

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Методы исследования современных полимерных материалов

Учебно-методическое пособие

Рекомендовано методической комиссией химического факультета для студентов ННГУ, обучающихся по дисциплине ДС Р.01 «Методы исследования полимеров», по направлению подготовки 020100 «Химия» и специальностям 020101 «Химия», 020801 «Экология»

Нижний Новгород

2012

УДК 678.01:53
ББК 24.7
3-17

3-17 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОВРЕМЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ: Составитель: Замышляева О.Г. Учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 90 с.

Рецензент: к.х.н., доцент **Маркин А.В.**

Учебно-методическое пособие (УМП) соответствует тематике учебно-научного инновационного комплекса УНИК-1 – «Новые многофункциональные материалы и нанотехнологии». Комплекс УНИК-1 развивается в рамках приоритетного направления развития ННГУ как национального исследовательского университета «Информационно-телекоммуникационные системы: физические и химические основы, перспективные материалы и технологии, математическое обеспечение и применение», представляющего интерес для развития системы образования и повышения качества подготовки специалистов в ННГУ.

В данном УМП изложены возможности физико-химических методов исследования применительно к современным полимерным материалам, кроме того, затронуты некоторые проблемы современной химии высокомолекулярных соединений, одной из которых является создание функциональных полимерных материалов с заданным комплексом свойств.

УМП предназначено для студентов 4 и 5 курсов химического факультета обучающихся по направлению подготовки 020100 «Химия» и специальностям 020101 «Химия» и 020801 «Экология», которые знакомы с основными понятиями и законами химии и физики высокомолекулярных соединений, методами их синтеза, кинетическими и термодинамическими закономерностями полимеризации и поликонденсации, фазовыми и физическими состояниями полимеров, их надмолекулярной структурной организацией. Изложенный в УМП материал ознакомит студентов со спецификой физико-химических методов анализа применительно к современным полимерным материалам, а выполнение практических работ на современном оборудовании поможет получить будущим дипломированным специалистам навыки работы, что может быть в дальнейшем использовано в научных и производственных лабораториях.

Содержание УМП соответствует программе курса «Методы исследования полимеров».

УДК 678.01:53
ББК 24.7

СОДЕРЖАНИЕ

	Оглавление.....	3
	Введение.....	5
ГЛАВА 1.	ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СИНТЕЗА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	7
1.1.	Физические методы.....	7
1.1.1.	Термометрический метод.....	7
1.1.2.	Измерение диэлектрических потерь.....	9
1.1.3.	Спектроскопические методы.....	9
1.1.4.	Калориметрия.....	10
1.1.5.	Полярография.....	11
1.2.	Химические методы.....	12
1.2.1.	Бромид-броматный метод.....	12
1.2.2.	Меркуриметрическое титрование.....	12
1.2.3.	Гидролитическое оксимирование.....	12
ГЛАВА 2.	ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА ПОЛИМЕРОВ.....	13
2.1.	Метод ЭПР.....	13
2.2.	Метод ЯМР.....	14
2.3.	Метод ИК-спектроскопии.....	17
2.4.	Возможности метода масс-спектрометрии.....	18
2.5.	Метод рентгено-структурного анализа.....	19
2.6.	Химический анализ (метод Кельдаля).....	20
ГЛАВА 3.	РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ.....	22
3.1.	Молекулярно-массовые характеристики полимеров.....	22
3.2.	Методы фракционирования полимеров.....	24
3.2.1.	Разбавленные растворы.....	29
3.2.1.1.	Метод светорассеяния.....	29
3.2.1.2.	Седиментации и диффузии.....	35
3.2.2.	Концентрированные растворы полимеров.....	41
ГЛАВА 4.	МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	45
4.1.	Методы термического анализа полимеров.....	45
4.2.	Транспортные и диффузионные методы (зондовые методы).....	46
4.2.1.	Обращенная газовая хроматография.....	48
4.2.2.	Спектроскопия времен аннигиляции позитронов.....	50
4.2.3.	Диффузия газов в полимерах.....	55
4.3.	Механические методы.....	57
4.4.	Электрические методы.....	62
ГЛАВА 5.	СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ В МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА И В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ.....	64
5.1.	Изучение коллоидно-химических свойств дифильных макромолекул в монослоях и пленках Ленгмюра-Блоджетт.....	64

5.2.	Поверхностные свойства пленок.....	68
5.3.	Атомно-силовая микроскопия.....	73
ГЛАВА 6.	Практические работы.....	75
6.1.	Работа 1. Изучение кинетики радикальной полимеризации бутилметакрилата в присутствии небольших количеств сверхразветвленного полимера на термографической установке...	75
6.2.	Работа 2. Качественный анализ сополимеров ПБМА-ПФГ методом ИК-спектроскопии.....	77
6.3.	Работа 3. Определение ММР сополимеров методом ГПХ. Анализ интегральных и дифференциальных кривых распределения.....	78
6.4.	Работа 4. Определение прочностных характеристик пленок сополимеров ПБМА-ПФГ.....	82
6.5.	Работа 5. Получение изотерм поверхностного давления сжатие- расширение для дифильных полимеров.....	83
6.6.	Литература.....	88

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры в последнее время нашли широкое применение в современном мире благодаря своим уникальным потребительским свойствам. В связи с чем, на полимерные материалы часто возлагаются ответственные задачи при создании конструктивно сложных материалов, например, мембран для ультратонкой очистки и разделения веществ на молекулярном уровне, анизотропных сред с перестраиваемой архитектурой, при изготовлении сложных элементов различных приборов и устройств (микроэлектроника), при создании древесно-полимерных композитов.

Своим развитием химия высокомолекулярных соединений во многом обязана физико-химическим методам анализа. Эти методы активно участвуют в различных стадиях получения полимерных материалов, где обычно преобладают исключительно химические приемы. В УМП рассмотрены физико-химические методы исследования полимерных материалов наиболее распространенные в практике научных и производственных лабораторий. Умение использовать описанные методы будущему специалисту необходимо для усвоения теоретического материала, пройденного в ВУЗе и развитию практических навыков.

Целью УМП является в краткой форме ознакомить студентов с применением наиболее известных физико-химических методов исследования полимеров. Данная разработка не содержит теоретических основ всех физических методов исследования, поскольку они детально были рассмотрены в курсе «Физические методы исследования», преподаваемом на химическом факультете. Детально рассмотрены только основы методов, применяемых для изучения *полимеров* (методы светорассеяния, седиментации и диффузии, гель-проникающей хроматографии, зондовые методы, динамический-механический анализ, метод смачивания, особенности поведения дифильных полимеров в монослоях Ленгмюра и в твердых пленках Ленгмюра-Блоджетт), что обусловлено как разнообразием и особенностями строения объектов исследования, так и непрерывным развитием и совершенствованием аналитической аппаратуры, а также возрастающими требованиями к качеству полимерных материалов. В последней главе учебно-методического пособия приведены рекомендации по выполнению практических работ в рамках специального практикума, с описанием оборудования и методик проведения эксперимента.

Основные задачи УМП:

- ознакомить с особенностями применения физико-химических методов для изучения кинетических закономерностей радикальной полимеризации и активированной поликонденсации;
- показать возможности различных физико-химических методов идентификации полимерных материалов, изучения структуры полимеров и их химического строения;

- ознакомить с современными методами исследования разбавленных и концентрированных растворов полимеров различной архитектуры;
- проиллюстрировать методы исследования физико-химических и механических свойств полимерных материалов. Ознакомить с методами изучения процессов переноса газов и паров через полимерные материалы, и определением величины свободного объема (методом обращенной газовой хроматографии и аннигиляции позитронов), что может быть использовано для количественного описания процессов переноса в полимерах и является актуальной задачей в современном материаловедении;
- показать возможности методов, с помощью которых можно не только охарактеризовать гетерогенность поверхности полимерных пленок (метод атомно-силовой микроскопии), но и определить энергетические характеристики пленок методом смачивания с привлечением разнообразных методик (метод Зисмана, метод Оуэнса-Вэндта);
- продемонстрировать возможности методов изучения коллоидно-химических свойств дифильных полимеров в мономолекулярных слоях на границе раздела фаз вода-воздух и в твердых пленках Ленгмюра-Блоджетт.

ГЛАВА 1. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СИНТЕЗА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Рассмотрим некоторые из физико-химических методов, применяемых для описания процессов синтеза высокомолекулярных соединений.

Главной характеристикой реакций полимеризации и поликонденсации является скорость превращения мономера в полимер, которая может быть выражена выходом полимера, концентрацией мономера в реагирующей смеси и степенью превращения мономера в полимер.

На практике определить скорость полимеризации можно различными методами, например, гравиметрическим, дилатометрическим, термометрическим, спектрофотометрическим, хроматографическим, калориметрическим, путем измерения диэлектрических потерь и т.д. Кроме того, степень превращения мономера в полимер можно контролировать также и химическими методами по числу непрореагировавших двойных связей: бромметрическим, меркуриметрическим и методом гидролитического оксимирования.

1.1. Физические методы

1.1.1. Термометрический метод

Полимеризация ряда виниловых мономеров в массе характеризуется резким увеличением скорости реакции на определенных степенях превращения мономера в полимер. Это явление получило название «гель-эффекта». Причем, ход кинетических кривых определяется природой мономера, концентрацией инициатора и условиями проведения процесса. Теория гель-эффекта была разработана в конце 30-х начале 40-х годов нашего столетия. Было доказано, что особенность глубокой полимеризации связана с изменением ряда кинетических параметров ($k_{об}$, V , k_p , $[R\cdot]$), которые являются переменными. Если рассмотреть случай, когда использование метода стационарного состояния не вносит существенной ошибки (например, полимеризация метилметакрилата (ММА) до 20-50% конверсии), то при учете изменения кинетических параметров можно количественно описать полимеризацию до глубоких степеней превращения. В данном случае следует обратить внимание на возможное изменение скорости инициирования уже на начальных стадиях превращения.

Хорошо известно, что скорость полимеризации описывается уравнением:

$$-\frac{d[M]}{d\tau} = \frac{k_p}{k_o^{1/2}} (2fk_{расн})^2 [I]^{1/2} [M] \quad (1)$$

Если распад инициатора является реакцией первого порядка, то:

$$-\frac{d[I]}{d\tau} = k_{расн} [I] \quad (2)$$

$$[I] = [I_0] \exp(-k_{расн} \tau) \quad (3).$$

Подставив (3) в (1) получим:

$$-\frac{d[M]}{d\tau} = \frac{k_p}{k_o^{1/2}} (2k_{расн} f)^2 [I]^{1/2} \cdot \exp\left(-k_{расн} \cdot \frac{\tau}{2}\right) \cdot [M] \quad (4).$$

Применимость уравнения (4) для многих систем при полимеризации и в массе и в растворе при малых степенях превращения не вызывает сомнения. Но при полимеризации в вязких средах это уравнение не выполняется. По мере полимеризации скорость инициирования и величина f становятся переменными в связи с диффузионным механизмом реакции инициирования.

Экспериментальные и теоретические данные, характеризующие изменение всех кинетических параметров полимеризации в вязких средах, позволяют с достаточной точностью описать полимеризацию до глубоких степеней превращения. Процесс полимеризации сопровождается значительным выделением тепла. При этом каждой выделенной порции тепла точно соответствует то или иное число прореагировавших связей, т.е. степень превращения мономера в полимер. Термографический метод исследования кинетики экзотермических реакций основан на измерении скорости тепловыделения в реагирующей системе путем регистрации саморазогрева (T) реакционной смеси в ходе превращения, причем процесс необходимо проводить таким образом, чтобы величина T в любой момент времени не превышала 1-2°C. Только при соблюдении этого условия погрешность измерений, обусловленная искажением кинетической кривой из-за увеличения скорости превращения с ростом T по закону Аррениуса, не превышает 3-5%. Для исследования длительных процессов обычно применяют термографическую установку, в которой исследуемое вещество помещается в измерительную ячейку с плохими условиями теплового обмена между реакционным объемом и термостатирующей оболочкой. Включение между реакционным объемом и термостатирующей оболочкой некоторого теплового сопротивления приводит к тому, что уменьшаются до минимума градиенты температуры в исследуемом веществе, что позволяет термодатчик вынести из центра реакционной массы на ее поверхность. Расположение термодатчика на поверхности реакционного объема не только в значительной степени упрощает конструкцию измерительной ячейки, но и позволяет пренебречь возможным в ходе процесса изменением теплоемкости исследуемого вещества.

В данном случае тепловой баланс системы описывается уравнением:

$$mc \frac{dT}{d\tau} = Q_n \cdot \frac{d\Gamma}{d\tau} - \alpha \cdot S(T - T_0) \quad (5),$$

где m – масса исследуемого вещества, c – теплоемкость, T – температура полимеризата, T_0 – температура окружающей среды, $\frac{d\Gamma}{d\tau}$ – скорость процесса, Q_n – тепловой эффект реакции, α – коэффициент теплоотдачи, S – поверхность, через которую происходит теплообмен с окружающей средой.

Интегрируя уравнение (5) можно получить степень конверсии в любой момент времени τ :

$$\Gamma = \frac{mc}{Q}(T - T_0) + \frac{\alpha \cdot S}{Q} \int_0^{\tau} (T - T_0) d\tau \quad (6).$$

Предельная конверсия может быть получена из уравнения:

$$\Gamma_{np} = \frac{\alpha \cdot S}{Q} \cdot \int_0^{\tau} (T - T_0) d\tau \quad (7).$$

1.1.2. Изучение полимеризации путем измерения диэлектрических потерь

Этот метод может быть также использован для изучения кинетики радикальной полимеризации до глубоких степеней превращения. Содержание полимера в системе определяют по формуле:

$$P = \frac{1 - T_1/T_x}{1 - T_1/T_0} \quad (8),$$

где T_0 – отношение мощности, проходящий через резонатор в момент резонанса, отнесенный 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).

1.1.3. Спектроскопические методы

ИК-спектроскопия. Наиболее применимой для изучения кинетики полимеризации является ИК-спектроскопия, поскольку для нее характерен большой набор полос поглощения, отвечающий колебаниям почти всех функциональных групп (от 12500 до 10 см⁻¹). Основным условиям применения ИК-спектроскопии для изучения кинетических закономерностей является наличие спектрально разделенных характерных полос поглощения мономера, инициатора, растворителя. В Томском политехническом университете Сутягиным В.М. и др. была изучена полимеризация винилкарбазола с использованием метода остановленной струи с регистрацией спектра в ИК-области. Установка представляла собой резервуары с растворами реагентов, соединенные со струевым блоком, через который осуществлялась подача реагентов в камеру наблюдения (с отверстием для прохода ИК-лучей), где происходит полимеризации. Метод заключается в последовательной записи кинетической кривой в виде зависимости коэффициента пропускания от времени для раствора определенной концентрации мономера и инициатора. Запись кривой осуществлялась в широком временном интервале, запуск регистрирующей системы автоматически включался с подачей реагентов в камеру наблюдения. После того, как регистрирующее устройство показывало, что реакция полностью завершилась, через сливное отверстие удаляли мономерную смесь и промывали измерительную ячейку. Далее с использованием уравнения Ламберта-Бера находили коэффициент экстинкции полосы поглощения валентных колебаний винильной связи винилкарбазола, и учитывая толщину кюветы определяли константу скорости реакции.

УФ-спектроскопия. Этот метод можно также использовать для получения данных о кинетике химических реакций. Исходные вещества и продукты реакции способны поглощать в различных областях УФ-спектра. Проводят количественный анализ для построения калибровочных кривых, с помощью которых можно построить кинетические кривые изменения концентрации исследуемых веществ во времени. Обработав эти кривые определяют константу скорости реакции.

1.1.4. Калориметрия

Одним из информативных методов изучения кинетических закономерностей реакции поликонденсации является теплопроводящая реакционная калориметрия. Этот метод нашел широкое применение для изучения сверхразветвленных полимеров. Измерения проводят на микрокалориметре Кальве, в котором основная часть энергии, выделившейся в реакционной камере, выводится из реакционной зоны через систему термобатарей. Например, калориметр Кальве ДАК-1А автоматически регистрирует величину интегрального теплового потока, идущего от реакционной калориметрической ячейки через дифференциально включенные термобатареи к массивному центральному блоку термостата калориметра. Чувствительность его измерительных термобатарей составляет не менее 0.12 В/Вт. Электрическая схема обеспечивает измерения энергии тепловыделения не менее 98%.

Используя данный метод можно изучать не только полимеризационные процессы, но и реакции активированной поликонденсации. Например, была детально изучена активированная поликонденсация трис-(пентафторфенил)германа (ФГ) и бис-(пентафтор)фенилгермана (ДГ) в растворе ТГФ, при использовании в качестве активатора триэтиламина. Загрузку исследуемых веществ и процесс их смешения в калориметре проводили в атмосфере аргона. Одно из веществ (Et_3N) помещали в запаянную вакуумированную стеклянную ампулу с тонкостенным дном. Эту ампулу при помощи специального приспособления устанавливали в верхней части тефлоновой реакционной ячейки (высотой 0.11, диаметром 0.01м) калориметрического блока термостата калориметра. В ячейку предварительно в атмосфере аргона вводили другое вещество (раствор ФГ и ДГ в ТГФ). После установления теплового равновесия между калориметрическим блоком термостата калориметра и ячейкой с исследуемыми веществами реагенты смешивали, разбивая нижнюю часть стеклянной ампулы о дно ячейки. Упомянутое выше приспособление обеспечивало полное смешение компонентов и интенсивное их перемешивание. В конечный результат вводили поправку, которая учитывала разбивание стеклянной ампулы, перемешивание образующейся смеси и испарение растворителя в незаполненный образцом объем ампулы. Для определения величины поправки проводили холостые опыты. Температура измерений составила 25°C. Все полученные кривые тепловыделения имели 2 максимума, интенсивность которых определялась соотношением компонентов в реакционной смеси. Для анализа полученных

данных необходимо было провести аналогичные измерения для поликонденсации каждого из мономеров (ФГ и ДГ) в этих же условиях.

В результате было показано, что в реакции сополиконденсации по реакционной способности более активен ФГ по сравнению с ДГ, кроме того, с привлечением метода ^{19}F ЯМР удалось установить механизм формирования разветвленных макромолекул с различной архитектурой и определить степень ветвления (раздел 2.2).

1.1.5. Полярография

Этот метод основан на способности растворенных соединений окисляться или восстанавливаться на инертном электроде при наложении определенного потенциала. В результате протекания окислительно-восстановительных реакций, через раствор потечет ток, который измеряют миллиамперметром. По полученным данным строят зависимость силы тока от приложенного напряжения (или потенциала рабочего электрода), называемую полярограммой.

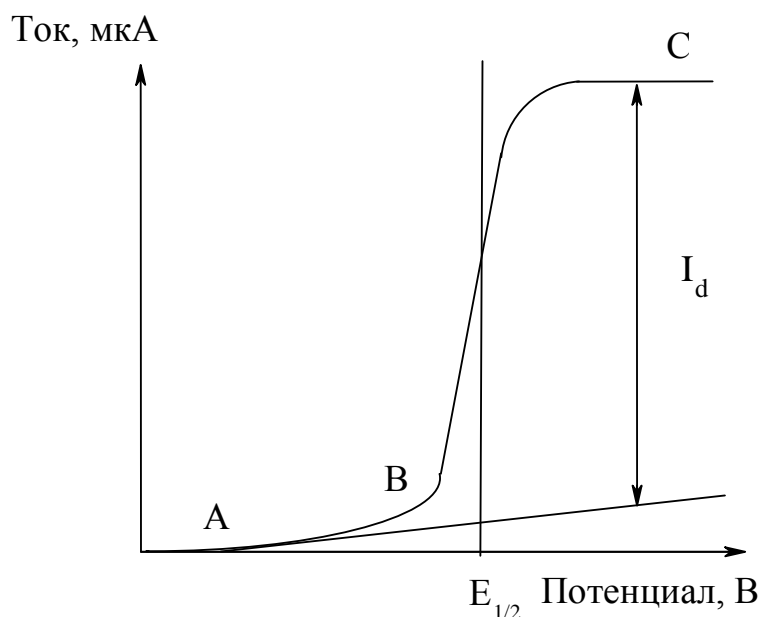


Рис. 1. Общий вид полярограммы

полярографически активного мономера при полимеризации позволяет определить конверсию мономера в полимер. С другой стороны полярографический контроль скорости расхода инициатора (при наличии данных о кинетике процесса) позволяет получить сведения о механизме обрыва и константе передачи цепи. Наиболее удобными инициаторами для этого метода являются пероксидные соединения и азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК).

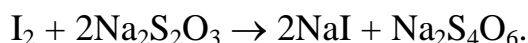
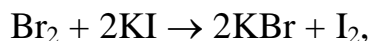
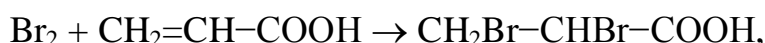
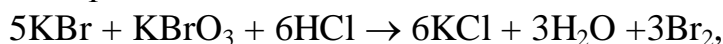
Очень удобен этот метод и для поликонденсационных процессов, когда один из мономеров (би- или трифункциональное соединение) обладает полярографической активностью и для сополимеризации. Так если мономеры 1 и 2 полярографически активны и их $E_{1/2}$ значительно различаются, то по значениям потенциалов полувольт восстановления мономеров, используя калибровочные графики $C_1 = f(I_d^1)$ и $C_2 = f(I_d^2)$, можно перейти к кинетическим

Главной величиной в полярографии является потенциал полувольт восстановления ($E_{1/2}$). Его определяют как точку перегиба на кривой (Рис. 1), соответствующую половине расстояния между остаточным током А и плато конечного предельного участка С. С помощью данного метода можно получить информацию о параметрах реакционной способности мономеров. При этом контроль концентрации

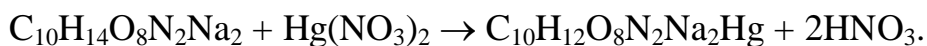
кривым расхода каждого из мономеров в процессе сополимеризации (C - концентрация, I_d - изменение высоты полярографической волны). Кроме того, величина $E_{1/2}$ связана с параметрами реакционной способности мономеров, что может быть использовано для нахождения относительных активностей мономеров r_1 и r_2 .

1. 2. Химические методы

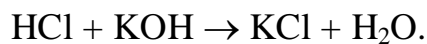
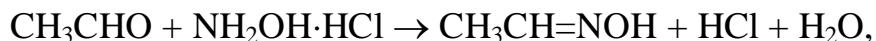
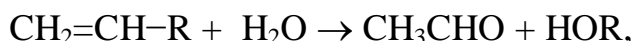
1.2.1. В бромид-броматном методе используют KBr и $KBrO_3$. При взаимодействии компонентов выделяется бром, который присоединяется к двойной связи мономера:



1.2.2. Метод меркуриметрического титрования реагента основан на присоединении азотнокислой ртути (II) по месту двойной связи мономера (акриловой или метакриловой кислоты) с последующим титрованием избытка азотнокислой ртути (II) трилоном Б. Реакции протекают по следующим уравнениям:



1.2.3. Метод гидrolитического оксимирования основан на реакции ацетальдегида, выделяющегося при гидролизе, например, винилового эфира с солянокислым гидросиламином и последующим титрованием соляной кислоты щелочью:



Кинетику полимеризации можно изучать и с помощью гравиметрического и dilatометрического методов. *Гравиметрический метод* (весовой) – один из наиболее простых и доступных, но существенным его недостатком является то что, один эксперимент дает только одну точку на графике. Более точным является *dilatометрический метод*, основанный на уменьшении объема реакционной массы в процессе полимеризации. Одно из достоинств этого метода возможность получения кинетических кривых при определенной температуре без выделения полимера.

ГЛАВА 2. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА ПОЛИМЕРОВ

Рассмотрим физико-химические методы, используемые для изучения микроструктуры, химического строения, состава сополимеров, которые в сочетании с методами контроля кинетических процессов могут оказаться полезными при установлении механизма формирования сложных макромолекулярных структур.

2.1. ЭПР – спектроскопия

В основе метода лежит явление резонансного поглощения энергии электромагнитных волн парамагнитными частицами, помещенными в постоянное магнитное поле. Поглощение представляет собой функцию неспаренных электронов, находящихся в образце полимера. По форме, интенсивности, положению и расщеплению спектра с использованием атласов спектров ЭПР можно идентифицировать природу радикала. Этот метод является единственным методом «прямого» наблюдения неспаренных электронов. Приборы выдают первую производную кривой поглощения энергии. Интенсивность линий ЭПР-спектра – это площадь под его кривой, которая пропорциональна числу неспаренных электронов в образце. За положение линии в спектре принимается точка, в которой первая производная спектра пересекает нулевой уровень.

В химии полимеров этот метод широко используется для изучения свободных радикалов, образующихся при окислении и деструкции полимеров (в том числе механодеструкции), полимеризации (фото-, радиационное иницирование и т.д.), что связано с высокой чувствительностью метода, которая позволяет обнаруживать концентрацию радикалов порядка 10^{-9} - 10^{-11} моль/л.

Общие принципы интерпретации спектров ЭПР. После регистрации ЭПР-спектра необходимо его интерпретировать. Для интерпретации изотропных спектров ЭПР пользуются следующими правилами:

1. Положения линий спектра должны быть симметричны относительно некоторого центра спектра. Асимметрия может быть обусловлена наложением двух спектров, и связана с различием в соответствующих g-факторах. Если константы сверхтонкого расщепления велики, то расщепления второго порядка могут приводить к асимметрии в положениях линий. Различия в ширинах линий могут быть вызваны медленным вращением радикала. Это также может быть причиной появления асимметрии спектра;
2. Если в спектре нет интенсивной центральной линии, то это указывает на наличие нечетного числа эквивалентных ядер с полуцелыми спинами.

Наличие центральной линии еще не исключает присутствия нечетного числа ядер.

3. Для ядер с $I=1/2$ сумма абсолютных значений констант сверхтонкого расщепления для всех ядер должна быть равна расстоянию (в гауссах) между крайними линиями, которые могут быть очень слабыми и даже вовсе не наблюдаться. Эта сумма равна $\sum_i n_i a_i$, где n_i - число ядер со сверхтонким расщеплением a_i .
4. Реконструкция спектра, если она верна, должна соответствовать экспериментальным положениям линий, в особенности по краям спектра. Если ширины линий равны и перекрывание незначительно, то относительные амплитуды линий должны соответствовать кратностям вырождения.
5. Расстояние между двумя соседними наиболее удаленными от центра линиями всегда равно наименьшей величине сверхтонкого расщепления.
6. Общее число энергетических уровней в системе для одного значения M_S дается выражением $\prod_i (2I_i + 1)^{n_i}$, где n_i - число ядер со спином I_i .
7. Максимально возможное число линий (при неразрешенных расщеплениях второго порядка) равно $\prod_i (2n_i I_i + 1)$, где n_i - число эквивалентных ядер со спином I_i .

В настоящее время имеется множество компьютерных программ для симуляции спектров ЭПР, в связи с чем, задача анализа сверхтонкой структуры значительно упростилась. Например, пакет программ WINEPR SimFonia позволяет загрузить экспериментальный спектр, определить величину g-фактора и приблизительно измерить некоторые наиболее очевидные константы СТС. Внося измеренные параметры спектра (g-фактор, тип ядер и их количество, величины констант СТВ), задав ширину и форму линии можно построить теоретический спектр. Затем симулированный спектр вычитается из экспериментального. Подгоняя параметры теоретического спектра, добиваются минимальной разницы между ним и экспериментальным спектром.

2.2. ЯМР – спектроскопия

Метод ЯМР основан на способности полимеров, помещенных во внешнее магнитное поле, поглощать электромагнитное излучение в области радиочастот (1.....500 МГц). В этом случае поглощение является функцией магнитных свойств атомных ядер, входящих в макромолекулу. В ЯМР активны, т.е. проявляются те объекты, которые содержат магнитные ядра, например, 1_1H , 2_1H , $^{19}_9F$, $^{14}_7N$, $^{31}_{15}P$ и др. Спектр ЯМР представляет собой зависимость интенсивности электромагнитного излучения от частоты (Гц). Смещение сигналов ЯМР под влиянием различного электронного окружения называется химическим сдвигом, который пропорционален электромагнитному полю и измеряется по

отношению к сигналу эталонного вещества, который имеет сигнал в более сильном поле, чем большинство протонов.

Интерпретацию спектров ЯМР полимеров необходимо начинать с установления химических сдвигов различных атомов в молекулах (Н, С, F и т.д.) с помощью корреляционных таблиц химических сдвигов и каталогов спектров ЯМР.

Этот метод очень широко используется в химии полимеров, поскольку с помощью него можно решать многие задачи: исследование процессов сшивания; определение тактичности в полимерах и сополимерах; изучение молекулярных взаимодействий в полимерных растворах; диффузии в полимерных пленках; совместимости полимеров и полимерных смесей; изучение конфигурации и конформации полимерных цепей; установление различий между блок-сополимерами, чередующимися полимерами и полимерными смесями, определение структуры полимера.

Для определения структуры полимеров используют значение химического сдвига между пиками и значение констант сверхтонкого расщепления, определяющих структуру самого пика поглощения. Различным группировкам соответствует определенное значение химического сдвига, что определяется электронным экранированием ядер. Эти характеристики свидетельствуют об окружении данной группировки. Для анализа структуры полимера необходимо:

- рассчитать химический сдвиг каждой группы и соотнести каждую из полученных групп пиков к соединениям или группировкам (как правило, используя таблицы химических сдвигов;

- определить какое спин-спиновое взаимодействие приводит к сверхтонкому расщеплению каждого из пиков;

- предположив структурную формулу звена макромолекулы, необходимо рассчитать интенсивность пиков и определить отношение количеств протонов в группах. Например, если общее количество протонов известно (из элементного анализа), можно определить количество протонов в каждой группе, что окончательно поможет установить структуру вещества.

Спектры ЯМР могут быть использованы и для характеристики разветвленности полимеров сложной архитектуры. Например, нами были изучены спектры ^{19}F ЯМР сополимеров на основе ФГ и ДГ. В данном случае атомы фтора различных поколений различимы вследствие поляризующего действия ионной пары в фокальной точке сверхразветвленной макромолекулы. В спектрах были обнаружены шесть сигналов в соотношении 2:2:1:1:1:2 (Рис. 1). Сигналы 158.5, 146.6, 125.8 ppm соответствуют атомам фтора концевых фенильных групп в *мета*-, *пара*- и *орто*-положениях соответственно. 127.1 м.д. - атомы фтора групп $-\text{C}_6\text{F}_4$, находящиеся между двумя эквивалентными атомами германия. Сигналы 128.2. и 136.3 ppm соответствуют атомам фтора групп $-\text{C}_6\text{F}_4$, находящихся между атомом германия с пентафторфенильными лигандами и атомом германия, связанным с атомом водородом.

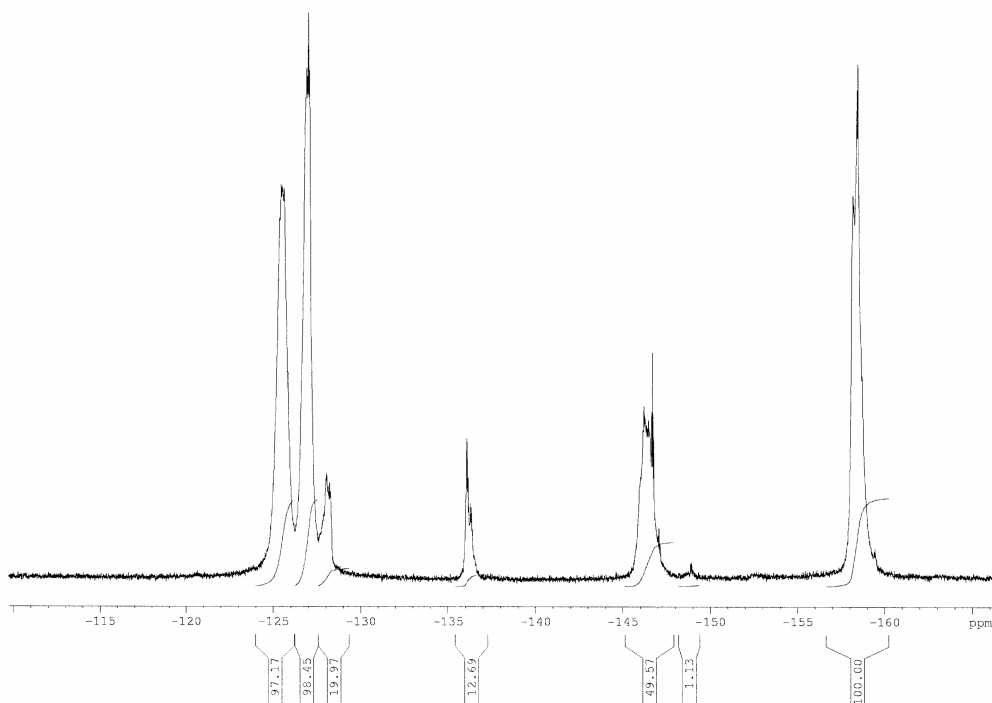


Рис. 1. ^{19}F ЯМР-спектр сополимера ФГ и ДГ, полученного в присутствии 20 % ДГ (таблица 1).

Степень разветвленности сополимеров на основе ФГ и ДГ оценивали по относительному содержанию *para*-атомов фтора (внешней оболочки сверхразветвленной макромолекулы) - F_p от общего количества атомов фтора рассчитанного для сверхразветвленной макромолекулы третьего поколения. $F_i = s_i / \sum s_i$, где s_i – эффективная площадь в спектре поглощения, отвечающая каждому типу ароматических фторов. Спектры ЯМР ^{19}F регистрировали на Фурье ЯМР-спектрометре «Bruker AM-500», 470.5 МГц (эталон гексафторбензол).

Таблица 1. Характеристики сополимеров, полученные методами светорассеяния (растворитель – хлороформ) и ^{19}F ЯМР

№	χ ДГ %,	$M_w \times 10^{-3}$ (светорас.)	$[\eta]$, $\text{см}^3/\text{г}$	R_h , нм	F_p
1	0	11	1.5	2.2	0.141
2	5	32	2.4	3.5	0.138
3	10	49	2.3	4.4	0.137
4	15	55	2.6	5.5	0.136
5	20	85	2.9	5.7	0.131
6	50	414	3.7	12	-

Для перфторированного полифениленгермана (ПФГ), полученного в отсутствии ДГ, найдено $F_p(D_3) = 0.144$, что практически соответствует

рассчитанному значению. Для полимера полученного из ДГ, рассчитанное значение $F_p(D_3) = 0.1176$; для сополимера при $[ФГ]/[ДГ]=1/3$ $F_p(D_3)=0.1386$. Во всех случаях исходили из разветвленной структуры с индексом ветвления на атоме германия равным 3 и 2 для ФГ и ДГ соответственно. Из таблицы видно, что для сополимеров характерно заниженное значение F_p , по сравнению с ПФГ, что может быть достигнуто лишь путем сшивания, за счет участия атома водорода звеньев ДГ в реакциях сшивки. Были проведены расчеты для сополимера состава $[ФГ]/[ДГ]=1/3$, в котором половина звеньев ДГ претерпела сшивку (~16.5 %). В этом случае найдено $F_p(D_3)=0.126$. Следует отметить, что расчеты были проведены исходя из общего для внутри- и межмолекулярной сшивки механизма, связанного с изменением соотношения между количеством групп $-C_6F_5$ и $-C_6F_4$.

Основными достоинствами метода ЯМР является сравнительная простота и возможность проводить абсолютные количественные определения (без калибровки), к ограничению следует отнести условие достаточной растворимости полимера (раствор не менее 3-5 %).

2.3. ИК-спектроскопия

Этот метод в значительной степени может дополнить ЯМР-спектральные исследования. В настоящее время имеются автоматизированные системы поиска, с помощью которых можно идентифицировать любое соединение, если оно было известно ранее. Но, к сожалению, основные задачи, решаемые в химии высокомолекулярных соединений, связаны с синтезом и изучением свойств полимеров, строение которых ранее не изучалось.

Поглощение в ИК-области любого вещества обусловлено колебаниями атомов, которые связаны с изменением межатомных расстояний (валентные колебания) и углов между связями (деформационные колебания). ИК-спектр является тонкой характеристикой вещества. Для идентификации полимеров необходимо снять спектр полимера (в виде пленки, в таблетках с KBr, в виде раствора) на ИК-спектрометре в виде зависимости относительной интенсивности проходящего света, а следовательно, и поглощаемого света от длины волны или волнового числа. Спектр полимера должен быть хорошо разрешимым. При идентификации полимерных материалов, как правило, сначала анализируют наличие полос поглощения в области валентных колебаний двойной связи (3000 и 1680...1640 cm^{-1}) и области деформационных колебаний этих связей (990..660 cm^{-1}). Если они есть в ИК-спектре, то полимер можно отнести к классу ненасыщенных полимеров. Далее, используя таблицы характеристических частот, делают полное отнесение других полос поглощения к определенным атомным группировкам, составляющим звено макромолекулы. Интерпретацию спектра осложняет тот факт, что полосы поглощения различных групп могут перекрываться, или смещаться в результате ряда факторов. В Таблице 1. приведены диапазоны характеристических частот некоторых групп.

Таблица 1. Характеристические частоты некоторых групп

Диапазон волновых чисел	Группа атомов
3600...3100 см ⁻¹	гидроксильная, первичная и вторичная аминогруппы
2400...2100 см ⁻¹	тройные С≡С, С≡N или С=C=C-связи
200...1500 см ⁻¹	карбонильные группы (альдегиды, карбоновые кислоты и их производные), полосы поглощения алкенов, ароматических соединений и гетероциклов, и содержащих связи С=C, С=N, N=N.
3100...3000 см ⁻¹	полосы валентных колебаний СН-связей в фрагментах =СН ₂ и =СН-, ароматических и гетероциклических колец
3000...280 см ⁻¹	полосы поглощения СН-связи алкильных групп
2270 см ⁻¹	соответствует колебаниям С=N-связи
1724 см ⁻¹	валентные колебания С=О в сложноэфирных группах

С помощью метода ИК-спектроскопии можно также определить и изучить межмолекулярные и внутримолекулярные водородные связи, т.к. их образование приводит:

- к сдвигу полосы в сторону меньших частот;
- уширению и увеличению интенсивности полосы, отвечающей валентному колебанию группы, участвующей в образовании водородных связей.

Для изучения водородных связей обычно снимают спектры полимеров при нескольких концентрациях в неполярном растворителе.

2.4. Возможности метода масс-спектрометрии

В основе этого метода лежит изучение химического строения, состава и свойств полимеров путем определения отношения массы к заряду m/e и количества ионов, получаемых при ионизации летучих продуктов разложения анализируемого полимера. Из-за высокой чувствительности и быстроты анализа (сотни анализов в 1 с), а также возможностью наблюдения за отдельным веществом в смеси, этот метод нашел широкое применение при изучении начальных стадий разрушения полимера в процессах деструкции. Кроме того, этот метод позволяет определять молекулярные массы полимеров с высокой точностью. Поскольку масса электрона ничтожно мала по сравнению с массой молекулы, задача идентификации масс-спектра сводится к выявлению линий молекулярных ионов и определению их массовых чисел. Линии молекулярных ионов наблюдаются только в 90 % масс-спектров.

Если анализировать масс-спектры полимера неизвестного строения, то можно столкнуться с рядом трудностей. Сначала необходимо определить молекулярную массу и элементный состав на основании массовых чисел характерных линий в спектре, далее, необходимо попытаться предположить к какому классу соединений относится данный полимер и возможность наличия каких-либо функциональных групп. Для этого рассматривают разности массовых чисел линии молекулярных ионов и ближайших к ней характерных линий или разность элементарных составов молекулярных и осколочных ионов.

В случае, когда природа полимера известна, и необходимо установить некоторые подробности его строения по известным закономерностям диссоциации при электронном ударе, данных масс-спектра оказывается достаточно для написания структурной формулы соединения.

2.5. Метод рентгено-структурного анализа

В основе метода лежит анализ дифракционной картины, полученной при рассеянии электромагнитного рентгеновского ($\lambda \sim 0.1$ нм) излучения рассеивающими центрами – электронными оболочками атомов. Метод рентгеноструктурного анализа позволяет однозначно определить все детали кристаллической структуры (координаты атомов, длины связей, валентные углы и т.д.). Полимеры изучают рентгенографией на малых углах. Это метод широко используется для определения степени кристалличности полимеров, под которым понимают отношение суммарного рассеяния кристаллитов к общему рассеянию от аморфных и кристаллических областей. Для этого исследуют по отдельности кривые интенсивности рассеяния для аморфного эталонного образца, кристаллического эталонного образца и образца полимера с неизвестной кристалличностью. Степень кристалличности вычисляют по формуле:

$$\chi_c = \frac{(I - I_a)_i - K}{(I_c - I_a)_i} \quad (1),$$

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 $I_c - I_a$, χ_c - степень кристалличности.

Если образец 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, а интенсивность рассеяния ниже этой линии (I_a) связана с аморфной фазой. Степень кристалличности χ_c рассчитывают по уравнению:

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

где s – величина вектора обратной решетки, равная $s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$, θ - половина угла отклонения дифрагированных лучей от направления падающих рентгеновских лучей, 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.

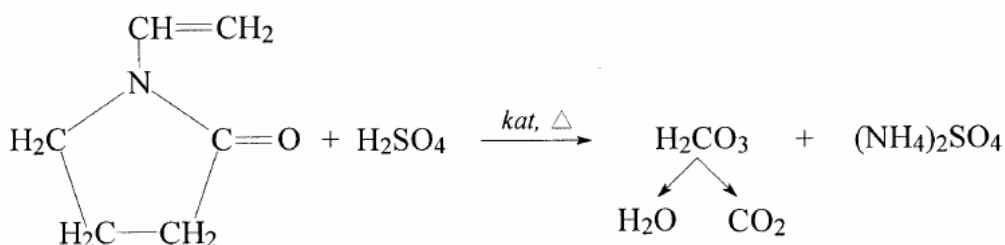
Применение этого метода анализа при изучении структуры полимеров осложняется тем, что полимер обычно состоит из кристаллических областей, распределенных в массе аморфного вещества, что приводит к получению рентгенограмм кристаллического вещества на широком размытом фоне. Анализируя такую рентгенограмму можно определить процентное содержание кристаллической фазы.

2.6. Химические методы

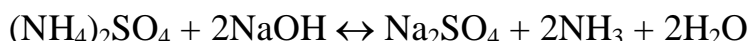
Одним из распространенных методов анализа состава азотсодержащих сополимеров является анализ Кельдаля.

Метод Кельдаля. Этот метод заключается в том, что азотсодержащее органическое вещество разлагают нагреванием с достаточным количеством концентрированной H_2SO_4 до количественного образования $(NH_4)_2SO_4$. Углерод при этом окисляется в угольную кислоту (H_2CO_3), а азот превращается в аммиак (NH_3), который остается в растворе в виде сернокислой соли.

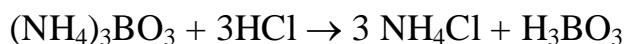
1. Разложение:



2. Перегонка:



3. Титрование:



Реакцию разложения ускоряют, прибавляя смешанный катализатор, состоящий из ртути сернокислой, сульфата магния и селена. После окончания разложения жидкость пересыщают NaOH , аммиак отгоняют и титруют раствором HCl .

Содержания азота, например, в блок-сополимере ПС-ПНВП определяют по следующей формуле:

$$\begin{aligned}
 m_{\text{ВПД}} &= \frac{M_{\text{ВПД}}(V - V_{\text{эл}})}{10^5}, \\
 m_{\text{см}} &= m_{\text{нав}} - m_{\text{ВПД}}, \\
 n_{\text{ВПД}} &= \frac{m_{\text{ВПД}}}{M_{\text{ВПД}}}, \\
 n_{\text{см}} &= \frac{m_{\text{см}}}{M_{\text{см}}},
 \end{aligned}$$

$$\omega(\text{ВПД})\% = \frac{n_{\text{ВПД}}}{n_{\text{ВПД}} + n_{\text{ВПД}}}$$

где V – объем 0.01 н НСІ, пошедший на титрование образца, $V_{\text{эл}}$ – объем 0.01 н НСІ, пошедший на титрование глухого опыта.

ГЛАВА 3. РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

Молекулярно-массовое распределение является одной из важнейших характеристик высокомолекулярных соединений, которая отражает кинетический процесс полимеризации и определяет эксплуатационные характеристики полимеров, предсказывая пути его переработки. Рассмотрим в данном разделе понятие молекулярно-массового распределения полимеров и возможные методы их фракционирования.

3.1. Молекулярно-массовые характеристики полимеров

Основными молекулярно-массовыми характеристиками полидисперсных полимеров являются средние молекулярные массы (ММ), функции молекулярно-массового распределения (ММР) и кривые распределения, соответствующие этим функциям.

Для того, чтобы количественно охарактеризовать распределение полимера по ММ, необходимо рассчитать относительное количество фракций, содержащих макромолекулы одинаковой ММ. Это можно сделать двумя способами - исходя из числа или суммарной массы макромолекул. В первом случае находится числовая доля фракции:

$$q_{n(i)} = \frac{n_i}{\sum_i n_i}, \quad (1)$$

где n_i – число макромолекул фракции "i", имеющих ММ, равную M_i ; $\sum_i n_i$ – общее число макромолекул в полимере.

Во втором случае находится массовая доля:

$$q_{w(i)} = \frac{m_i}{\sum_i m_i} = \frac{n_i M_i}{\sum_i n_i M_i}, \quad (2)$$

где $m_i = n_i M_i$ – масса фракции "i", т.е. суммарная масса макромолекул, имеющих ММ, равную M_i ; $\sum_i n_i M_i$ – общая масса полимера.

Средняя ММ полидисперсного полимера является средневзвешенной величиной, вклад в которую каждой из фракций определяется ее ММ и относительным количеством. Из последнего следует, что для полидисперсного полимера характерны две средние ММ – среднечисловая ММ \bar{M}_n :

$$\bar{M}_n = \sum_i q_{n(i)} M_i = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad (3)$$

и среднемассовая ММ \bar{M}_w :

$$\overline{M}_w = \sum_i q_{w(i)} M_i = \frac{\sum_i q_{n(i)} M_i^2}{\sum_i q_{n(i)} M_i}. \quad (4)$$

Из выражения (3) следует, что среднечисловая ММ равна общей массе макромолекул, деленной на их число.

При экспериментальном изучении ММР обычно имеют дело с непрерывными кривыми и функциями распределения. Значение непрерывной дифференциальной числовой функции распределения $f_n(M)$ равно числовой доле макромолекул с ММ от M до $M+dM$, деленной на dM ; значение непрерывной массовой функции распределения $f_w(M)$ равно массовой доле макромолекул с ММ от M до $M+dM$, деленной на dM .

Непрерывные дифференциальные числовые и массовые функции связаны между собой, как и соответствующие дискретные функции, простым соотношением:

$$f_w(M) = (M/\overline{M}_n) \cdot f_n(M) \quad (5).$$

Помимо дифференциальных, широко используются интегральные функции распределения:

- значение (ордината) *интегральной числовой функции* распределения $F_n(M)$ равно числовой доле макромолекул, имеющих ММ от минимальной до заданной M ;
- значение (ордината) *интегральной массовой функции* распределения $F_w(M)$ равно массовой доле макромолекул, имеющих ММ от минимальной до заданной M .

Важной характеристикой полидисперсного полимера является ширина ММР. Отношение $\overline{M}_w/\overline{M}_n$, которое характеризует ширину ММР, называют коэффициентом полидисперсности Шульца. Часто в соотношениях, характеризующих ММР полимера, вместо ММ используется степень полимеризации $p = M/M_0$, где M и M_0 – молекулярные массы полимера и мономера.

Средние молекулярные массы \overline{M}_n , и \overline{M}_w определяются с помощью абсолютных методов, так как их вычисления проводятся без всяких предположений о форме и размерах макромолекул. Среднечисловая молекулярная масса \overline{M}_n может быть определена любым методом, основанным на измерении коллигативных (т.е. зависящих только от числа частиц) свойств растворов полимеров: осмометрия, эбуллиоскопия, криоскопия, изотермическая перегонка, измерение тепловых эффектов конденсации, а также по данным количественного определения концевых функциональных групп макромолекул какими-либо физическими или химическими методами. Среднемассовое значение \overline{M}_w , можно определить, например методом светорассеяния.

Практически кривые ММР получают в результате фракционирования полимеров, т.е. осуществляя различными методами разделения образца полимера на фракции с разными молекулярными массами.

3.2. Методы фракционирования полимеров

Разделение полимера на фракции основано на том, что критические температуры растворения полимеров зависят от их молекулярной массы. Не смотря на то, что раствор полимера представляет собой многокомпонентную систему (из-за наличия в полимере макромолекул с разными ММ) можно его рассматривать как квазибинарную систему, поскольку при фазовом расслоении такой многокомпонентной системы обычно наблюдается образование и сосуществование только двух фаз.

Составы фаз, образующихся при расслоении раствора полимера, неодинаковы и могут быть определены из условия равновесия $\mu_z = \mu'_z$, означающего, что химические потенциалы z -мера в сосуществующих фазах одинаковы. Пусть μ'_z относится к более концентрированной фазе, а μ - к более разбавленной фазе. Выражения для μ и μ'_z могут быть получены из уравнения для изобарно-изотермического потенциала раствора полимера:

$$\Delta G_{см} = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + n_1 \varphi_2 \chi) \quad (6),$$

где $\chi = \Delta W/RT$ некоторый безразмерный параметр, а ΔW - энергия взаимообмена, связанная с энтальпией смешения.

Необходимо учесть, что полимер полимолекулярный, и принять параметр χ независимым от ММ полимера:

$$\Delta G_{см} = RT \left(n_1 \ln \varphi_1 + \sum_i n_i \ln \varphi_i + \chi n_1 \sum_i \varphi_i \right) \quad (7),$$

где n_i и φ_i - соответственно, число молей и объемная доля полимера с i -звеньями в цепи. Опуская все математические выкладки, запишем выражение для состава фаз, находящихся в равновесии:

$$\frac{\varphi'_z}{\varphi_z} = e^{\sigma z} \quad (8).$$

Это основное уравнение теории фракционирования. Оно показывает распределение полимера со степенью полимеризации z между двумя фазами. Безразмерный параметр σ зависит от природы полимера, растворителя и состава фаз, но не зависит от z .

Из уравнения (8) следует:

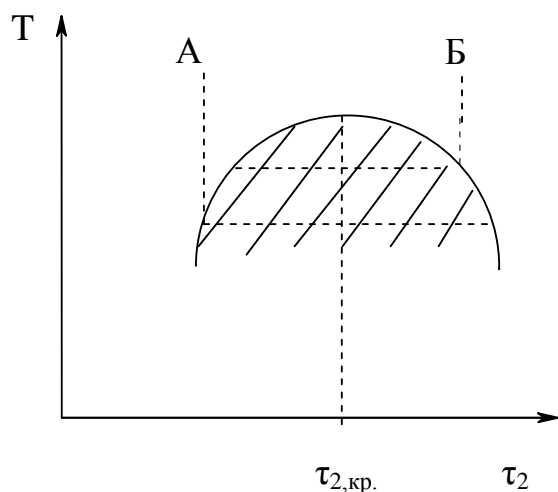
- при любом значении σ для разных z -меров соотношение φ'_z/φ_z будет различно, т.е. разделение фаз сопровождается фракционированием полимера;

- обычно $\sigma > 0$ и $\varphi'_z > \varphi_z$, т.е. любые z -меры независимо от z присутствуют в более концентрированной фазе, т.е. макромолекулы низкой ММ всегда содержатся в высокомолекулярной фракции каждая фракция имеет свое ММР, конечно, более узкое, чем исходный полимер;

- чем больше степень полимеризации z -мера, тем больше для него отношение φ'_z/φ_z .

Кроме того, фактическое разделение полимера зависит не только от степени полимеризации, но и от соотношения объемов образующихся фаз. Если объем концентрированной фазы мал, то низкомолекулярный продукт весь останется в разбавленной фазе.

Для фракционирования необходимо брать очень разбавленные растворы с концентрацией ниже критической. При охлаждении такого раствора (рис. 1, точка А) происходит разделение фаз с образованием более концентрированной второй фазы. Раствор с концентрацией выше критической не подходит для фракционирования (Точка Б, рис. 1).



Критическую концентрацию $\varphi_{2,крит}$ можно определить по формуле:

$$\varphi_{2,крит} = \frac{1}{z^{1/2}} \quad (9).$$

Например, при среднечисловой молекулярной массе 10^6 $z \approx 10^4$ и $\varphi_{2,крит} = 0.01$. Т.е. исходная концентрация раствора такого полимера при фракционировании должна быть много меньше 0.01.

Методы фракционирования. Большинство методов фракционирования основаны на зависимости растворимости полимера от его ММ. Чем больше ММ, тем хуже растворимость. Влиять на растворимость можно изменяя температуру раствора или изменяя состав растворителя.

Различают два типа фракционирования: *препаративное* (при котором фракции выделяют так, что их свойства могут быть изучены), и *аналитическое*, при котором получают кривую распределения без выделения отдельных фракций.

К *препаративным методам* относятся методы *фракционного осаждения* и *фракционного растворения*. Наиболее часто используемый метод фракционного осаждения состоит в последовательном осаждении из раствора полимера ряда фракций, молекулярные массы которых монотонно убывают. Это можно сделать различными способами:

- добавлением осадителя к раствору полимера;
- испарением растворителя, если полимер был предварительно растворен в смеси растворитель-осадитель;
- изменением температуры раствора, которое приводит к ухудшению качества растворителя.

Метод фракционного растворения состоит в последовательном экстрагировании полимера серией жидкостей, растворяющая способность которых по отношению к данному полимеру последовательно возрастает. Исходный полимер может быть твердым, в виде коацервата, пленки, на

инертном или активном носителе. Получаемые фракции обладают последовательно возрастающей молекулярной массой.

К *аналитическим методам* фракционирования относятся: ультрацентрифугирование, турбидиметрическое титрование, гель-проникающая хроматография и т.д.

Турбидиметрическое титрование заключается в измерении мутности раствора полимера при добавлении к нему осадителя. Если раствор полимера достаточно разбавлен, то макромолекулы полимера, выделяющегося при добавлении осадителя, остаются в виде устойчивой суспензии, обуславливающей мутность раствора. По мере добавления осадителя мутность раствора растет до тех пор, пока не выделится весь полимер, после чего мутность остается постоянной. Результаты титрования представляют в виде зависимости оптической плотности раствора, которая пропорциональна мутности, от объемной доли осадителя. В этом методе есть *два главных допущения*:

- принимается, что количество осадителя, необходимое для начала осаждения полимера (критический объем осадителя или порог осаждения) зависит от концентрации полимера в момент осаждения (C) и его молекулярной массы (M) по уравнению:

$$\gamma_{кр} = k \lg C + f(M) \quad (10),$$

где $\gamma_{кр}$ - объемная доля осадителя при пороге осаждения, k – константа, $f(M)$ - некоторая функция ММ значение которой определяют из калибровочных титрований узких фракций полимера с известными ММ;

- полагают, что мутность пропорциональна количеству осажденного полимера и при добавлении небольшого количества осадителя ($\Delta\gamma$) увеличение мутности ($\Delta\tau$) связано только с выделением макромолекул определенной длины z .

Ценность метода – быстрота и возможность работать с очень малыми количествами полимера (несколько мг). Метод оказывается очень полезным при подборе систем осадитель-растворитель для препаративного фракционирования, при определении пределов растворимости сополимеров, для качественной оценки ММР полимеров при изучении механизма полимеризации и т.д.

Фракционирование по методу гель-проникающей хроматографии осуществляется по принципу молекулярного сита (хроматографическое разделение молекул происходит только по размеру, за счет их различной способности проникать в поры, и не зависит от химической природы компонентов). Этот метод объединяет в себе непрерывное фракционирование образца, которое основывается на различии в межфазном распределении веществ, движущихся вместе с растворителем (подвижная фаза) сквозь высокодисперсную среду неподвижной фазы и последующий анализ фракций. Принципиальной особенностью метода является возможность разделения молекул по их размерам в растворе в диапазоне молекулярных масс от 10^2 до

10^8 , что делает его незаменимым для исследования синтетических и биополимеров.

Принцип метода ГПХ. При фракционировании этим методом через колонку, заполненную частицами пористого сорбента в растворителе, пропускают раствор полидисперсного полимера, при этом молекулы стремятся диффундировать в растворитель, который находится в порах, т.е. проникают в поры. При постоянном потоке растворителя растворенное вещество движется вдоль колонки, и макромолекулы будут проникать в поры лишь тогда, когда их концентрация вне пор окажется больше чем в порах. Когда зона растворенного вещества покидает данный участок сорбента, концентрация образца внутри сорбента становится больше, чем вне его, и макромолекулы вновь диффундируют в поток подвижной фазы. Этот процесс повторяется циклически по всей длине колонки. В полидисперсном полимере всегда есть доля «коротких» макромолекул, которые легко проникают во все поры сорбента, доля более «крупных» макромолекул, способных проникать лишь в часть пор и «большие» макромолекулы, которые не проникают в поры совсем, являются «запретными» для пор данного размера. В соответствии с разной способностью к проникновению в поры, макромолекулы удерживаются в колонке разное время: первыми из колонки вымываются «запретные» большие макромолекулы, последними – самые маленькие. Такое разделение в хроматографической колонке называется методом «пространственного запрета». Время, в течение которого полимерные молекулы удерживаются в порах, называется *временем удерживания* t_r . Т.е. это среднее время прохождения макромолекулы по колонке с момента ввода пробы до некоторого расстояния, равного длине колонки. Время удерживания t_r является основной экспериментально определяемой характеристикой хроматографического процесса.

Еще один параметр, которым наиболее часто пользуются в хроматографии – «удерживаемый объем» - V_r , который связан с временем удерживания:

$$V_r = t_r \cdot v \quad (11),$$

где v – объемная скорость протекания растворителя через колонку (мл/мин), которая задается в начале эксперимента.

Удерживаемый объем – это количество миллилитров растворителя, которое необходимо пропустить через колонку для вымывания образца из пор сорбента. Эта величина связана с размером макромолекул аналогично времени удерживания: V_r минимален для «запретных» молекул и максимален для полностью проникающих в поры макромолекул.

Объем эксклюзионной колонки можно выразить суммой трех слагаемых:

$$V = V_o + V_s + V_d \quad (12),$$

где V_o – «мертвый» промежуточный объем колонки, т.е. объем растворителя, между частицами сорбента (объем подвижной фазы); V_s – объем пор, занятый растворителем (объем неподвижной фазы); V_d - объем матрицы сорбента без учета пор.

Полный объем растворителя в колонке V_t (полный объем колонки), представляет собой сумму объемов подвижной и неподвижной фаз:

$$V_t = V_o + V_s \quad (13).$$

Равновесный коэффициент распределения макромолекул между подвижной и неподвижной фазами k_α характеризует вероятность диффузии макромолекул в поры и зависит от соотношения размеров молекул и пор, а также определяет удерживание молекул в эксклюзионной колонке:

$$k_\alpha = C_s/C_o \quad (14),$$

где C_s – концентрация вещества в неподвижной фазе; C_o – в подвижной фазе.

Так как подвижная и неподвижная фазы имеют одинаковый состав, то k_α вещества, для которого обе фазы одинаково доступны, равен 1. Эта ситуация реализуется для молекул с самыми малыми размерами (в том числе и молекул растворителя), которые проникают во все поры и поэтому движутся через колонку наиболее медленно. Их удерживаемый объем равен полному объему растворителя.

Все молекулы, размер которых больше размера пор сорбента, не могут попасть в них (полная эксклюзия) и проходят по каналам между частицами. Они элюируются из колонки первыми с одним и тем же удерживаемым объемом, равным объему подвижной фазы (V_o). Коэффициент распределения k_α для этих молекул равен 0.

Молекулы промежуточного размера, способные проникать только в какую-то часть пор удерживаются в колонке в соответствии с их размером. Коэффициент распределения k_α этих молекул изменяется от 0 до 1 и характеризует долю объема пор, доступных для молекул данного размера. Их удерживаемый объем определяется суммой V_o и доступной части объема пор:

$$V_r = V_o + k_\alpha \cdot V_s \quad (15).$$

Это основное уравнение, описывающее удерживание в хроматографическом процессе.

Удобство метода ГПХ состоит в том, что основной параметр метода – удерживаемый объем V_r является однозначной функцией молекулярной массы (M).

В общем случае зависимость $V_r(M)$ выражается:

$$\lg M = C_1 - C_2 V_r + C_3 V_r^2 + \dots \quad (16).$$

Определение распределения по объему элюента $c(V_r)$ и калибровочной кривой $V_r(M)$ позволяет легко получить интегральное и дифференциальное молекулярно-массовое распределение:

$$F_w(M) = F(V_r) = \int_{V_r(M_1)}^{V_r(M)} c(V_r) dV_r = \int_{M_1}^M f_w dM_1 \quad (17),$$

где M_1 – молекулярная масса самого низкомолекулярного компонента.

Т.е. переход от интегрального распределения по объему элюента $F(V_r)$ к интегральному распределению $F(M)$ сводится к замене оси абсцисс (V_r) на ось $\lg M$ по уравнению $\lg M = C_1 - C_2 V_r$. Для дифференциального ММР справедливо соотношение:

$$f_w = c(V_r) \left(-\frac{dV_r}{dM} \right) \quad (18),$$

и в случае линейной калибровки:

$$f_w = c(V_r) \frac{0.4343}{C_2 M} \quad (19).$$

Т.о. калибровочная процедура заключается в последовательном хроматографировании стандартов и определении удерживаемых объемов V_r максимумов пиков. Полученные для каждого стандарта V_r наносят на график $\lg M_{\text{пика}} = f(V_r)$ и соединяют плавной линией, которая и является калибровочной кривой, которую далее используют при анализе полимеров с неизвестной молекулярной массой.

3.2.1. Разбавленные растворы

Поведение макромолекул в растворе существенным образом зависит от термодинамического качества растворителя, молекулярной массы полимера и температуры раствора. Изменение этих параметров сказывается на размерах и форме макромолекулярных клубков, что приводит к изменению гидродинамических свойств разбавленных растворов полимеров. Основным источником информации о молекулярных характеристиках полимеров является изучение их свойств в разбавленных растворах методами молекулярной оптики и гидродинамики. Прежде всего, это *методы статического и динамического светорассеяния*, применение которых позволяет определить ММ, размеры и конформацию растворенных объектов. Следует отметить, что использование данных методов особенно продуктивно при исследовании свойств полимерных надмолекулярных структур, поскольку дает информацию о системе, неподверженной внешним воздействиям. Другой абсолютный метод – *седиментационно-диффузионный анализ* позволяет надежно измерять константы седиментации S и коэффициенты поступательной диффузии D в области сильного разбавления полимерных растворов. Полученные величины дают возможность определить ММ и гидродинамический радиус R_h исследуемых полимеров.

3.2.1.1. Метод светорассеяния

Принцип метода светорассеяния. Метод светорассеяния основан на эффекте рассеяния части света, проходящего через жидкую среду. Это рассеяние обусловлено наличием флуктуаций плотности и концентрации вещества в отдельном объеме раствора, существующих вследствие теплового движения. Различие в плотностях приводит к появлению различий в показателях преломления. Свет, проходящий через жидкую среду, преломляется на границах участков с различной плотностью, отклоняется от первоначального направления, т.е. *рассеивается*. Рассеяние тем больше, чем больше флуктуация. Если среда представляет собой раствор полимера, то, кроме флуктуаций плотности растворителя, имеют место флуктуации концентрации полимера. Эти флуктуации тем интенсивнее, чем меньше

осмотическое давление внутри участков с большей концентрацией, т.е. чем больше ММ растворенного вещества.

Основное применение получили методы, основанные на измерении интенсивности света, рассеянного растворами полимеров, и ее угловой зависимости. Различают методы *статического рассеяния света* (упругого) или *динамического* (квазиупругого) рассеяния. Основное различие состоит в методе измерения интенсивности рассеянного света.

При *упругом*, или *Рэлеевском рассеянии* падающий и рассеянный свет имеют одну и ту же длину волны. В результате движения центров рассеяния рассеянный свет перестает быть монохроматическим, и вместо одной линии наблюдается рэлеевский пик. В этом случае измеряется усредненная во времени общая интенсивность как функция угла рассеяния. Используя статическое светорассеяние, можно определить массу и характерный линейный размер частиц в некоторых системах.

При *неупругом рассеянии* частота рассеянного света отличается от частоты падающего света. В методе *динамического рассеяния* света измеряется изменение интенсивности рассеяния во времени. Откуда определяют коэффициенты диффузии частиц, размер частиц и распределение по размерам.

Рэлей при изучении простейшего случая рассеяния в идеальном газе низкой плотности в 1871 г. предложил теорию статического (упругого) рассеяния. Он рассматривал рассеяние света сферическими диэлектрическими частицами с диаметром d , много меньшим длины волны λ падающего света ($d < \approx \lambda/20$), и с коэффициентом преломления, близким к единице. В отсутствие поглощения и при использовании неполяризованного света *уравнение Рэля* имеет следующий вид:

$$I_{\theta} = \frac{9\pi^2}{2} F \frac{\nu V^2}{\lambda^4 R^2} (1 + \cos^2 \theta) I_0 \quad (20),$$

где I_0 – интенсивность падающего света; I_{θ} – интенсивность света, рассеянного под углом θ по отношению к падающему лучу; F – функция показателей преломления; ν – число частиц в единице объема; V – объем частицы; λ – длина волны падающего света; R – расстояние от рассеивателей, на котором измеряется интенсивность I_{θ} . Функция F определяется как

$$F = \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \quad (21),$$

где n_1 и n_0 – показатели преломления молекул полимера и растворителя соответственно.

Молекулярная теория рассеяния света жидкостями разработана *Эйнштейном*. Рассматривая рассеяние как следствие термических флуктуаций плотности, он получил уравнение для мутности жидкости:

$$\tau = \frac{32\pi^3 k T \beta}{3 \cdot \lambda^4} \left[n_0 \frac{\delta n}{\delta p} \right]^2 \quad (22),$$

где β – сжимаемость жидкости; n_0 – показатель преломления; p – гидростатическое давление, равное осмотическому давлению, производящему

работу выравнивания флуктуаций плотности; λ – длина волны падающего света. Из этого уравнения следует, что в наибольшей степени рассеивается излучение высокой частоты (близкое к УФ области).

Дебай применил теорию Эйнштейна к растворам полимеров. В разбавленных растворах полимеров ($c < 0.5$ г/дл) рассеивающими центрами являются полимерные клубки. Если молекулярные клубки малы ($(\bar{r}^2)^{1/2} = 400 \text{ \AA}$) по сравнению с длиной волны падающего света (т.е. составляет $0.05 + 0.1\lambda$), то интенсивность рассеянного света не зависит от угла рассеяния света и угловая зависимость – шар (рис.1). В этом случае справедливо уравнение Дебая:

$$R_\theta = \frac{Kc}{\partial(\pi/RT)/\partial c} \quad (23),$$

где K – константа для каждой пары полимер-растворитель и $K = \frac{2\pi^2 n_0^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2}{N_A \cdot \lambda_0^4}$, $\frac{dn}{dc}$ – инкремент показателя преломления, R_θ – число Рэлея или коэффициент рассеяния связанный с мутностью раствора.

Подставив в уравнение Дебая выражение для осмотического давления раствора полимера $\pi = RT\left(\frac{c}{M} + A_2 c^2\right)$, получим

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} + 2A_2 c \quad (24).$$

Согласно этому уравнению ММ полимера определяют из графической зависимости Kc/R_θ от c (рис. 1, б); угол наклона прямой позволяет определить величину второго вириального коэффициента (Рис. 1, а).

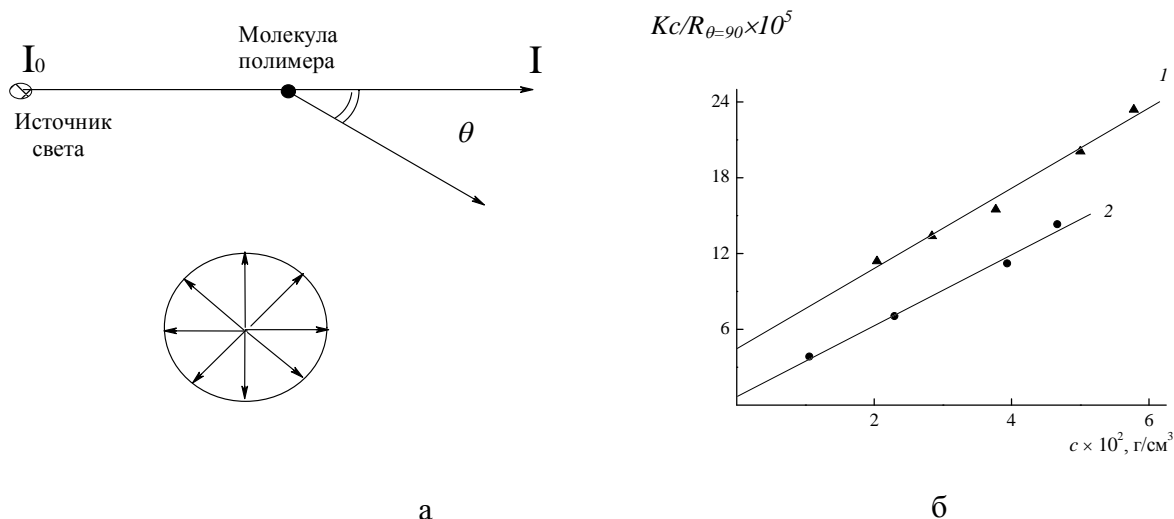


Рис. 1. Интенсивность рассеянного света не зависит от угла рассеяния (а); концентрационные зависимости обратной интенсивности рассеянного света $Kc/R_{\theta=90}$ для полистиролов, полученных реакцией передачи цепи с трис-(пентафторфенил)германом с различной молекулярной массой $[(C_6F_5)_3GeH]=0.02$ моль/л (1) и $[(C_6F_5)_3GeH]=0.005$ моль/л (2) в хлороформе от концентрации (б)

Для определения ММ полимеров, размер макромолекул которых мал по сравнению с длиной волны (меньше $\lambda/20$), достаточно найти величину относительного избыточного рассеяния под углом 90° . Найденная методом светорассеяния ММ соответствует средневесовому значению. Все приведенное выше относится к малым частицам (по сравнению с длиной волны падающего света). С увеличением размеров изменяются закономерности светорассеяния, появляется сферическая асимметрия интенсивности рассеянного света, изменяется степень его поляризованности. Различия при рассеянии на малых и крупных частицах ($\geq \lambda/20$) могут быть продемонстрированы с помощью векторных диаграмм Ми (Рис. 2).

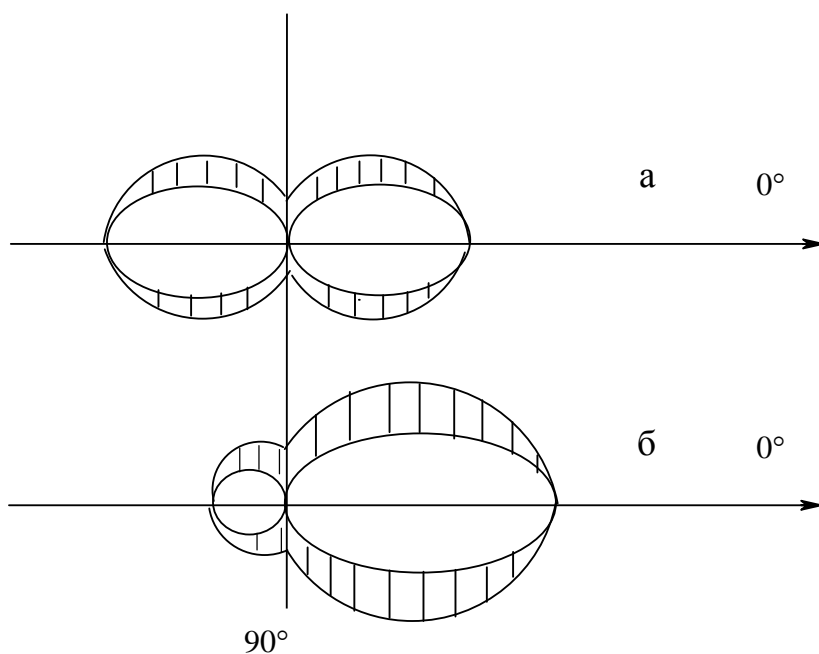


Рис. 2. Диаграмма Ми для малых (а) и больших (б) частиц. Заштрихованная часть соответствует степени поляризации рассеянного света.

Для больших макромолекул интенсивность рассеянного света сферически несимметрична. Это происходит вследствие того, что электромагнитные колебания, которые возбуждаются на удаленных друг от друга участках макромолекулы, оказываются не в фазе. Разница фаз волн двух индуцированных диполей оказывается тем больше, чем больше размеры макромолекул и чем больше угол рассеяния θ (Рис. 3).

В направлении первичного светового пучка разность фаз равна нулю, а в обратном направлении – наибольшая. Угловая зависимость интенсивности рассеянного света – индикатрисса рассеяния – используется для определения размеров и форм макромолекул в растворах. В связи с этим в уравнение Дебая вводится фактор внутренней интерференции (или форм-фактор - P_θ):

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M \cdot P_\theta} + 2A_2c \quad (25).$$

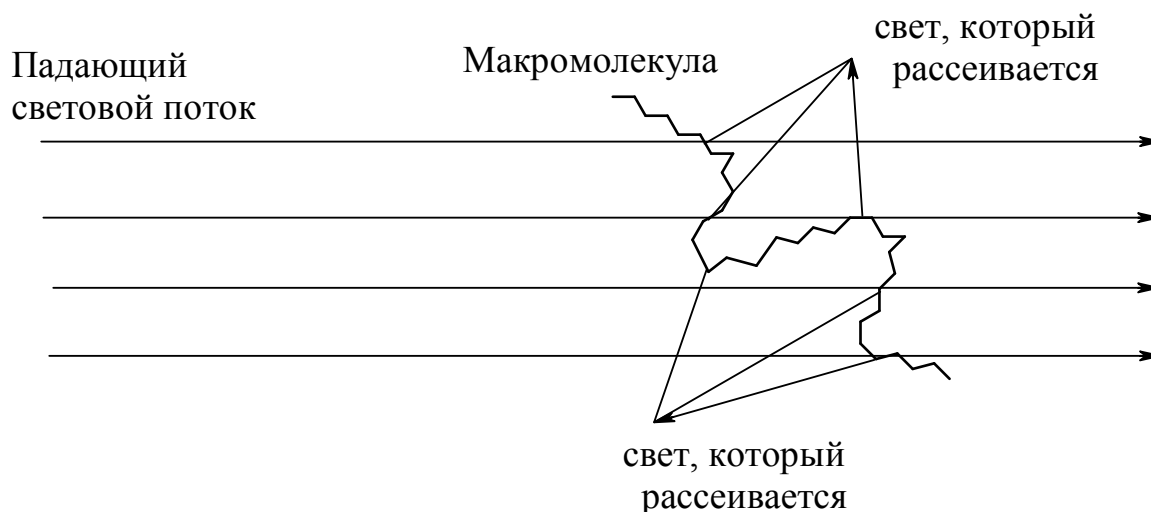


Рис. 3. Рассеяние света макромолекулой

Для макромолекул любой формы $P_\theta = 1$ при $\theta = 0^\circ$. С увеличением θ величина P_θ уменьшается. Форм-фактор связан с радиусом инерции и зависит от формы частиц (сферы, цилиндры, тонкие палочки и т.д.) В соответствии с уравнением Зимма форм-фактор для частицы с конфигурацией статистического клубка равен:

$$1/P_\theta = 1 + (8\pi^2/9\lambda^2)\bar{h}^2 \sin^2(\theta/2) \quad (26),$$

где \bar{h}^2 – средний квадрат расстояния между концами полимерной цепи.

Подставляя уравнение (26) в (25) получаем:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} + K' \sin^2(\theta/2) + 2A_2c + \dots \quad (27),$$

где константа K' определяется выражением:

$$K' = \frac{1}{M} \left(\frac{8\pi^2}{9\lambda^2} \right) \bar{h}^2 \quad (28).$$

Средний квадрат расстояния между концами полимерной цепи, определяемый из уравнения (28) является z - средней величиной. Зная \bar{h}^2 , можно рассчитать среднеквадратичный радиус инерции $(\bar{r}^2)^{1/2}$ (для линейных полимеров), используя следующее соотношение:

$$\bar{h}^2 = 6\bar{r}^2 \quad (29).$$

Для определения ММ и других параметров больших молекул, когда наблюдается угловая асимметрия светорассеяния, обычно используют методику двойной экстраполяции (или методику Зимма).

Зимм показал, что зависимости:

- Kc/R_θ от c , при $\theta = const$;
- Kc/R_θ от $\sin^2(\theta/2)$, при $c = const$;

- $[Kc/R_\theta]_{c=0}$ от $\sin^2(\theta/2)$ и $[Kc/R_\theta]_{\theta=0}$ от c представляют собой прямые линии. Анализируя уравнение (27), видно, что для $c = 0$

$$\left[\frac{Kc}{R_\theta} \right] = \frac{1}{M_w} + K' \sin^2(\theta/2) \quad (30).$$

Для $\sin^2(\theta/2)=0$:

$$\left[\frac{Kc}{R_\theta} \right]_{\theta=0} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c \quad (31).$$

Т.е. прямые, описываемые уравнениями (30) и (31), отсекают на оси ординат отрезок, равный $1/M_w$. По величине соответствующих угловых коэффициентов могут быть найдены значения A_2 и \bar{h}^2 . Описанная экстраполяция может графически изображена на одной диаграмме называемой *диаграммой Зимма* (Рис. 4) представляющей собой зависимость Kc/R_θ от $(100c^2 + \sin(\theta/2))$. Для получения этой диаграммы измеряют рассеяние света раствором одной концентрации под разными углами и, строят график зависимости в приведенных на рис. 4 координатах, экстраполируя приведенную зависимость к $\theta = 0$. Затем получают серию таких зависимостей для разных концентраций. Через точки, отвечающие одному углу и разным концентрациям, проводят линии, которые затем экстраполируют к $c=0$. Линии соответствующие $\theta = 0$ и $c = 0$, пересекаются в одной точке (Б), отсекая на оси ординат отрезок, по которому находят средневесовую ММ полимера. Из наклона линии BC_0 при $c=0$ можно определить радиус инерции макромолекулы, а из наклона линии $B\theta_0$ при $\theta=0$ – второй вириальный коэффициент.

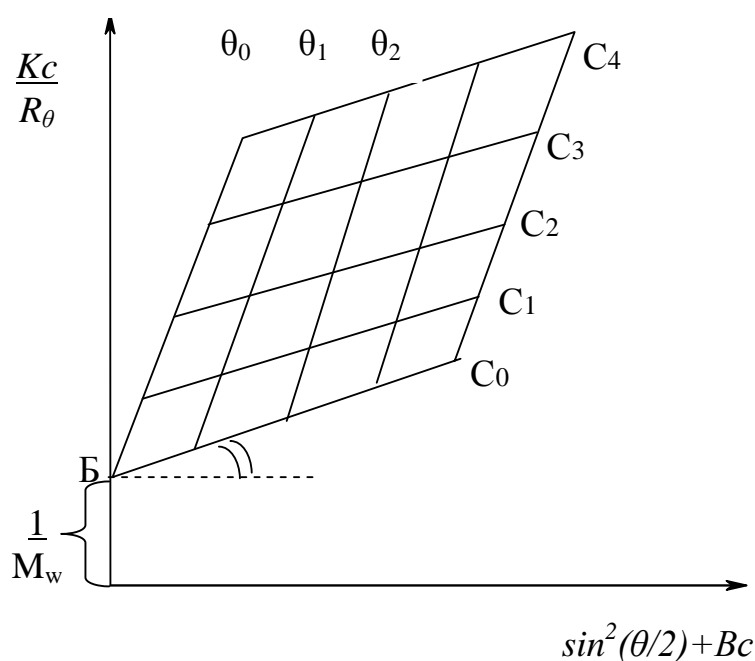


Рис. 4. Общий вид диаграммы Зимма

Необходимым условием применения методов светорассеяния для изучения растворов полимеров является отсутствие многократного рассеяния, т.е. каждый фотон падающего излучения должен испытать взаимодействие только

с одной молекулой полимера в растворе. Это достигается соответствующим разбавлением системы и уменьшением объема исследуемого образца.

В последнее время для определения молекулярно-массовых характеристик широкое развитие получили так называемые «транспортные» методы, основанные на изучении макроскопического переноса вещества в жидкой среде под действием внешней силы. В основе этих методов лежит зависимость транспортной подвижности макромолекул от их молекулярной массы. К таким методам относятся *седиментация, диффузия, электрофорез и хроматографическое разделение* макромолекул.

3.2.1.2. Седиментация и диффузия

Диффузия непосредственно связана с подвижностью молекул, следовательно, ее скорость должна зависеть от их размеров. Количественная связь между коэффициентом диффузии D и размером диффундирующей частицы была получена Эйнштейном:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A} \quad (32),$$

где η - коэффициент вязкости среды, в которой происходит диффузия; r - радиус диффундирующей частицы; N_A - число Авогадро.

Это уравнение справедливо и для диффундирующих коллоидных частиц, и для молекул. Если молекула имеет шарообразную форму, то ее объем $V = \frac{4}{3}\pi r^3$. Умножив эту величину на плотность d , получаем массу молекулы, а при умножении на число Авогадро N_A , получаем массу 1 моля, т.е.

$$\frac{4}{3}\pi r^3 N_A d = M, \text{ откуда } r^3 = \frac{3M}{4\pi N_A d} \quad (33).$$

Выразив r из уравнения Эйнштейна (32), и подставив его в уравнение (33), получим выражение для молекулярной массы шарообразной молекулы:

$$M = \frac{R^3 T^3 d}{162\pi^2 \eta^3 N_A^2 D^3} \quad (34).$$

Если молекула нешарообразна, то вводится поправка, учитывающая отношение коэффициентов диффузии шарообразной и нешарообразной частиц, движущихся с одинаковой скоростью.

Все имеющиеся уравнения несправедливы для диффузии макромолекул, и в настоящее время не существует уравнения, связывающего коэффициент поступательной диффузии макромолекул с их ММ. Поэтому ММ рассчитывают из эмпирических соотношений. Для этого определяют коэффициент поступательной диффузии макромолекул, используя *второй закон Фика*:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (35).$$

Методы определения коэффициента диффузии основаны на измерении скорости размывания границы между раствором исследуемого полимера и растворителем. Распределение концентрации и градиента dc/dx около границы при различных временах наблюдения выражается кривыми, приведенными на рисунке 5. Распределение dc/dx имеет вид гауссовой кривой с максимумом на границе между раствором и растворителем ($x=0$). Оно описывается *уравнением Винера*, полученным интегрированием второго закона Фика при определенных допущениях:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_0}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt} \quad (36),$$

где c_0 - концентрация раствора, г/см³; t – время от начала диффузии, с; x – расстояние рассматриваемого градиента от границы.

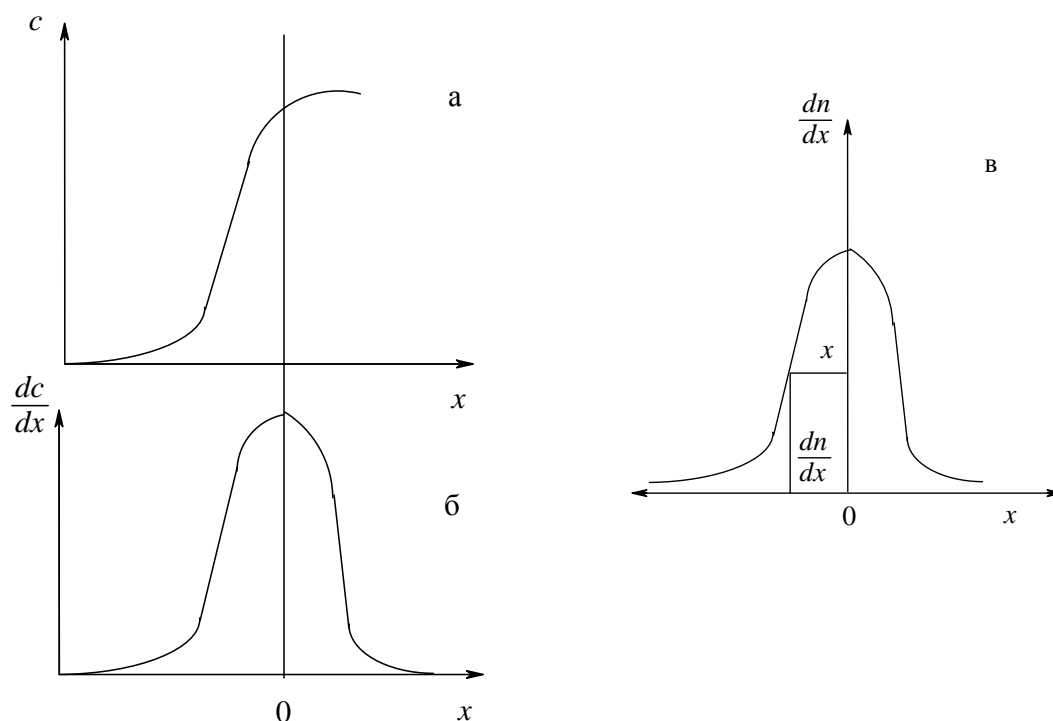


Рис. 5. Кривые распределения концентрации (а), градиента концентрации (б) и градиента показателя преломления (в)

Для регистрации обычно пользуются оптическими методами, например, определяют коэффициент преломления n раствора и его градиент dn/dx вдоль направления диффузии.

Для рабочих концентраций (0.5 г/мл), используемых в этом методе, градиент показателя преломления прямо пропорционален градиенту концентрации:

$$\frac{dn}{dc} = k \frac{dc}{dx} \quad (37),$$

где k – константа.

После интегрирования уравнения (37) в пределах от n_0 до n_1 (где n_0 и n_1 – показатели преломления растворителя и раствора) получаем:

$$c_0 = k(n_1 - n_0) \quad (38).$$

Тогда уравнение (36) примет вид:

$$\frac{dn}{dx} = \frac{n_1 - n_0}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt} \quad (39).$$

Распределение градиента коэффициента преломления также выражается гауссовой кривой (рис. 5, в).

Наиболее простой метод расчета – *метод максимальной ординаты*, которая отвечает $x = 0$. При этом выражение $-x^2/4Dt$ в уравнении (39) обращается в нуль, и это уравнение упрощается:

$$\left(\frac{dn}{dx}\right)_{\text{макс}} = \frac{n_1 - n_0}{\sqrt{4\pi Dt}} \quad (40).$$

Откуда

$$D = \frac{A^2}{4\pi t (dn/dx)_{\text{макс}}^2} \quad (41).$$

Величина D , полученная из этого уравнения зависит от концентрации. Поэтому изучают концентрационную зависимость D , при экстраполяции на нулевую концентрацию получают D_0 . Измерения проводят на поляризационном диффузиометре Цветкова. Обозначив $\frac{A}{4\pi (dn/dc)_{\text{макс}}^2} = \frac{1}{K}$, уравнение (41) примет

вид:

$$\frac{1}{K} = D_0 t \quad (42).$$

Т.е. зависимость $1/K$ от t выражается прямой, проходящей через начало координат, тангенс угла наклона которой, равен коэффициенту диффузии.

Метод седиментации. Как известно, зная скорость оседания частиц можно определить их размеры. Оседание молекул в центробежном поле происходит в направлении, перпендикулярном оси вращения. При оседании молекулы (объемом v) под действием центробежной силы постоянно изменяется ее расстояние от оси вращения (x). При этом центробежная сила зависит от угловой скорости вращения центрифуги ($w^2 x$). Сила сопротивления выражается законом Стокса (для сферических частиц):

$$v(d_c - d_0)w^2 x = 6\pi\eta r \frac{dx}{dt} \quad \text{или} \quad vd_c \left(1 - \frac{d_0}{d_c}\right) w^2 x = 6\pi\eta r \frac{dx}{dt} \quad (43),$$

где r – радиус оседающей шарообразной молекулы; dx/dt – скорость оседания, d_c и d_0 – плотность частицы и среды.

Если оседают макромолекулы, то $vd_c N_A = M$ и $\bar{v}_2 \cong \frac{1}{d_c}$, где \bar{v}_2 – парциальный удельный объем полимера в растворе. Тогда

$$M = \frac{RTS_0}{D_0(1 - \bar{v}_2 d_0)} \quad (44),$$

где S_0 – константа седиментации; D_0 – коэффициент диффузии.

Коэффициент диффузии определяется, как было показано в методе диффузии. Константа седиментации определяется при помощи ультрацентрифуги. Для этого через кювету с раствором полимера, помещенную в ультрацентрифугу пропускают пучок света, который падает на фотопластинку, находящуюся за кюветой. При вращении кюветы по мере осаждения вещества граница раздела между раствором и растворителем постепенно перемещается, и свет поглощается по высоте кюветы в различной степени. На фотопластинке получаются полосы разной степени почернения. Фотометрируя снимки, сделанные через определенные промежутки времени, можно получить седиментационную кривую, т.е. кривую распределения градиента концентрации вдоль высоты кюветы при разных временах.

Т.к.

$$S = \frac{dx/dt}{w^2 x} = \frac{d \ln x}{w^2 dt} \quad (45),$$

то зависимость $\ln x$ от t должна выражаться прямой, по углу наклона которой можно рассчитать коэффициент седиментации S .

Для исключения концентрационных эффектов находят значение S_0 , экстраполируя величину S на бесконечное разбавление (т.е. строя график зависимости $1/S = f(c)$). Зная значения S_0 и D_0 находят молекулярную массу полимера по формуле (44).

Метод седиментации в ультрацентрифуге является абсолютным методом измерения молекулярной массы полимера, т.к. в нем не делается никаких предположений о конформациях макромолекул.

В сочетании методы светорассеяния, вискозиметрии и седиментационно-диффузионного анализа могут дать полную информацию о гидродинамических и конформационных свойствах макромолекул в растворе, что особенно важно для сверхразветвленных полимеров. Методами молекулярной гидродинамики и оптики в разбавленных растворах в хлороформе нами были исследованы две серии сверхразветвленных сополимеров различной топологической структуры на основе перфторированных гидридов германия (ФГ и ДГ). Варьируя количество ДГ, и его последовательность введения в мономерную смесь в ходе синтеза удалось получить полимеры с различной архитектурой. Первая серия – сополимеры различной молекулярной массы (от $2.3 \cdot 10^4$ до $31 \cdot 10^4$) с жесткими линейными цепями между точками ветвления и разным числом точек разветвления в каскадах дендритного фрагмента, вторая – сополимеры, которые при близкой степени ветвления в среднем имеют более «рыхлую» структуру за

счет большого числа линейных звеньев на периферии макромолекул с молекулярной массой от $2.5 \cdot 10^4$ до $23 \cdot 10^4$ (Рис. 6).

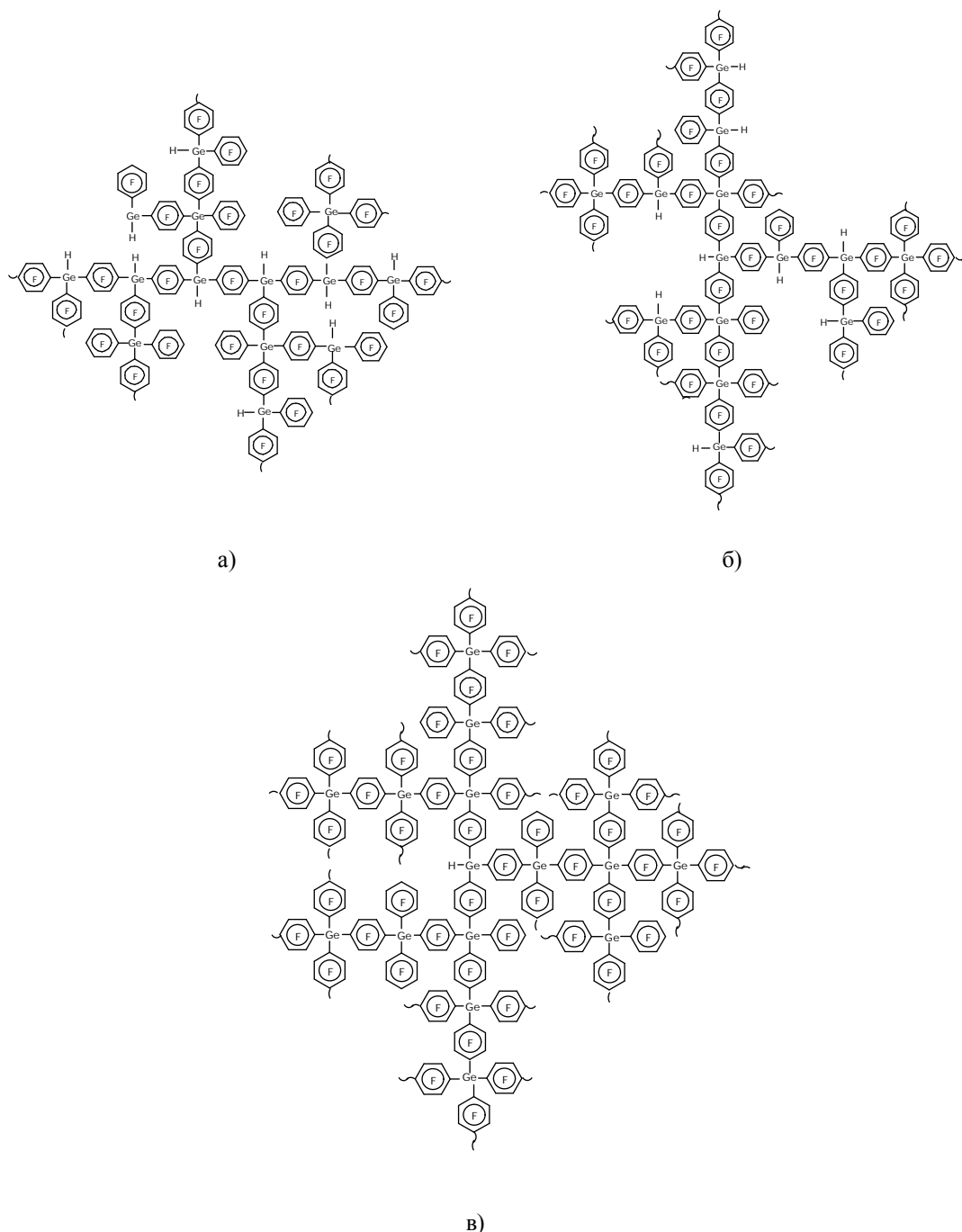


Рис. 6. Схематическая структура (со)полимеров на основе трис-(пентафторфенил)герман и бис-(пентафторфенил)германа различной архитектуры: сополимеры с жесткими линейными цепями между точками ветвления и разным числом точек разветвления в каскадах дендритного фрагмента (а), сополимеры, которые при близкой степени ветвления в среднем имеют более «рыхлую» структуру за счет большого числа линейных звеньев на периферии макромолекул (б) и сверхразветвленный перфторированный полифениленгерман (в).

Исследованные сополимеры имеют очень низкие характеристические вязкости. Значения $[\eta]$ изменяются от 1.5 до $5 \text{ см}^3/\text{г}$ при увеличении ММ от $1.4 \cdot 10^4$ до $25 \cdot 10^4$. Для сверхразветвленных полимеров с гибкими цепями между

точками ветвления при таких ММ обычно получают $[\eta]$ в интервале от 3 до 50 $\text{см}^3/\text{г}$. Низкие значения $[\eta]$ для со-ПФГ однозначно указывают на компактные размеры их макромолекул, на высокую плотность полимерного вещества в объеме, который они занимают в растворе. В соответствии с соотношением Эйнштейна для твердой сферической частицы $[\eta]_{\text{сф}} = 2.5 \bar{v}$. Подставляя, значение парциального удельного объема для со-ПФГ, имеем $[\eta]_{\text{сф}} \approx 1.3 \text{ см}^3/\text{г}$, что несколько меньше величины характеристической вязкости для самого низкомолекулярного полимера - ПФГ (таблица 1), полученного в отсутствие бис-(пентафторфенил)германа. Соответственно можно предположить, что форма его макромолекул очень незначительно отличается от сферической. Из таблицы 1 видно, что для ПФГ отношение $[\eta]/[\eta]_{\text{сф}} \approx 1.2$. Такое низкое значение $[\eta]/[\eta]_{\text{сф}}$ характерно скорее для дендримеров, чем для сверхразветвленных полимеров. Для последних обычно $[\eta]/[\eta]_{\text{сф}} > 1.5$.

Таблица 1. Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики сверхразветвленных сополимеров на основе ФГ и ДГ

Полимер	№ п/п	$x_{\text{ДГ}}$, вес. %	$[\eta]$, $\text{см}^3/\text{г}$	$M_w \cdot 10^{-4}$ Да	$R_{h-D}^{\text{ДРС}}$, нм	S_0 , Св	$M_{SD} \cdot 10^{-4}$ Да	R_{η} , нм	$A_0 \cdot 10^{10}$, эрг/град/моль ^{1/3}
ПФГ	1	0	1.5	1.3	2.2	2.0	1.6	1.5	2.0
со-ПФГ-а	2	5	2.4	2.3	3.5	3.2	2.5	2.1	1.8
	3	10	2.3	5.0	4.4	3.3	4.2	2.6	1.6
	4	15	2.6	5.9	5.7	4.4	6.4	2.9	2.1
	5	20	2.9	7.7	5.9	5.4	9.1	3.3	1.7
	6	50	3.7	31	9.9	9.8	27	5.6	1.6
	со-ПФГ-б	7	5	-	2.5	3.4	1.5	1.6	-
8		10	2.5	3.2	3.6	3.2	2.6	2.3	0.8
9		15	2.6	4.3	3.7	4.3	3.9	2.6	2.1
10		20	2.8	5.8	7.1	3.4	5.5	2.9	1.2
11		50	4.6	23	9.0	9.2	19	5.3	1.7

По полученным данным можно сделать вывод о том, что макромолекулы первой серии (Рис. 6, а) характеризуются несколько более компактными размерами и меньшей асимметрией формы по сравнению с молекулами второй серии (Рис. 6, б). Вероятно, это связано с тем, что сополимеры первой серии имеют в своем составе димерную цепь из звеньев ДГ на которую "нанизаны" разветвленные блоки, такие молекулы более жесткие и по форме напоминают слабовытянутый эллипсоид, в отличие от сверхразветвленных макромолекул второй серии, для которых характерно наличие жесткого сферического ядра с фокальной точкой $-\text{Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ и ветвями из звеньев ДГ и ФГ, что обеспечивает в

целом более рыхлую структуру по сравнению со сверхразветвленным ПФГ (Рис. 6, в).

Т.о. методами молекулярной гидродинамики и оптики показано, что макромолекулы исследованных полимеров имеют компактные размеры и характеризуются высокой плотностью полимерного вещества, а асимметрия их формы невысока. По этим характеристикам они приближаются к дендримерам. При фиксированной молекулярной массе сополимеры с «рыхлой» структурой характеризуются большими размерами макромолекул и более высокими значениями характеристической вязкости.

3.2.2. Концентрированные растворы полимеров

Концентрированными называются растворы, в которых молекулы растворенного вещества взаимодействуют друг с другом. Интерес к реологическим свойствам таких растворов обусловлен, прежде всего, технологией переработки полимеров, многие из которых перерабатываются через растворы и расплавы.

Рассмотрим особенности *механических свойств полимеров, находящихся в текучем состоянии*. Под полимерами, находящимися в текучем (или вязкотекучем) состоянии обычно имеют в виду концентрированные растворы полимеров, расплавы кристаллизующихся полимеров и аморфные полимеры в таких режимах деформации и при таких температурах, когда определяющую роль в полной их деформации играет деформация вязкого течения, т.е. необратимая составляющая полной деформации.

Кроме основных методов термомеханического исследования, для текучих полимеров применим специфический метод, заключающийся в измерении напряжений в режиме постоянной скорости деформации. Хотя, в принципе, осуществить постоянную скорость деформации можно и при механических испытаниях твердых и высокоэластических полимеров, только для текучих полимерных систем этот метод приобретает решающее значение, т.к. только для них полная деформация может быть неограниченно велика и поэтому наблюдение за развитием напряжения в режиме постоянной скорости деформации может завершиться достижением режима установившегося течения. Этому режиму течения отвечают свои характерные значения напряжения и накопленной и сохраняющейся в материале высокоэластической деформации; дальнейшее же развитие деформации происходит только через вязкое течение, когда состояние материала не меняется во времени.

Вязкость полимеров зависит от ММ, температуры, давления, а также от режима деформации (скорости деформации и напряжения). Для подавляющего большинства полимерных систем для зависимости скорости от напряжения при сдвиговом течении характерен эффект аномалии вязкости, заключающийся в уменьшении эффективной вязкости по мере увеличения напряжения сдвига. При растяжении, наоборот, по мере увеличения скорости деформации и напряжения продольная вязкость увеличивается. Вязкость полимеров в значительной степени зависит от температуры. Для области высоких

температур, далеких от температуры стеклования полимера, кривая вязкости от температуры описывается экспоненциальной зависимостью, которая характеризует величину свободной энергии активации вязкого течения U . По мере возрастания ММ энергия активации становится независимой от ММ, т.е. по мере удлинения молекул их движение при течении имеет сегментальный характер (для осуществления единичного акта течения требуется перемещение только части молекулы). Энергия активации *линейных полимеров* зависит от строения элементарного звена, увеличиваясь по мере повышения жесткости цепи. Несмотря на то, что механизм и осуществление элементарного акта течения не зависят от длины макромолекулы в целом, абсолютные значения вязкости существенно зависят от ММ, поскольку для необратимого перемещения макромолекул необходимо, чтобы путем независимых перемещений отдельных сегментов произошло смещение центра тяжести макромолекулы. Чем выше ММ, тем больше число согласованных перемещений должно произойти для того, чтобы сместить центр тяжести макромолекулы. Отсюда следует, что зависимость вязкости от ММ складывается из двух участков. Первый – область низких значений ММ, где вязкость пропорциональна ММ и второй участок, это та область, где ММ оказывает существенное влияние на вязкость и начинается выполнение условия $\eta \sim M^{3.5}$.

Появление высокоэластических деформаций возможно в полимерах не только в высокоэластическом, но и вязкотекучем состоянии. Их развитие в обоих случаях обусловлено одним и тем же механизмом – отклонением распределения конформаций от равновесного.

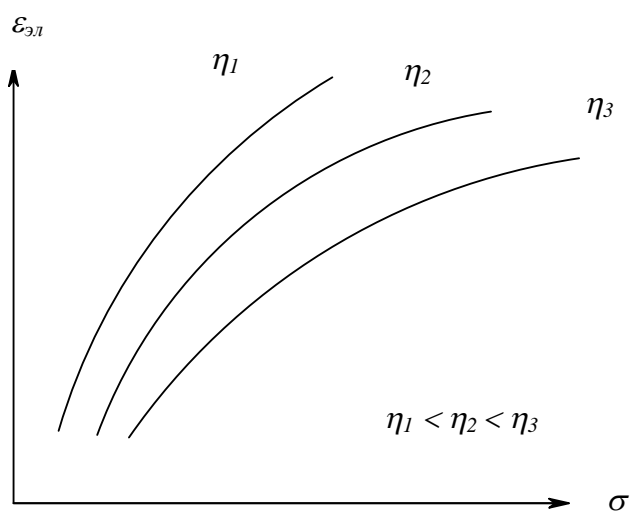


Рис. 7. Зависимость высокоэластических деформаций ($\epsilon_{эл}$) в режиме установившегося течения растворов с различной вязкостью (η) от напряжения (σ)

Типичный характер зависимости высокоэластических деформаций при сдвиговом течении от напряжения сдвига в установившемся течении представлен на рис. 7, из которого следует, что модуль высокоэластичности по мере увеличения напряжения сдвига возрастает. Это характерно для текучих полимеров. Состоянию ньютоновского течения, в котором также могут развиваться упругие деформации, отвечает значение начального (наименьшего) модуля высокоэластичности.

Для высокомолекулярных полимеров модуль высокоэластичности значительно возрастает по мере расширения ММР.

Так же, как и в полимерах, находящихся в высокоэластическом состоянии, в текучих полимерах, особенно содержащих твердый наполнитель, возможны эффекты обратимого разрушения их структуры, что приводит к тиксотропному изменению свойств системы. Для текучих полимеров из-за повышенной подвижности макромолекул, процессы тиксотропного восстановления протекают быстрее, чем для полимеров находящихся в высокоэластическом состоянии.

Изучение вязкоупругих свойств концентрированных растворов необходимо для получения ценной информации об их структуре, которая представляет собой пространственную флуктуационную сетку, образованную плотно упакованными агрегатами, или ассоциатами макромолекул, внутри которых находятся молекулы растворителя.

Если рассматривать полимеры сложной архитектуры, например, сверхразветвленные полимеры и дендримеры, то с точки зрения общих проблем реологии, сферическая структура макромолекул позволяет рассматривать их, с одной стороны, как полимеры, а с другой – как коллоидные дисперсии.

Подробных исследований реологических свойств полимеров разветвленного строения в блоке к настоящему времени практически не проводилось, хотя именно детальное изучение вязкоупругих свойств этих полимеров, свободных от растворителей, может дать полезную информацию о специфике их поведения при течении как ансамбля коллоидных частиц с гибкими макромолекулярными фрагментами. К настоящему времени основные исследования реологических (в основном вязкостных) свойств были выполнены для разбавленных растворов дендримеров с целью выявления их молекулярного строения. В одной из работ (Hawker С.Ж. с сотрудниками), посвященных изучению реологических свойств дендримеров в расплаве, на примере дендритного полиэфира была обнаружена необычная зависимость вязкости от ММ. Для низших генераций дендримеров показатель степенной зависимости вязкости от ММ значительно больше единицы, а затем при достижении ММ порядка 10^4 (начиная с пятой генерации) эта зависимость становится линейной. Кривые течения дендримеров разных генераций полибензилового эфира носят ньютоновский характер в широкой области скоростей сдвига ($0.1-100$ с⁻¹), что нехарактерно для полимеров. Другая ситуация имеет место для генераций полиамидаминных дендримеров: при температурах, незначительно отличающихся от температуры стеклования, наблюдается снижение динамической вязкости при увеличении частоты сдвига (работы Wang Н.).

Характер течения дендримеров и сверхразветвленных полимеров зависит от природы концевых групп. Так, модификация полипропиленминных дендримеров амино- и цианогруппами привела к увеличению вязкости при сохранении ньютоновского поведения расплава. Tande В.М. со соавторами также было показано, что вязкость исходных полипропиленминных дендримеров четвертой и пятой генераций постоянна в широком диапазоне скоростей сдвига. В то же время для указанных дендримеров,

модифицированных метил- и бензилакрилатом, наблюдается аномалия вязкости. Эти результаты демонстрируют важное влияние концевых групп на реологические свойства расплавов дендримеров. Можно было бы полагать, что при температурах выше точки стеклования уже возможно течение дендримеров. Однако авторами Смирновой Н.Н. и Терещенко А.С. с сотрудниками установлено, что для карбосилановых дендримеров высоких генераций помимо стеклования наблюдается второй, высокотемпературный переход. Он был обнаружен методом адиабатической калориметрии высокого разрешения, что было связано с характером межмолекулярных контактов в дендримерах. С целью детального исследования природы высокотемпературного перехода и возможного влияния на этот переход концевых групп дендримеров в широком температурном диапазоне были исследованы вязкоупругие свойства производных карбосиланового дендримера, различающихся типом концевых групп (Миронова М.В. и др.). Было показано, что карбосилановые дендримеры высоких генераций способны образовывать надмолекулярную структуру в виде физической сетки межмолекулярных контактов. Разрушение сетки может быть инициировано сдвиговой деформацией и температурой. Высокотемпературный переход в карбосилановых дендримерах высоких генераций, вызванный разрушением физической сетки, имеет релаксационную природу. Он определяется специфическим межмолекулярным взаимодействием концевых групп дендримеров и зависит от их подвижности. Наличие коротких силоксановых заместителей приводит к появлению высокоэластических свойств выше области стеклования, в то время как введение менее гибких карбосилановых и бутильных заместителей способствует проявлению типичных “полимерных” свойств. Таким образом, формируя ту или иную разновидность поверхностного слоя молекулярной структуры исходных дендримеров, можно регулировать их вязкоупругие свойства в широких пределах.

ГЛАВА 4. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Химическая структура полимеров, т.е. его химический состав и способ соединения атомов в макромолекуле, не определяет однозначно поведение полимерного материала. Свойства полимеров зависят не только от химической, но и от их физической (надмолекулярной) структуры. Структурные процессы изучают с помощью методов, которые основаны на измерении зависимости какого-либо показателя физических свойств полимерного материала от его структуры. Сюда можно отнести: методы термического анализа (измерение теплоемкости, температур переходов, дифференциальный термический анализ), зондовые методы (термодинамических параметров взаимодействия органических веществ с полимерами: коэффициенты растворимости, энтальпии сорбции, парциальные мольные энтальпии смешения, параметр растворимости, определение величины свободного объема в полимерах и др.), механические (измерение прочностных, деформационных и релаксационных свойств), электрические (диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери) и дилатометрические методы. Рассмотрим некоторые из перечисленных методов.

4.1. Методы термического анализа полимеров

К методам термического анализа относятся методы, по которым можно оценивать свойства полимеров в ходе изменения температуры (охлаждение или нагревание). Самыми распространенными являются дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрический анализ (ТГА), динамический механический анализ (ДМА).

Дифференциальная сканирующая калориметрия. Это метод основан на измерении разницы тепловых потоков, идущих от испытуемого образца и образца сравнения, которые образуются в результате изменения физических или химических свойств исследуемого материала. Получаемая информация позволяет определять характер протекающих процессов и характеризовать свойства полимерного материала. Различие тепловых потоков возникает вследствие таких тепловых эффектов как плавление, кристаллизация, химические реакции, полиморфные превращения, испарение и др. В результате можно определить удельную теплоемкость и изменения теплоемкости, например в процессе стеклования полимера.

Термогравиметрический анализ. Это метод, в основе которого лежит постоянное взвешивание образца в зависимости от температуры при постоянной скорости нагревания в зависимости от времени. Он позволяет, используя небольшие количества вещества, получать информацию о кинетике и механизме деструкции полимера, его термостойкости, твердофазных реакциях, а также определять влагу, содержание остаточных материалов в полимере (мономер, растворитель, наполнитель), изучать процессы сорбции и состав

композиционных полимерных материалов. Если к ТГА-анализатору подключить ИК-Фурье или масс-спектрометр, то анализ выделившихся газов даст полную информацию о механизме сложных термохимических процессах, которые идут в полимере при повышении температуры.

Динамический механический анализ применяется для исследований зависимости механических и вязкоупругих свойств (сдвиг, растяжение, сжатие, трехточечный и консольный изгиб) полимерных материалов от температуры, времени и частоты при воздействии периодических нагрузок. Детально этот метод анализа будет рассмотрен в разделе 4.3.

В настоящее время модернизация методов термического анализа привела к появлению модульных систем с уникальными техническими характеристиками, объединяющие методы ДМА, ДСК и ТГА. Это позволяет одновременно определять различные характеристики полимерного материала в широком диапазоне частот и температур, что позволяет получать информацию не только о механических свойствах (определяющих область применения полимера), но и о происходящих в материале молекулярных перегруппировках и возникающих структурах. Именно это открывает новые возможности для оптимизации выбора полимерного материала и процесса переработки, контроля качества, анализа разрушения полимера, изучения реакций сшивания полимеров, гелеобразования и др.

4.2. Транспортные и диффузионные методы

Область практического применения полимеров (например, защитные покрытия, мембраны, уплотнители) определяется их *проницаемостью*.



Газопроницаемость полимеров, так же как и другие свойства, определяются такими факторами, как гибкость цепи; межмолекулярное взаимодействие; фазовое и физическое состояние полимера; плотность упаковки макромолекул; степень сшивания. Решающее значение для *диффузионной проницаемости*, которая обусловлена преимущественно

сорбцией и диффузией, имеет гибкость цепи полимера и межцепное взаимодействие.

Сорбция газов полимерами. Газы могут адсорбироваться на внешней и внутренней поверхностях полимеров или растворяться в микропорах, возникающих между их макромолекулами. Общее количество поглощенного или сорбированного газа можно измерить, например, с помощью весов Мак-Бэна (чувствительные спиральные весы), и рассчитать концентрацию c газа в полимере. Она тем больше, чем больше парциальное давление p газа в окружающей среде: $c = \sigma p$, где коэффициент пропорциональности σ называется коэффициентом сорбции (объем газа, поглощенный единицей объема полимера при парциальном давлении, равном единице, и температуре опыта). Коэффициент сорбции выражается в $\text{см}^3/(\text{см}^3 \cdot \text{кгс}/\text{см}^2)$. При сорбции газов и паров они могут конденсироваться в полимере, т.е. менять свое фазовое состояние, превращаясь в жидкость. В некоторых случаях сорбированное вещество может в полимере образовывать агрегаты или ассоциаты.

Для эластичного непористого полимера, в котором происходит только процесс растворения газа (газ заполняет свободный объем, который имеет флуктуационный характер, вследствие чего, молекулы газа при сорбции могут обмениваться местами со звеньями полимера), этот коэффициент называется коэффициентом растворимости газа, который зависит от парциального давления газа и температуры.

Процесс сорбции неинертных паров полимерами рассматривают как процесс взаимного растворения компонентов, который происходит по разным механизмам в зависимости от температуры:

1. $T > T_c$. Сорбирующий полимер находится в высокоэластическом состоянии, для которого характерна гибкость цепи и возможны перестановки молекул сорбата и звеньев или сегментов цепи полимера уже при очень малых значениях давления. Вид изотерм сорбции будет зависеть от термодинамического сродства сорбата к полимеру и гибкости цепи полимера. Чем меньше сродство, тем меньше сорбция.
2. $T < T_c$. Из-за отсутствия сегментального движения обмен между молекулами пара и звеньями цепи полимера затруднен. В этом случае молекулы пара могут проникать только в имеющиеся в полимере микропустоты, которые у плотноупакованных полимеров малы. Количество сорбированного вещества в этом случае мало, что лежит за пределами чувствительности сорбционного метода.

Поэтому процессы сорбции наиболее заметны, когда система находится в высокоэластическом состоянии, т.е. возможен обмен между молекулами сорбата и звеньями цепи, в результате чего, сначала происходит набухание полимера, которое может затем перейти в его растворение в парах сорбата.

4.2.1. Обращенная газовая хроматография

Для изучения термодинамики сорбции газов и паров в полимерах и определения их физико-химических параметров используют метод обращенной газовой хроматографии (ОГХ). Для этого полимер наносят на поверхность пористого твердого носителя, а сорбат вводят в поток газа-носителя. Метод ОГХ является весьма информативным для изучения термодинамики сорбции в полимерах, позволяющим также оценивать величину свободного объема.

Теоретические основы метода ОГХ. В методе ОГХ измеряется время удерживания сорбируемого t_r и несорбируемого t_a компонентов. Величина t_a , соответствующая фактически почти не сорбируемому компоненту (обычно воздуху), необходима, чтобы учесть “мертвый” объем хроматографа. Таким образом, можно найти чистый удерживаемый объем V_N :

$$V_N = (t_r - t_a)F_{\bar{p},T} \quad (1),$$

где $F_{\bar{p},T}$ – объемная скорость газа-носителя при давлении, усредненном по длине хроматографической колонки, и температуре T . Значения определяются следующим образом:

$$F_{\bar{p},T} = F_{p_0,T_a} \times j_3^2 \frac{T}{T_a} \quad (2),$$

где F_{p_0,T_a} – объемная скорость газа-носителя, измеренная при атмосферном давлении p_0 и комнатной температуре T_a ; j_3^2 – поправка Джеймса Мартина, равная отношению давления, усредненного по длине хроматографической колонки, к давлению на выходе из нее.

При приготовлении колонки, используемой в методе ОГХ, крайне важно знать массу (гр) введенной полимерной фазы w_L . С учетом величины w_L может быть получен удельный удерживаемый объем V_g :

$$V_g = \frac{V_N}{w_L} \quad (3),$$

т.е. основная экспериментальная величина, от которой зависят все изучаемые термодинамические параметры.

Метод ОГХ может использоваться для определения коэффициента растворимости при бесконечном разбавлении в случае достаточно малой пробы сорбата, вводимой в колонку:

$$S = \frac{1}{p^0} \rho V_g \exp\left(\frac{(2B_{13} - V_1)}{RT} p_0 j_n^m\right) \quad (4),$$

здесь $p^0 = 1$ атм – стандартное давление, ρ – плотность полимера; смешанный вириальный коэффициент B_{13} (см³/моль) и мольный объем сорбата V_1 (см³/моль) учитывают неидеальность. Величина p_0 (Па) – входное давление колонки, а параметр j_n^m представляет собой поправку, равную отношению давления, усредненного по времени пребывания пробы в хроматографической колонке, к давлению на выходе из нее.

Еще один термодинамический параметр, который может быть найден с помощью метода ОГХ, $-\left(\frac{a_1}{w_1}\right)_\infty$ это приведенный коэффициент активности при бесконечном разбавлении:

$$\ln\left(\frac{a_1}{w_1}\right)_\infty = \ln\left(\frac{RT}{V_g M_1} \cdot \frac{1}{p_1^0}\right) - \frac{p_1^0(B_{11} - V_1)}{RT} \quad (5),$$

где p_1^0 (Па) – давление насыщенных паров сорбата при экспериментальной температуре T ; M_1 (г/моль) – молекулярная масса сорбата. Приведенный коэффициент активности характеризует отклонение от идеальности в бинарной системе полимер–пар (отклонение от закона Рауля для давления паров над раствором).

По температурной зависимости коэффициента активности можно вычислить парциальную мольную энтальпию смешения, характеризующую взаимодействие сорбата с полимером:

$$\Delta H_m = R \frac{\partial \ln(a_1/w_1)_\infty}{\partial(1/T)} \quad (6).$$

Эта же величина может быть оценена по температурной зависимости коэффициента растворимости:

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right) \quad (7),$$

поскольку энтальпию сорбции можно представить как сумму $\Delta H_s = \Delta H_c + \Delta H_m$, где ΔH_c - энтальпия конденсации различных сорбатов.

Эксперимент проводят на газовом хроматографе с детектором по теплопроводности. Температуру колонок необходимо поддерживать с точностью 0.5°C , давление на входе в хроматограф – до 0.6 кПа, что позволяет вводить поправки в уравнения (2) и (4), выходное давление приравнявалось к атмосферному. В качестве газа-носителя применяют гелий; его скорость измеряют с помощью мыльно-пленочного расходомера. Пик воздуха используется для определения t_a .

Газохроматографический эксперимент начинают после стабилизации температуры и давления газа в колонке. Температуру испарителя устанавливают на 30°C выше температуры кипения сорбата. Количество сорбата в пробе должно быть достаточным для идентификации пика на хроматограмме (~ 0.01 мкл). Для каждого сорбата при каждой температуре проводится по 7-10 параллельных опытов.

При изучении сорбции газов и паров в полимерах методом ОГХ крайне важно контролировать, устанавливается ли объемная сорбция во всем слое полимерной фазы в ходе хроматографического эксперимента. С этой целью в специальных опытах изучают влияние скорости газа-носителя (она варьируется от 2.5 до 30 cm^3/min) на наблюдаемое время и объем удерживания. Например, при использовании *n*-октана при 45°C и *n*-нонана при 50°C на газовом

хроматографе ЛХМ-80, было установлено, что при скорости ниже $5 \text{ см}^3/\text{мин}$ отсутствует заметное влияние скорости газа-носителя, поэтому все измерения в работе при разной температуре и с различными сорбатами проводили именно при этой скорости. Очевидно, что при более высокой температуре в ходе хроматографического эксперимента реализуется более высокий коэффициент диффузии. Об этом также свидетельствует линейность зависимости удельного удерживаемого объема от обратной температуры. Найденные таким образом термодинамические параметры соответствуют условиям бесконечного разбавления при объемной сорбции в полимере.

Давление насыщенных паров сорбатов находят с помощью уравнения Антуана и (или) уравнения $\ln P_{VP} = A \ln T + B/T + C + DT^2$, параметры которых табулированы в специальных Базах данных.

Если диаграммы удерживания сорбатов, т.е. зависимости логарифма удельного удерживаемого объема от обратной температуры во всем интервале изученных температур ($30\text{--}115^\circ\text{C}$) линейны, то это свидетельствует о постоянстве внутренней энергии сорбции в изученном температурном интервале. По мере увеличения размера сорбируемой молекулы (ММ сорбата) при конкретной температуре происходит увеличение удельного удерживаемого объема. Линейный характер зависимостей, может быть еще одним подтверждением того, что в условиях эксперимента полностью устанавливается объемная сорбция в пленке полимера, нанесенного на носитель. Таким образом, измеренные значения V_g могут быть использованы для расчетов термодинамических параметров сорбции. По величинам V_g по формуле (4) рассчитывают коэффициент растворимости различных сорбатов в полимере. Диффузионные ограничения, приводящие к отклонениям от равновесной сорбции в хроматографическом эксперименте, являются причиной S-образной формы диаграмм удерживания.

Парциальная мольная энтальпия смешения, которая вычисляется по уравнению (6), проходит через минимум в зависимости от молекулярного размера сорбата, при этом координаты минимума соответствуют среднему размеру элемента свободного объема в стеклообразном полимере. Т.е. в процессе сорбции (при малых содержаниях растворенного вещества) молекулы сорбата заполняют преимущественно вакансии, имеющиеся в стеклообразном полимере (элементы свободного объема). В результате теплота смешения получается резко отрицательной, поскольку при этом молекулы сорбата не совершают работу по раздвижению полимерных цепей. Поэтому метод ОГХ с успехом применяется в качестве зондового для оценки величины свободного объема в стеклообразных полимерах, причем его результаты хорошо согласуются с данными других зондовых методов, например с методом аннигиляции позитронов.

4.2.2. Спектроскопия времен аннигиляции позитронов

Метод аннигиляции позитронов используется для получения информации о размерах и распределении по размерам элементов свободного объема, их

концентрации, а также о влиянии на свободный объем таких факторов, как температура, давление, механические деформации и фазовый состав полимера. Используя этот метод можно проследить за изменениями свободного объема в процессе физического старения полимеров, в результате сорбции и набухания, в ходе сшивки. Параметры спектров времен аннигиляции позитронов сильно зависят от строения полимеров, и практически не зависят от ММ.

Этот метод основан на измерении времен жизни позитронов в веществе. В полимере позитроны могут существовать как в свободном состоянии (e^+), так и в связанном. Последнее возможно в виде водородоподобного атома позитрония, т.е. электрон-позитронной парой (Ps или e^-e^+). Синглетное состояние этой частицы p - Ps имеет антипараллельные спины и короткое время жизни (0.125 нс в вакууме), в то время как триплетное состояние (o - Ps) с параллельными спинами имеет существенно большее время жизни (142 нс в вакууме). Считается, что долгоживущая частица o - Ps попадает в область с пониженной электронной плотностью, т.е. в ЭСО. В результате перекрывания волновых функций o - Ps и электронов атомных орбиталей, образующих стенки ЭСО, времена жизни o - Ps сильно укорачиваются по сравнению с аннигиляцией в вакууме и обычно составляют от 1.5 до 4.0 нс. Наблюдаемые времена жизни сильно зависят от размеров ЭСО: чем больше ЭСО, тем дольше время жизни позитрона в полимере. Спектр времен жизни – это набор экспериментальных характеристик времен τ_i (нс) и соответствующих статистических весов или интенсивности I_i (%). Предполагается, что интенсивность позитрониевой компоненты зависит от концентрации ЭСО.

Источником позитронов обычно служит изотоп ^{22}Na (период полураспада 2.6 года). Образующиеся позитроны имеют энергию от 0-0.5 МэВ с максимумом распределения 0.2 МэВ и длину пробега в обычных полимерах ≈ 1 мм. В веществе позитроны быстро термализуются, и все последующие процессы протекают с участием частиц с тепловыми энергиями.

Экспериментальная установка для измерения времен аннигиляции позитронов, приведена на рис.1. Она состоит из источника позитронов, помещенного между двумя образцами исследуемого полимера. Времена жизни измеряются электронной системой, работающей по принципу преобразования интервалов времени в амплитуду электрических импульсов. Схема регистрирует время между двумя событиями: появлением первичных γ -квантов от источника, и квантов, сопровождающих аннигиляцию позитронов. После регистрации 10^5 - 10^7 таких событий (т.е. зарегистрированных фотоумножителем γ -квантов) строят экспериментальную кривую распределения времен жизни позитронов $y(t)$, показывающую число событий y в зависимости от измеренного времени t .

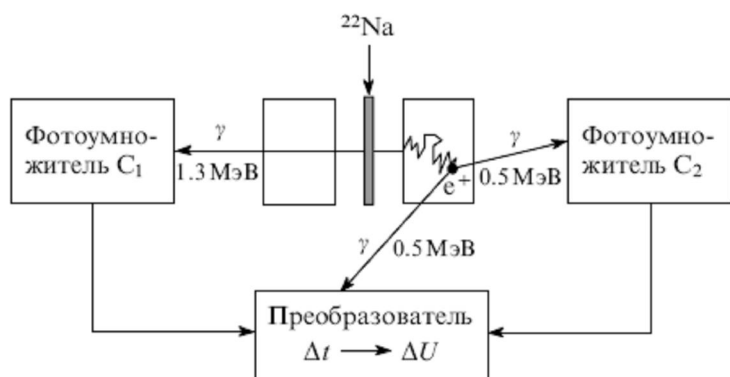


Рис. 1. Схема установки для измерения спектра времен аннигиляции позитронов

Первичные экспериментальные зависимости $y(t)$ могут интерпретироваться в рамках анализа, основанного на дискретной или непрерывной модели.

Предложено полуэмпирическое выражение, связывающее время жизни o -Ps (τ_3) со средним размером радиуса (R_3) сферического ЭСО в полимере (формула Тао-Элдрупа):

$$\tau_3 = \frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{R_3}{R_0} \right) + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R_3}{R_0} \right) \right]^{-1} \quad (8),$$

где $R_0 = R_3 + \Delta R$ (подгоночный параметр $\Delta R = 1.66 \text{ \AA}$ получен из анализа данных для сред с известным размером «дырок», в том числе цеолитов). Радиусы ЭСО почти линейно возрастают с увеличением τ_3 (рис. 2.). Аналогично уравнение применяют в случае нескольких времен жизни o -Ps. В предположении сферической геометрии по известному радиусу находят объем ЭСО (v_f) или распределение по объемам.

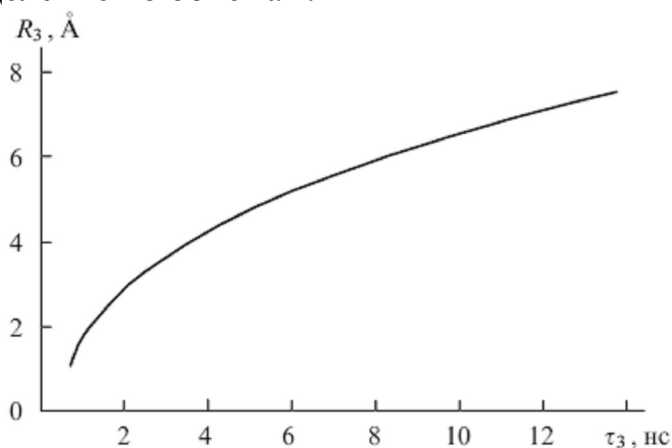


Рис. 2. Связь времени жизни позитрония и среднего радиуса ЭСО в полимерах согласно формуле Тао-Элдрупа

Большие размеры элементов свободного объема были обнаружены в полимерных сорбентах и органических кластерах. Этим методом было найдено, что в сверхсшитых полистирольных сорбентах существуют полости с радиусом пор 14 \AA , на долю которых приходится около 20 % от общего числа элементов свободного объема в материале.

Т.о., метод аннигиляции позитронов дает микроскопическое описание свободного объема в терминах средних радиусов ЭСО и соответствующих объемов v_f . Чтобы связать эти величины с макроскопическими параметрами полимеров, необходимо узнать средние концентрации элементов свободного

объема N (см^{-3}), после чего можно оценить долю свободного объема как произведение $v_f N$.

Традиционный метод аннигиляции позитронов направлен на изучение свободного объема внутри полимерной матрицы. Однако существует множество объектов, для которых важны не объемные, а поверхностные свойства полимеров (мембраны), покрытия на поверхности различных материалов и т.д. Такие свойства полимерных слоев, как температура стеклования, плотность, подвижность цепей и другие могут сильно отличаться внутри полимерной матрицы и на границе раздела фаз.

Используемые в традиционной методике позитроны со средней энергией 200 кэВ имеют тормозной путь 1 мм. Это значение на много порядков больше, чем характеристическая толщина поверхностных слоев, поэтому времена жизни позитронов в подобных экспериментах несут информацию о свободном объеме в матрице. Для изучения свободного объема в приповерхностном слое, необходимо чтобы энергия пучка позитронов была существенно ниже указанного значения (позитроны не должны проникать в глубь объема образца и аннигилировать в приповерхностных слоях). Для этого используются монохроматические позитронные пучки малой энергии с существенно меньшей (0.2-20 кэВ) контролируемой энергией позитронов, что дает возможность зондирования свободного объема в тонких слоях полимеров (несколько нанометров) и построения профиля свободного объема в них.

Перечисленные выше методы изучения свободного объема в полимерах являются зондовыми, т.е. основаны на том, что в полимер вводят некоторые молекулы-зонды и следят за его поведением, на основании чего делают выводы о структуре свободного объема. Эти методы различаются природой и размерами выбранных зондов. Так, в методе аннигиляции позитронов для исследования полимеров зондом служит электрон-позитронная пара – атом позитрония. В методе обращенной газовой хроматографии в качестве зондов выступают ряды структурно-родственных соединений. Широкое применение нашел и метод ЯМР ^{129}Xe , в котором единственный зонд – атом ^{129}Xe – «обследует» свободный объем в разных полимерах.

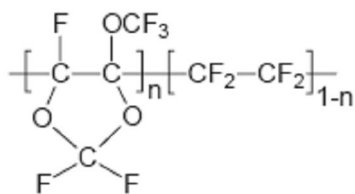
Кроме экспериментальных методов изучения свободного объема в полимерах в последние годы все большее значение приобретают методы компьютерного моделирования наноструктуры полимеров с целью предсказания свойств полимерного материала (коэффициентов диффузии, растворимости и т.д.). При анализе данных компьютерного моделирования результаты зондовых методов используют для подтверждения достоверности расчетов. Вместе с тем, компьютерное моделирование открывает новые дополнительные возможности исследования свободного объема в полимерах, в основном принципиально недоступные зондовым методам его изучения: визуализация свободного объема; анализ связности свободного объема (размер кластеров, замкнутая или открытая пористость); построение распределения по размерам ЭСО; изучение мобильности (динамики) элементов свободного объема в полимерах.

В настоящее время для моделирования свободного объема широко применяются методы Монте-Карло, молекулярной механики, а также теория переходного состояния и родственные подходы.

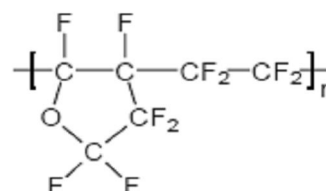
Знание ряда термодинамических параметров и других физико-химических величин, полученных зондовыми методами для полимеров необходимо для определения потенциальной области их практического применения. Так, например, перфторированные полимеры обладают высокой газопроницаемостью и большим свободным объемом, повышенной химической устойчивостью (способность осуществлять разделение агрессивных сред), а также высокой термической стабильностью. К настоящему времени в материаловедении уже нашли применение фторированные полимеры *Nyflon* (статистический сополимер 2,2,4-трифтор-5-трифторметокси-1,3-диоксалана и тетрафторэтилена) и *Сутор*, структура которых представлена в таблице 1.

Таблица 1. Структура некоторых аморфных перфторированных полимеров

Nyflon AD80X (80 мол.% диоксалана)



Сутор



Эти перфторированные полимеры характеризуются пониженными коэффициентами растворимости газообразных углеводородов, они нерастворимы в обычных органических растворителях, не набухают и не разрушаются при контакте с нефтепродуктами. Эти качества могут иметь важное значение при использовании этих полимеров в качестве материала *газоразделительных мембран*: низкая растворимость обычных органических соединений в перфторированных полимерах проявляется в пониженной способности к пластификации, а именно этим явлением обусловлено значительное ухудшение селективности газоразделительных и первапорационных мембран.

Природа большого свободного объема в аморфных перфторированных полимерах связана с высокой жесткостью цепей в этих полимерах, что затрудняет их плотную упаковку цепей при условии слабых межцепных взаимодействий.

Уже сейчас в литературе имеются данные по эффективности мембран на основе аморфного тефлона AF 2400 для проведения органоселективной первапорации (разделения смесей хлорпроизводных метана и очистки содержащих их сточных вод). Объектами такого разделения является область нефтехимии и химии тяжелого органического синтеза. Однако внедрение первапорации для разделения многочисленных азеотропных смесей ограничивается растворимостью существующих первапорационных мембран в разделяемых органических смесях и низкой проницаемостью.

Существенной проблемой является весьма ограниченный ассортимент доступных перфторированных полимеров в качестве мембранных материалов.

4.2.3. Диффузия газов в полимерах

Механизм диффузии газов и жидкостей близок к механизму их течения и состоит в последовательных периодически повторяющихся перескоках диффундирующих молекул из одного положения равновесия в другое, что возможно при наличии свободного объема. Чтобы произошел элементарный акт перескока диффундирующей молекулы, необходимы:

- наличие по соседству с ней «дырки» нужного размера;
- достаточной энергии для разрушения связи между молекулами полимера, т.е. энергии активации диффузионного процесса.

Количественно скорость диффузии оценивают по величине коэффициента диффузии, который представляет собой коэффициент пропорциональности в *первом законе Фика*:

$$Q = -D \frac{dc}{dx} St \quad (9),$$

где Q – количество вещества, продиффундировавшего за время t через площадь поперечного сечения S ; $-\frac{dc}{dx}$ – постоянный градиент концентрации газа в толще пленки; D – коэффициент диффузии, численно равный Q при $S=1$, $t = 1$ и $dc/dx = 1$. Коэффициент диффузии выражается в $\text{см}^2/\text{с}$, а в единицах СИ $\text{м}^2/\text{с}$.

Но на основании *первого закона Фика* рассчитать коэффициент диффузии нельзя, так как этот закон справедлив только для стационарного потока. В общем случае имеют дело с нестационарным потоком, для которого градиент концентрации не постоянен. При этом справедлив *второй закон Фика*:

$$\frac{dc}{dx} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (10).$$

В настоящее время особое место занимают исследования сорбционной и десорбционной способности в полимерах сложной архитектуры (дендримеры, сверхразветвленные полимеры, звезды и т.д.) в отношении «гостевых» молекул. Сложность этих явлений, например, в случае разветвленных полимеров заключается в том, что сорбат локализуется во внутренних частях макромолекул (в сердцевине), а фактором, контролирующим кинетику сорбции (десорбции) служит оболочка из функциональных групп, диффузионная проницаемость которой зависит от природы межмолекулярных взаимодействий с участием молекул среды. Чрезвычайная важность исследования закономерностей процесса сорбция-десорбция заключается в том, что на нем основано уникальное свойство разветвленных макромолекул служить в качестве наноконтейнеров нерастворимых сорбатов и наноразмерных частиц в процессах фазопереноса, транспортировки фармакологических препаратов в организм человека.

Наиболее распространенными методами определения коэффициента диффузии D являются сорбционно-десорбционный и метод Дейнеса-Баррера.

Метод Дейнеса-Баррера заключается в следующем. Используют замкнутую ячейку, состоящую из двух металлических камер, которые разделяют испытуемой мембраной из полимерного материала. С одной стороны создается давление P исследуемого газа, а с другой стороны – вакуум. При соприкосновении газа с одной из сторон мембраны его появление с другой стороны наблюдается через определенный промежуток времени. После чего, давление возрастает, и кривая $P=f(t)$ переходит в прямую (рис. 3.).

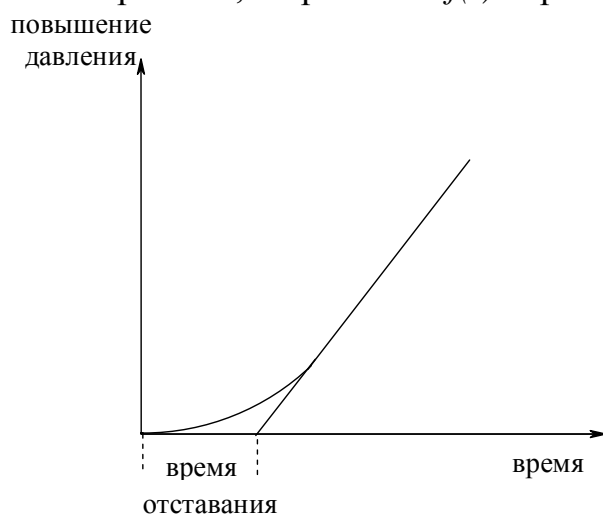


Рис. 3. Зависимость давления газа, продиффундировавшего внутрь ячейки через пленку, от времени

Продолжая эту прямую до пересечения с осью абсцисс, получают отрезок θ , называемый временем отставания. Для вычисления коэффициента диффузии используют второй закон Фика и интегрируют его при определенных граничных условиях от $x=0$ до $x=l$. Тогда

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad (11).$$

Сорбционно-десорбционный метод. Этот метод широко используется для изучения диффузионной проницаемости полимеров благодаря своей простоте. Сущность метода состоит в изучении кинетики сорбции газа или пара образцом полимера в изобарно-изотермических условиях.

Если образец, сорбирующий газ, имеет форму пластины (пленки) толщиной l , то при граничных условиях $0 < x < l$ и $0 < c < c_{\text{равн}}$ решение второго закона Фика имеет вид:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{l} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \quad (12),$$

где M_t – количество сорбированного или десорбированного вещества к моменту времени t ; M_∞ - равновесное количество сорбированного вещества.

По полученным данным строят график зависимости $M_t/M_\infty = f(t^{1/2})$. Для систем, подчиняющихся второму закону Фика («фиковские системы») этот график имеет вид Г-образной кривой с начальным прямолинейным участком в области $M_t/M_\infty < 0.6$ (рис.4, кривая 1).

Г-образная зависимость наблюдается в том случае, когда D является функцией только концентрации и не зависит от времени. Во многих случаях наблюдается аномальная «нефиковская» диффузия, проявляющаяся в ином

характере зависимости $M_t/M_\infty = f(t^{1/2})$, которая имеет вид S-образных или двухступенчатых кривых (рис. 4, кривая 3). Отклонения от второго закона Фика обычно связаны с изменением конформации макромолекул, а также с перемещениями структурных элементов полимера, происходящими в результате взаимодействия его макромолекул с молекулами диффундирующего газа. Оба эти процесса имеют релаксационный характер. Если время релаксации невелико, что наблюдается у полимеров, находящихся в эластическом состоянии, то конформационные и структурные изменения происходят достаточно быстро. В этом случае D зависит только от скорости перемещения молекул газа. При $T < T_c$ подвижность сегментов мала, и скорость конформационных и структурных превращений может оказаться ниже скорости диффузии газа. Суммарный эффект переноса определяется скоростью первых процессов, и D является функцией времени.

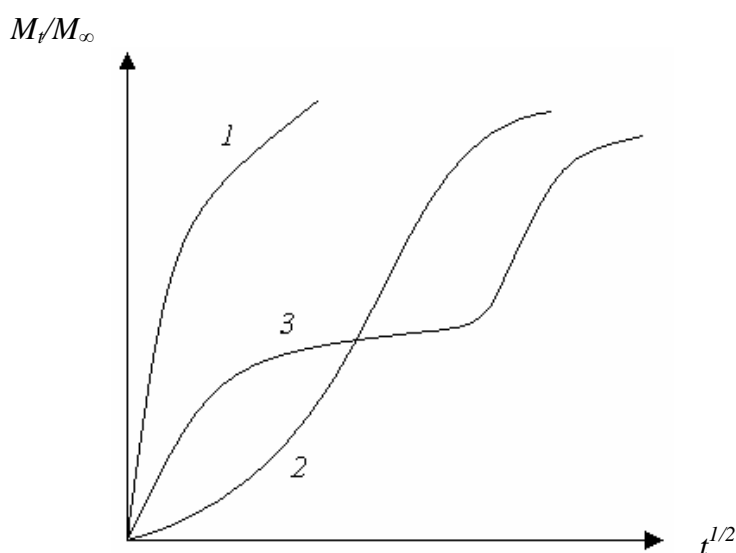


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции: 1 — фиковская диффузия; 2 и 3 — нефиковская диффузия

4.3. Механические методы

Динамический механический анализ (ДМА). Этот метод анализа применяется для исследований зависимости механических и вязкоупругих свойств материалов от температуры. В результате исследований можно определить модуль Юнга и модуль сдвига, данные о структуре и морфологии полимеров, релаксационные характеристики и вязкоупругие свойства, дефекты материалов, также проанализировать разрушение полимеров. Использование метода ДМА в настоящее время в значительной мере помогло оптимизировать и сделать максимально эффективным процесс переработки полимеров за счет корреляции между технологическими условиями и молекулярной структурой полимера.

Этот метод является чувствительным методом определения механического отклика полимерного материала при помощи слежения за изменением свойств в зависимости от температуры и частоты приложенного синусоидального напряжения. Уникальность современного оборудования заключается:

- в одновременном измерении нагрузки и смещения, что позволяет получать очень точные значения модуля упругости;

- возможности измерения в широком диапазоне амплитуд нагрузки (от 1 мН до 40 Н), что позволяет исследовать как мягкие, так и жесткие материалы и в широком диапазоне частот нагружения (от 0.001 Гц до 1000 Гц).

В этом методе к образцу прикладывается усилие и измеряется амплитуда и фаза результирующего смещения. ДМА использует линейный исполнительный механизм, в котором приложенное к образцу усилие (напряжение) рассчитывается из сигнала, подаваемого на электромагнитные катушки двигателя. Синусоидальное напряжение, которое прикладывается к образцу, создает синусоидальную деформацию или смещение. Это прикладываемое напряжение (усилие) выбирается таким малым, чтобы не изменить анализируемый материал. Измеряя как амплитуду деформации в пике синусоидальной волны, так и разность фаз между синусоидальными волнами напряжения и деформации, можно рассчитать такие величины, как модуль, вязкость и затухание. Когда отклик материала на приложенные колебания является совершенно упругим, входной сигнал находится в фазе с выходным, то наблюдается фазовое запаздывание $\delta = 0^\circ$, если вязкий отклик дает расхождение фаз, то $\delta = 90^\circ$. Вязкоупругие материалы находятся между этими двумя предельными случаями, т.е. $0^\circ > \delta < 90^\circ$.

Данный метод разделяет динамический отклик материалов на две различные части – упругую часть D' и вязкостную компоненту D'' . Комплексный модуль D^* определяется как мгновенное отношение фазового или упругого отклика D' (который пропорционален восстановимой или запасенной энергии) к вязкостному отклику D'' (который пропорционален невосстановимой или рассеянной энергии) $D^* = D' + iD''$.



Рис. 5. Динамический-механический анализатор

Тангенс угла механических потерь $tg\delta$ еще один важный параметр для сравнения вязкоупругих свойств различных материалов: $tg\delta = D''/D'$, где $tg\delta$ (фактор затухания) является отношением диссипированной и запасенной

энергии. Наличие максимума зависимости $tg\delta$ от температуры является признаком релаксационного перехода, а также фазовых превращений. Это обусловлено тем, что в процессах фазовых и релаксационных переходов из одного состояния в другое совершается перестройка структуры, при которой суммируются потери, типичные для обоих состояний. Динамический метод очень удобен для оценки процесса структурирования и вулканизации полимеров, чему соответствует расширение зоны высокоэластичности и снижение потерь в области низких частот.

Данный метод завоевал большую популярность вследствие его быстроты и высокой точности, а так же способности сканировать материалы в широкой области температур и частот.

Кроме этого, данный метод в настоящее время используют как альтернативный подход к изучению разветвленных полимеров в режиме вязкого течения в сочетании с реометрическими измерениями, с помощью которых можно измерить ползучесть полимерного материала. Это связано с ограниченностью стандартных методов по отношению к полимерам сложной архитектуры, поскольку их релаксационные свойства обусловлены не межмолекулярными взаимодействиями типа зацеплений (как в случае линейных полимеров), а внутримолекулярными перестройками, т.е. связаны непосредственно с их топологической структурой. Так группой исследователей (Врана К. и др.) на примере сополимеров разветвленного строения на основе этилена, пропилена и винилнорборнена было показано, что, сочетая два перечисленные метода с помощью специальных диаграмм (Диаграмма Ван Гурпа-Пальмена) можно проследить не только влияние структуры цепи на текучесть полимеров, но и определить степень их разветвленности.

На рис. 6. представлены зависимости модуля сдвига сополимеров, полученных на основе трис-(пентафторфенил)германа и бис-(пентафторфенил)германа различной степени разветвленности. Наиболее характерным является увеличение значения модуля с температурой, что может быть связано с увеличением взаимодействия макромолекул вследствие взаимопроникновения фрагментов наружной сферы. По-видимому, размораживание конформационной подвижности этой сферы ответственно за высокотемпературный релаксационный переход, который может быть принят за температуру стеклования. Из рисунка видно, что T_c сополимеров возрастает до 252°C (максимумы на кривых) при увеличении содержания бис-(пентафторфенил)германа до 50.7%. Для разветвленного перфторированного полифениленгермана, полимера полученного из трис-(пентафторфенил)германа путем активированной поликонденсации $T_c=163^\circ\text{C}$. Эффект увеличения T_c может быть обусловлен меж- и внутримолекулярной сшивкой дендронов, и как следствие, ограничением вращения вокруг связей Ge-C.

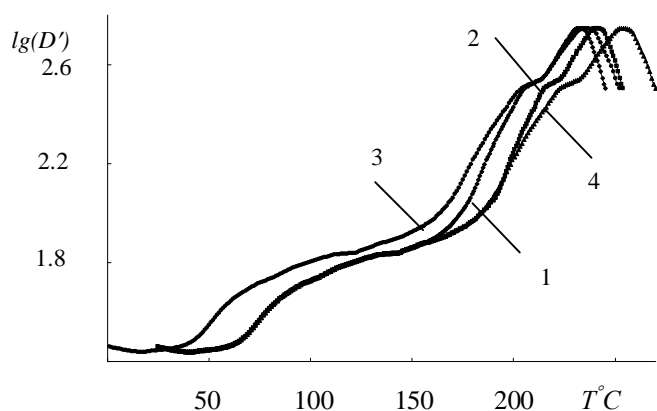


Рис. 6. Температурные зависимости логарифма динамического модуля D' (модуля накопления) для сополимеров трис-(пентафторфенил)-германа, содержащего 1 - 22.1 %, 2 - 27.6 мас.%, 3 - 35.7 мас.% и 4 - 50.7 мас.% бис-(пентафторфенил)-германа

Прочностные характеристики полимеров. Широкое использование полимерных материалов определяется также и их ценными механическими свойствами и высокой прочностью в сочетании со способностью к большим обратимым деформациям. Создание новых полимерных материалов с заранее заданными функциональными свойствами является *одной из главных проблем современной полимерной науки*. Выполнение этой задачи требует знания фундаментальных закономерностей, связывающих физико-химические свойства полимерных материалов с их молекулярной структурой, а также разработки на этой основе методов управления свойствами композиционных систем. Хорошо известно, что смешение полимеров позволяет создавать материалы, характеристики которых являются промежуточными между свойствами исходных компонентов. Примером таких смешивающихся полимерных систем являются композиционные материалы.

Рассмотрим древесно-полимерные композиции (ДПК), которые в последнее время нашли широкое применение в строительстве в качестве декинга (террасная доска). Потребность рынка в ДПК обусловлена некоторыми недостатками природного дерева, такими как высокое водопоглощение, большая микробная деструкция и малая долговечность. В связи с чем, ДПК уже нашли применение не только для изготовления террасных досок, но и для изготовления фундаментов, дощатых тротуаров, сайдинга, паллетов, кровельной черепицы. Кроме того, из композитных материалов с длиноволокнистой целлюлозой изготавливают автомобильные изделия (внутренние панели, запасные покрышки и т.д.). ДПК могут быть получены из полимеров термопластов любого типа в сочетании с наполнителями (целлюлозное волокно) и другими компонентами.

Древесно-полимерные композиты изготавливают из полимера, наполненного целлюлозным волокном и другими компонентами путем экструзии или формования. Основное требование к полимеру – термопласты, с температурой переработки ниже 200°C , что обусловлено невысокой термостойкостью древесины. Важным критерием при производстве ДПК являются характеристики текучести расплава, что связано с режимами переработки при производстве и может привести к появлению дефектов на поверхности экструдированных профилей, шероховатости поверхности. Такие проблемы могут возникнуть из-за плохой текучести состава при данных

температурах переработки, и она может быть заранее выявлена путем учета реологии наполненной композиции или самого полимера на стадии выбора. Т.о. определяющую роль при создании рецептур ДПК играют реологические особенности выбранных термопластичных полимеров (скорость сдвига, сдвиговое напряжение, динамическая вязкость, предельная вязкость).

Наиболее изученными термопластами являются полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, сополимеры стирола с акрилонитрилом и бутадиеном, полиамид и т.д., использование композиций с поливиниловым спиртом и полиакрилатом привело к созданию биоразлагаемых ДПК. Для улучшения совместимости полимеров и наполнителей при получении ДПК используют связующие агенты, которые могут химически связываться и с целлюлозным волокном и(или) сополимеров, что способствует образованию гомогенной системы.

Механические свойства ДПК в значительной степени определяются природой наполнителя и полимера. Рассмотрим основные механические характеристики, связанные с областью применения ДПК:

- прочность на изгиб, которая определяет разрушающую нагрузку (предельная нагрузка), до значения которой может эксплуатироваться данная композиция;

- модуль упругости и прогиб при изгибе. Эта характеристика тесно связана с разрушающей нагрузкой, и ее величина определяется требованиями строительных норм. Прогиб при однородно распределенной нагрузке определяется нагрузкой, шириной доски, модулем упругости при изгибе, моментом инерции (мера прочности и жесткости доски, или фактор жесткости) и пролетом между опорами.

Кроме перечисленных механических свойств важными критериями являются термическое расширение-сжатие, усадка, сопротивление скольжению, водопоглощение, микробная деструкция, горючесть, окисление и выцветание.

В качестве минеральных наполнителей используют карбонат кальция, кремнезем, тальк, что повышает жесткость наполненного продукта и придает полимеру более высокую огнестойкость, кроме того, их введение обычно улучшает как прочность при изгибе (обычно на 10-20%), так и модуль упругости при изгибе (на 200-400 %) наполненных ДПК. Использование целлюлозы в качестве наполнителя в термопластичных композициях ранее (1970-х гг.) было затруднительно, поскольку она плохо распределяется в полимерных рецептурах при формовании и компаундировании. В связи с чем, рядом исследователей был получен композитный материал, включающий термопластичный ПВХ и целлюлозное волокно в виде древесной массы или хлопкового пуха (Патент США №3 943 079). Данная проблема была так же решена при использовании целлюлозного волокна, полученного от таких материалов как древесные опилки, льна, соломы и пшеницы, и связующего смешанного с наполнителем (Патент США № 6 939496). Патентный поиск показал, что для улучшения механических свойств ДПК, при производстве удаляют влагу из целлюлозных волокон (древесной массы, отходов бумаги и т.д.) перед их смешением с термопластичными полимерами (полипропилен,

полиэтилен, поливинилхлорид и т.д.), что приводит к получению литевых изделий без полостей и пузырей, и улучшает физические свойства формованных продуктов (Патент США № 4 687 793).

4.4. Электрические методы

В основе метода лежат исследования температурно-частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($tg\delta$) и диэлектрической проницаемости (ϵ). *Диэлектрическая проницаемость* определяется отношением емкости электрического конденсатора, заполненного этим веществом, к емкости того же конденсатора в вакууме при определенной частоте внешнего поля. Эта величина связана с поляризацией, т.е. с возникновением определенного электрического момента в единице объема диэлектрика при внесении его в электрическое поле. Часть энергии электрического поля, которая необратимо рассеивается в диэлектрике в форме теплоты (диссипация энергии) называется *диэлектрическими потерями*. Угол, который определяется сдвигом фаз между векторами приложенного к диэлектрику электрического поля и поляризации, возникающей под действием этого поля называется углом *диэлектрических потерь* - δ , а его тангенс – тангенсом угла *диэлектрических потерь*.

Т.к. диэлектрические свойства полимеров зависят от *химического строения* и *структуры повторяющегося звена*, *строения макроцепей* и *способа их укладки*, этот метод используется для изучения молекулярной структуры и теплового движения в полимерах.

Особенностью полимеров является независимое движение отрезков цепи, состоящих из большого количества сегментов. Кроме движения сегментов в полимере возможно движение более мелких и более подвижных кинетических единиц (боковые цепи, например полярные заместители). Время релаксации ориентационного момента таких групп меньше времени релаксации сегментов главной цепи, поэтому они могут сохранять подвижность при более низких температурах, при которых сегменты ее уже не проявляют. Если полимер, содержащий полярные группы поместить в электрическое поле, при определенных соотношениях времен релаксации и частоты поля будет происходить ориентация сегментов и более мелких кинетических единиц, что обуславливает некоторые значения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь. В данном случае важное значение имеет не только полярность групп в полимере, но и способ их вхождения в мономерное звено. Т.е. химическое строение повторяющегося звена оказывает существенное влияние на внутри- и межмолекулярные взаимодействия, т.е. на подвижность звеньев и время релаксации. Чем сильнее внутри- и межмолекулярные взаимодействия, тем подвижнее звенья, тем выше температура, при которой наблюдается максимум $tg\delta$, и тем больше время релаксации.

На диэлектрические свойства также влияют:

- изомерия повторяющегося звена (например способ присоединения эфирного кислорода в полиметилметакрилате и поливинилацетате);

- наличие в макромолекуле участков синдиотактического или изотактического строения. Их протяженность и количественное соотношение существенно влияют на подвижность сегментов и групп, а следовательно, и на диэлектрические характеристики полимеров.

Кроме перечисленных факторов на диэлектрические свойства также влияет ориентационная вытяжка макромолекул. Растяжение полимера может приводить как к увеличению, так и к уменьшению времени релаксации диэлектрических потерь, связанных с ориентационными поворотами полярных звеньев макромолекулы в условиях, когда возможно сегментальное движение (высокоэластическое состояние) в зависимости от того, происходит ли при растяжении уплотнение или разрыхление упаковки макромолекул.

ГЛАВА 5. СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ В МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА И ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

Некоторые характеристики полимерных пленок и монослоев (поверхностное натяжение, угол смачивания, топография поверхности, самоорганизация на границе раздела фаз вода-воздух) являются важными параметрами, например, для контроля процессов очистки поверхностей, загрязненных нефтепродуктами, при исследовании свойств биоматериалов (линзы, импланты) и фармацевтических препаратов (порошки, таблетки, капсулы).

5.1. Изучение коллоидно-химических свойств дифильных макромолекул в монослоях и пленках Ленгмюра-Блоджетт

В настоящее время в развитии полимерной химии большое внимание уделяется исследованиям дифильных полимеров, которые в своем составе имеют блоки различной природы. Появление у них новых интересных свойств связано со способностью макромолекул к самоорганизации в растворе и в массе. Определяющую роль при самоорганизации в тонких пленках играет несовместимость ковалентно связанных блоков. Основными факторами, которые будут определять морфологию поверхности пленок сополимера являются соотношение длин различных блоков и характер взаимодействия между ними. Для таких блок-сополимеров преимущественно характерны такие структуры как сферы, цилиндры, ламели. Кроме того, гидрофобные и гидрофильные группы в составе макромолекул блок-сополимеров придают молекуле амфифильные свойства, что является необходимым условием для образования устойчивых мономолекулярных пленок на границе раздела фаз. Причем, характер процессов, протекающих при образовании пленок на границе раздела фаз вода-воздух, в первую очередь зависит от гидрофильно-гидрофобного баланса в молекулах блок-сополимеров.

Значительные успехи в области молекулярной архитектуры, достигнутые в последние два десятилетия, во многом обусловлены использованием такого метода получения пленок дифильных соединений как метод Ленгмюра-Блоджетт. Этот метод является удобным и эффективным способом диспергирования вещества до молекулярного уровня, исследования поверхностных свойств и формирования ультратонких моно- и мультимолекулярных пленок, в том числе аналогов липидных мембран. Кроме того, технология Ленгмюра-Блоджетт позволяет достаточно просто изменять свойства поверхности и формировать качественные пленочные покрытия за счет точного контроля толщины пленки (количества наносимых слоев) в процессе выделения, однородности покрытия, низкой шероховатости и высокой (при подборе адекватных условий) адгезии пленки к поверхности. Свойства пленок можно также легко варьировать, изменяя структуру полярного блока амфифильной макромолекулы, состав монослоя (двух- и многокомпонентные смеси молекул), а также условия выделения (состав субфазы и поверхностное

давление). Т.е. управляя размерами и формой макромолекул, можно придавать материалам совершенно новые функциональные качества, резко отличающиеся от имеющихся у обычных полимеров.

Изотермы поверхностного давления и перенос монослоя. Формирование упорядоченного монослоя на поверхности субфазы происходит следующим образом. Определенный объем раствора исследуемого вещества в легколетучем растворителе наносится на поверхность субфазы. После испарения растворителя на поверхности воды образуется мономолекулярная пленка, молекулы в которой расположены хаотически. При постоянной температуре T состояние монослоя описывается изотермой сжатия π - A , отражающей соотношение между величиной поверхностного давления барьера π и удельной молекулярной площадью A (Рис. 1, а).

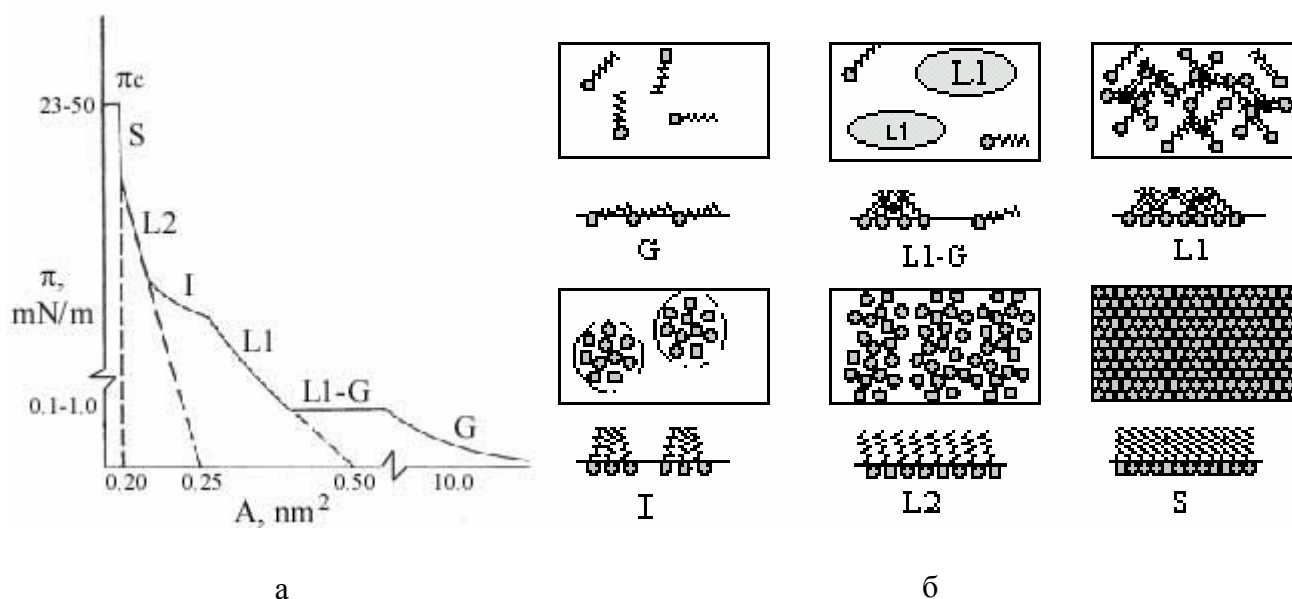


Рис. 1. Изотерма Ленгмюра (а) и поведение макромолекул на границе раздела фаз вода-воздух (б)

С помощью подвижного барьера монослой сжимается до получения сплошной пленки с плотной упаковкой молекул, в которой удельная молекулярная площадь A приблизительно равна площади поперечного сечения молекулы, а углеводородные радикалы ориентированы почти вертикально (рис. 1, б). Линейные участки на зависимости π - A , отвечающие сжатию монослоя в различных фазовых состояниях, характеризуются величиной A_0 - площадью приходящейся на молекулу в монослое, полученной экстраполяцией линейного участка на ось A ($\pi = 0$ мН/м). Фазовое состояние локализованного на границе раздела “субфаза-газ” монослоя амфифильного вещества определяется адгезионно-когезионным балансом сил в системе “субфаза-монослой” и зависит от природы вещества и строения его молекул, температуры T и состава субфазы. Выделяют газообразные G , жидкие $L1$, жидко-кристаллические $L2$ и твердо-кристаллические S монослой (рис.1, б).



Рис. 2. Микроскоп для наблюдения под углом Брюстера за состоянием монослоя

последовательности пересечения подложкой поверхности субфазы с монослоем и без монослоя, можно получать пленки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) симметричной (Y) или асимметричной (X, Z) структуры (рис. 3).

Технология получения тонких пленок Ленгмюра-Блоджетт, с помощью которой можно легко управлять размерами и формой макрообъектов в последнее время активно развивается, поскольку с помощью нее можно придавать полимерным материалам новые функциональные свойства. Основная проблема при создании наноструктурированных полимерных пленок связана с подбором оптимальных условий формирования пленок, которые в определенной степени зависят от молекулярной массы гидрофильного и гидрофобного блоков, от степени разветвленности дендритного фрагмента в гибридных блок-сополимерах, от природы линейного блока. ПЛБ представляет собой мультислой – принципиально новый объект современной физики, и потому любые его свойства (оптические, электрические, акустические и т. д.) совершенно необычны. Даже простейшие структуры, составленные из одинаковых монослоев, имеют ряд уникальных особенностей, не говоря уже о специально построенных молекулярных ансамблях.

Значение поверхностного давления, при котором проводится перенос монослоя на подложку, определяется по изотерме сжатия данного *амфифильного сополимера* и соответствует состоянию с плотной упаковкой молекул в монослое. В процессе переноса давление p поддерживается постоянным за счет сокращения площади монослоя движущимися барьерами. Критерием степени покрытия подложки монослоем, является коэффициент переноса k , который определяется по формуле:

$$k = \frac{(S' - S'')}{S_n} \quad (1),$$

где S' , S'' - площадь монослоя в момент начала переноса и после окончания переноса соответственно, S_n - площадь подложки.

С помощью микроскопа Брюстера, который представляет собой видеокамеру с лазерным приводом, можно наблюдать в режиме реального времени за пленками Ленгмюра на границе раздела фаз вода-воздух или на подложке из диэлектрика.

Сформированный монослой, состоящий из плотноупакованных молекул, переносится на движущуюся вниз-вверх через поверхность воды твердую подложку. В зависимости от типа поверхности подложки (гидрофильная или гидрофобная) и

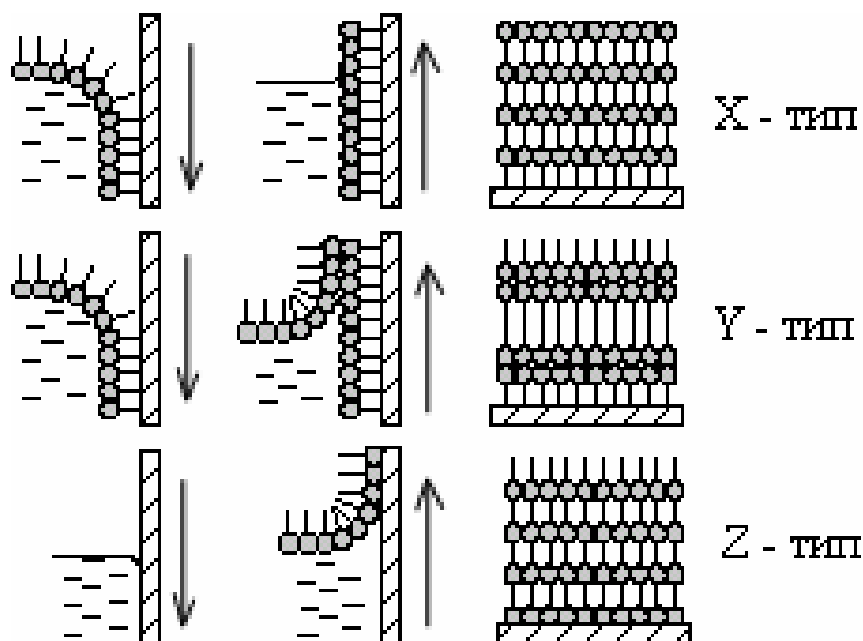


Рис. 3. Пленки Ленгмюра-Блоджетт

Для получения однородной по толщине пленки Ленгмюра-Блоджетт, поверхность подложки должна иметь шероховатость $Rz \leq 50$ нм. Из изотерм поверхностного давления можно извлечь информацию как об универсальных эффектах межмолекулярного взаимодействия в монослое, так и о специфике поведения сложной амфифильной молекулы при изменении поверхностного давления (ее переориентации, конформационных перестройках и т.д.). Как правило, разрушение монослоя таких молекул происходит при высоких поверхностных давлениях (до 30 мН/м). Низкие значения поверхностного давления, возможно, связаны с ассоциацией амфифильных молекул друг с другом (образование димеров, тримеров и т.д.), что приводит к уменьшению числа частиц, образующих двумерный газ, с образованием макроскопических островков твердой фазы при малых давлениях. Кроме того, при интерпритации полученных π - A изотерм необходимо учитывать стерические отталкивания и дисперсионные притяжения между углеводородными цепочками, а также кулоновские и диполь-дипольные силы взаимодействия между полярными группами. Также следует помнить, что амфифильные молекулы могут сильно взаимодействовать с водой, образуя водородные связи.

Рассмотрим изотерму поверхностного давления блок-сополимера поли-(N-винилпирролидон-2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилат) (Рис. 4). Участок полученной изотермы, при давлении близком к нулю, соответствует области двумерного газа, в котором молекулы блок-сополимера лежат на поверхности раздела фаз и не контактируют друг с другом. При дальнейшем сжатии пленки молекулы начинают контактировать в области двумерной жидкости, и наблюдается первый рост поверхностного давления, при достаточно большом уменьшении площади пленки.

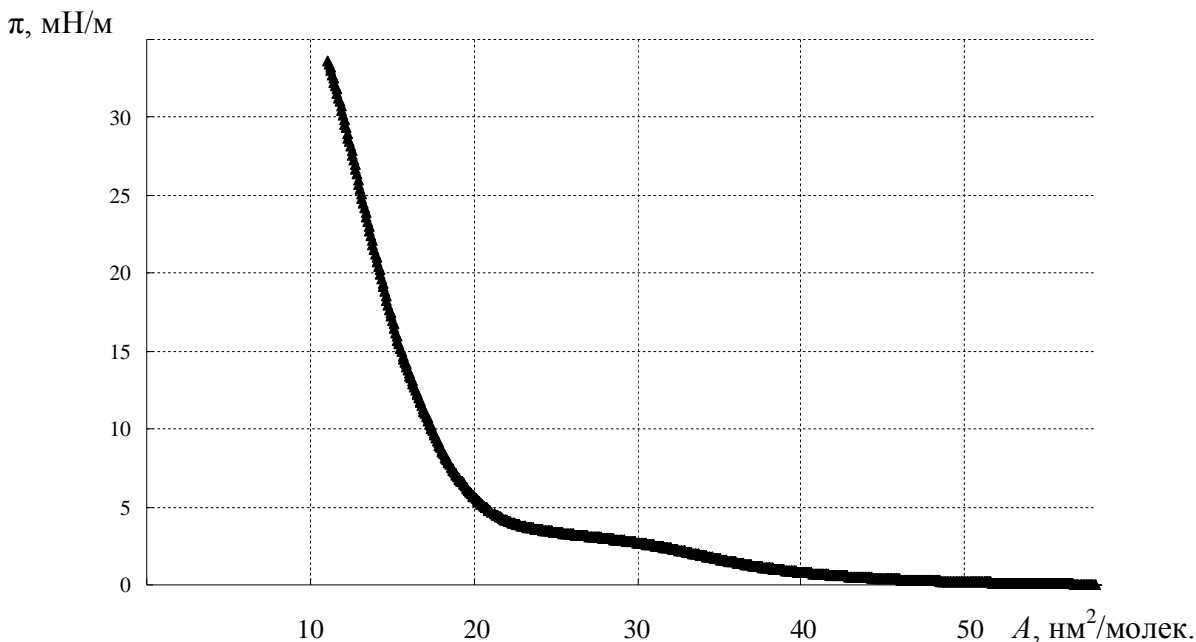


Рис. 4. Изотерма поверхностного давления амфифильного блок-сополимера поли-(N-винилпирролидон-2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилат), $M_w = 1.74 \cdot 10^5$, содержание азота в блок-сополимере (анализ Кьельдаля) = 12 мас.%, объем посадки = 120 мкл

В области фазового перехода на изотерме при практически постоянном давлении присутствует линейный участок (плато), где макромолекулы начинают перестраиваться и менять форму: гидрофильные группы погружаются в воду, а гидрофобные остаются на поверхности и выстраиваются перпендикулярно границе раздела фаз. При дальнейшем сжатии барьера происходит второе, резкое увеличение поверхностного давления при малом уменьшении площади пленки, что дает основание говорить о формировании «двумерного твердого тела» и окончании перестроения поверхностных групп. В этой области изотермы пленка находится в максимально сжатом состоянии, и дальнейшее ее сжатие приводит к разрушению монослоя.

В некоторых случаях на изотерах поверхностного давления может наблюдаться негоризонтальность области «плато», что видимо, связано с уходом молекул с поверхности в объем водной фазы. Кроме того, несовпадение изотерм сжатия и расширения свидетельствует о некоторой агрегации блоков макромолекул в процессе сжатия.

5.2. Поверхностные свойства пленок

Явления, наблюдаемые на поверхности твердых тел, определяются физико-химическими взаимодействиями фаз на поверхности раздела. В последнее время наиболее распространенным методом изучения свойств поверхности является смачивание, при котором интенсивность этих взаимодействий характеризуется, прежде всего, величиной краевого угла

между поверхностями жидкости и твердого тела на границе с окружающей средой.

В зависимости от числа фаз, участвующих в смачивании, различают два основных случая. Смачивание при полном погружении твердого тела в жидкость (*иммерсионное смачивание*), в котором участвуют только две фазы - жидкость и твердое тело, и *контактное смачивание*, в котором, наряду с жидкостью, с твердым телом контактирует третья фаза - газ или другая жидкость. В первом случае интенсивность взаимодействий на поверхности твердых тел характеризуется теплотой смачивания. Во втором - величиной краевого угла (угла между поверхностями жидкостями и твердого тела на границе с окружающей средой).

Основной характеристикой состояния поверхности твердых тел служит поверхностное натяжение σ , характеризующее нескомпенсированность межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз и обуславливающее избыток поверхностной энергии. Оно определяется, как работа обратимого изотермического процесса образования единицы площади поверхности раздела фаз, при условии, что термодинамические параметры состояния системы (температура, давление, химические потенциалы компонентов) не изменяются. Согласно подходу Фоукса величина поверхностного натяжения складывается из 3-х составляющих: полярной (индукционной) (σ_p), дисперсионной (σ_d) и ориентационной (σ_0). σ_d - эффективное поверхностное натяжение, обусловленное межмолекулярным взаимодействием жидкости с твердой поверхностью, σ_p - поверхностное натяжение, обусловленное индукционным (полярным) взаимодействием на границе жидкость - твердое тело. Ориентационная составляющая мала и ее обычно не рассматривают.

Дисперсионные и полярные составляющие поверхностного натяжения можно определить *методом Зисмана*, согласно которому вклады $\sigma_{Т-Г}^p$ и $\sigma_{Т-Г}^d$ определяют по изменению θ_0 в системе твёрдое тело - вода (ж₁) - углеводород (ж₂). Для этой системы уравнение Юнга будет иметь следующий вид:

$$\sigma_{Т-ж1} = \sigma_{Т-ж2} + \sigma_{ж1-ж2} \cos \theta_0, \quad (2)$$

где - $\sigma_{Т-ж1}$, $\sigma_{Т-ж2}$ и $\sigma_{ж1-ж2}$ - поверхностные натяжения на границах раздела фаз: твёрдое тело – жидкость 1, твёрдое тело – жидкость 2, жидкость 1 – жидкость 2 соответственно. Тогда уравнения Фоукса запишутся в виде:

$$\sigma_{Т-ж2} = \sigma_{Т-Г} + \sigma_{ж2-Г} - 2(\sigma_{Т-Г}^d \times \sigma_{ж2-Г}^d)^{1/2} - 2(\sigma_{Т-Г}^p \times \sigma_{ж2-Г}^p)^{1/2}, \quad (3)$$

$$\sigma_{Т-ж1} = \sigma_{Т-Г} + \sigma_{ж1-Г} - 2(\sigma_{Т-Г}^d \times \sigma_{ж1-Г}^d)^{1/2} - 2(\sigma_{Т-Г}^p \times \sigma_{ж1-Г}^p)^{1/2}, \quad (4)$$

где $\sigma_{Т-ж1}$, $\sigma_{Т-ж2}$, $\sigma_{ж1-ж2}$ – поверхностные натяжения на границах: твердое тело – вода, твердое тело – углеводород, вода – углеводород;

$\sigma_{ж1-Г}$, $\sigma_{ж2-Г}$, $\sigma_{Т-Г}^p$, $\sigma_{ж1-Г}^d$, $\sigma_{ж2-Г}^d$, $\sigma_{ж1-Г}^p$, $\sigma_{ж2-Г}^p$, $\sigma_{Т-Г}^d$, $\sigma_{Т-Г}^p$ – поверхностные натяжения и их дисперсионные и полярные составляющие чистых веществ на границе с воздухом.

Вычитая уравнения (3) - (4) с учетом того, что для углеводородов $\sigma_{ж2-Г}^p = 0$ ($\sigma_{ж2-Г} = \sigma_{ж2-Г}^d$) получим:

$$\sigma_{Т-Ж2} - \sigma_{Т-Ж1} = \sigma_{Ж2-Г} - \sigma_{Ж1-Г} + 2(\sigma_{Т-Г}^d)^{1/2} [(\sigma_{Ж1-Г}^d)^{1/2} - (\sigma_{Ж2-Г})^{1/2}] + 2(\sigma_{Т-Г}^P \times \sigma_{Ж1-Г}^P)^{1/2}, \quad (5)$$

учитывая уравнение Юнга (2) окончательно получаем:

$$\sigma_{Ж1-Г} - \sigma_{Ж2-Г} + \sigma_{Ж1-Ж2} \cdot \cos\theta_0 = 2(\sigma_{Т-Г}^d)^{1/2} [(\sigma_{Ж1-Г}^d)^{1/2} - (\sigma_{Ж2-Г})^{1/2}] + 2(\sigma_{Т-Г}^P \times \sigma_{Ж1-Г}^P)^{1/2}, \quad (6)$$

где значения $\sigma_{Ж1-Г}$, $\sigma_{Ж2-Г}$, $\sigma_{Ж1-Ж2}$, $\sigma_{Ж1-Г}^d$, $\sigma_{Ж2-Г}$, $\sigma_{Ж1-Г}^P$ - справочные величины.

Зависимость в координатах: $(\sigma_{Ж1} - \sigma_{Ж2} + \sigma_{Ж1-Ж2} \cdot \cos\theta)$ от $2 [(\sigma_{Ж1-Г}^d)^{1/2} - (\sigma_{Ж2-Г})^{1/2}]$ описывается уравнением прямой типа $y = x \operatorname{tg}\varphi + b$ (рис. 5.).

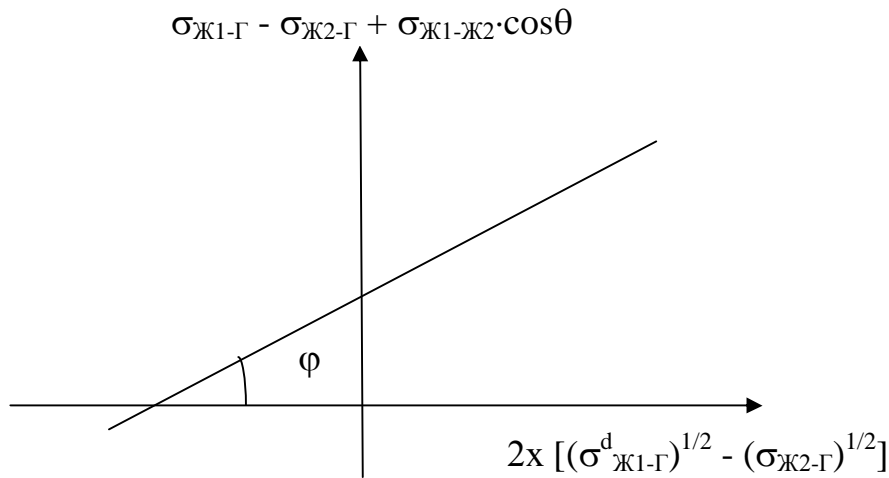


Рис. 5. График зависимости для определения $\sigma_{Т-Г}^d$, $\sigma_{Т-Г}^P$

Из полученного графика можно рассчитать $\sigma_{Т-Г}^d$, $\sigma_{Т-Г}^P$, $\sigma_{Т-Г}$ по следующим формулам:

$$\sigma_{Т-Г}^d = (\operatorname{tg} \varphi)^2 \quad (7),$$

$$\sigma_{Т-Г}^P = (b/2)^2 / \sigma_{Ж1-Г}^P \quad (8),$$

$$\sigma_{Т-Г} = \sigma_{Т-Г}^d + \sigma_{Т-Г}^P \quad (9).$$

Следует отметить, что такой *подход справедлив только в том случае, когда вода вытесняет углеводород на поверхности твердого тела, то есть выполняется неравенство:*

$$\sigma_{Т-Ж1} - \sigma_{Т-Ж2} - \sigma_{Ж1-Ж2} < 0 \quad (10).$$

В качестве примера в таблицах 1, 2 приведены данные метода смачивания и расчеты поверхностного натяжения и его составляющих методом Зисмана

пленок блочного сополимера ПММА-ПФГ, полученных из различных растворителей (хлороформ, ТГФ).

Таблица 1. Средние значения краевых углов смачивания для пленок блочных сополимеров ПММА-ПФГ (пленка из хлороформа).

Состав ПММА : ПФГ (мас.%)	Вода/вода	Вода/гексан	Вода/гептан	Вода/октан	Вода/гексадекан
ПММА	73.54	76.5	83.9	82.4	81.7
99%-1%	71.7	80.1	84.5	82.6	83.7
95%-5%	75.9	78.9	83.1	82.7	80.1
90%-10%	72.1	79.4	81.3	81.8	79.8
80%-20%	73.8	79.9	80.3	79.9	76.8

Расчет полярной и дисперсионной составляющей для пленок блочного сополимера ПММА-20%ПФГ (хлороформ, тетрагидрