этой линии (I_c) обусловлена кристаллической фазой, тогда как интенсивность рассеяния ниже этой линии (I_a) связана с аморфной фазой. Степень кристалличности (χ_c) рассчитывают по уравнению:

$$\chi_c = \frac{\int_0^{\infty} s^2 \cdot I_c(s) \cdot ds}{\int_0^{\infty} s^2 \cdot I(s) \cdot ds},$$

где s – величина вектора обратной решетки, равная $s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$; θ – половина угла отклонения дифрагированных лучей от направления падающих рентгеновских лучей (рис. 4.2); λ – длина волны рентгеновских лучей; $I(s)$ – интенсивность когерентного рентгеновского рассеяния от образца (как от аморфных, так и от кристаллических областей); $I_c(s)$ – интенсивность когерентного рентгеновского рассеяния от кристаллической области.

4.4. Заключение

Полимер обычно состоит из кристаллических областей, распределенных в массе почти аморфного вещества. Рентгенограммы таких образцов представляют собой рентгенограмму кристаллического вещества, которая налагается на широкий размытый фон. Анализируя такую рентгенограмму, можно найти процентное содержание кристаллической фазы.

Применение рентгенограмм анализа при исследовании структуры полимеров ограничено главным образом тем, что монокристаллы полимеров получать очень трудно. Однако в растяжимом образце полимера удавалось добиться высокой степени ориентации кристаллитов и получить четкую рентгенограмму волокна. С помощью таких рентгенограмм было получено много сведений о структуре ориентированных полимеров, а в отдельных случаях – полное описание его структуры.

Глава 5. Полярографический метод в химии полимеров

5.1. Общие положения

Полярографический метод основан на способности растворенных соединений окисляться или восстанавливаться на инертном электроде при наложении определенного потенциала. Вследствие протекания окислительно-восстановительной реакции через раствор потечет ток, который измеряют миллиамперметром. Графическое изображение зависимости силы тока от приложенного напряжения (или потенциала рабочего электрода) называется полярограммой.

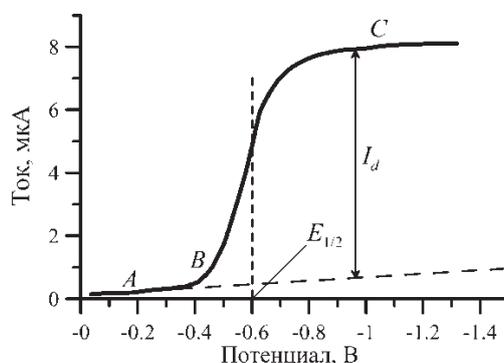


Рис. 5.1. Полярограмма $1 \cdot 10^{-3} \text{ M Cd}^{2+}$ на фоне $0,1 \text{ M KCl}$

Характеристической величиной в полярографии органических соединений является потенциал полуволны восстановления ($E_{1/2}$, В). Его определяют как точку перегиба кривой «сила тока – напряжение» (рис. 5.1), соответствующую половине расстояния между остаточным током *A* и плато конечного предельного тока *C*.

Поскольку потенциалы полуволны характеризуют электродные реакции, то их можно использовать для качественной идентификации химических веществ, включая и полимеры.

Уместно заметить, что потенциал полуволны, число и форма волны зависят от состава исследуемого раствора. Характер полярографических волн определяется наличием функциональных групп, однако он зависит также и от строения остальной части молекулы.

По полярографическим кривым одновременно проводят качественный и количественный анализы химических соединений. Так,

качественный анализ включает определение потенциала полуволны восстановления, который зависит только от природы определяемого вещества и не зависит от его концентрации. Количественный анализ основан на использовании зависимости между величиной предельного диффузионного тока и концентрацией вещества.

5.2. Области применения полярографии в химии полимеров

В макромолекулярной химии полярографический метод позволяет определять концевые группы в полимерах, добавки или примеси в них, например, непрореагировавшие мономеры, пластификаторы, катализаторы, стабилизаторы, ингибиторы, следы металлов. Также полярография может быть использована для определения чистоты исходных мономеров. Кроме того, полярограммы используют для идентификации и одновременного определения нескольких веществ в смеси при концентрациях до 10^{-4} моль/л, состава сополимеров, предсказания параметров реакционной способности винильных соединений в полимеризации и сополимеризации. Ниже будут приведены наиболее важные области применения полярографического метода в макромолекулярной химии.

5.3. Качественная идентификация полимеров

Такие возможности метода определяются тем, что при пиролитической деструкции предварительно очищенного от низкомолекулярных включений полимера и при направленных деструктивных реакциях (озонирование, гидролиз, аминолиз и др.) образуется ряд характерных продуктов деструкции, которые затем идентифицируют по величине $E_{1/2}$. Например, для идентификации полиамидов продукты кислотного гидролиза полимера переводят в шиффовы основания и последние анализируются полярографически.

5.4. Контроль синтеза макромолекул

Такой контроль включает получение информации о параметрах реакционной способности мономеров. Непосредственный контроль концентрации полярографически активного мономера при полимеризации позволяет определить конверсию мономера в полимер. В тоже время полярографический контроль скорости расхода инициатора при

наличии данных о кинетике процесса позволяет получить сведения о механизме обрыва и константе передачи цепи. Кстати, наиболее удобно контролировать концентрации пероксидных соединений и динитрила азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК).

Полярографию можно применять и для анализа поликонденсации, когда один из мономеров (би- или трифункциональных соединений) обладает полярографической активностью. Так, при поликонденсации формальдегида с фенолом или мочевиной контроль параметров процесса осуществляется по расходу формальдегида.

Если мономеры 1 и 2 полярографически активны и их $E_{1/2}$ достаточно различаются между собой, то по значениям потенциалов полуволн восстановления мономеров, используя калибровочные графики $C_1 = f(I_d^1)$ и $C_2 = f(I_d^2)$, можно перейти к кинетическим кривым расхода каждого из мономеров в процессе сополимеризации (здесь C – концентрация мономера, а I – сила тока).

5.5. Связь параметров реакционной способности винильных соединений в радикальной полимеризации с их величинами потенциала полуволны восстановления в полярографии

Рядом авторов были проведены сравнения значений $E_{1/2}$ с кинетическими параметрами реакционной способности винильных соединений в полимеризации. Так, нами установлена связь между $E_{1/2}$ и энергией локализации карбокатионов алкенов, которая представлена на рис. 5.2.

Математическая статистика подтвердила наличие линейной корреляции между названными выше величинами:

$$-E_{1/2} = 1,0 \cdot L_{\beta}^+ - 4,4.$$

Для энергий локализации карбениевых анионов (L_{β}^-) и $E_{1/2}$ справедливо соотношение вида:

$$-E_{1/2} = 0,93 \cdot L_{\beta}^- - 3,87.$$

Наряду с приведенными уравнениями нами установлена линейная связь между суммой энергий локализации мономеров и радикалов ($L_M + L_R$) алкенов и $E_{1/2}$, которая имеет вид:

$$-E_{1/2} = 4,2 \cdot (L_M + L_R) - 12,8.$$

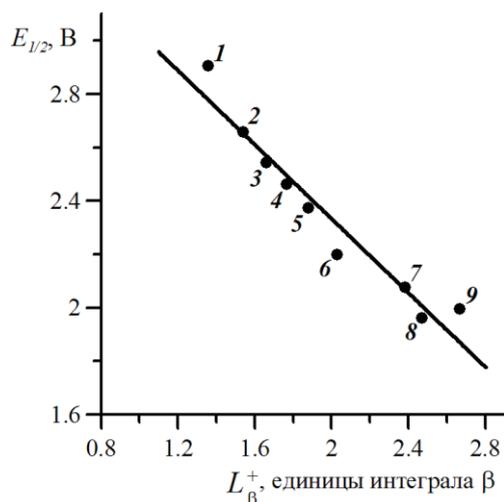


Рис. 5.2. Линейная связь потенциалов полуволны восстановления ($E_{1/2}$) алкенов с энергиями локализации карбокатионов (L_{β}^+ , единицы интеграла β):
 1 – этилвиниловый эфир; 2 – 9-винилкарбазол; 3 – винилиндол; 4 – α -метилстирол;
 5 – стирол; 6 – метилметакрилат; 7 – акрилонитрил; 8 – метакрилонитрил;
 9 – метилакрилат

На рис. 5.3 приведена зависимость $E_{1/2}$ от химического сдвига H^1 в спектрах ЯМР алкенов.

Уравнение прямой для точек 1...11 имеет вид:

$$E_{1/2} = 0,5 \cdot \delta_H - 5,05.$$

Нами установлена также линейная связь между $E_{1/2}$ и химическим сдвигом C^{13} β -атома углерода винильной связи (δ_C):

$$E_{1/2} = 0,02 \cdot \delta_C - 4,52.$$

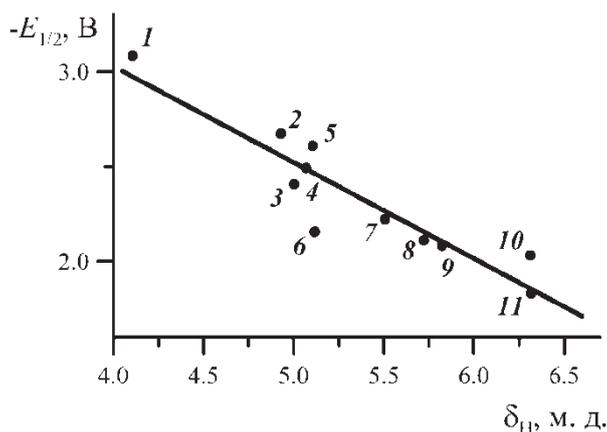


Рис. 5.3. Связь между потенциалом полуволны восстановления и химическим сдвигом H^1 в ЯМР-спектрах винильных мономеров:

1 – этилвиниловый эфир; 2 – 9-винилкарбазол; 3 – α -метилстирол;
 4 – *n*-метилстирол; 5 – стирол; 6 – 2-метил-5-винилпиридин; 7 – метилметакрилат;
 8 – метакрилонитрил; 9 – акрилонитрил; 10 – метилакрилат; 11 – *n*-бутилакрилат

Безуглый обнаружил линейную связь величин $E_{1/2}$ метакриламидов с логарифмом константы скорости полимеризации.

На рис. 5.4 представлена связь $\lg k_p$ (k_p – константа скорости роста цепи алкенов в радикальной полимеризации при 60 °С) ряда мономеров с их значениями $E_{1/2}$.

Корреляционное уравнение прямой рис. 5.4 имеет вид:

$$\lg k_p = 2,7 \cdot E_{1/2} + 8,8.$$

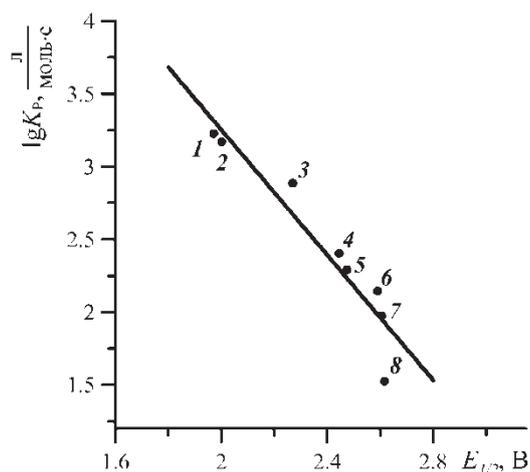


Рис. 5.4. Связь логарифма констант скоростей роста цепи в радикальной полимеризации с величинами потенциалов полуволны восстановления некоторых винильных мономеров:

1 – метилакрилат; 2 – акрилонитрил; 3 – метилметакрилат; 4 – стирол;
5 – *n*-метилстирол; 6 – бутадиев-1,3; 7 – изопрен; 8 – 9-винилкарбазол

Из рис. 5.4 видно, что реакционная способность алкенов в радикальной полимеризации уменьшается с ростом потенциала полуволны восстановления. Экстраполируя участок прямой на ось $E_{1/2}$, получим значение искомой величины, равной 3,0 В. Такое значение имеет этилвиниловый эфир, который практически не полимеризуется по радикальному механизму. Вероятно, связь между указанными величинами можно использовать для предсказания возможности полимеризации тех мономеров, которые в ряду $E_{1/2}$ стоят правее этилвинилового эфира.

Величина e в схеме Алфрея и Прайса также коррелирует с $E_{1/2}$. В соответствии с уравнением:

$$-E_{1/2} = 0,07 \cdot e - 2,29.$$

Вороновым проведено полярографическое восстановление алкенов и установлена взаимосвязь между потенциалом полуволны

восстановления двойной связи винильных и диеновых мономеров и их Q и e величинами, которая задается уравнением:

$$-E_{1/2} = 2,20 - 0,25 \cdot e - 0,17 \cdot \lg Q.$$

Таким образом, параметры e и Q алкенов могут быть оценены на основании данных их полярографического восстановления.

Нами был проведен поиск между величиной $1/r_1$ и $E_{1/2}$ следующих мономеров: метилакрилат, бутилакрилат, акрилонитрил, 2-винилпиридин, 4-винилпиридин, 2-метил-5-винилпиридин, бутадиен-1,3, аценафтилен, винилметилэфир, α -метилстирол, 9-винилкарбазол и получено следующее корреляционное соотношение:

$$\frac{1}{r_1} = 1,71 \cdot E_{1/2} + 5,00.$$

Приведенное уравнение регрессии позволяет оценивать величину $1/r_1$ по значению полярографического параметра тех монозамещенных этилена в сополимеризации со стиролом, для которых в литературе отсутствуют величины констант сополимеризации.

Попытка распространить эту связь на дизамещенные винильные мономеры, такие как метилметакрилат, бутилметакрилат, метакрилонитрил привела к резкому снижению значения коэффициента корреляции.

5.7. Заключение

Полярография обладает рядом достоинств, главные из которых следующие:

- быстрота анализа;
- высокая селективность, что позволяет проводить одновременно в одной пробе количественный анализ нескольких соединений;
- высокая точность (среднеквадратичная ошибка для серийных опытов 1...2 %)
- высокая чувствительность (10^{-9} моль).

При одновременном полярографическом и дилатометрическом контроле сополимеризации для систем, в которых полярографической активностью обладает лишь один из мономеров, можно получить, помимо надежных кинетических данных, также сведения о распределении сомономеров по составу.

Глава 6. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса

6.1. Краткие основы метода

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) – это явление резонансного поглощения энергии электромагнитных волн парамагнитными частицами, помещенными в постоянное магнитное поле. Это поглощение возникает вследствие того, что неспаренные электроны парамагнитных частиц ориентируются в постоянном магнитном поле так, что их собственный момент количества движения (спин) направлен либо по полю, либо против поля. Поглощение представляет собой функцию неспаренных электронов, содержащихся в исследуемом образце. Вследствие поглощения энергии высокочастотного поля образцом появляется сигнал ЭПР. Спектр ЭПР представляет собой зависимость поглощения микроволновой энергии от внешнего магнитного поля. Поглощение энергии сверхвысокочастотного магнитного поля регистрируется либо на экране осциллографа, либо на самописце радиоспектрометра.



Рис. 6.1. Форма линий в ЭПР-спектре гипотетического соединения

На рис. 6.1 приведена форма линии в ЭПР-спектре гипотетического соединения.

По характеру спектра можно идентифицировать природу радикала. Для этих целей составлены атласы спектров ЭПР различных соединений. Для интерпретации спектров ЭПР важны следующие параметры линий: форма, интенсивность, положение и расщепление.

Следует заметить, что приборы сразу же выдают первую производную кривой поглощения энергии (рис. 6.1).

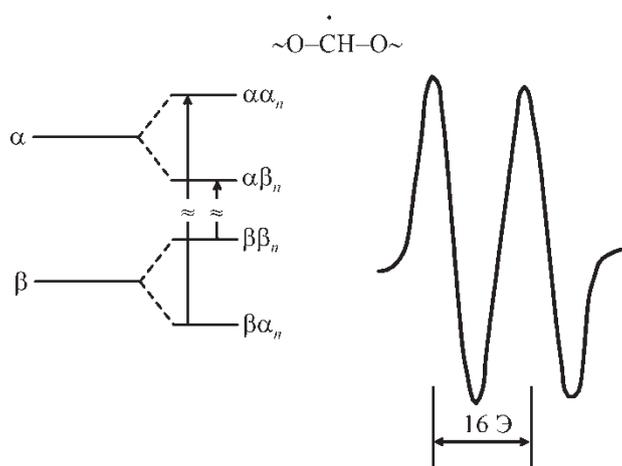


Рис. 6.2. Схема появления сверхтонкого расщепления в ЭПР-спектре срединного радикала полиформальдегида

Интенсивность линии ЭПР-спектра – это площадь под его кривой. Она пропорциональна числу неспаренных электронов в образце. За положение линии в спектре ЭПР принимается точка, в которой первая производная спектра пересекает нулевой уровень.

При наложении на неспаренные электроны магнитного поля число энергетических уровней возрастает от одного до двух. В тех случаях, когда система содержит ядра с магнитным моментом, например протон (H^1), вблизи неспаренного электрона, на магнитный момент электрона влияет ориентация магнитного момента ядра. В результате такого взаимодействия каждый магнитный энергетический уровень электрона расщепляется на ряд подуровней. Это взаимодействие электрона и магнитного ядра называется сверхтонким взаимодействием (СТВ), а расщепление энергетических уровней – сверхтонким расщеплением (рис. 6.2).

6.2. Области применения ЭПР-спектроскопии в макромолекулярной химии

ЭПР-спектроскопия в макромолекулярной химии широко используется для изучения свободных радикалов, образующихся в следующих процессах:

- полимеризации (фото-, радиационное инициирование и т. д.);
- деструкции полимеров;
- окисление полимеров;
- расщепление макромолекул при механодеструкции.

6.3. Исследование структуры радикалов и молекулярных движений

Энергия СТВ неспаренного электрона с ядрами складывается из двух частей – изотропной и анизотропной. Так, изотропная часть определяет энергию дипольного взаимодействия электрона с ядром, и она зависит от угла между осью p -орбитали неспаренного электрона и направлением постоянного магнитного поля. Анизотропное СТВ проявляется в спектре ЭПР радикалов в твердых телах, где ориентация радикалов жестко фиксированы. В жидкостях анизотропное СТВ отсутствует.

В качестве примера рассмотрим спектры ЭПР радикала полиэтилена $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}-$ (рис. 6.3).

В поликристаллическом полимере спектр состоит из шести линий (рис. 6.3, *а*). Это обусловлено тем, что взаимодействие неспаренного электрона осуществляется с пятью приблизительно магнитноэквивалентными протонами, у которых константы СТВ примерно одинаковы.

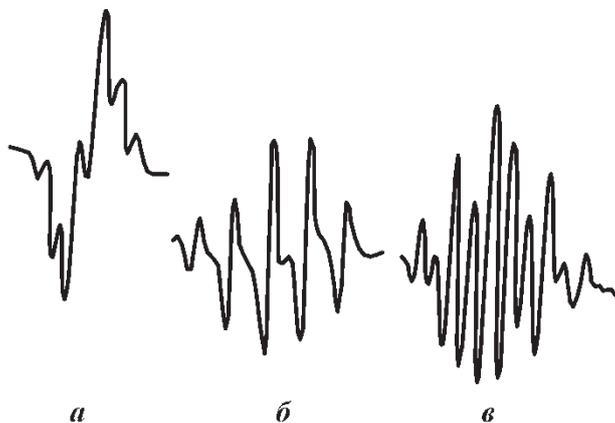


Рис. 6.3. Спектры ЭПР срединного радикала полиэтилена в поликристалле (*а*) и в монокристалле при ориентации оси макромолекулы вдоль поля (*б*) и перпендикулярно полю (*в*)

Однако спектр полиэтилена ориентированного, в котором зигзаг цепи полимера расположен вдоль направления поля, уже имеет пять линий (рис. 6.3, *б*). Этот ЭПР-спектр обусловлен взаимодействием неспаренного электрона только с четырьмя протонами. Взаимодействие с α -водородом в этой ориентации мало и не проявляется в спектре.

Если теперь повернуть поле и направить его вдоль p -орбитали, перпендикулярно зигзагу цепи, то появляются 10 линий (рис. 6.3, в). Удвоение числа линий связано с расщеплением на α -протоне, которое при этой ориентации достаточно велико.

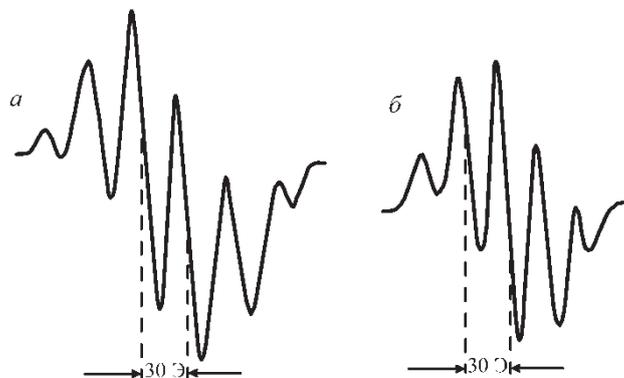


Рис. 6.4. Спектры ЭПР срединного $\sim\text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_2\sim$ (а) и концевое $\sim\text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{H}_2$ (б) макрорадикалов полиэтилена

В полиэтилене цепи имеют плоскую конформацию, и поэтому в срединном радикале все пять протонов, ближайших к реакционному центру радикала, магнитно эквивалентны. Спектр ЭПР такого радикала (рис. 6.4, а) состоит из шести линий, распределение интенсивностей которых описывается биномиальным законом. Спектр ЭПР концевое радикала состоит из пяти линий (рис. 6.4, б).

6.4. Исследование химических процессов в полимерах

Метод ЭПР используется для обнаружения радикалов, исследования их превращений и радикальных реакций в полимерах.

Для исследования химических процессов важно не только идентифицировать радикалы, но и измерить их концентрации. Прямое определение свободных радикалов с помощью ЭПР в ходе свободно-радикальной полимеризации в настоящее время не совсем успешно. Это обусловлено тем, что при обычных экспериментальных скоростях полимеризации концентрация радикалов очень мала.

Методом ЭПР идентифицированы растущие макрорадикалы в жидкой и твердой фазах, определены их концентрации, найдены константы скорости роста и обрыва цепей.

Измеряя скорость расщедования специально введенных в мономер стабильных радикалов (дифенилпикрилгидразила и др.),

можно определить скорость инициирования и эффективность инициирования.

По спектрам ЭПР для большинства полимеров определены химическое строение макрорадикалов и их электронная структура.

Методом ЭПР изучена реакционная способность алкильных, аллильных и пероксидных радикалов в различных процессах, исследованы кинетика и механизм их превращений.

В процессах термоокислительной деструкции полимеров в присутствии ингибиторов обнаружены радикалы ингибиторов, образующиеся в актах обрыва кинетических цепей окисления и исследована кинетика их образования и расходования.

3.5. Заключение

Метод ЭПР оказался чрезвычайно плодотворным для изучения механизма и кинетических закономерностей радикальных процессов. Это объясняется прежде всего относительно высокой чувствительностью метода, который позволяет обнаруживать концентрацию радикалов порядка 10^{-9} ... 10^{-11} моль/л.

Знание параметров спектров ЭПР, в первую очередь СТВ, делает принципиально возможным идентификацию парамагнитных центров.

Результаты наблюдения за изменением концентрации радикалов во времени представляют собой ценную кинетическую информацию.

Глава 7. Флуоресценция полимеров

Большинство полимеров под действием УФ-излучения флуоресцируют, т.е. вещество излучает энергию непосредственно после поглощения энергии излучения. Поглощаемым излучением может быть видимый свет, УФ- и ИК-излучение, электронные и рентгеновские лучи и т. д.

Наиболее часто флуоресценция состоит в поглощении энергии излучения с какой-либо длиной волны и испускании энергии излучения с другой, обычно большей длиной волны. Если испускание энергии длится больше 10^{-8} с после прекращения облучения, то такое явление называют фосфоресценцией.

7.1. Суть метода

Энергия, испускаемая как люминесценция (флуоресценция и/или фосфоресценция), образуется за счет поглощенной энергии падающего света.

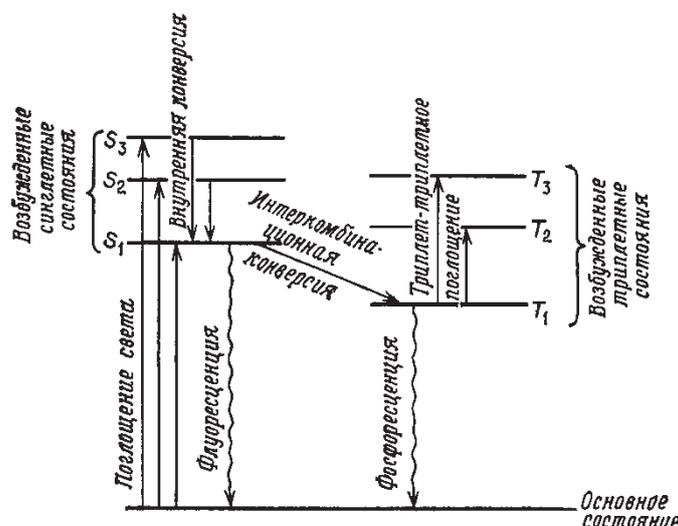


Рис. 7.1. Диаграмма для наиболее важных процессов, протекающих в электронно-возбужденных состояниях

Большинство молекул в невозбужденном виде находится в *основном синглетном состоянии* (S_0) (рис. 7.1). При поглощении света единственными возбужденными состояниями, которые могут достигаться непосредственно, являются *возбужденные синглетные состояния* ($S_1, S_2, S_3, \dots, S_n$). Состояние S_1 отличается от S_0 по многим параметрам, и их следует рассматривать как химически различные.

В возбужденных синглетных состояниях спины электронов антипараллельны. Время жизни возбужденного синглетного состояния (S_1) составляет $10^{-8} \dots 10^{-10}$ с.

Электронно-возбужденная молекула может дезактивироваться путем испускания излучения, называемого люминесценцией. Существует несколько видов испускания:

1. *Флуоресценция* – излучательный переход из самого нижнего синглетного возбужденного состояния S_1 в синглетное основное состояние (S_0).

2. *Фосфоресценция* – излучательный переход из самого нижнего триплетного возбужденного состояния (T_1) в основное синглетное состояние (S_0).

3. *Экцимерная флуоресценция* – излучательный переход, связанный с распадом *эксимерного комплекса*, образованного самым нижним возбужденным синглетным состоянием (S_1) и основным синглетным состоянием (S_0).

4. *Замедленная флуоресценция* – излучательный переход, обусловленный разложением *эксимерного комплекса*, образованного возбужденными триплетными состояниями (T_1).

7.2. Области применения флуоресценции

Флуоресценция – это излучательный переход из самого нижнего синглетного возбужденного состояния S_1 в синглетное основное состояние S_0 (рис. 7.1).

Наиболее часто флуоресценцию применяют при изучении:

- молекулярной подвижности макромолекул в растворах;
- естественной флуоресценции полимеров;
- взаимодействия полимеров с растворителем;
- примесей в промышленных полимерах;
- фотодеструкции и фотостабилизации полимеров;
- процессов сенсбилизации полимеров.

7.3. Флуоресценция полимеров

Для построения спектра флуоресценции (рис. 7.2) на ординате откладывают интенсивность флуоресценции I_f (в условных единицах), а на абсциссе – длину волны λ (в нанометрах или ангстремах).

Интенсивность флуоресценции (I_f) раствора можно рассчитать, используя закон Ламберта-Бера:

$$I_f = I_0 \cdot (1 - 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}) \cdot \Phi_f,$$

где I_f – интенсивность флуоресценции (квант/с); I_0 – интенсивность падающего света; ε – молярный коэффициент экстинкции; c – концентрация раствора (моль/л); l – толщина образца (см); Φ_f – квантовый выход флуоресценции. Поскольку кванты флуоресценции не монохроматичны, абсолютный квантовый выход флуоресценции определить очень сложно; кванты неравномерно распределены по изучаемому направлению и могут самопоглощаться раствором. Дополнительные трудности обусловлены поляризацией и рефракцией.

На рис. 7.2 представлен спектр флуоресценции 9-винилкарбазола (ВК) в двух растворах.

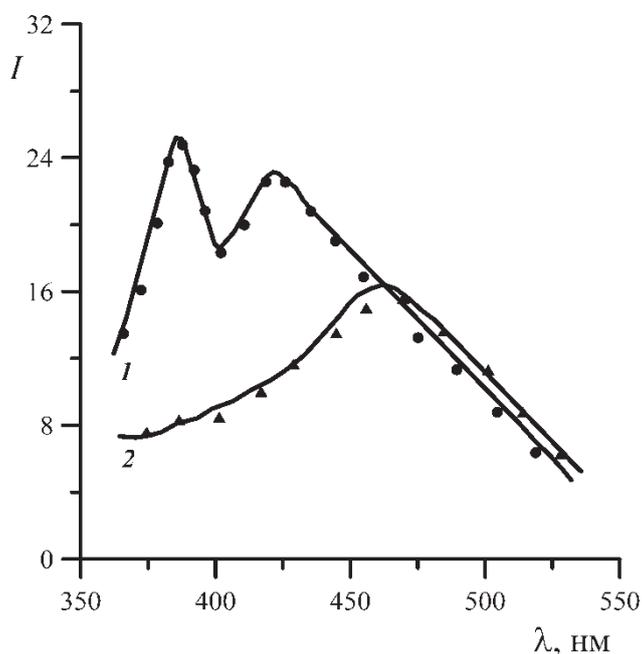


Рис. 7.2. Спектр флуоресценции ВК в растворах толуола (1) и CCl_4 (2)

Из приведенного рис. 7.2 видно, что спектр флуоресценции толуольного раствора ВК состоит из 2-х эксимеров: первый имеет испускание при $\lambda = 420$ нм, а второй – при $\lambda = 375$ нм. В спектре ВК в четыреххлористом углероде появляется третий эксимер (испускание при $\lambda = 460$ нм), который, вероятно, ответственен за образование комплекса с переносом заряда (КПЗ) между ВК и CCl_4 . В этой области спектра для раствора ВК в толуоле не наблюдается образование каких-либо промежуточных частиц.

Подтверждением образования КПЗ между мономером (ВК) и акцептором электронов (CCl_4) свидетельствуют данные, которые были

получены при изучении спектра поглощения и флуоресценции систем, состоящих из карбазола, 9-фенилкарбазола и других гетероциклов в CCl_4 . Отмечается, что системы образуют между собой КПЗ. Измерения показали, что CCl_4 выступает как эффективный тушитель флуоресценции карбазола и других гетероциклов. Наблюдаемое тушение флуоресценции авторы объясняют в рамках переноса заряда от возбужденного донора к гасителю-акцептору, в роли которого выступает четыреххлористый углерод.

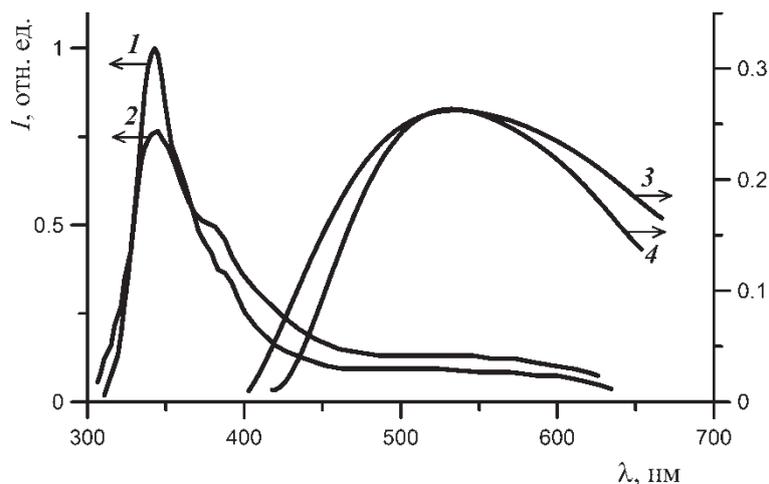


Рис. 7.3. Спектры люминесценции (1, 2) и фосфоресценции (3, 4) пленок высокомолекулярного ПВК (1, 3) и ПВК-О (2, 4)

Для разбавленных растворов ($10^{-6} \dots 10^{-2}$ моль/л) ряда производных карбазола, олигомеров и полимера 9-винилкарбазола, а также их комплексов с нитропроизводными бензольного и карбазольного ряда характерна мономерная флуоресценция ($\lambda_{\text{макс}} \sim 370 \dots 384$ нм). В порошкообразном состоянии, кроме мономерной флуоресценции, наблюдается и эксимерная ($\lambda_{\text{макс}} \sim 410 \dots 420$ нм), а также фосфоресценция ($\lambda_{\text{макс}} \sim 541 \dots 550$ нм) с временем жизни $\tau = 8$ с.

В спектрах флуоресценции растворов олигомерного ПВК (ПВК-О), 3-Ацетил-ПВК и ПВК при 293 К наблюдается мономерное и эксимерное излучение. Спектр люминесценции пленок указанных соединений состоит из полос мономерного, эксимерного излучения и флуоресценции (рис. 7.3).

7.4. Различение полимеров и добавок

Флуоресценция полимерных материалов недостаточна характерна для установления присутствия какого-либо полимера или его идентификации, однако она может помочь различить некоторые материалы, если рассматривать ее в совокупности с другими свойствами. При воздействии на полимер ультрафиолетовым излучением с длиной волны 365 нм появляется соответствующий цвет флуоресценции: полибутадиен – ярко-фиолетовый, полистирол – синефиолетовый, полиэтилен – от белого до голубовато-белого.

В некоторых случаях полимер можно окрасить одним или более красителями (табл. 7.1) и наблюдать цвет флуоресценции, вызываемой ультрафиолетовым излучением.

Таблица 7.1

Стандартные флуоресцирующие вещества

Соединение	Растворитель	Φ_f
Флуоресцеин	Водный карбонат-бикарбонатный буфер, pH 9,6	0,85
Родамин В	Этанол при низких концентрациях раствора	0,69
Бисульфат хинина	0,1 <i>n</i> H ₂ SO ₄ , низкая концентрация раствора	0,55
Нафтол-2	Водный раствор, 10 ⁻³ <i>M</i> в 0,05 <i>M</i> боратном буфере, pH 10	0,21
Профлавин	Водный раствор, 10 ⁻⁴ <i>M</i> в 0,05 <i>M</i> ацетатном буфере, pH 4	0,27

7.5. Определение молекулярной массы

Было сделано несколько попыток использовать флуоресценцию полимерных веществ для определения их молекулярных масс. Так, например, измерение уменьшения флуоресценции раствора красителя родамина в зависимости от количества добавленного полимерного материала, позволило построить график зависимости $\frac{F_0}{F-1}$ (где F_0 – интенсивность флуоресценции исходного раствора, а F – интенсивность флуоресценции раствора, содержащего полимер), от концентрации полимера, выраженной в мг/см³ раствора. Для концентраций меньше 2 мг/см³ была получена прямая линия. Наклон этой линии оказался пропорциональным корню квадратному из молекулярной массы полимера. Константа пропорциональности зависит от химического

строения полимера. Например, для полистиролов она равна 0,163, а для полиизобутиленов 0,214.

Таким образом, измеряя уменьшение флуоресценции нескольких растворов родамина В, содержащих небольшие количества полимера, можно получить наклон кривой флуоресценции. Деление этого наклона на константу, характерную для химического типа, к которому относится полимер, дает корень квадратный из молекулярной массы полимера. Точность метода составляет около 3 %.

7.6. Заключение

Спектры флуоресценции высокомолекулярных соединений, как правило, сплошные и не имеют острых пиков, которые служат для идентификации. Однако они могут помочь различить некоторые материалы. Несмотря на отмеченные возможности, флуоресценция все же служит, главным образом, в качестве эмпирического сравнительного способа.

Глава 8. Масс-спектрометрия полимеров

Масс-спектрометрия полимеров – метод изучения химического строения, состава и свойств полимеров путем определения массы (чаще отношения массы к заряду m/e) и количества ионов, получаемых при ионизации летучих продуктов разложения анализируемого вещества.

8.1. Общие положения

Использование масс-спектрометрии в качестве аналитического метода основано на том, что под действием электронного удара или фотоионизации, сложные молекулы ионизируются, т. е. образуют различные ионы. Разделение ионов происходит под действием электрического и магнитного полей в масс-спектрометрах. В приемном устройстве прибора ионы каждого вида собираются вместе на коллекторе, при этом формируется сигнал, пропорциональный ионному току, т. е. количеству ионов, попадающих в единицу времени в приемное устройство.

Откладывая на оси ординат ионный ток, а на оси абсцисс отношение m/e – получают масс-спектр вещества. Масс-спектр – индивидуальная характеристика соединения, позволяющая проводить его идентификацию. Получать масс-спектры полимеров не удастся из-за того, что их нельзя перевести в газовую фазу без разложения. Поэтому в этом методе исследованию подвергают продукты разложения полимера (чаще всего продукты пиролиза). Состав продуктов пиролиза полимеров в определенных условиях достаточно специфичен. Сказанное выше позволило применять указанный метод для идентификации полимеров и даже для анализа состава полимерных композиций. Так, например, масс-спектрометрический метод с успехом использовался для изучения состава сополимера этилена и пропилена. Помимо анализа состава, этот метод широко применяется при исследовании механизма и кинетики химических превращений в полимерах.

Метод масс-спектрометрии характеризуется высокой чувствительностью, быстротой анализа (сотни анализов в 1 с), возможностью наблюдения за отдельным веществом в смеси. Эти достоинства обусловили возможность исследования самых начальных

стадий разрушения полимеров в процессах термической, фотохимической, механической деструкции. В качестве примера на рис. 8.1 приведен масс-спектр летучих продуктов деструкции полиметилметакрилата под действием света лампы ДРШ-100 при 90 °С.

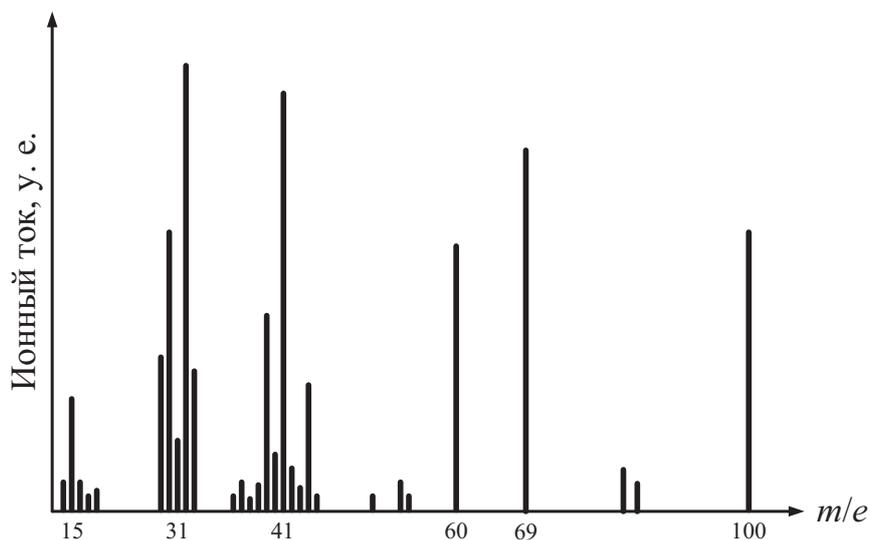


Рис. 8.1. Масс-спектр летучих продуктов деструкции полиметилметакрилата при 90 °С. Спектр снят через 1 мин после облучения

Как видно из рис. 8.1, даже при непродолжительном облучении ничтожные количества продуктов деструкции полимера могут быть достаточно четко зафиксированы масс-спектрометром.

Масс-спектрометрия нашла применение также при исследовании деструкции полимеров под действием различных излучений; одновременное изучение состава и кинетики образования летучих продуктов в этом случае позволяет получить данные, характеризующие взаимодействие излучения с полимерами. Получаемая при этом информация о закономерностях различных видов деструкции необходима для понимания природы этих процессов и определения таких важных свойств полимеров, как термостойкость, фотостойкость и прочность.

8.2. Использование масс-спектрометрии для решения структурных задач макромолекулярной химии

Для решения структурных задач необходимо провести идентификацию масс-спектра, которая обычно начинается с выяснения вопроса – сколько компонентов содержит исследуемый образец и каковы их молекулярные массы? Так как масса

электрона ничтожно мала по сравнению с массой молекулы, практически эта задача сводится к выявлению линий молекулярных ионов и определению их массовых чисел. Одно из достоинств масс-спектрометрии состоит в том, что она позволяет определять молекулярные массы с точностью, которая недоступна при использовании каких-либо других методов. Следует однако отметить, что линии молекулярных ионов наблюдаются лишь примерно в 90 % масс-спектров, так что прямым путем молекулярную массу можно определить не всегда.

При определении строения органических соединений методом масс-спектрометрии химику приходится сталкиваться с двумя принципиально различными типами задач. Задачи первого типа возникают в том случае, когда об исследуемом соединении ничего неизвестно или когда масс-спектры подобных соединений ранее не изучались. Эти задачи являются наиболее трудными. В этом случае структурная информация обычно ограничивается более или менее достоверными предположениями, которые подлежат проверке другими методами.

Задачи второго типа возникают тогда, когда требуется установить некоторые подробности строения соединений, закономерности диссоциации которых при электронном ударе уже известны. В этом случае данных масс-спектра оказывается достаточно для написания структурной формулы соединения.

Задачи первого типа. После определения молекулярной массы и элементного состава на основании массовых чисел характерных (т. е. наиболее интенсивных) линий в спектре следует попытаться составить представление о классе соединения и возможном наличии тех или иных функциональных групп. Для этого рассматривают разности массовых чисел линии молекулярных ионов и ближайших к ней характерных линий или (если масс-спектр получен при высоком разрешении) непосредственно разность элементарных составов молекулярных и осколочных ионов.

Задачи второго типа. В масс-спектрометрической практике представляется путь изучения больших групп родственных соединений с целью установить надежные правила, позволяющие предсказывать массовые числа и интенсивность характерных линий в масс-спектре по структурной формуле соединения и наоборот – на основании масс-спектра определить структурную формулу.

8.3. Масс-спектры карбазолов

По сравнению с ароматическими углеводородами карбазолы обладают более высокой устойчивостью к электронному удару. Масс-спектры карбазолов просты: максимальный пик отвечает молекулярному иону, а распад происходит весьма селективно. В спектре самого карбазола наряду с пиком молекулярного иона массой 167 ($C_{12}H_9N$)⁺ достаточной интенсивностью обладают пики ионов массой 139 ($C_{11}H_7$)⁺ и 140 ($C_{10}H_6N$)⁺. Отрыв C_2H_3 от молекулярного иона происходит лишь у самого карбазола, а замещенные карбазолы элиминируют только H_2CN .

При масс-спектрометрическом изучении 9-(1-ацетоксиэтил)-карбазола был зафиксирован молекулярный ион 9-винилкарбазола.

8.4. Заключение

В масс-спектрометре под действием электронного удара каждое вещество дает характерную для него масс-спектрограмму. Интерпретация масс-спектров органических соединений базируется на представлении, что в результате процесса вертикальной ионизации молекула превращается в молекулярный ион, а образование осколочных ионов в конечном счете является следствием диссоциации возбужденных до различных уровней молекулярных ионов.

Масс-спектр может быть представлен в графической или табличной форме, а интенсивности масс-спектральных линий обычно выражают в одной из трех шкал:

- в процентах к основной, т. е. наиболее интенсивной линии спектра;
- в процентах к интенсивности линии, обусловленной молекулярными ионами;
- в процентах к суммарному ионному току.

Графическая форма представления масс-спектров является более наглядной и поэтому более удобной при решении структурных задач химии.

Глава 9. Диэлектрические методы исследования строения полимеров

9.1. Термины и их определение

В этой главе кратко рассмотрим поведение полимерных материалов в электрическом поле. Это поведение полимеров определяется совокупностью нижеследующих параметров:

- электрической прочностью;
- удельным электрическим сопротивлением;
- диэлектрической проницаемостью;
- диэлектрическими потерями.

Перечисленные параметры зависят от температуры, частоты и амплитуды напряженности внешнего поля, т. е. величин, характеризующих внешнюю среду и условия эксплуатации. Все это определяет, в конечном счете, выбор полимерного материала для технологического применения в качестве конденсаторного диэлектрика или электроизолирующего материала.

Электрическая прочность – это минимальная напряженность внешнего электрического поля, при которой происходит разрушение диэлектрика, вследствие чего он теряет свои диэлектрические свойства и становится проводником.

Удельное объемное электрическое сопротивление – это сопротивление между электродами, приложенными к противоположным граням единичного куба данного вещества.

Диэлектрическая проницаемость – отношение емкости электрического конденсатора, заполненного диэлектриком, к емкости того же конденсатора, между обкладками которого вакуум.

Диэлектрические потери – часть энергии внешнего электромагнитного поля, которая необратимо рассеивается в диэлектрике. Эти потери определяются тангенсом угла диэлектрических потерь. Этот угол определяется сдвигом фаз между векторами приложенного к диэлектрику электрического поля и поляризации, возникающей под действием этого поля.

Поскольку диэлектрические параметры полимеров связаны с их строением, изучение диэлектрических свойств является методом

исследования молекулярной структуры и теплового движения в полимерах.

9.2. Зависимость диэлектрических свойств от строения полимерных материалов

Диэлектрические свойства полимеров зависят от химического состава и структуры составного повторяющегося звена, строения макроцепей, способа их укладки.

Диэлектрические потери в неполярных полимерных материалах вне области их максимума тангенса угла диэлектрических потерь характеризуются значениями порядка $(1...3) \cdot 10^{-4}$, а удельное объемное электрическое сопротивление таких полимеров составляет 1000...10000 ТОм·м и диэлектрическая проницаемость обычно лежит в пределах 2...2,5.

Для неполярных полимеров возможны одна, две или более областей, в которых тангенс угла диэлектрических потерь проходит через максимум. Так, для полиизобутилена наблюдается один максимум угла, а для полиэтилена возможны две (полиэтилен высокой плотности) или три области, в которых тангенс угла диэлектрических потерь проходит через максимум.

Полярные полимеры имеют удельное объемное электрическое сопротивление несколько ниже, чем неполярные (0,01...100 ТОм·м), а значения диэлектрической проницаемости меняются от 2,5 до 3,0. Значения тангенса угла диэлектрических потерь вдали от области максимума составляют $10^{-3}...10^{-2}$, а в максимуме возрастают до $10^{-2}...1,0$.

Введение полярных заместителей существенно изменяет диэлектрические свойства полимера. При этом важна не только полярность вводимой группы, но и способ вхождения заместителя в мономерное звено.

На рис. 9.1 приведены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ для полиметилметакрилата и полиметилакрилата при $f = 20$ Гц.

Замещение атома водорода на группу CH_3 при переходе от полиметилакрилата к полиметилметакрилату перераспределяет значения тангенса угла диэлектрических потерь дипольно-групповых и дипольно-сегментальных потерь (рис. 9.1), сдвигает области максимума $\text{tg}\delta$ к высоким температурам, т. е. увеличивает тем самым время

релаксации различных видов поляризации, повышает энергию активации.

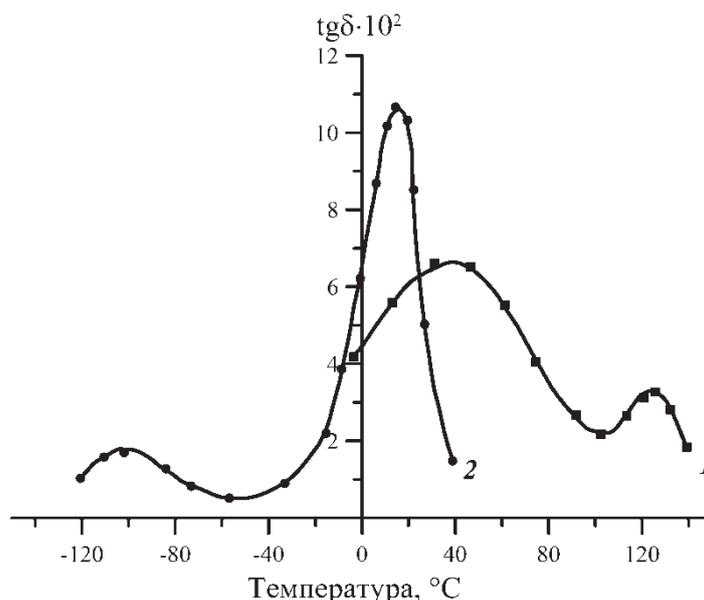


Рис. 9.1. Зависимость $\text{tg}\delta$ для полиметилметакрилата (1) и полиметилакрилата (2)

Кроме перечисленных факторов на диэлектрические свойства оказывают также ориентационная вытяжка макромолекул, присутствие влаги, совместное действие повышенных температур и электрического поля, радиация и другие.

9.3. Диэлектрические свойства поливинилкарбазолов

Изучение диэлектрических свойств поливинилкарбазолов проводили на полууравновешенном мосте в области частот 20...200 кГц и температур 150...280 °C. С точки зрения поведения жесткоцепных полимеров в тепловом поле практический интерес представляет изучение температурно-частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости (ϵ).

Установлено, что для гомологического ряда поли-9-алкилкарбазолов характерно наличие максимума $\text{tg}\delta$ на звуковой частоте в области температур выше температуры стеклования (рис. 9.2). Так, например, для поли-3-винил-9-метилкарбазола $\epsilon = 3,68$ остается практически постоянной в интервале температур от 20 °C до температуры стеклования на частоте 20 Гц и тангенс угла диэлектрических потерь проходит через максимум при 187 °C,

одновременно наблюдается возрастание диэлектрической проницаемости, которая достигает своего максимального значения на этой частоте ($\epsilon_{\max} = 4,15$) при температуре 210 °С (табл. 9.1).

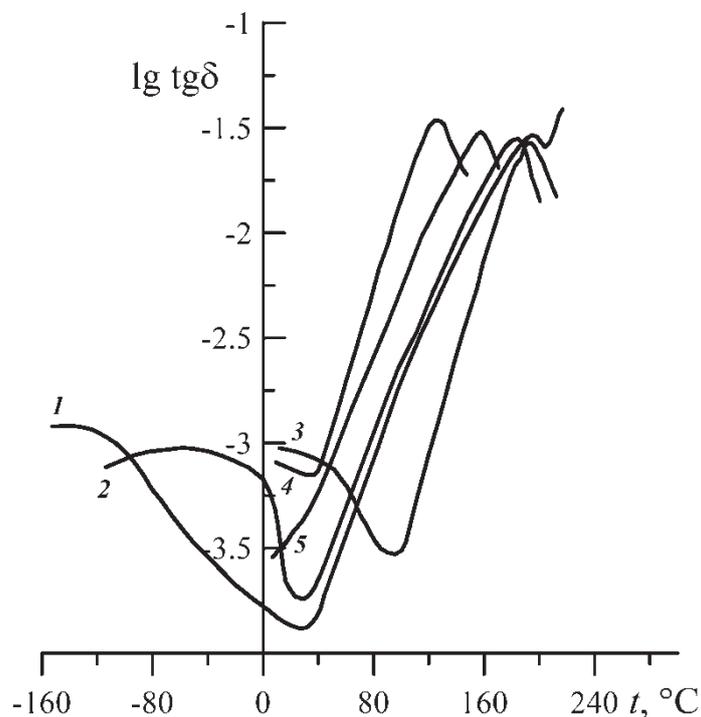


Рис. 9.2. Зависимость $\text{tg}\delta$ от температуры для полимеров на основе карбазола на частоте 20 Гц:

- 1 – поли-3-винил-9-изопропилкарбазол; 2 – поли-3-винил-9-этилкарбазол;
 3 – поли-3-винил-9-метилкарбазол; 4 – поли-3-винил-9-бутилкарбазол;
 5 – поли-3-винил-9-пропилкарбазол

Таблица 9.1

Диэлектрические свойства поливинилкарбазолов
 ($f = 20$ Гц, $T = 20$ °С, $\text{tg}\delta_{\max} = 1$ Гц)

Полимеры	ϵ	U , кДж/моль	$T_{\text{СТ}}$, °С	$\text{tg}\delta \cdot 10^4$
Поливинилкарбазол	3,40	336	232	570
Поли-3-винил-9-метилкарбазол	3,68	268,8	187	280
Поли-3-винил-9-этилкарбазол	3,70	237,8	179	325
Поли-3-винил-9-пропилкарбазол	3,95	210	152	330
Поли-3-хлор-9-винилкарбазол	4,20	300	215	–
Поли-3-метил-9-винилкарбазол	4,30	256,2	180	–

Введение атома хлора в 3-е положение карбазольного фрагмента (поли-9-винил-3-хлор-) приводит к увеличению полярности полимера и еще более значительным, чем в поли-9-винилкарбазоле, силам межмолекулярного взаимодействия. Для температурно-частотной

зависимости поли-9-винил-3-хлоркарбазола характерно отсутствие потерь релаксационного типа, которые при высоких температурах перекрываются потерями проводимости.

Установлено, что между T_{CT} полимеров на основе карбазола и величиной энергии активации диэлектрической релаксации (U , кДж/моль) тех же полимеров существует линейная корреляция:

$$T_{CT} = 0,69 \cdot U + 5,80.$$

9.3. Применение метода измерения диэлектрических потерь для изучения полимеризации

Для изучения кинетики глубокой полимеризации можно использовать метод измерения диэлектрических потерь. При этом содержание полимера в системе определяют из соотношения:

$$P = \frac{1 - T_1/T_X}{1 - T_1/T_0},$$

где T_0 – отношение мощности, проходящей через резонатор в момент резонанса, отнесенной к мощности, поступающей к резонатору со стороны генератора; T_1 и T_X – коэффициенты передачи через резонатор ампулы, содержащей мономер, и ампулы, где реакция прошла на x_M % (x_M – конверсия мономера в полимер). Точность метода составляет 2...3 %. Из других методов следует указать на измерение электропроводности.

9.4. Электрофотографический метод

В основе электрофотографического метода лежит процесс возбуждения электронов каким-либо видом излучения. В простейшем случае это может быть освещение поверхности полупроводника, например, с помощью обычной электрической лампы. Возбуждение под действием света электронов и их переход в свободную зону проводимости имеют следствием то, что полупроводник получает некоторую добавочную электропроводность, называемую фотопроводимостью. На рис. 9.3 приведена схема электрофотографического процесса.

Металлическая пластина покрыта слоем фотополупроводника, например, поливинилкарбазолом. В темноте этот слой обладает изолирующими свойствами. Если сообщить ему некоторый

электрический потенциал, то заряды останутся на поверхности слоя. Теперь осветим пластинку.

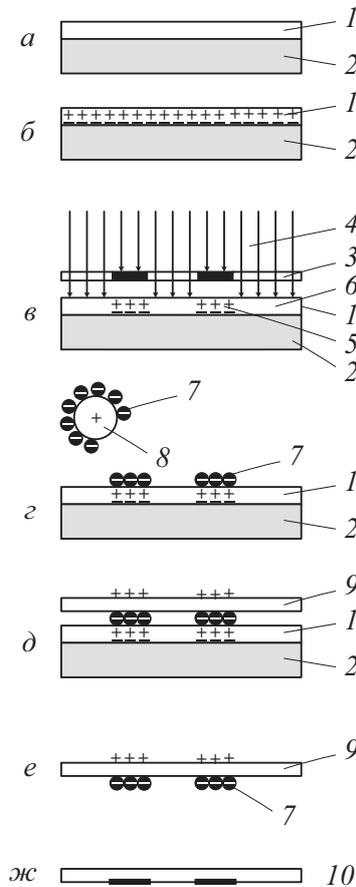


Рис. 9.3. Схема электрофотографического процесса:
а – электрофотографическая пластина; *б* – электризация фотослоя;
в – экспонирование; *г* – проявление; *д* – перенос; *е, ж* – закрепление

Под воздействием света электроны переходят из заполненной зоны в зону проводимости. При этом образуются так называемые электронно-дырочные пары. Отрицательные электроны, перемещаясь по направлению к проводящей подложке фотополупроводникового слоя, способствуют разрядке слоя. Разность потенциалов, существовавшая между поверхностью слоя и металлической пластиной, снижается.

Так происходит, если освещена вся поверхность фотополупроводника. Но ее можно осветить избирательно – лишь на некоторых участках. В этом случае первоначальная разность потенциалов сохранится на участках, которые оставались в тени. На слое образуется состоящее из электрических зарядов невидимое

скрытое электростатическое изображение. Изображение это можно проявить, сделать видимым.

Рассмотрим кратко основные стадии электрофотографии. Первая из них состоит в электризации полупроводникового слоя *1*, нанесенного на проводящую подложку *2* (рис. 9.3, *а* и *б*). Операция эта проводится в темноте. В настоящее время электризация слоя проводится коронным разрядом.

Следующей стадией электрофотографического процесса является экспонирование заряженного слоя. На рис. 9.3, *в* показан диапозитив *3*, который помещен непосредственно на полупроводниковый слой.

Под воздействием световых лучей *4* в слое формируется скрытое электростатическое изображение. Оно состоит из участков *5*, сохранивших поляризацию, и участков *6*, потерявших ее. Первые находятся в темноте, а вторые – под прозрачными участками диапозитива.

Третьей стадией электрофотографического процесса является проявление скрытого электростатического изображения (рис. 9.3, *е*). Эту операцию осуществляют, осаждая на слой мельчайшие частицы красителя *7*, несущие заряд, противоположный по знаку заряду изображения. Частицы эти могут быть перенесены к слою на более крупных зернах *8*.

Последней стадией электрофотографического процесса является закрепление. Изображение, состоящее из частиц красителя, может быть закреплено непосредственно на фотополупроводниковом слое, но может быть перенесено и на какую-нибудь другую поверхность, например, на бумажный лист *9* (рис. 9.3, *д* и *е*). Проявленное и закрепленное изображение представляет готовый электрофотографический отпечаток *10*, который можно рассматривать и использовать как обычную фотографию.

9.5. Фоточувствительные свойства поливинилкарбазола

Слои поливинилкарбазола готовили поливом из раствора полимера на металлическую подложку, после чего сушили при комнатной температуре в течение суток.

Зарядку слоев осуществляли в поле коронного разряда положительного потенциала. Измерение скорости фотоиндуцированного разряда проводили при освещении слоя

полихроматическим светом и измерения скорости разряда при помощи прозрачного виброэлектрода.

В таблице 9.2. приведены фоточувствительные свойства полимеров на основе карбазола.

Таблица 9.2

Характеристика фоточувствительных свойств поливинилкарбазола с высокой температурой размягчения

Полимер ^а	Добавка ТНФ ^б , % вес.	Фоточувствительные свойства		
		U_0^d , В	S_T^e , с	$S_{СВ}^{жс}$, с
ПВК-О ^в	–	550	180	40
ПВК ^з	–	740	180	32
ПВК-О ^в	5	610	180	6
ПВК ^з	5	610	180	1

Примечание: *а* – пленки готовились из раствора в 1,4-диоксане с концентрацией полимера 10 % вес.; *б* – ТНФ – 2,4,7-тринитрофлуоренон – сенсibilизатор фоточувствительности; *в* – ПВК-О получен из карбазола и винилацетата в присутствии солей ртути; *з* – ПВК получен полимеризацией мономера в растворе под действием диэтилалюминийхлорида; *д* – U_0 – начальный потенциал зарядки фоточувствительного слоя; *е* – S_T – скорость темнового разряда от U_0 до $0,5 \cdot U_0$ (так называемая скорость полуспада заряда); *жс* – $S_{СВ}$ – скорость светового полуспада заряда.

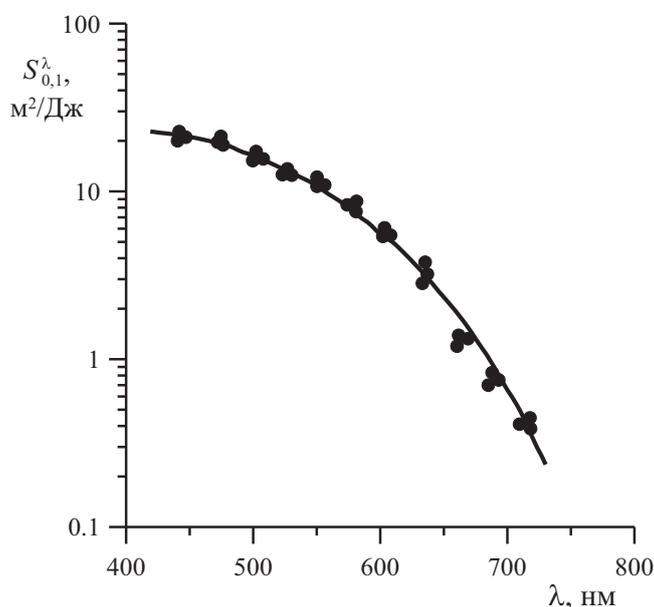


Рис. 9.4. Спектральная чувствительность слоя ПВК, сенсibilизированного 3% ТНФ

На рис. 9.4 показана спектральная чувствительность слоя ПВК, сенсibilизированного 3 % ТНФ.

9.6. Заключение

Использование диэлектрических методов позволяют получать важные сведения, касающиеся дипольных моментов полимеров, релаксационных процессов, протекающих в них, конформаций полимеров в стеклообразном состоянии, температур стеклования и т. п.

Диэлектрический метод пригоден для исследования как неполярных, так и полярных полимеров.

Для высокоомных полимеров основную информацию о фотоэлектрических свойствах получают с помощью электрофотографического метода (метод разряда). Среди фоточувствительных полимерных материалов важное место занимают полимеры на основе карбазола.

Глава 10. Хроматографические методы в химии полимеров

10.1. Общие положения

Хроматографические методы основаны на распределении компонентов смесей между двумя фазами, одна из которых – слой с большой поверхностью, а другая – поток (элюент), фильтрующийся через этот слой. На рис. 10.1 показана возможность хроматографии полимеров в сочетании с другими методами.

Для хроматографического анализа полимеров наибольшее значение имеют:

- гель-проникающая хроматография (ГПХ);
- тонкослойная хроматография (ТСХ);
- пиролизическая газовая хроматография (ПГХ).

Ниже кратко рассмотрим области применения указанных хроматографий.

10.2. Гель-проникающая хроматография.

Гель-проникающая хроматография – это метод, в котором для разделения полидисперсных полимеров в растворе используют сильно пористые неионные гранулы геля (сефадекс, сшитые полиакриламидные гели и др.). Для разделения полимеров в растворе используют колонки определенного диаметра и высоты или автоматические хроматографы с закрытыми колонками.

При пропускании растворенного полимера через колонку – большие макромолекулы полимера не способны проникать внутрь пор гранул сшитого геля и поэтому элюируются первыми (время их удерживания является наименьшим). Меньшие макромолекулы задерживаются внутри пор гранул геля, вследствие чего требуется больше времени для их вымывания (время их удерживания большое).

ГПХ – наиболее распространенный метод определения молекулярно-массового распределения (ММР) в исследовательских и промышленных лабораториях. Это обусловлено возможностью полной автоматизации метода, относительно низкой стоимостью приборов, высокой скоростью анализа и его пригодностью для всех без исключения полимеров.

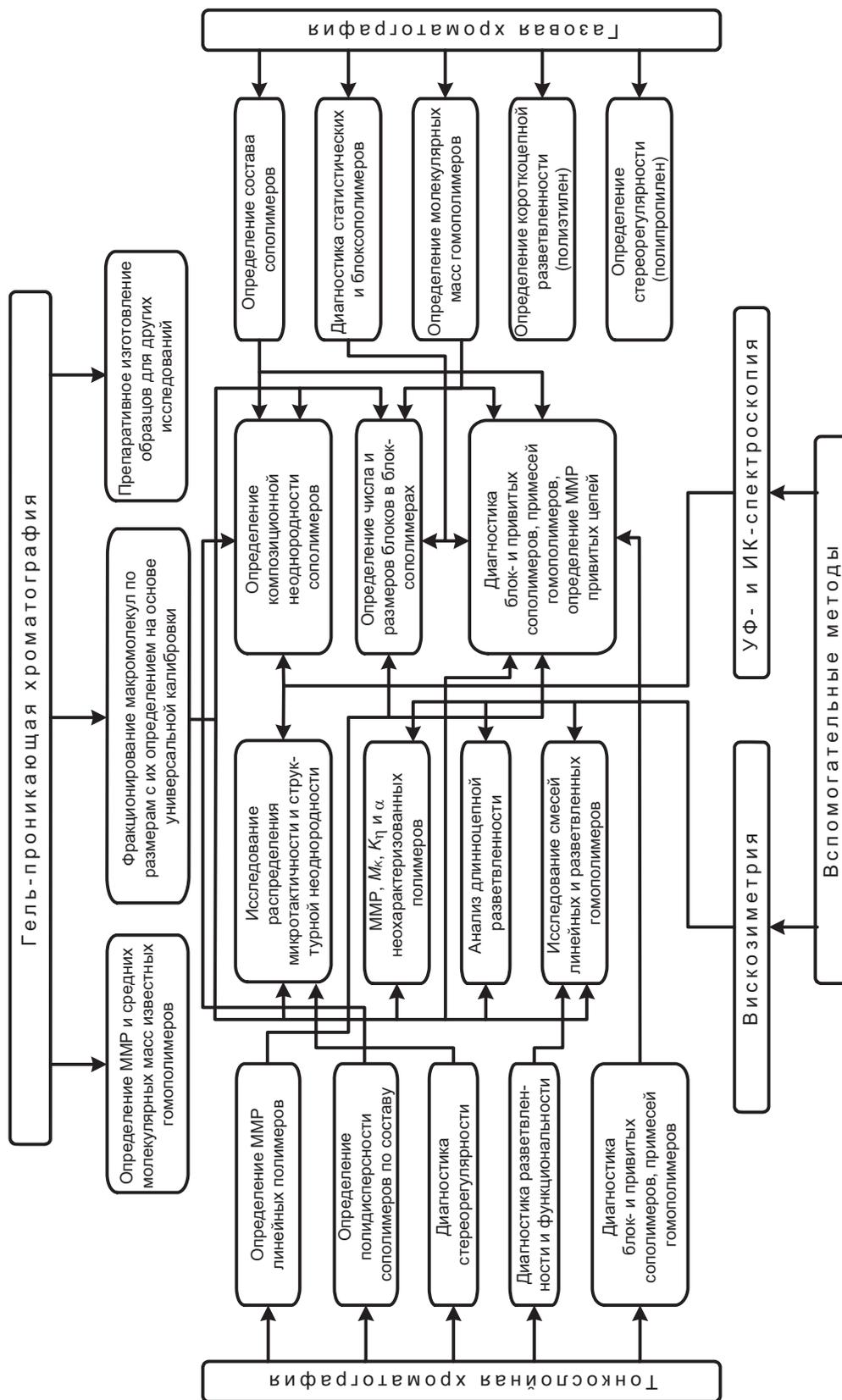


Рис. 10.1. Возможность хроматографии полимеров в сочетании с другими методами исследования

Для полимеров низкой и средней молекулярной массы разрешение этого метода значительно выше достигаемого другими методами, а для высокомолекулярных – не ниже, чем при седиментации.

Использование ГПХ позволяет стандартизировать полимерные материалы, контролировать их качество, исследовать связь ММР с эффективностью переработки и эксплуатационными свойствами полимеров.

Препаративные варианты ГПХ позволяют быстро (в течение суток) фракционировать сотни граммов полимеров и получать фракции с отношением среднемассовой молекулярной массы M_w к среднечисловой M_n менее 1,05.

Хроматограмма ГПХ представляет кривую зависимости сигнала детектора от удерживаемого объема V_R (рис. 10.2).

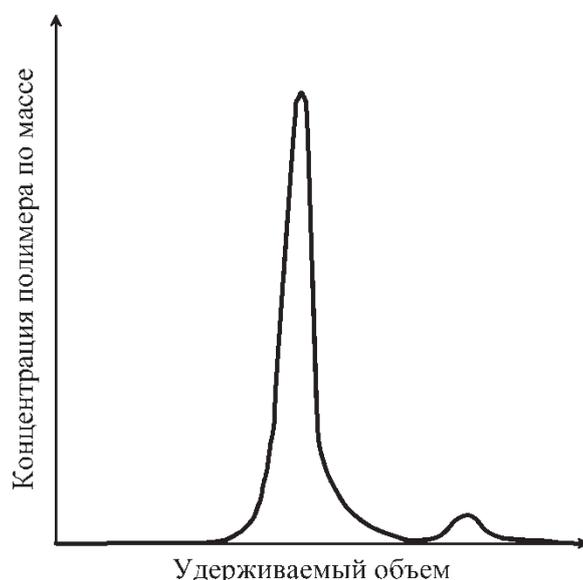


Рис. 10.2. Типичная хроматограмма в ГПХ

Хроматографическая высота отвечает каждому счету самописца. Высоты пиков h_i , являющиеся функциями удерживаемых объемов V_R , пропорциональны произведению $n_i M_i$, где n_i – число молекул i -го типа с молекулярной массой M_i .

Для определения ММР полимеров производят калибровку хроматографической колонки, построив график зависимости V_R от M . С этой целью используют узкофракционные образцы полимеров с известными молекулярными массами или полидисперсный полимер с известным ММР. На рис. 10.3 приведена калибровочная кривая M от V_R .

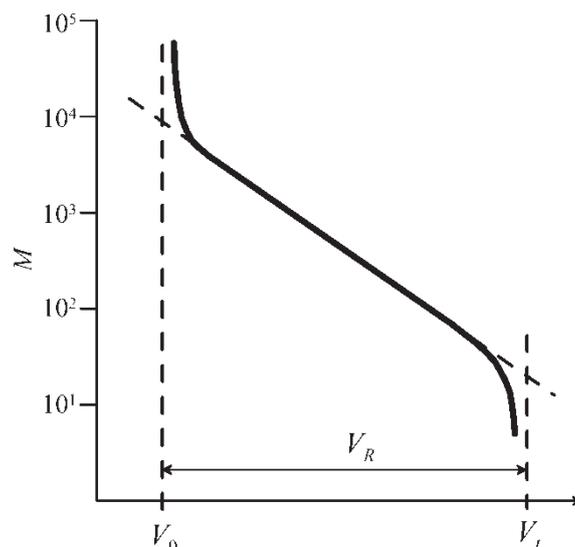


Рис. 10.3. Калибровочная кривая для гель-проникающей хроматографии

В современных жидкостных хроматографах пересчет хроматорграммы в ММР полимера, включая калибровку хроматографа по молекулярной массе и коррекцию на приборное уширение, осуществляют с помощью ЭВМ. При этом получают интегральные и дифференциальные кривые ММР и соответствующие усредненные значения молекулярных масс. Скоростные хроматографы высокого давления с использованием ЭВМ позволяют определить ММР полидисперсного полимера за 10...30 мин.

В заключение раздела следует заметить, что ГПХ можно использовать для определения состава сополимеров и ММР их, а также ветвлений в полимерах (распределение ветвлений и длинноцепочечных ветвлений), с параметрами параллельных измерений других характеристик, например, вязкости растворов и их спектров.

10.3. Тонкослойная хроматография полимеров

В тонкослойной хроматографии (ТСХ) полимеров реализуются различные типы взаимодействия макромолекул с адсорбентом, что позволяет:

- разделить полимерные фракции по молекулярной массе, по разветвленности, степени блочности, регулярности;
- изучить композиционную неоднородность сополимеров;
- разделить полимерные смеси и т. п.

ТСХ – удобный метод для быстрого и точного определения молекулярной массы.

Раствор образца следует наносить на пластинку микрошприцем (количество одной пробы 2...10 мкл) в виде отдельных точек. Концентрация растворов составляет 0,1...1 % в неполярных летучих растворителях.

Растворитель будет подниматься по пластинке в результате действия капиллярных сил. При этом полимерные фракции с различной адсорбционной активностью движутся с разной скоростью, отношение которой к скорости движения растворителя характеризует хроматографическую «подвижность» макромолекул данного полимера.

Хроматографические зоны (пятна) вещества на пластинке имеют эллиптическую форму. Зоны можно наблюдать непосредственно при хроматографировании путем использования видимого или ультрафиолетового света, или после обработки пластинки специальным хромогенным реагентом. Универсальный способ детектирования пятен на пластинах – опрыскивание их, например, 3%-м раствором KMnO_4 в концентрированной серной кислоте. Методика нанесения проб образца на пластинку и проявление хроматограмм приведены в руководствах по хроматографии.

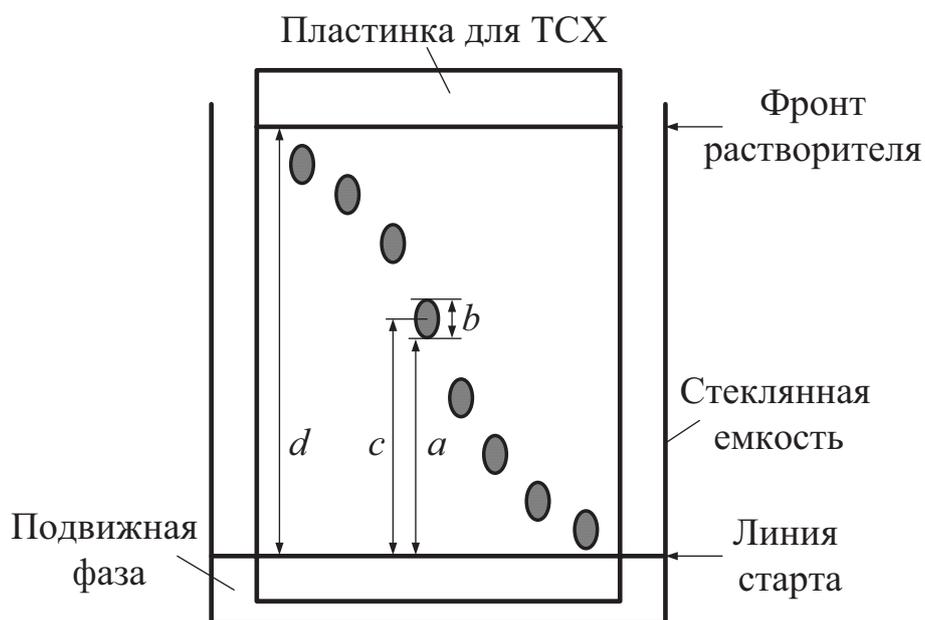


Рис. 10.4. Тонкослойная хроматография (ТСХ) фракций полимера и способы расчета величины R_f

Положение пятна растворенного вещества описывается путем измерения величины фактора разделения R_f , которая определяется (рис. 10.4) как отношение

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

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

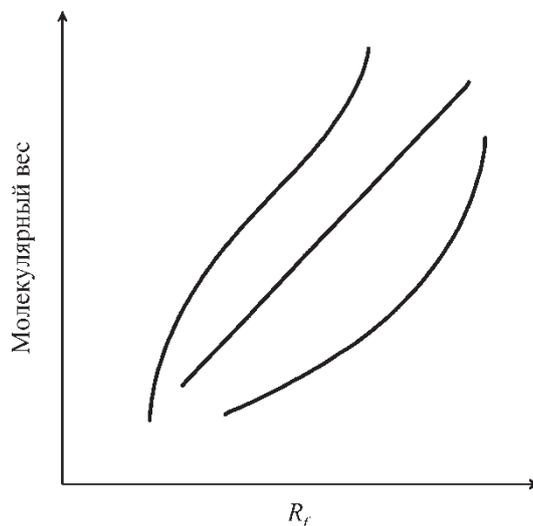


Рис. 10.5. Типичные формы хроматографических подвижностей полимерных фракций на адсорбентах для ТСХ

В качестве примера на рис. 10.5 представлены типичные формы хроматографических подвижностей полимерных фракций на адсорбентах для ТСХ.

10.4. Пиролитическая газовая хроматография

Известно, что полимеры не существуют в газовой фазе и поэтому их невозможно непосредственно анализировать методом газовой хроматографии. В этом случае полимерный материал подвергают разложению при высоких температурах и затем хроматографируют газообразные продукты деструкции. Этот метод получил название пиролитической газовой хроматографии (ПГХ).

Важнейшие области применения ПГХ следующие:

- идентификация полимера по продуктам пиролиза в стационарных условиях;
- определение состава сополимеров, блок-сополимеров и гомополимеров;
- оценка термостабильности полимеров и материалов на их основе;

- определение летучих продуктов, образующихся при различных температурах пиролиза.

При пиролизе в стандартных условиях полимеры дают различные характерные хроматографические спектры продуктов пиролиза (пирограммы).

На рис. 10.6 приведена пирограмма изотактического полипропилена.

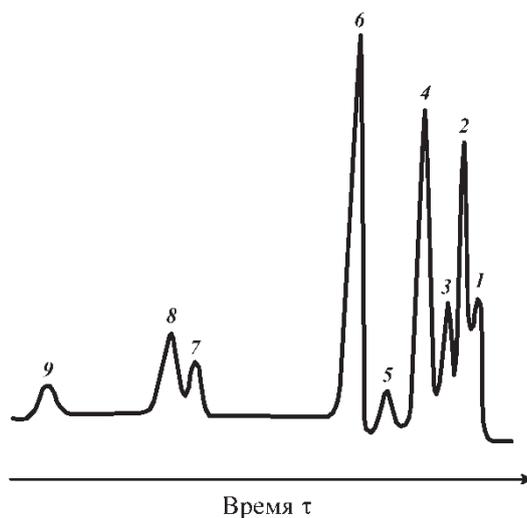


Рис. 10.6. Пирограмма изотактического полипропилена:
1 – водород; 2 – метан; 3 – этан; 4 – этилен; 5 – пропилен; 6 – пропан;
7 – изобутилен; 8 – α -бутилен; 9 – *транс*-бутен-2

Полученные пирограммы идентифицируют и определяют состав продуктов.

С помощью РГХ можно отличить гомогенный сополимер от механической смеси того же состава.

10.5. Заключение

В настоящее время в химии полимеров хроматография применяется довольно широко для решения широкого круга вопросов: анализ мономеров, растворителей, пластификаторов, изучения кинетики гомо- и сополимеризации и т. п. Сочетая методы хроматографии с методами масс-спектрометрии, ЯМР и другими физико-химическими методами, удастся провести тщательный анализ сложной полимерной системы.

Глава 11. Определение некоторых параметров полимеризации

11.1. Методы определения скорости полимеризации

Известно, что реакции полимеризации и поликонденсации мономеров протекают во времени и скорость превращения соединений является их кинетической характеристикой. Понятие скорости реакции в общем случае характеризует количество вещества, вступающего в реакцию в единицу времени в единице объема при постоянном давлении. Скорость реакции можно выразить производными различных величин во времени:

- выходом полимера;
- концентрацией мономера в реагирующей смеси;
- степенью превращения мономера в полимер.

На рис. 11.1 приведены кинетические кривые полимеризации гипотетического мономера.

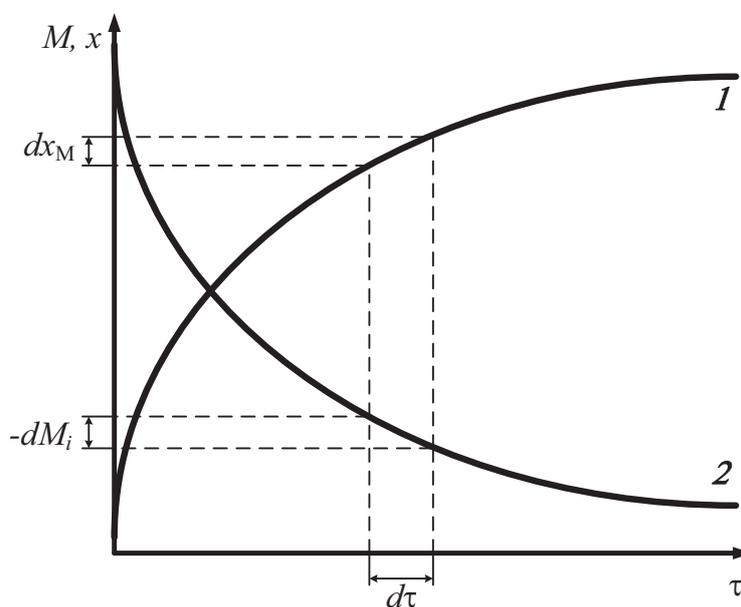


Рис. 11.1. Кинетические кривые изменения степени превращения мономера в полимер (1) и концентрации мономера (2) во времени

За незначительный период времени $d\tau$ все величины, характеризующие скорость процесса изменяются на dM_i (dx_M) т. е. скорость реакции r_p можно выразить как

$$r_p = -\frac{dM_i}{d\tau} \text{ или } r_p = \frac{dx_M}{d\tau}.$$

Скорости реакций изучают для того, чтобы:

- расширить наши знания о поведении мономеров в полимеризации, а также собрать факты, на основании которых можно делать теоретические обобщения;
- попытаться объяснить, почему реакции идут с определенными скоростями;
- уметь контролировать изменение мономера во времени, чтобы иметь возможность управлять полимеризационным процессом;
- смоделировать процесс;
- рассчитать объем реактора.

Скорость реакции является функцией параметров системы (концентрации мономера, инициатора, температуры, давления).

Как экспериментально определить скорость полимеризации?

Для ответа на поставленный вопрос рассмотрим два случая.

Первый случай предполагает, что экспериментатор провел серию опытов и в координатах «выход полимера – время» получилась прямая линия. Скорость в данном случае постоянна, несмотря на то, что мономер расходуется и концентрация его в системе уменьшается.

Предположим, что полимеризация проведена в течение 4 часов и выход полимера составил 1,6 г, а в ампулу было загружено 4,0 г мономера (стирол), который имеет молекулярную массу 104,16 кг/кмоль и плотность 903 кг/м³.

Выход полимера в % составляет:

$$U = \frac{1,6}{4,0} \cdot 100 = 40 \text{ \%}.$$

Тогда скорость полимеризации мономера равна:

$$r_p = \frac{40}{4,0} = 10 \frac{\%}{\text{ч}} \text{ или } 0,167 \frac{\%}{\text{мин}}.$$

Исходная концентрация стирола составляет:

$$\tilde{N}_M = \frac{\rho}{M} = \frac{903}{104,16} = 8,68 \text{ кмоль/м}^3.$$

Окончательно получаем:

$$r_p = \frac{8,68 \cdot 40}{4 \cdot 3600 \cdot 100} = 24 \cdot 10^{-5} \text{ кмоль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с}).$$

В общем виде уравнение скорости полимеризации можно записать:

$$r_p = \frac{C_M \cdot U}{100 \cdot \tau},$$

где C_M – исходная концентрация мономера, моль/л; U – выход полимера, %; τ – время реакции.

Ниже рассмотрим другой случай, когда в результате эксперимента была получена зависимость изменения концентрации мономера во времени (рис. 11.2).

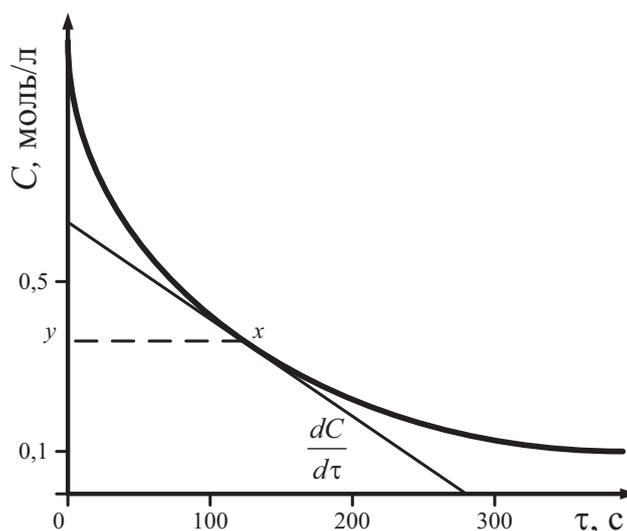


Рис. 11.2. Кинетическая кривая полимеризации гипотетического мономера, показывающая изменение его концентрации в зависимости от времени

В точке x концентрация мономера M_i падает со скоростью, равной

$$r_p = \frac{0,66}{280} = 2,36 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}).$$

Экспериментальное определение общей скорости полимеризации можно проводить различными методами, о которых речь пойдет ниже. Так, наиболее простым и доступным методом является гравиметрический (весовой). К недостаткам гравиметрического метода следует отнести то, что один эксперимент дает только одну точку на графике. Обычно этот метод используется при изучении полимеризации малоизученных мономеров.

Значительно точнее гравиметрического метода дилатометрический, основанный на уменьшении объема реакционной массы в процессе полимеризации. В этом случае необходимо знать плотности мономера и полимера при разных температурах. Достоинством этого метода является возможность получения кинетической кривой полимеризации при определенной температуре без выделения полимера. Дилатометр представляет собой сосуд, соединенный с калиброванным капилляром (рис. 11.3). В ходе полимеризации мономера наблюдается сжатие реагирующей системы.

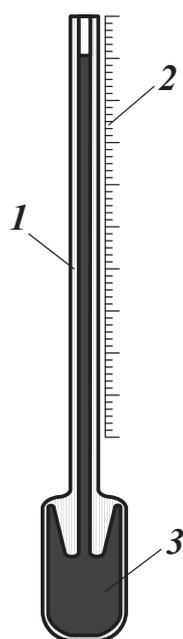


Рис. 11.3. Дилатометр:

1 – капилляр; 2 – градуированная шкала; 3 – мономер

Степень превращения мономера в полимер можно рассчитывать по формуле:

$$x_M = \frac{\Delta V}{K \cdot V},$$

где ΔV – изменение объема системы; V – первоначальный объем системы; K – фактор контракции.

Фактор контракции K определяют по соотношению вида:

$$K = \frac{v_M - v_{II}}{v_M} = \frac{\rho_{II} - \rho_M}{\rho_{II}}.$$

Здесь v_M и v_{II} – удельные объемы мономера и полимера, а ρ_M и ρ_{II} – их плотности.

Скорость полимеризации рассчитывают по формуле:

$$r_p = \frac{\Delta V}{v_M - v_{II}} \cdot \frac{1}{M \cdot \Delta \tau},$$

где M – молекулярная масса мономера; $\Delta \tau$ – время, за которое объем изменился на ΔV . При этом $\Delta V = \pi \cdot r^2 \cdot \Delta h$, где r – радиус капилляра дилатометра, а Δh – расстояние, прошедшее мениском раствора мономера в капилляре за время $\Delta \tau$.

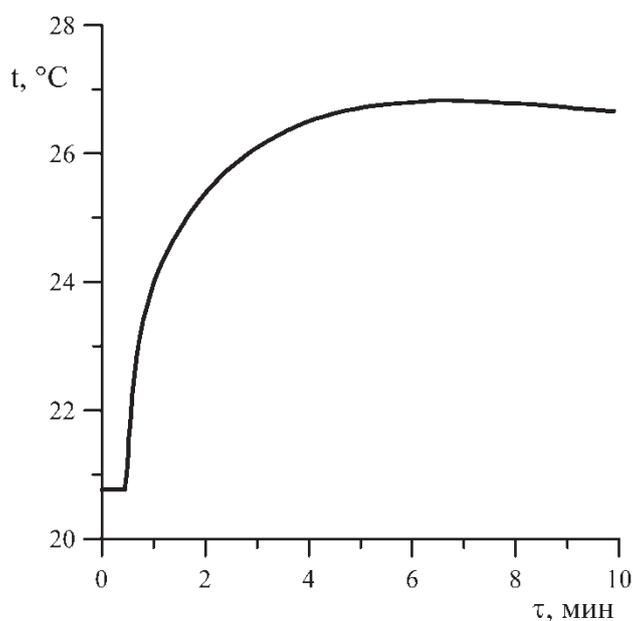


Рис. 11.4. Термометрическая кривая полимеризации α -метилстирола (0,3 моль/л) в растворе толуола под действием $TiCl_4$ (0,0034 моль/л)

При проведении полимеризации в адиабатических условиях термометрическая кривая является и кинетической кривой. На рис. 11.4 приведена типичная термометрическая кривая полимеризации α -метилстирола в растворе толуола под действием $TiCl_4$, полученная на установке, представляющей собой адиабатический реактор смешения, объемом 100 мл (рис. 11.5). Установлено, что между скоростью полимеризации и скоростью тепловыделения имеется линейная зависимость, определяемая выражением:

$$r_p = \frac{q}{Q},$$

где q – скорость тепловыделения; Q – теплота полимеризации.

При постоянной исходной концентрации мономера можно записать:

$$\Delta H_{II} \cdot x = (\Delta Q - \Delta H_C \cdot n_K) \cdot \frac{1}{n_M},$$

где ΔQ – разность теплосодержания реакционной массы до и после полимеризации, Дж; ΔH_C – тепловой эффект сольватации катализатора, Дж/моль; n_K – количество катализатора, моль; ΔH_{II} – тепловой эффект полимеризации α -метилстирола, Дж/моль; n_M – количество мономера, моль; x – степень превращения.

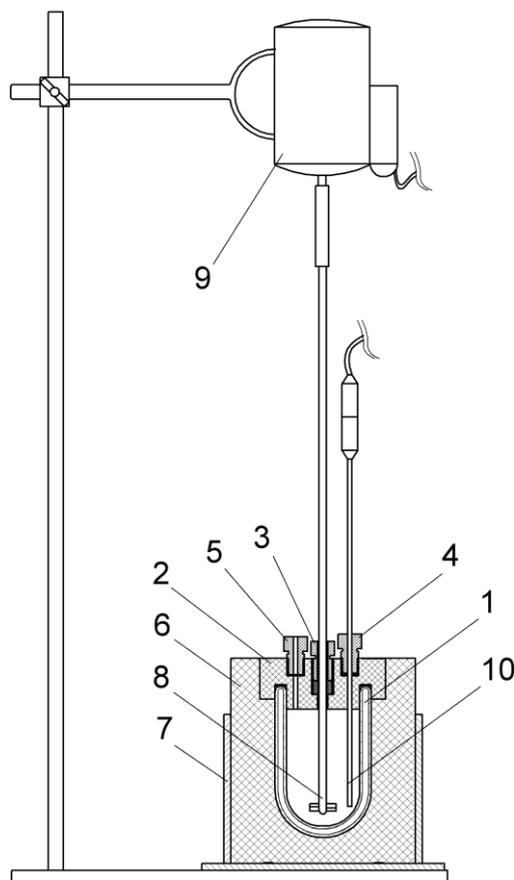


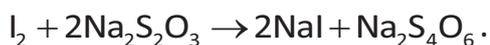
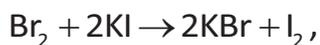
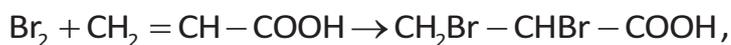
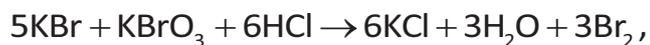
Рис. 11.5. Установка для проведения полимеризации:

1 – реактор; 2 – крышка; 3,4,5 – штуцер; 6 – теплоизоляционный каркас; 7 – металлическое основание; 8 – мешалка; 9 – электродвигатель; 10 – датчик температуры

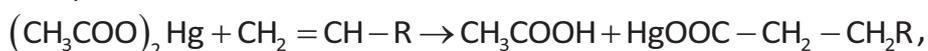
В настоящее время имеются и другие методы, которые все шире применяются при изучении кинетики полимеризации: спектрофотометрические, полярография, хроматография и другие.

Конверсия мономера в полимер может контролироваться также химическими методами по числу непрореагировавших двойных связей: бромметрическим, меркуриметрическим и методом гидролитического оксимирования.

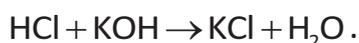
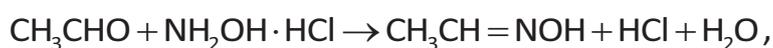
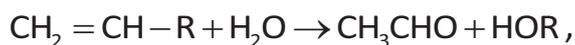
В бромид-броматном методе используют KBr и KBrO₃. При взаимодействии компонентов выделяется бром, который присоединяется к двойной связи мономера:



Метод меркуриметрического титрования реагента основан на присоединении уксуснокислой ртути по месту двойной связи мономера в среде метанола с последующим титрованием выделившейся уксусной кислоты щелочью:



Метод гидролитического оксимирования основан на реакции ацетальдегида, выделяющегося при гидролизе, например, винилового эфира или 9-винилкарбазола, с солянокислым гидроксиламином и последующим титрованием соляной кислоты щелочью:



После того, как будет определена конверсия мономера в полимер, построены кинетические кривые в зависимости от разных факторов, приступают к определению порядков скорости полимеризации по исходным реагентам и энергии активации процесса.

11.2. Расчет состава сополимеров

Состав сополимеров можно рассчитать по содержанию в них мономерных звеньев, функциональных групп, входящих в состав молекул мономеров или некоторых элементов, содержащихся в мономерах (азот, галогены, сера).

По найденному аналитическим методом весовому содержанию отдельных элементов, функциональных групп или мономерных звеньев рассчитывают мольный состав сополимеров. Под мольным содержанием мономеров в сополимере подразумевают среднее количество данного мономера в макромолекулярной цепочке, состоящей из 100 моль мономеров.

Предположим, что по анализу содержание мономера m_1 в сополимере составляет A вес. %. Тогда содержание мономера m_2 равно $100 - A = B$ вес. %. В 100 г такого сополимера содержится $A/M_1 = A'$ молей мономера m_1 и $B/M_2 = B'$ молей мономера m_2 , где M_1 и M_2 – молекулярные массы мономеров m_1 и m_2 соответственно.

Мольное содержание мономеров в сополимере $m_1 - x$ и $m_2 - y$ (в мол. %) составит:

$$x = \frac{A'}{A' + B'} \cdot 100 \text{ и } y = \frac{B'}{A' + B'} \cdot 100.$$

Для расчета констант сополимеризации можно использовать методы, разработанные Майо и Льюисом, Файнеманом и Россом, Келеном и Тюдеша и другими.

11.3. Заключение

Для полного описания процесса полимеризации в простейшем случае необходимо знать скорость инициирования, скорость полимеризации, индивидуальные константы скоростей полимеризации, энергии активации, степень полимеризации, ММР. Их определение сопряжено с большими экспериментальными трудностями, причем подчас требуется весьма специфичное оборудование. Предварительно нужно ознакомиться с методами определения конверсии мономера в полимер, хорошо изучить теорию процесса полимеризации, а потом приступить к исследованию ее кинетических закономерностей, которая имеет свою методологию.

Глава 12. Методы термического анализа полимерных материалов

Под термическим анализом следует понимать оценку свойств полимерных материалов, подвергающихся воздействиям различных температур. Среди этих методов наибольшее распространение получили следующие:

- термогравиметрия;
- дифференциальный термический анализ (ДТА) и другие.

12.1. Термогравиметрический метод

Это динамический метод, в основе которого лежит непрерывное взвешивание образца полимера в зависимости от температуры при постоянной скорости нагревания или при постоянной температуре в зависимости от времени.

На оси ординат откладывают потерю массы (m), а на оси абсцисс – температуру (T). Кривая зависимости потери массы образца полимера от температуры называется термограммой или термогравиметрической кривой. На рис. 12.1 показаны типичные термограммы.

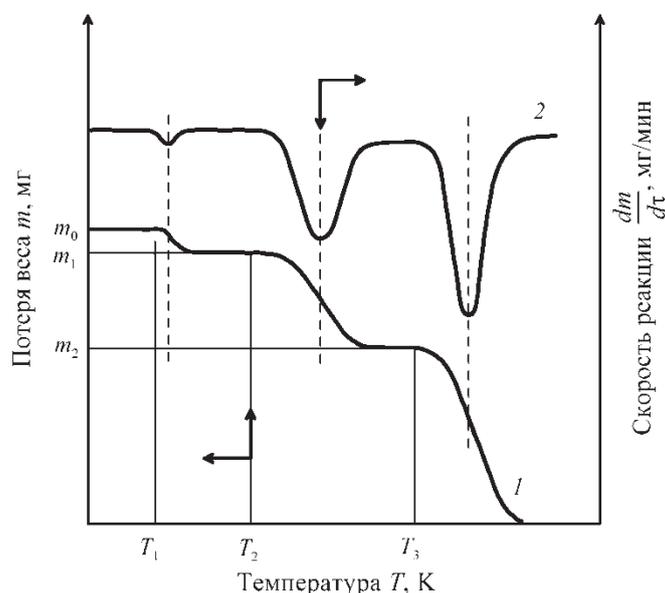


Рис. 12.1. Кривые зависимости потери массы образца полимера (m) от температуры (T):

1 – термогравиметрическая кривая; 2 – деривативная термогравиметрическая кривая (ДТК)

Из рис. 12.1 видно, что кривая I имеет начальный участок, где изменение массы ($m_0 - m_1$) незначительно и оно чаще всего связано с выделением из образца остаточного растворителя или воды, а также второй ($m_1 - m_2$), а иногда и третий ($m_2 - m_3$) участки, которые обусловлены термической деструкцией исследуемого образца.

Кривую ДТК на рис. 12.1 получают из термогравиметрической кривой I графически или другим ручным методом дифференцирования. Кстати, конструкции термовесов обеспечивают возможность одновременной записи кривых I и 2 .

В макромолекулярной химии термогравиметрия используется при исследовании термической деструкции полимеров (кинетика и механизм деструкции), термостойкости полимеров, окислительной деструкции, твердофазных реакций, определении влаги, летучих и зольности полимеров, изучения процессов абсорбции, адсорбции и десорбции, состава композиционных полимерных материалов, идентификации полимеров.

12.2. Методы дифференциального термического анализа

Дифференциальный термический анализ (ДТА) – метод физико-химического анализа полимерных материалов, применяемых при изучении процессов, которые возникают в них при нагреве или охлаждении. Указанный метод основан на регистрации разности температур исследуемого полимера и стандартного вещества, например, триоксид алюминия, как функции времени или температуры при нагревании их в идентичных температурных условиях с определенной скоростью.

ДТА обычно используют для определения температур стеклования (T_C), плавления ($T_{пл}$), кристаллизации (T_K) и разложения (T_P) полимеров. Этими методами пользуются также при изучении теплот плавления, испарения, кристаллизации, теплот реакций, теплот разложения, энтропий переходов, энергий твердофазных переходов.

На рис. 12.2 показан характер проявления на термограмме основных физических процессов в полимерах (пунктиром показана основная линия).

С помощью ДТА изучают процессы получения полимеров и химических реакций в них, сопровождающиеся тепловыми эффектами (окисление, сшивание, деструкция и др.). По положению и виду пиков на термограмме могут быть определены оптимальные температурные

условия процесса образования полимера, прослежены отдельные стадии процесса и изучено влияние состава исходных смесей на кинетику реакции.

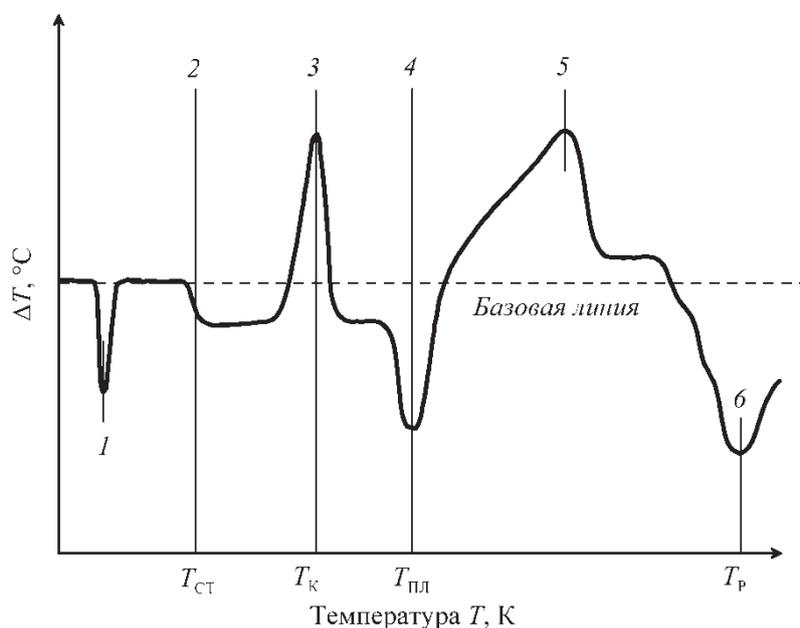


Рис. 12.2. Кривая ДТА гипотетического полимера:

1 – переход кристалл-кристалл; 2 – стеклование; 3 – кристаллизация; 4 – плавление; 5 – окисление, сшивка; 6 – деструкция

Сравнением двух термограмм, полученных на воздухе и в атмосфере инертного газа, может быть охарактеризована способность полимера к окислению и выявлены отдельные стадии этого процесса.

Широко применяется ДТА для оценки термической стабильности и термодеструкции полимеров.

В качестве примера на рис. 12.3 приведена дериватограмма поли-9-винилкарбазола, полученного полимеризацией мономера в дихлорэтано под действием диэтилалюминийхлорида в качестве катализатора.

Как видно из рис. 12.3, 20%-я потеря массы полимера происходит до температуры 360 °С, в интервале температур от 380 до 500 °С теряется от 28 до 80 % массы и в интервале от 520 до 600 °С – от 82 до 87 % массы. По данным ДТА для такого образца полимера характерен один пик, свидетельствующий о разложении образца при 525 °С.

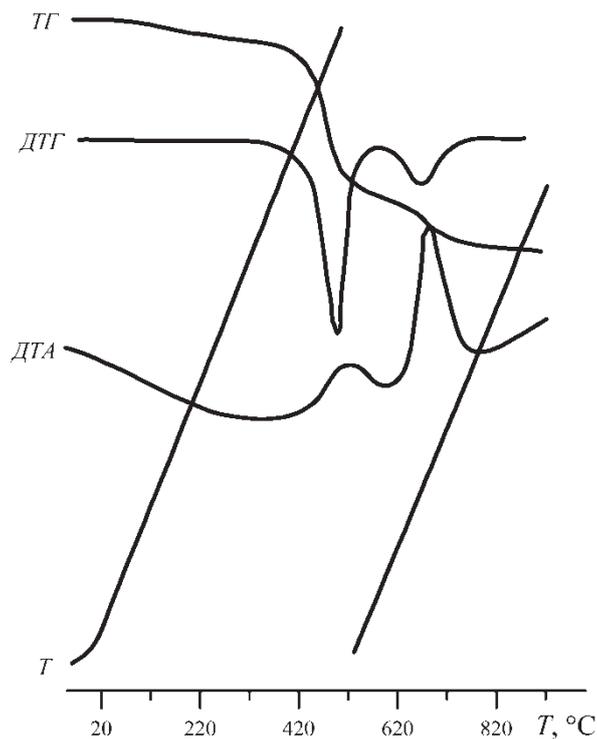


Рис. 12.3. Дериватограмма поли-9-винилкарбазола

12.3. Заключение

При нагревании полимеров в них могут происходить различные изменения химического состава и физического состояния. Все это можно изучить с помощью методов термического анализа. Для облегчения анализа термограмм применяют ДТА в комплексе с другими методами физико-химического анализа, например, с термогравиметрией.

Для подробного изучения методов следует обратиться к специальной литературе.

Глава 13. Методы определения физических состояний полимеров

Известно, что аморфные линейные полимеры в зависимости от температуры могут находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. В арсенале исследователей имеются несколько методов определения физических состояний полимеров, основанных на определении величины и характера деформации (термомеханический и частотно температурный), на изменении с температурой таких свойств полимеров, как удельный объем (дилатометрический метод), коэффициент объемного расширения, удельная теплоемкость и др. Наибольшее применение из перечисленных методов получил термомеханический метод определения физических состояний полимерных материалов.

13.1. Термомеханический метод

Суть метода заключается в определении деформации образца полимера под постоянной нагрузкой по мере роста температуры. Кривая зависимости деформации (ε) от температуры (T) при постоянной нагрузке (σ) называется термомеханической кривой (ТМК). На рис. 13.1 приведена типовая ТМК аморфного полимерного материала.

На ТМК полимерного материала выделяются следующие критические температуры:

- температура размягчения $T_{\text{РАЗМ}}$, при которой в процессе испытания начинается деформация;
- температура стеклования $T_{\text{СТ}}$;
- температура перехода в высокоэластическое состояние $T_{\text{ВЭ}}$;
- температура начала плавления $T_{\text{НПЛ}}$;
- температура плавления полимерного образца $T_{\text{ПЛ}}$.

Химическое и физическое строение полимерного материала определяет значения интервалов $\Delta T_{\text{СТ}} = T_{\text{ВЭ}} - T_{\text{РАЗМ}}$ и $\Delta T_{\text{ПЛ}} = T_{\text{ПЛ}} - T_{\text{НПЛ}}$.

По ТМК выделяют следующие физические состояния аморфного полимера:

- стеклообразное (СС) – при $T > T_{\text{РАЗМ}}$ (уч. I);
- преимущественно СС – при $T_{\text{РАЗМ}} < T < T_{\text{СТ}}$ (уч. II);
- преимущественно высокоэластическое (ВЭС) – при $T_{\text{ВЭ}} > T > T_{\text{СТ}}$ (уч. III);

- ВЭС – при $T_{ВЭ} < T < T_{НПЛ}$ (уч. IV);
- эласто-пластическое – при $T_{ПЛ} > T > T_{НПЛ}$ (уч. V);
- пластическое (состояние расплава) – при $T > T_{ПЛ}$ (уч. VI);

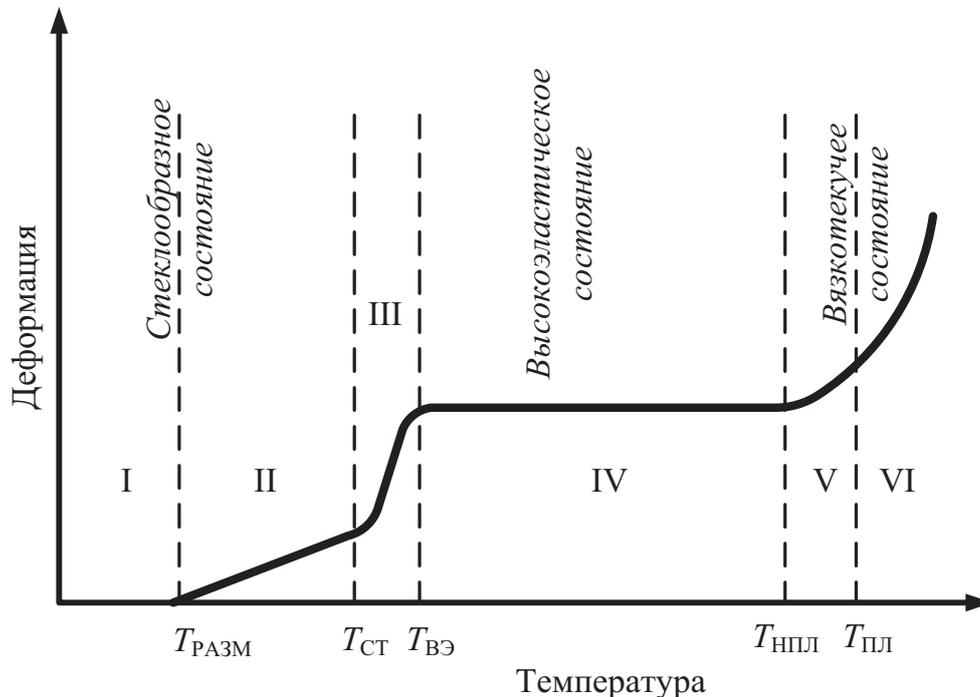


Рис. 13.1. Термомеханическая кривая аморфного полимерного материала

Такое подробное членение ТМК позволяет решать ряд практических вопросов. Так, $T_{РАЗМ}$ определяет предельную температуру, при которой полимерное изделие, нагруженное напряжением σ , сохраняет жесткость и геометрическую форму. По значениям $T_{ВЭ}$ и $T_{НПЛ}$ определяют температуру нагрева заготовки при получении изделий методом формования, а значение ϵ позволяет оценить допустимую степень вытяжки заготовки. Таким образом, аморфный полимер под нагрузкой и при нагревании последовательно проходит через СС, ВЭС и вязко-текучее состояние (ВТС).

ТМК дает возможность также определить и те температурные интервалы, в которых происходят эти переходы. Следует иметь в виду, что температуры перехода полимера из одного физического состояния в другое не являются определенными константами, как, например, температуры фазовых переходов. Это обусловлено тем, что переход аморфного полимера из одного физического состояния в другое – это переход, совершаемый в пределах одной фазы (аморфной), и он не сопровождается скачкообразным изменением характера

расположения макромолекул и ее сегментов. Физические состояния линейных аморфных полимеров отличаются друг от друга только характером теплового движения кинетических единиц, а не порядком во взаимном расположении их единиц.

При использовании постоянной или периодической нагрузки ТМК позволяет также произвести более полную оценку его структуры и свойств. Так, на основании анализа ТМК можно произвести сравнительную оценку гибкости макромолекул различных полимеров по величине $T_{СТ}$. Например, неполярные полимеры обладают высокой гибкостью, поскольку величина их потенциального барьера внутреннего вращения невелика и гибкость таких полимеров, как полиизобутилена, полибутадиена сохраняется до очень низких температур и величины их $T_{СТ} = -75...-80$ °С соответственно.

Термомеханический метод исследования позволяет также произвести сравнительную оценку величин молекулярных масс полимергомологов (рис. 13.2).

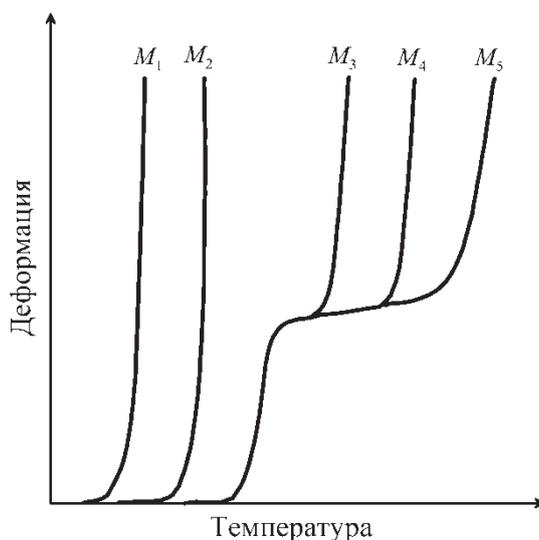


Рис. 13.2. ТМК ряда полимергомологов

Как видно из рис. 13.2, низшие полимергомологи, вплоть до величин M_3 не проявляют высокоэластических свойств ни при каких температурах, они могут находиться или в СС или ВТС. Только при значениях M_3 полимеры начинают проявлять высокоэластические свойства. Дальнейшее возрастание молекулярной массы уже не оказывает влияния на $T_{СТ}$, в то время как температура текучести возрастает.

Полидисперсность полимера также оказывает влияние на форму ТМК. Так, например, для более полидисперсных полимеров ТМК

приобретает более «размытый» характер при переходе в ВТС. Это связано с тем, что фракции полимера с различной молекулярной массой переходят в ВТС при различных температурах, увеличивая интервал перехода из ВЭС в ВТС.

При помощи ТМК можно также изучить влияние на механические и технологические свойства полимерных систем пластификаторов, наполнителей и других ингредиентов, вводимых в полимеры.

13.2. Частотно-температурный метод определения физических состояний аморфных линейных полимеров

Частотно-температурный метод (ЧТМ) основан на установлении характера деформации полимера при различных температурах, но производится при действии периодически изменяющейся нагрузки.

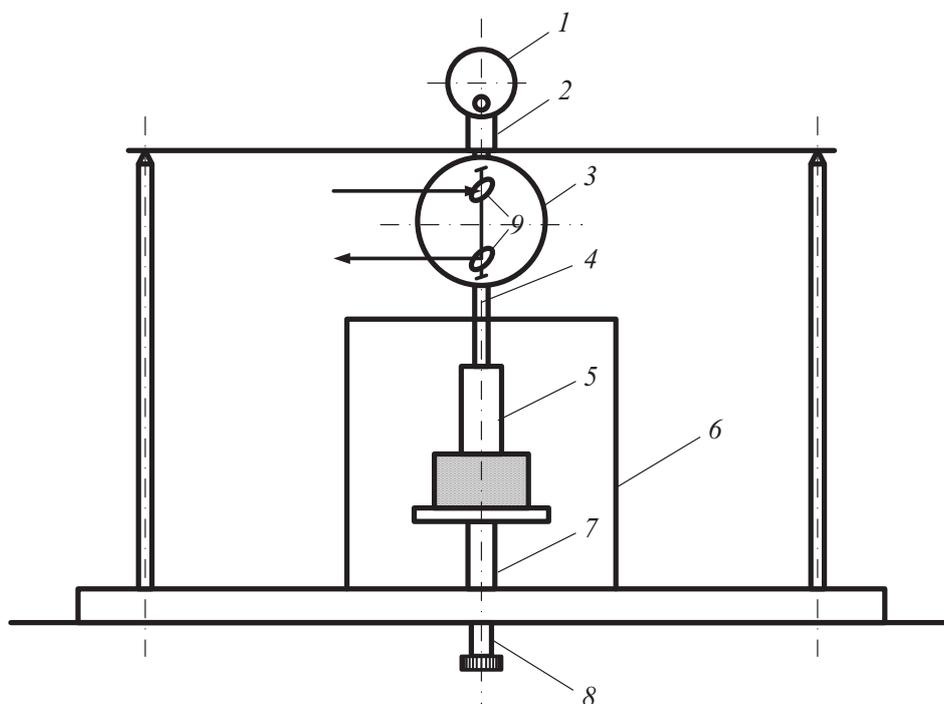


Рис. 13.3. Схема прибора частотно-температурного метода для определения физических состояний полимеров:

1 – эксцентрик; 2 – шток с грузом; 3 – рессорная пружина; 4 – шток с пуансоном; 5 – образец полимера; 6 – термостат; 7 – подставка, перемещаемая винтом 8 для установления контакта с пуансоном; 9 – зеркала

На рис. 13.3 приведена схема прибора для определения физических состояний полимеров частотно-температурным методом.

Эксцентрик *1* через шток *2* давит на один конец рессорной пружины *3*, выполненный в виде упругого кольца. Другой конец пружины *3* передает действие силы через шток *4* на образец полимера *5*, который помещен в термостат *6* на подставку *7*. Значения деформации образца и рессорной пружины фиксируют при помощи оптической системы из двух зеркал *9*, которые вращаются во взаимно перпендикулярных плоскостях, а величины их вращения связаны с величиной деформации кольца.

На рис. 13.4 показана зависимость амплитуды деформации и угла сдвига фаз от температуры.

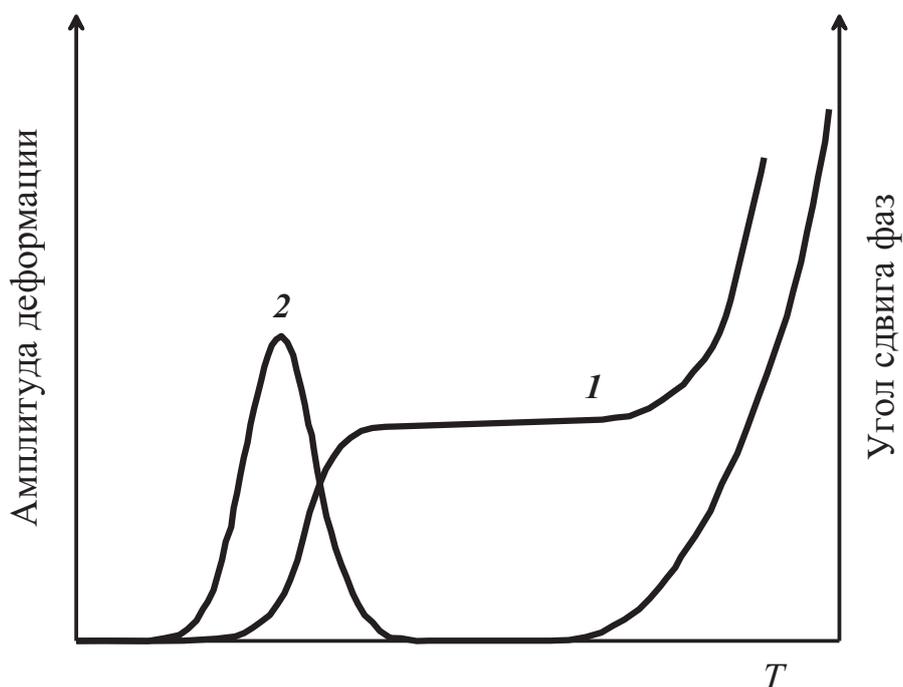


Рис. 13.4. Зависимость амплитуды деформации (*1*) и угла сдвига фаз (*2*) от температуры

Частотно-температурный метод исследования полимеров дает возможность проследить температурную зависимость угла сдвига фаз (рис. 13.4, кривая 2). Как видно из рис. 13.4, угол сдвига фаз в области стеклообразного состояния полимера практически равен нулю. Однако при переходе к ВЭС угол сдвига фаз становится значительным. Почему? Дело в том, что в этой области температур только начинающаяся проявляться высокоэластическая деформация отстает по фазе от напряжения и еще не достигла своего предельного значения, соответствующего данному напряжению. В самой области ВЭС, когда

деформация развивается быстро и почти не отстает по фазе от напряжения, угол сдвига фаз снова становится малым.

При переходе к ВТС угол сдвига фаз вновь начинает возрастать, но не проходит через максимум, а стремится к величине 90° , так как для вязкой жидкости напряжение пропорционально деформации (закон Ньютона), а напряжение в данном случае изменяется по синусоидальному закону и, следовательно, деформация вязкой жидкости (полимер в ВТС) должна изменяться по закону косинуса, т. е. должна быть сдвинута на 90° .

Частотно-температурный метод дает возможность также проследить влияние частоты воздействия нагрузки на температурную зависимость амплитуды деформации и угла сдвига фаз. Установлено, что повышение частоты воздействия влияет на релаксационные процессы так же, как понижение температуры. Поэтому при более высокой частоте нагрузки высокоэластическая и соответственно пластическая составляющие деформации полимера начинают развиваться при более высокой температуре. Это означает, что $T_{СТ}$ и $T_{ПЛ}$, а также вся термомеханическая кривая перемещается в область более высоких температур. Совершенно также перемещаются с изменением частоты или температуры и кривые зависимости угла сдвига фаз.

13.3. Другие методы определения физических состояний полимеров

Установлено, что стеклование полимера сопровождается изменением таких свойств, как удельный объем, удельная теплоемкость, теплопроводность, электропроводность, диэлектрическая проницаемость и другие. На рис. 13.5 приведены кривые зависимости удельного объема, удельной теплоемкости и коэффициента объемного расширения от температуры натурального каучука.

Удельный объем в ВЭС уменьшается при охлаждении довольно быстро как за счет перестройки структуры полимера и более компактного расположения звеньев, так и вследствие уменьшения межмолекулярных расстояний. В СС удельный объем будет уменьшаться только за счет уменьшения межмолекулярных расстояний. Следовательно, скорость изменения удельного объема при переходе

от ВЭС в СС понижается (рис. 13.4, *a*). Отрезок *AO* соответствует СС полимера, а отрезок *OB* соответствует ВЭС.

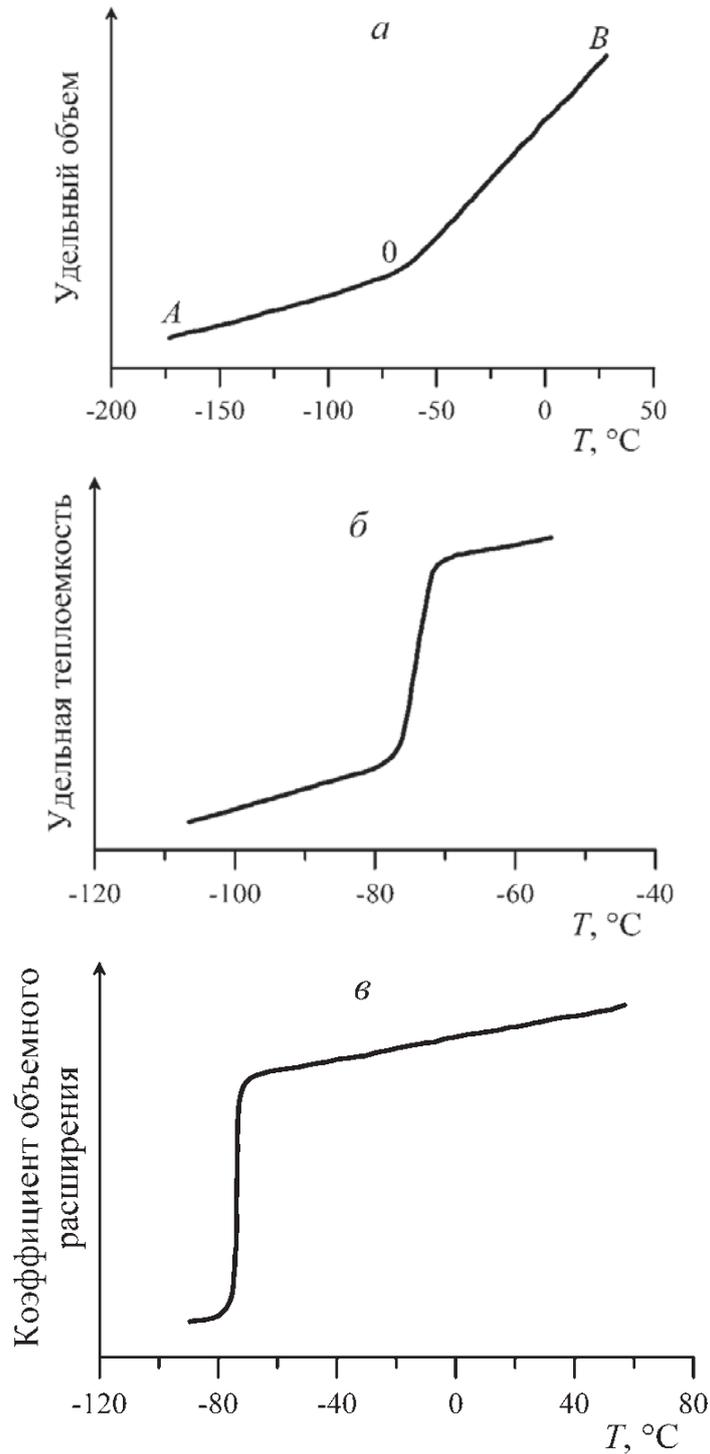


Рис. 13.5. Температурная зависимость удельного объема (*a*), удельной теплоемкости (*б*) и коэффициента объемного расширения (*в*) натурального каучука

Перегибы, аналогичные наблюдаемому на зависимости удельный объем-температура, существуют и на других кривых «свойство полимера – температура», например, на температурной зависимости удельной теплоемкости (рис. 13.4, б), что также позволяет определить температурный интервал стеклования.

13.4. Заключение

Термомеханический метод широко используется для характеристики впервые синтезированных полимеров, когда в распоряжении исследователя имеется малое количество вещества. Широкие возможности применения метода обусловлены высокой чувствительностью параметров термомеханической кривой к изменению строения макромолекул и их расположения в полимерном материале, к изменению межмолекулярного взаимодействия при введении в него других веществ (пластификаторов, наполнителей и других ингредиентов).

Термомеханическая кривая может быть применена для контроля качества различных партий технического полимерного сырья. Изменение формы ТМК при химических превращениях макромолекул оказалось весьма информативным для оценки химических реакций, развивающихся в полимерах при повышенных температурах.

Глава 14. Методы измерения внутреннего трения

Внутренним трением принято называть способность твердого тела преобразовывать часть энергии механического колебания в тепловую энергию. Физической причиной внутреннего трения является перестройка в твердом теле, происходящая под влиянием механического напряжения и протекающая с конечной скоростью. Высокая чувствительность механической релаксации к структурным изменениям обусловила создание метода внутреннего трения.

С помощью метода внутреннего трения изучают структурные изменения, внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия, фиксируют увеличение или уменьшение подвижности не только макромолекулы, но и ее сегментов, боковых групп.

14.1. Способы измерения внутреннего трения

Метод внутреннего трения базируется на использовании свободных крутильных колебаний, для которых ГОСТ 20812-83 определяет диапазон частот (0,1...27 Гц) и скорость подъема температуры ($1,0 \pm 0,1$ °C/мин). С этой целью используют торсионные маятники прямого (рис. 14.1, *а*) и обратного (рис. 14.1, *б*) действия.

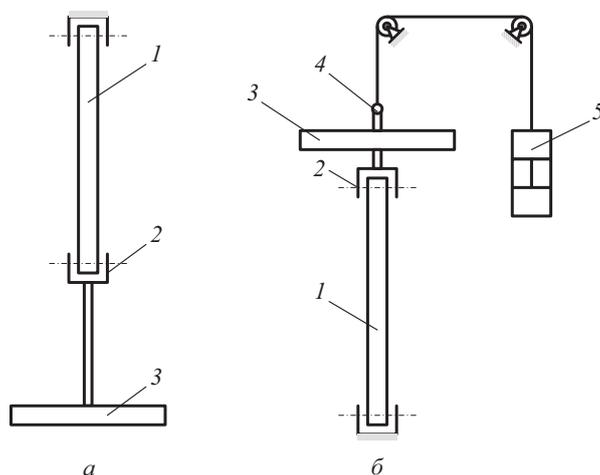


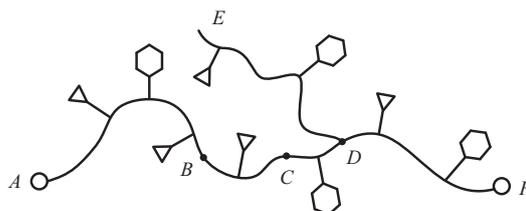
Рис. 14.1. Схема прямого (*а*) и обратного (*б*) крутильных маятников:
1 – образец; 2 – держатели; 3 – инерционный узел; 4 – шарнир; 5 – груз

Образец помещают в термокамеру, позволяющую изменять температуру со стандартизованной скоростью. Инерционный узел служит для создания исходного закручивающего момента. Регистрацию

колебаний можно производить визуально с использованием шлейфного осциллографа или специального микропроцессорного устройства с выводом сигнала на дисплей. В этом случае получают значения коэффициентов потерь, тангенса угла механических потерь и т. п.

14.2. Терморелаксационные кривые полимеров

Макромолекулу в общем виде можно представить в структурно-кинетической интерпретации:



Макромолекула имеет размер AF по главной цепи и состоит из трех отличающихся по массе сегментов AB , BC и CF и ответвлений от главной цепи DE . Боковыми группами условно могут быть следующие: CH_3 и C_6H_5 .

Каждый из выделенных фрагментов характеризуется своим значением энергии активации колебательного движения. Когда частота внешнего колебательного воздействия постоянна, а температура полимера (независимая переменная) увеличивается, под ее влиянием возрастает и частота колебательного движения каждого из частных кинетических фрагментов. Когда при достижении той или иной температуры время цикла колебательного движения кинетического фрагмента совпадает со временем одного цикла внешнего воздействия, наступает состояние резонанса, сопровождаемое резким возрастанием диссипации внешней энергии, т. е. ее потерями.

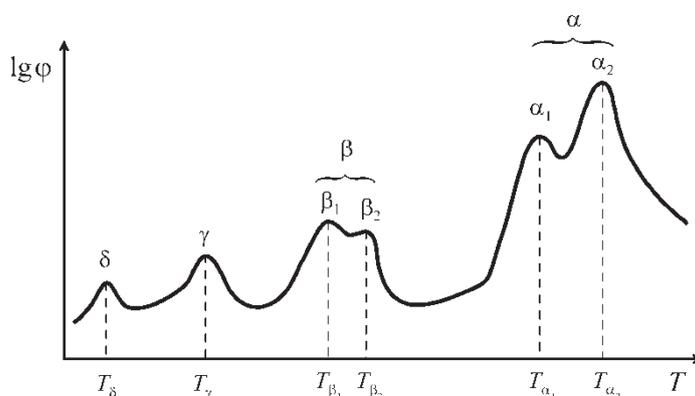


Рис. 14.2. Терморелаксационная кривая гипотетического полимера

Это проявляется в виде пика механических потерь ($\text{tg}\phi$) на терморелаксационной кривой (ТРК), представленной на рис. 14.2.

Как видно, на кривой наблюдаются пики резонансных механических потерь:

- при T_δ – пик потерь фрагмента ∇ ;
- при T_γ – пик потерь фрагмента \square ;
- при T_β – пик потерь боковой цепи DE ;
- при T_{α_1} и T_{α_2} – пики потерь колебательных движений фрагментов AB и CF .

Терморелаксационные пики обозначены следующими буквами α , β , γ , δ . При этом: α -переход обусловлен основным главным релаксационным процессом, вызванным у кристаллических полимеров изменением энергии межмолекулярного взаимодействия, а у аморфных – изменением гибкости цепей при переходе полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

Молекулярная подвижность осуществляется за счет кинетических фрагментов цепи. Разная масса этих фрагментов является причиной мультиплетности главного релаксационного α -максимума.

β -Переход связан с подвижностью небольших элементов основной цепи и с движением боковых цепей. Это могут быть фрагменты BC и DE .

γ -Переход обусловлен движением малых кинетических элементов боковых цепей полимера или тяжелых боковых групп.

δ -Переход может быть связан с вращением отдельных легких атомных групп, например, CH_3 или CH_2 .

У аморфных полимеров β , γ и δ -переходы проявляются в области стеклообразного состояния, у кристаллических – в твердом состоянии.

Энергия активации релаксационных переходов составляет:

δ -переход – 16...25 кДж/моль

γ -переход – 30...70 кДж/моль

β -переход – 65...85 кДж/моль

α -переход – 85...400 кДж/моль

Высокие значения энергии активации α -перехода наблюдаются у полимеров с сильно развитой концентрацией физических межмолекулярных связей, суммарная энергия которых может превышать энергию разрыва химической связи молекулярной цепи.

14.3. Заключение

Оценка внутреннего трения полимерных материалов позволяет получить не только сведения, относимые к научным (наличие релаксационных пиков и т. п.), но и практические (прочность и деформируемость в стеклообразном состоянии, температура эксплуатации и т. д.).

Глава 15. Методы измерения акустических характеристик полимеров

Под акустическими свойствами понимают способность полимерного материала переносить и поглощать энергию звуковых колебаний, которые подразделяются на:

- инфразвуковые (до 20 Гц);
- звуковые (от 20 Гц до 20 кГц);
- ультразвуковые (более 20 кГц).

Основными акустическими характеристиками полимерных материалов являются следующие: звукопоглощение, коэффициент затухания и скорость распространения предельных звуковых колебаний.

15.1. Методы измерения акустических характеристик

Звукопоглощение – это способность полимерного материала поглощать звуковую энергию. Количественно оно оценивается коэффициентом звукопоглощения

$$K_{зп} = \frac{I_{\text{ПОГЛ}}}{I_{\text{ПАД}}}$$

и звукоотражения

$$K_{зо} = \frac{I_{\text{ОТР}}}{I_{\text{ПАД}}},$$

где $I_{\text{ПОГЛ}}$, $I_{\text{ПАД}}$, $I_{\text{ОТР}}$ – интенсивности поглощающего, падающего и отраженного звука соответственно.

Для определения $K_{зп}$ полимерного материала обычно используют метод стоячих волн, реализуемый с помощью прибора (рис. 15.1).

Прибор включает в себя стальную трубу 1, во фланцевый конец которой устанавливается образец полимера 2. Над открытым концом трубы размещают источник звуковых колебаний 3, возбуждаемых звуковым генератором 5. Внутри трубы находится приемник звука 4, перемещаемый по ее высоте. Первичный сигнал от приемника 4 через усилитель 7 передается на регистрирующее устройство 6. Звукопоглощение материала оценивается в децибелах (дБ).

Удельное акустическое сопротивление (импеданс) ρ_c – акустический аналог волнового сопротивления длинной телеграфной

линии; оно характеризует способность материала воспринимать энергию от источника звуковых волн и передавать ее в другую среду.

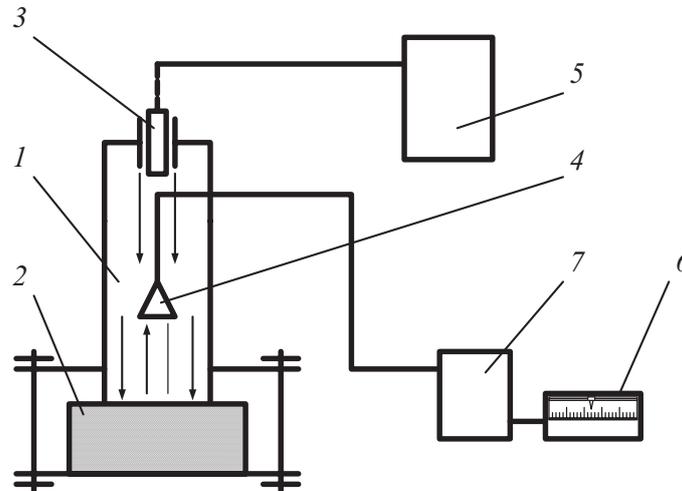


Рис. 15.1. Схема прибора для определения $K_{зп}$ полимерного материала:
 1 – корпус; 2 – образец полимера; 3 – резонатор; 4 – приемник;
 5 – звуковой генератор; 6 – самописец; 7 – усилитель

Скорость распространения предельных звуковых колебаний определяется по формуле:

$$c = \sqrt{\frac{K}{\rho}},$$

где ρ – плотность материала, K – коэффициент упругих свойств среды.

В полимерных материалах, свойства которых отличаются от свойств идеально упругой среды, характер распространения звуковых волн зависит не только от параметров K и ρ , но и от вязкости, вязкоупругости, пластичности, а также от степени структурной неоднородности полимеров и их композиций. Все это обуславливает процессы дисперсии, интерференции и рассеяния звуковых волн, их преломление и отражение на границах, где физико-механические свойства среды изменяются вследствие ее структурной неоднородности. В связи с этим для полимеров характерна зависимость c от длины звуковых волн λ (геометрическая и физико-механическая дисперсия).

Скорость распространения предельных звуковых колебаний можно определить по двухщуповой схеме (рис. 15.2). Генератор ультразвуковых колебаний δ периодически запускается от генератора пусковых импульсов $б$ через каскад задержки 7 и вырабатывает кратковременные радиоимпульсы (серии колебаний ультразвуковой

или звуковой частоты), разделенные большими, по сравнению с длительностью импульса, интервалами времени (паузами). Щуп-излучатель 9 преобразует электрические колебания в механические и через тонкий слой контактной смазки или непосредственно передает их в исследуемый материал 1. Затем механические колебания исследуемой среды принимаются щупом-приемником 2, усиливаются импульсным усилителем 3 и подаются на индикаторное устройство 4. Туда же подают исходные импульсы через каскад задержки 5. Разность фазовых значений исходных и преобразованных импульсов трансформируется в параметр скорости звуковой волны.

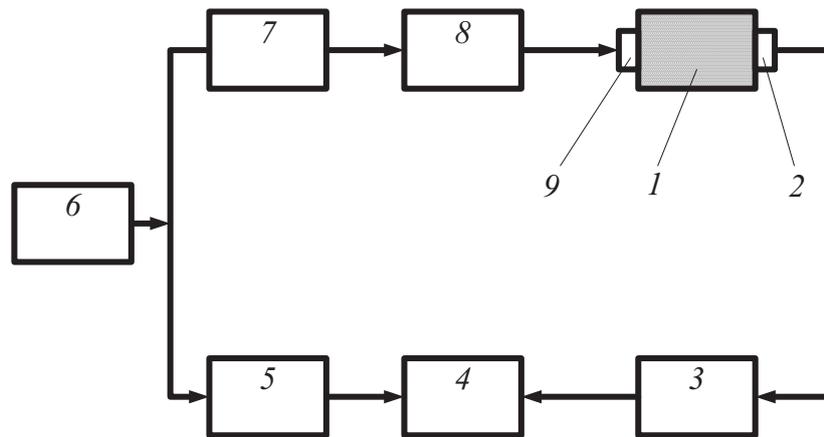


Рис. 15.2. Блок-схема импульсного измерительного прибора:

1 – образец; 2 – щуп-приемник; 3 – импульсный усилитель; 4 – индикаторное устройство; 5 – каскад задержки индикаторного устройства; 6 – генератор пусковых импульсов; 7 – каскад задержки генератора ультразвуковых колебаний; 8 – генератор ультразвуковых колебаний; 9 – щуп-излучатель

Коэффициент затухания α_3 характеризует свойства полимерных материалов поглощать энергию звуковых волн. При импульсном методе измерения (см. рис. 15.2) α_3 определяется отношением:

$$\alpha_3 = \frac{1}{l} \cdot \ln \frac{A_0}{A_1},$$

где A_0 и A_1 – амплитуды звуковых колебаний в начальной и конечной точках участка толщиной l .

При фазовом методе измерений

$$\alpha_\phi = \frac{1}{2 \cdot l} \cdot \text{Arc ch} \left[k^2 + \sqrt{1 - 2 \cdot k^2 \cdot \cos 2\varphi + k^4} \right].$$

Для определения α_ϕ используют номограмму.

В неоднородных и наполненных полимерных материалах α_3 складывается из собственного поглощения и потерь энергии звуковых волн

на рассеяние от структурных частиц и наполнителя. Если последние по упругим свойствам существенно отличаются от среды (матрицы), то потери на рассеяние могут играть доминирующую роль.

Угол механических потерь δ – мера энергии внешнего механического поля, превращающейся в полимерном теле в тепло вследствие релаксационных явлений при периодическом деформировании.

Высокие значения тангенса угла механических потерь обеспечивает понижение звукового воздействия на 20...30 дБ.

15.2. Области применения

Акустические методы удобны при исследовании зависимости физико-механических свойств полимерных материалов от температуры, так как они позволяют определить релаксационные спектры и температурные области переходов из одного состояния в другое, а также от различных условий нагружения и воздействия различных агрессивных сред, технологических факторов и др.

Особенно перспективно применение акустических методов в практике неразрушающих испытаний полимерных материалов и контроля их качества в изделиях, заготовках и непосредственно в производственных условиях. Акустические методы позволяют оперативно обнаружить структурные изменения полимерных материалов, обуславливающие заметные изменения их эксплуатационных свойств, которые другими методами практически невозможно или затруднительно установить. Это обусловлено тем, что акустические некоторые характеристики (затухание и др.) находятся в функциональной связи с физико-механическими свойствами, такими как динамический модуль упругости и сдвига, угол коэффициента механических потерь, и другими.

В качестве полимерной составляющей в виброзвукопоглощающих материалах (ВПМ) наиболее часто используются поливинилацетат, полисилоксаны, каучуки, полиуретаны и др. Для повышения вибропоглощающих характеристик в них вводят различные наполнители, лучшими из которых признаны диспергированная слюда, сажа, чушайчатый графит и др.

15.3. Заключение

Применение полимерных материалов в качестве вибропоглощающих вызвано особенностью их свойств, а именно: совмещением в одном материале пластических и упругих характеристик. В связи с этим наибольшее распространение получили полимерные мастики или слоистые конструкции в виде листов металлической фольги, между которыми располагается вязкий выброгасящий слой. Создание и применение ВПМ, способных понизить уровень шума даже на 10...40 дБ является чрезвычайно актуальной проблемой.

Глава 16. Методы определения вязкости расплавов и растворов полимеров

Вязкость – это внутреннее трение жидкости, которое обусловлено взаимодействием молекул жидкости и проявляется при ее течении. Вязкость расплавов и растворов полимеров определяют разнообразными методами, однако наибольшее распространение из них получили капиллярная и ротационная вискозиметрия.

16.1. Капиллярная вискозиметрия

Основным прибором при этом являются вискозиметры. Так, различают капиллярные вискозиметры постоянного расхода и постоянного давления. К последним относятся вискозиметры типа ИИРТ и пластометры типа МР 600 (рис. 16.1), с помощью которых прежде всего определяют показатель текучести расплава (ПТР).



Рис. 16.1. Экструзионный пластометр МР 600

На рис. 16.2 показана схема устройства капиллярного вискозиметра.

В экструзионную камеру 2 с нагревателем 5 установлен капилляр 1. В исходном положении пуансон 4 поднят и камера подготовлена к загрузке в нее полимера. В камеру устанавливают пуансон 4 с грузом 6. Под действием груза пуансон продавливает расплав 3 через капилляр, из которого он (расплав) выходит в виде жгута. При этом измеряют массу отрезка жгута и время, за которое этот отрезок экструдирован. Далее по уравнению рассчитывают значение ПТР:

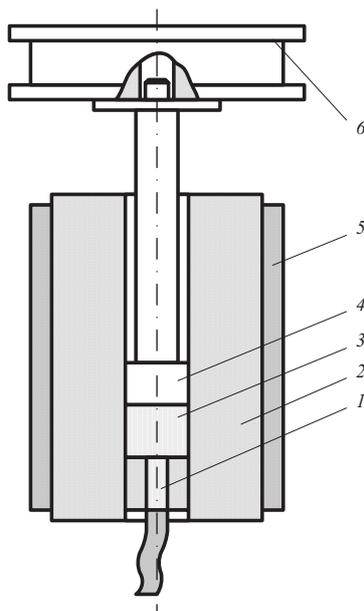


Рис. 16.2. Принципиальная схема устройства капиллярного вискозиметра:
 1 – капилляр; 2 – экструзионная камера; 3 – расплав полимера; 4 – пуансон;
 5 – нагреватель; 6 – груз

$$\text{ПТР} = \frac{m}{\Delta\tau} \cdot \tau, \text{ г/10 мин,}$$

где m – масса отрезка жгута, г; $\Delta\tau$ – время выдавливания жгута, с; τ – стандартное время, которое по ГОСТ составляет 600 с.

16.2. Ротационная вискозиметрия

Она реализуется с помощью приборов с коаксиальными цилиндрами (Приборы «Ростест», ППР-1) и пластометрами с рабочими поверхностями типа конус-плоскость.

На рис. 16.3 приведена схема измерительного узла ротационного вискозиметра с коаксиальными цилиндрами.

В корпусе 1 с обогревателями 4 находится цилиндрический ротор 2, погруженный в расплав. Ротор вращается с постоянной угловой скоростью и при этом вращающийся момент M , преодолевающий сопротивление сдвиговых напряжений расплава $\sigma_{\text{сдв}}$, регистрируется торсионным измерительным устройством на валу ротора:

$$\sigma_{\text{сдв}} = \frac{2 \cdot M}{\pi \cdot D^2 \cdot H}, \text{ Па.}$$

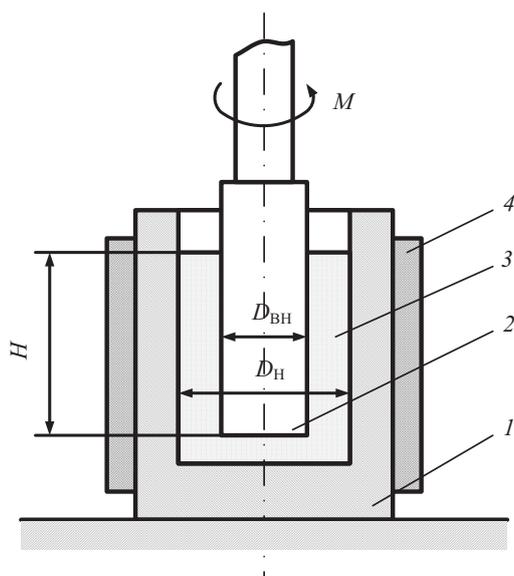


Рис. 16.3. Схематическое изображение ротационного вискозиметра:
 1 – цилиндрический корпус; 2 – цилиндрический ротор; 3 – расплав;
 4 – обогреватели

Чтобы улучшить условия переработки полимерного материала, специалисты стремятся обеспечить их расплавам наименьшую вязкость. Чем меньше вязкость расплава, тем качественнее заполняется форма, уменьшается толщина стенки изделия, усложняется их геометрия и т. п.

Вискозиметр, у которого измерительные поверхности представляют сочетание плоскости и конуса, применяется для измерения вязкости более высоковязких жидких сред, например, расплавов полимеров. На рис. 16.4 приведена схема геометрии такого ротационного вискозиметра.

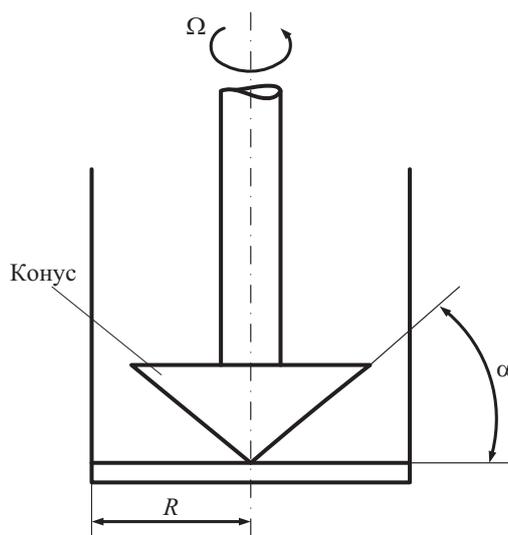


Рис. 16.4. Ротационный вискозиметр с конусом и плоскостью

Расплав полимера помещается в зазор между конусом и плоской круглой пластиной. Угол конуса (α) определяется как угол между поверхностью конуса и поверхностью горизонтальной плиты. Этот угол обычно очень мал ($1...5^\circ$). Конус вращается с постоянной угловой скоростью (Ω).

16.3. Измерения вязкости разбавленных растворов полимеров

При исследовании разбавленных растворов полимеров определяют обычно не абсолютную вязкость, а относительную, т. е. отношение вязкости раствора полимера к вязкости чистого растворителя, измеряя при этом время истечения раствора τ и растворителя τ_0 . Время истечения раствора полимера измеряют с помощью вискозиметров различной конструкции, например, вискозиметра Уббелоде (рис. 16.5).

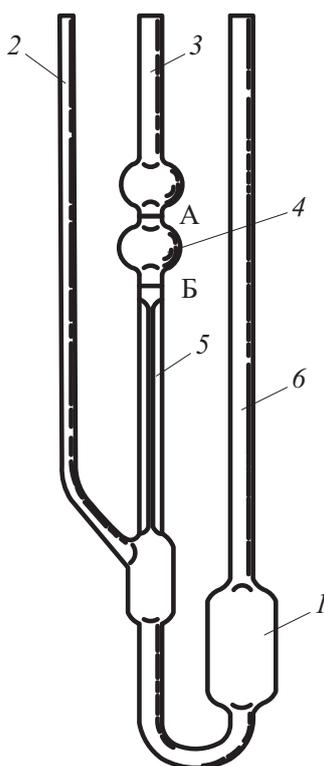


Рис. 16.5. Вискозиметр Уббелоде:

1 – резервуар; 2, 3, 6 – трубки; 4 – измерительный шарик; 5 – капилляр; А, Б – метки

В этом вискозиметре нет необходимости проводить все измерения при одинаковом объеме жидкости. Некоторые конструкции вискозиметра предполагают наличие большого резервуара, из которого

можно добавлять растворитель к тому же раствору, понижая таким образом концентрацию раствора.

Рекомендуется выбирать концентрацию полимера таким образом, чтобы получаемые значения относительной вязкости были равны 1,1...1,5.

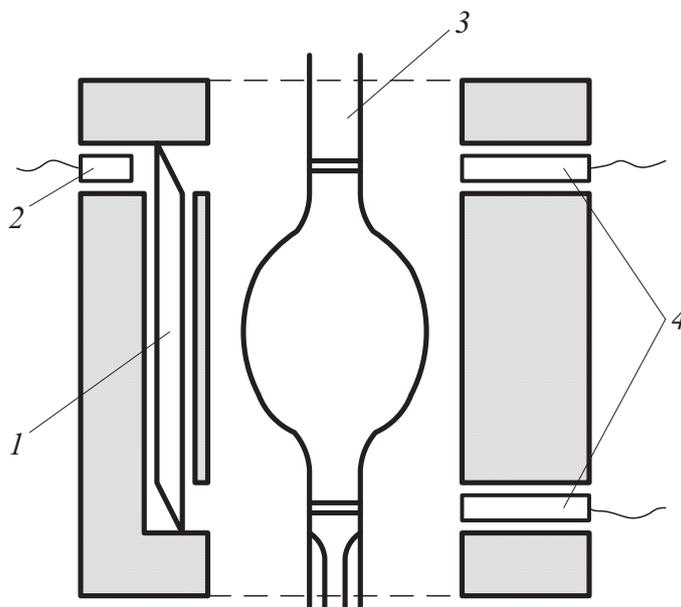


Рис. 16.6. Детектор истечения в автоматическом вискозиметре:
1 – призма; 2 – фотодиод; 3 – вискозиметр; 4 – лампы

В новейших конструкциях (рис. 16.6) вискозиметры Оствальда или Уббелоде снабжены стеклянной термостатированной рубашкой, в которую подают жидкость из отдельного термостата. Течение жидкости в вискозиметре регистрируется с помощью фотоэлемента 2, который освещается одной лампочкой 4, направленной на него непосредственно, а другой – через призму 1.

Определив относительную вязкость, легко рассчитать удельную вязкость по формуле:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0} = \eta_{\text{отн}} - 1.$$

Характеристическая вязкость определяется графически посредством нанесения значений $\eta_{\text{уд}}/C$ относительно C . При этом на графике получается линия, очень близкая к прямой.

16.4. Заключение

В современной научной и технологической практиках часто требуется определять вязкость расплавов полимеров и характеристическую вязкость разбавленных растворов. Последнюю величину используют широко для определения молекулярной массы полимеров, о чем речь пойдет в следующей главе.

Глава 17. Методы определения молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров

17.1. Методы определения молекулярных масс полимеров

В химии полимеров различают среднечисловую (M_n), средневесовую (M_w), а также средневязкостную (M_B) молекулярные массы. В настоящее время не существует метода, обеспечивающего определение как M_n , так и M_w во всем интервале молекулярных масс ($10^2 \dots 10^7$). В этой связи химики пользуются различными методами, каждый из которых охватывает определенные границы значений молекулярных масс.

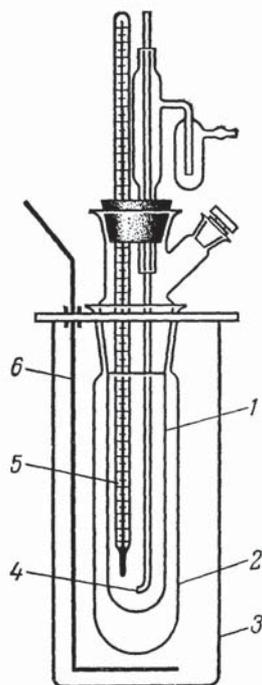


Рис. 17.1. Прибор для определения молекулярной массы полимеров криоскопическим методом:

1 – криоскопическая ячейка с боковым отводом; 2 – пробирка; 3 – стакан;
4, 6 – мешалки; 5 – термометр Бекмана

Так, криоскопический метод (рис. 17.1) определения M_n применяется для полимеров с молекулярной массой от $1 \cdot 10^3$ до $5 \cdot 10^4$, а осмометрический – от $1 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^6$. Точность определения молекулярной массы указанными методами уменьшается с увеличением искомой величины. Метод светорассеяния позволяет

определять молекулярную массу в интервале от $1 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^6$. Близкие к M_w значения получаются при определении молекулярной массы методами центрифугирования и диффузии.

Наряду с M_n и M_w часто пользуются средневязкостной молекулярной массой. Для вычисления M_v используют установленную зависимость между характеристической вязкостью растворов полимеров и их молекулярной массой:

$$\ln M = \frac{\ln \eta - \ln K}{\alpha},$$

где η – характеристическая вязкость, а α и K – коэффициенты, известные для многих полимеров.

17.2. Определение молекулярной массы по концевым группам

Метод анализа концевых групп в линейных полимерах позволяет определить молекулярную массу соответствующего полимера. Он применяется в основном для анализа линейных полимеров, полученных поликонденсацией. Метод основан на определении концевых функциональных групп (ОН–, –СООН, –NH₂ и др.), меченых фрагментов инициаторов или отдельных атомов в макромолекулах (хлор, сера, бром и др.). Концевые группы определяют известными химическими и физическими методами. Обычно химические методы позволяют определять M_n порядка $1 \cdot 10^4$.

Расчет молекулярной массы полимера производят по формуле:

$$M_n = 5 \cdot 10^4 \cdot x \cdot \frac{y}{z},$$

где x – количество концевых групп, приходящихся на макромолекулу; y – молекулярная масса концевой группы; z – экспериментально найденное содержание концевой группы.

17.3. Методы определения молекулярно-массового распределения полимеров

Отношение M_w/M_n может служить мерой полидисперсности полимера. Нередко требуется более полная характеристика полидисперсности, чем указанное выше отношение. Одному и тому же M_w/M_n могут соответствовать различные типы молекулярно-массового распределения (ММР). На практике

Глава 17. Методы определения молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров

кривые ММР обычно получают экспериментально путем фракционирования полимеров различными методами, т.е. путем деления образцов на фракции с разными молекулярными массами.

Различают два типа фракционирования: препаративное, при котором выделяют фракции и изучают их свойства, и аналитическое, при котором получают кривую распределения без выделения отдельных фракций.

Так, к препаративным методам относятся методы фракционного осаждения (рис. 17.2) и фракционного растворения. Наиболее часто используют первый метод. Вызвать осаждение полимера можно различными способами:

- добавлением осадителя к раствору полимера (рис. 17.2, *а*);
- испарением растворителя, если полимер был предварительно растворен в смеси растворитель-осадитель (рис. 17.2, *б*);
- изменением температуры раствора.

К аналитическим методам фракционирования относятся:

- ультрацентрифугирование;
- турбидиметрическое титрование;
- гель-проникающая хроматография и др.

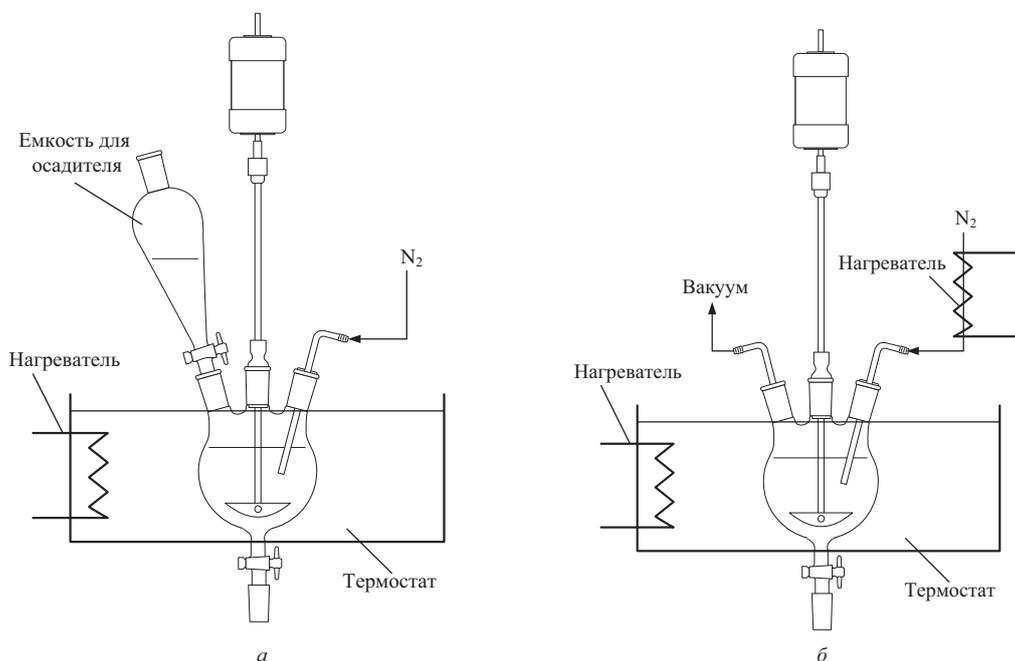


Рис. 17.2. Сосуды для препаративного фракционирования: *а* – фракционирование по методу добавления осадителя; *б* – фракционирование по методу испарения растворителя

Турбидиметрическое титрование состоит в измерении мутности раствора полимера при постоянном добавлении к нему осадителя. Этот метод быстрый, но он дает лишь качественную картину ММР. По мере добавления осадителя мутность возрастает до тех пор, пока не выделится весь полимер. Результаты титрования представляют в виде зависимости оптической плотности раствора от объемной доли осадителя (рис. 17.3).

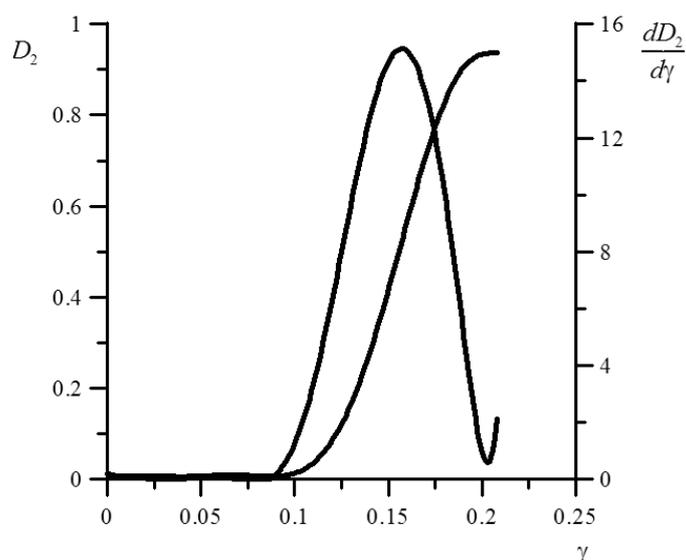


Рис. 17.3. Интегральная и дифференциальная кривые турбидиметрического титрования раствора полистирола в ацетоне метанолом

Фракционирование методом гель-проникающей хроматографии основано на применении принципа молекулярного сита, т. е. разделение молекул происходит только по размерам и не зависит от химической природы компонентов. Этот метод позволяет проводить как аналитическое, так и препаративное фракционирование в интервале молекулярных масс от нескольких десятков до нескольких миллионов.

17.4. Области применения молекулярно-массового распределения в исследовательской практике

Молекулярно-массовое распределение является одной из важнейших характеристик полимерных материалов. Почему? Во-первых, оно является материальным отражением кинетического процесса полимеризации, технологического пути его осуществления. Во-вторых, ММР полимерного материала существенным образом сказывается на его эксплуатационных

характеристиках, определяет пути его переработки в изделие. Информация о ММР полимерного материала открывает широкие перспективы использования ее как для анализа кинетических и технологических схем полимеризации, так и выяснения детальной взаимосвязи ММР с физико-механическими, реологическими и другими свойствами высокомолекулярных соединений.

17.5. Влияние конверсии мономера на молекулярно-массовое распределение

В промышленности реакции синтеза полимеров проводятся, как правило, до глубоких степеней превращения. При этом по мере протекания реакции происходит изменение ММР: с ростом конверсии M_n возрастает и одновременно существенно меняется и ММР – оно становится более широким, чем на начальных стадиях превращения мономера из-за накопления в процессах полимеризации продуктов с разной молекулярной массой. Кроме того, может измениться и модальность кривой ММР (в некоторых случаях может наблюдаться на кривых два максимума). Все эти изменения обусловлены, прежде всего, расходом мономера и инициатора, изменением их соотношения, также физическим состоянием полимеризационной системы, что сопряжено с изменением констант скоростей элементарных реакций.

17.6. Температура полимеризации и ее связь с молекулярной массой.

Температура является одним из основных параметров процесса, выбор которой имеет принципиальное значение для качества получаемого полимера. Из теории полимеризации известно, что изменение P_n (степень полимеризации) в зависимости от температуры полимеризации описывается соотношением вида:

$$\frac{d \ln P_n}{dT} = \frac{E_n}{R \cdot T^2},$$

где E_n – эффективная энергия активации полимеризации.

На рис. 17.4 показана зависимость средней степени полимеризации P_n от температуры.

Как видно из рис. 17.4, с повышением температуры значения P_n снижаются. По тангенсу угла наклона можно определить величину энергии активации степени полимеризации.

Температура оказывает также существенное влияние на кривую распределения макромолекул по молекулярным массам. Это находит свое выражение в увеличении низкомолекулярных фракций и особенно заметно при полимеризации мономеров в отсутствие растворителей или разбавителей, когда полимеризация в отдельных слоях мономера протекает при более высоких температурах.

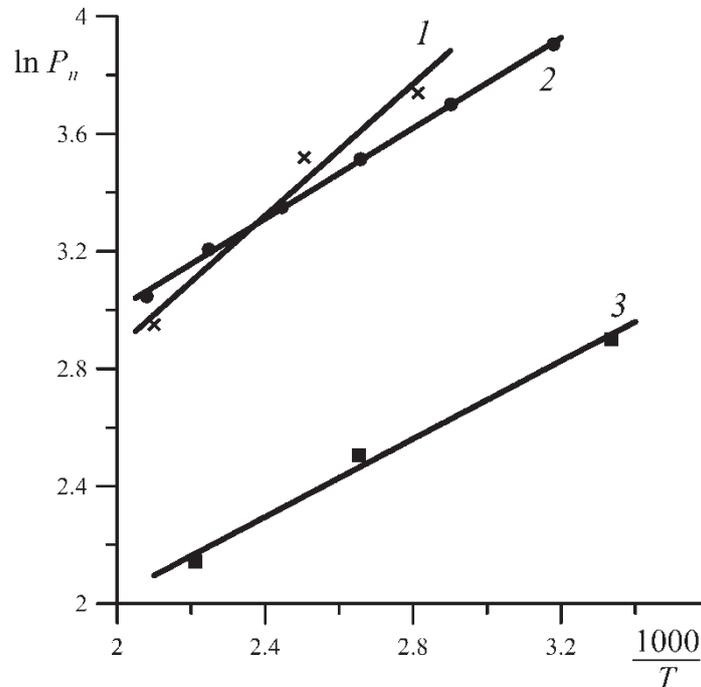


Рис. 17.4. Зависимость $\lg P_n$ от $1/T$ для ряда полимеров:
1 – стирол; 2 – метилметакрилат; 3 – винилацетат

При наличии реакций передачи цепи P_n обратно пропорциональна сумме скоростей всех видов передачи и обрыва цепи. Например, в случае отсутствия растворителя и передачи цепи на инициатор справедливо уравнение вида:

$$\frac{1}{P_n} = \frac{k_0 \cdot r_p}{k_p^2 \cdot C_M^2 + k_M/k_p},$$

где r_p – скорость радикальной полимеризации; k_0 , k_p , k_M – константы скорости обрыва цепи, роста и передачи цепи на мономер соответственно; C_M – концентрация мономера.

Определив опытным путем P_n и r_p для ряда значений концентрации мономера, можно определить величины $\frac{k_0}{k_p^2}$ и $\frac{k_M}{k_p}$.

17.7. Вязкость расплавов полимеров

В настоящее время убедительно доказано, что неньютоновское течение полимерного материала оказывается следствием их полидисперсности. На рис. 17.5 показана зависимость вязкости полимерного материала от молекулярной массы.

Точка перегиба на кривой показывает значение молекулярной массы, при которой в полимере возникает флуктуационная сетка, образованная узлами переплетений или ассоциатами сегментов.

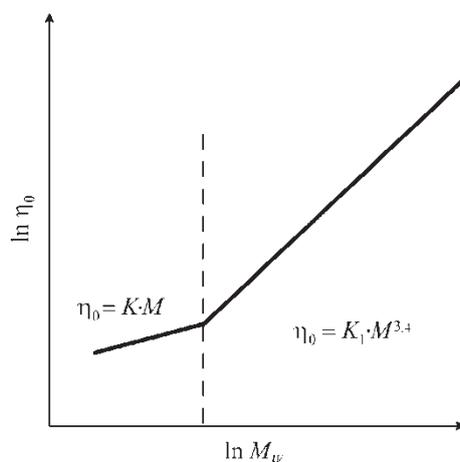


Рис. 17.5. Зависимость вязкости расплава полимера от среднemasовой молекулярной массы

Экспериментально установлено, что температура текучести, стеклования и хрупкости зависят от молекулярной массы, что демонстрирует рис. 17.6.

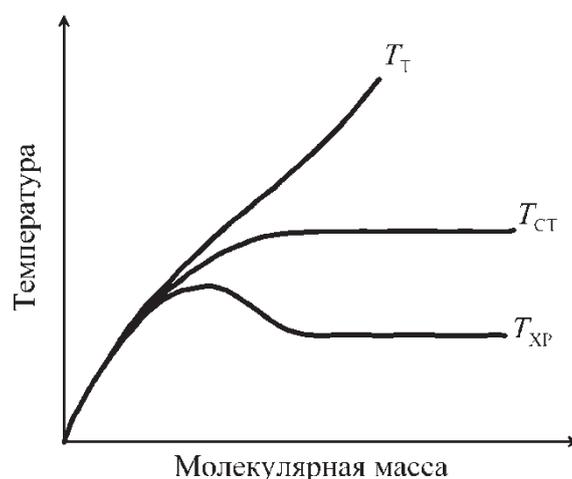


Рис. 17.6. Зависимость температур текучести (T_T), стеклования (T_{CT}) и хрупкости (T_{XP}) от молекулярной массы полимера

С увеличением молекулярной массы изменяются и другие свойства полимеров (деформационные, механические, диэлектрические и др.).

17.8. Заключение

Постоянный рост требований потребителей к качеству полимерных материалов заставил ученых и технологов заинтересоваться влиянием ММР на свойства продуктов синтеза после того, как были исчерпаны возможности оптимизации свойств путем варьирования технологических показателей. В настоящее время анализ ММР приобрел универсальный характер. Он лег в основу множества исследований по созданию научных основ технологии. С его помощью удалось оптимизировать многие существующие технологические процессы синтеза и значительно оптимизировать показатели качества многих полимерных материалов. Это стало возможным благодаря применению гель-проникающей хроматографии, позволившей значительно ускорить и упростить операции по измерению ММР.

Глава 18. Механические свойства полимерных материалов и методы их определения

18.1. Области применения механических свойств

Механические свойства полимерных материалов оценивают множеством показателей, используя при этом большое количество методов их определения и разнообразную аппаратуру. Так, при инженерной оценке полимерных материалов используют следующие характеристики: плотность, прочность, твердость, удельную вязкость, модуль упругости и др.

Полученные в результате определения такие характеристики полимерных материалов применяют для различных целей:

- при разработке новых полимерных материалов;
- для технического контроля полимерного материала при выпуске серийной продукции;
- для инженерной оценки при выборе материала для создания изделий;
- для конструкторских расчетов изделий и т. п.

18.2. Методы определения важнейших механических показателей полимерных материалов

Методы определения важнейших механических показателей полимерных материалов гостированы. Испытания для определения вида зависимости «напряжение (нагрузка) – деформация» или отдельных показателей свойств, определяемых на основе этой зависимости, проводят при растяжении, сжатии, изгибе, сдвиге, кручении и других видах нагружения. На рис. 18.1 показана схема нагружения образца при его испытании.

Наиболее полно свойства полимерных материалов при таких испытаниях выражаются зависимостями «напряжение – деформация», которые определяют по экспериментальным кривым «нагрузка – деформация», фиксируемым на разрывных машинах (рис. 18.2).

Так, если образец из ненаполненного полимерного материала подвергается испытанию на растяжение, то в координатах относительная деформация ε – приложенное усилие N можно получить графическую зависимость, представленную на рис. 18.3.

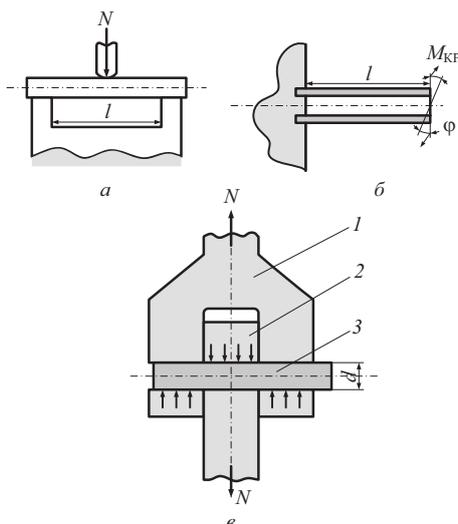


Рис. 18.1. Схема нагружения образца полимерного материала при его испытании:

a – на изгиб; *б* – на кручение; *в* – на срез (стрелкой указано направление нагружения, штриховкой – рабочие органы машины)

Как видно, на кривой OB выделяются ряд участков. Участок OA прямолинеен, что соответствует упругому поведению полимера. Графическая зависимость на участке AB приобретает криволинейный характер с увеличением относительной деформации. Это свидетельствует о том, что в образце полимерного материала, кроме упругой, начинает развиваться и пластическая деформация. На участке кривой BB преобладает пластическая деформация.



Рис. 18.2. Разрывная машина для испытания полимеров

Эти данные свидетельствуют о том, что полимерные материалы являются вязко-упругими физическими телами.

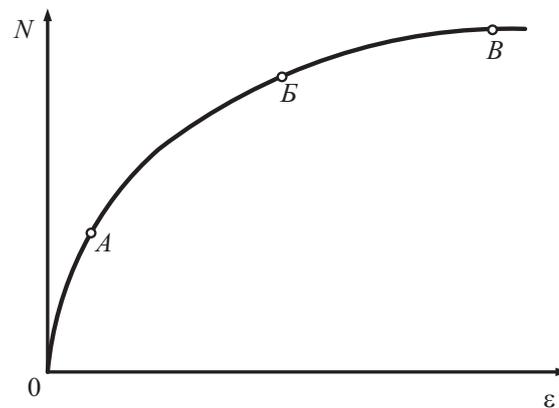


Рис. 18.3. Зависимость усилие-деформация растяжения образца из полимерного материала (без разрушения)

Способность полимерных материалов сопротивляться нагрузкам, приложенным с большой скоростью, оценивается их ударной прочностью (ударной вязкостью). На рис.18.4 показана схема испытаний образца полимерного материала на ударную вязкость разными методами.

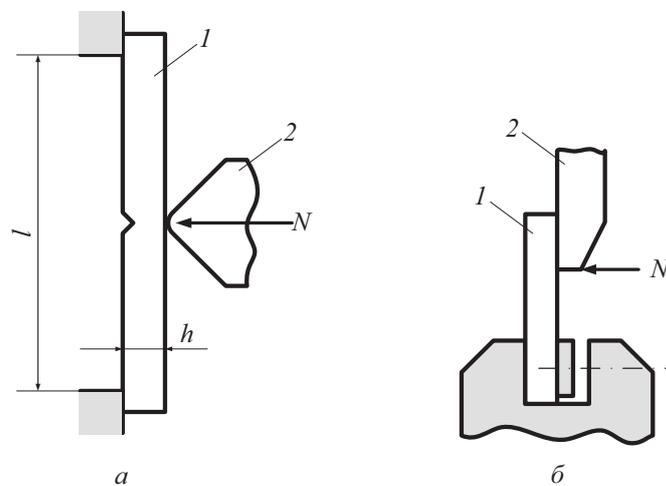


Рис. 18.4. Схема испытаний полимерного образца по методу Шарпи (а) и по методу Динстат (б):

1 – стандартный брусок; *2* – маятник копра

Основным является метод испытания образца в виде стандартного бруска с надрезом (метод Шарпи) или без него, который испытывают на стандартном маятниковом копре (рис. 18.5). По второму методу образец с надрезом (метод Изода) или без него (метод Динстат) закрепляют консольно.



Рис. 18.5. Маятниковый копр для испытаний пластмасс на ударную вязкость по Шарпи или Изоду

Твердость – способность полимерного материала сопротивляться вдавливанию в него других тел. Она характеризует механические свойства поверхности материала. По твердости определяют возможные пути эффективного использования полимерного материала.

Известные методы определения твердости отличаются геометрией индентора. По методу Бринелля вдавливают стальной шарик (рис. 18.6, *а*), по методу Роквелла – алмазный или металлический конус (рис. 18.6, *б*), по методу Виккерса – алмазную пирамидку (рис. 18.6, *в*). Замеряют либо глубину вдавливания индентора (h), либо размеры получаемого отпечатка (l , d).

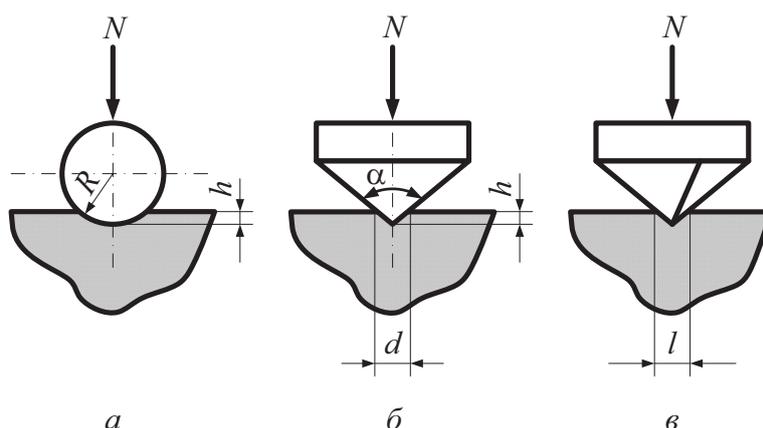


Рис. 18.6. Схемы инденторов твердомеров:
а – Бринелля; *б* – Роквелла; *в* – Виккерса

При стандартных измерениях нагрузка на шарик устанавливается из условия вдавливания его на глубину не менее 0,15 мм и

не более 0,35 мм. Продолжительность приложения усилия – 2 мин, точность отсчета глубины вдавливания – не ниже 0,01 мм. Интервал глубины вдавливания определяется геометрическим фактором. Дело в том, что в этом случае давление под индентором практически сохраняется постоянным при различных нагрузках. Кстати, это же условие определяет и величину угла при вершине инденторов, используемых в методах Роквелла и Виккерса.

На рис. 18.7 показано устройство твердомера Бринелля.

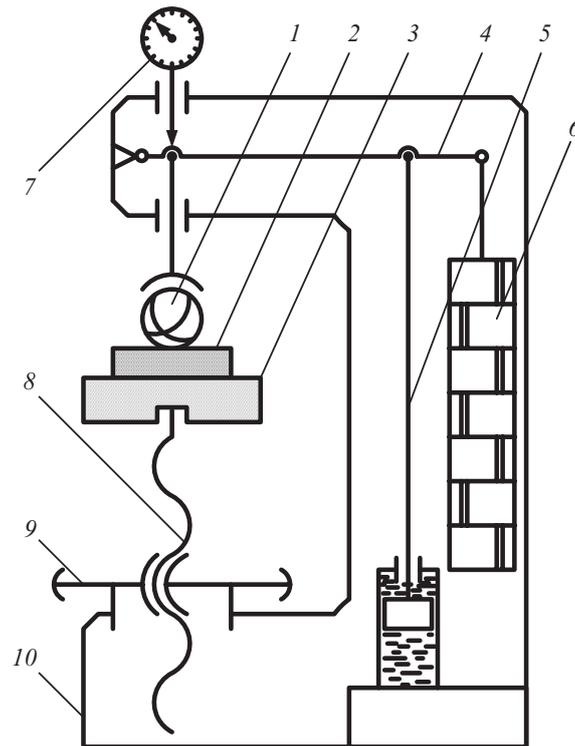


Рис. 18.7. Устройство твердомера Бринелля:

1 – индентор; 2 – образец полимера в виде пластинки или таблетки; 3 – столик прибора; 4 – нагружающий рычаг; 5 – гидравлический тормоз; 6 – сменные грузы; 7 – индикатор часового типа; 8 – винт; 9 – маховик; 10 – корпус

При оценке твердости полимерного образца 2 пластинки или таблетки толщиной не менее 2 мм устанавливаются на столик 3 прибора и вращением маховика 9 поднимают винт 8 до соприкосновения образца с индентором 1 в виде шарика. Действием сменных грузов 6 на нагружающем рычаге 4 на образце создается задаваемое усилие. Для плавного неударного нагружения служит гидравлический тормоз 5. Глубина вдавливания индентора определяется индикатором часового типа 7. Все детали прибора расположены в корпусе 10.

Изучение микротвердости при различных температурах позволяет получить информацию о поведении полимерного материала в эксплуатационных условиях. На рис. 18.8 показано влияние температуры испытания на твердость образца полимеров.

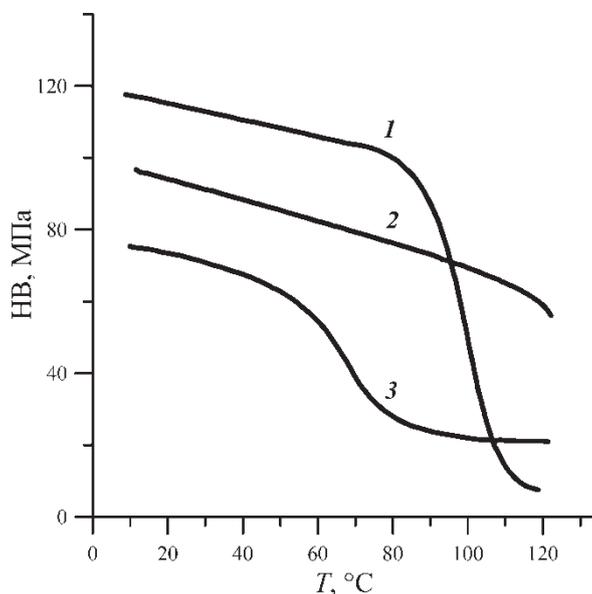


Рис. 18.8. Зависимость твердости (НВ) от температуры (T) для ряда полимеров:

1 – эпоксидно-новолачный блоксополимер; 2 – поликарбонат; 3 – полиуретан

Для сетчатого эпоксидно-новолачного блоксополимера предельной температурой эксплуатации будет $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, для полиуретана температура составляет $65\text{...}70\text{ }^{\circ}\text{C}$, а поликарбонат выдерживает под нагрузкой температуру порядка $110\text{ }^{\circ}\text{C}$.

18.3. Заключение

Для механических свойств полимерных материалов характерна способность развивать под действием внешних механических сил большие обратимые деформации.

Механические свойства полимерных материалов зависят от условий его получения, способа переработки и предварительной обработки. Это связано с существованием в полимерных материалах разнообразных форм надмолекулярных структур, времена перестройки которых может быть настолько велики, что полимер при одних и тех же условиях может устойчиво существовать в состояниях с различной морфологией.

Полимеры обладают способностью претерпевать под воздействием механических сил химические превращения.

Глава 18. Механические свойства полимерных материалов и методы их определения

Общий характер механического поведения конкретного полимерного материала определяется тем, в каком физическом состоянии он находится. Реализация при определенной температуре физического состояния полимера с присущим ему комплексом механических свойств и особенности механического поведения в определенном состоянии определяются химическим строением и свойствами составляющих образец макромолекул, характером расположения составных звеньев, гибкостью полимерной цепи, степенью регулярности ее строения, также молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением.

Следует иметь в виду, что механические свойства полимерных материалов существенно зависят от вводимых в них добавок: наполнителей, пластификаторов, стабилизаторов и других ингредиентов.

Список литературы

1. Аналитическая химия полимеров. Т. 2. / Под ред Г. Клайна. – М.: Мир, 1965. – 472 с.
2. Атлас спектров электронного парамагнитного резонанса. / Под ред. Лебедева Я.С., Воеводского В.В. – М.: Изд-во АН СССР, 1962.
3. Безуглый В.Д. Полярография в химии и технологии полимеров – Л.: Химия, 1968. – 380 с.
4. Березин В. Г. Газовая хроматография в химии полимеров. М.: Наука, 1972. – 286 с.
5. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия. – М.: Высш. шк., 1987. – 367 с.
6. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы. – М.: Высш. шк., 1989. – 288 с.
7. Горфинкель М. И. Метод масс-спектрометрии в структурных исследованиях. Методическое пособие. – Новосибирск.: Изд-во НГУ, 1969. – 68 с.
8. Дехант Н., Данц Р., Киммер В., Шмельке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Пер. с нем. – М.: Химия, 1976. – 472 с.
9. Драго Р. Физические методы в химии. Т.1. – М.: Мир, 1981. – 424 с.; Т.2. – М.: Мир, 1981. – 456 с.
10. Жилевич И.И., Немировский Е.Л. Электрофотография. – М.: Искусство, 1961. – 257 с.
11. Иванчев С. С. Радикальная полимеризация. – Л.: Химия, 1985. – 280 с.
12. Калинина Л.С. Качественный анализ полимеров – М.: Химия, 1975. – 248 с.
13. Киреев В.В. Основы физики полимеров. Учебное пособие. – М.: Изд-во МХТИ, 1970. – 160 с.
14. Крыжановский В.К., Бурлов В.В. Прикладная физика полимерных материалов. – СПб: Изд-во СПбГТИ (ТУ), 2001. – 261 с.
15. Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д. Производство изделий из полимерных материалов: учеб. пособие – СПб.: Профессия, 2004. – 464 с.
16. Кузнецов Е. В., Дивгун С. М., Бударина Л. А., Авакумова Н. И., Куренков В. Ф. Практикум по химии и физике полимеров. М.: Химия, 1977. – 256 с.

17. Кулезнев В. Н., Шершнева В. А. Химия и физика полимеров. – М.: Высшая школа, 1988. – 312 с.
18. Куплетская Н.Б., Казизина Л.А. Применение ИК-, ЯМР-, УФ-спектроскопии в органической химии. – М.: Высш. шк., 1971. – 275 с.
19. Ляпков А.А. Полимеризация 9-винилкарбазола в растворе под действием диэтилалюминийхлорида. Дис. канд. хим. наук. – Томск, 1988. – 130 с.
20. Ляпков А.А., Ионова Е.И., Сутягин В.М., Никонова М.А. Кинетические закономерности катионной полимеризации 9-винилкарбазола под действием тетрахлорида титана // Известия Томского политехнического университета, 2008. – Т. 313 – № 3. – С. 59–64.
21. Ляпков А.А., Сутягин В.М., Лопатинский В.П., Кинетические закономерности катионной полимеризации 9-винилкарбазола // Известия Томского политехн. ун-та, 2004. – Т. 307. – № 4. – С. 108–113.
22. Ляпков А.А., Сутягин В.М., Лопатинский В.П., Кубиц З.Г. ИК-спектроскопический метод наблюдения за кинетикой полимеризации 9-винилкарбазола // Высокомолекул. соедин., 1987. – Т. А29. – № 12. – С. 2670–2672.
23. Новиков В.Т., Ляпков А.А., Кубиц В.В. Установка для изучения кинетики реакций полимеризации методом остановленной струи с регистрацией в ИК-области спектра // Высокомолекул. соедин., 1987. – Т. А29. – № 12. – С. 2673–2674.
24. Олейник Э.Ф. и др. Спектроскопические методы исследования полимеров (Сборник статей). – М.: Знание, 1975. – 64 с.
25. Пентин Ю.А., Курамшина Г.М. Основы молекулярной спектроскопии. – М.: Мир, 2008. – 398 с.
26. Петров А.В., Лопатинский В.П., Сутягин В.М. Исследование диэлектрической релаксации поли-9-винил- и 3-замещенных 9-винилкарбазолов // Информэлектро. Деп.58-9181 от 2.03.81. – Библ. ВИНТИ. Депонированные рукописи, 1981. – №6. – С. 152.
27. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. Т. 1. – М.: Мир, 1983. – 384 с.; Т. 2. – М.: Мир, 1983. – 480 с.
28. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 335 с.

29. Свердлова О. В. Электронные спектры в органической химии. – Л.: Химия, 1985. – 248 с.
30. Сергеев Г.Б., Казанская Н.Ф, Ужинов Б.М. и др. Экспериментальные методы химической кинетики. / Под ред. Н.М. Эммануэля. Учеб. пособие для ун-тов. – М.: Высш. шк., 1971. – 176 с.
31. Слоним И.Я., Любимов А.Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. – М.: Химия, 1966. – 340 с.
32. Сутягин В. М. Экспериментальные методы исследования полимеризации и сополимеризации. Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 1988. – 95 с.
33. Сутягин В.М., Лопатинский В.П. Полимеры на основе карбазола. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 448 с.
34. Сутягин В.М., Лопатинский В.П. Исследование реакционной способности некоторых виниловых соединений // Ж. физ. химии, 1985. – Т. LIX. – № 1. – С. 204–206.
35. Сутягин В. М., Ляпков А. А. Определение относительных констант совместной полимеризации винильных мономеров. Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 1995. – 100 с.
36. Сутягин В. М., Ляпков А. А. Эмпирический подход к оценке параметров реакционной способности винильных мономеров в радикальной гомо(со)полимеризации // Изв. Вузов. Химия и хим. технология, 2002. – Т. 45. – Вып. 3. – С. 113–123.
37. Сутягин В.М., Ротарь О.В. Физические методы в химии полимеров. Учебное пособие. – Томск: изд-во ТПУ, 1992. – 56 с.
38. Технические свойства полимерных материалов: Уч.-справ. пос. / В. К. Крыжановский, В. В. Бурлов, А. Д. Паниматченко, Ю. В. Крыжановская – СПб.: Профессия, 2003. – 240 с.
39. Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. / Под ред. А. Ф. Николаева. – Л.: Химия, 1971. – 416 с.
40. Филимонов В.Д., Сироткина Е.Е. Химия мономеров на основе карбазола. – Новосибирск: Наука, 1995. – 534 с.
41. Хаслам Дж., Виллис Г.А. Идентификация и анализ полимеров / Пер. с нем. – М.: Химия, 1969. – 432 с.
42. Х. Савада. Термодинамика полимеризации. – М.: Химия, 1979. – 312 с.
43. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высшая школа, 1981. – 656 с.

44. Элиот А. Инфракрасные спектры и структура полимеров / Пер. с англ. – М.: Мир, 1972. – 150 с.
45. Эмсли Дж., Финей Дж, Сатклиф Ф.Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. Т.2. – М.: Мир, 1969. – 546 с.
46. Энциклопедия полимеров. Т.1. – М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1972. – 1224 с.; Т.2. – М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1974. – 1032 с.; Т.3. – М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1977. – 1150 с.
47. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа. – М.: Мир, 1989. – 608 с.
48. Dall'Asta G., Casalle A. La polimerizzazione dell'N-vinilcarbazolo mediante catalisi cationica coordinata// Atti Accad. Naz. Lincei. Rend. Cl. Sci. Fis., Mat., Nat., 1965. – V. 39. – № 5. – P. 291–297.
49. Dandel R., Lefevr R., Moser C. Quantum Chemistry Methods and Application. – N-Y., 1959. – 572 p.
50. Kimura A., Yoshimoto Sh., Akana Y., Hirata H., Kusabayashi Sh., Mikawa H., Kasai N. Crystallinity of Poly-N-vinylcarbazole. // J. Polym. Sci. 1970. V. A28. № 4. P. 643–648.
51. Sundararajan P.R. Conformational Aspect of Poly(N-vinylcarbazole) // Macromolecules, 1980. – V.13. – № 3. – P. 512–517.

Учебное издание

СУТЯГИН Владимир Михайлович
ЛЯПКОВ Алексей Алексеевич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Учебное пособие

Издано в авторской редакции

Научный редактор *доктор химических наук,*
профессор В.М. Сутягин
Компьютерная верстка *А.А. Ляпков*
Дизайн обложки *О.Ю. Аршинова*

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 29.07.2010. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 8,14. Уч.-изд. л. 7,37.
Заказ 1267-10. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru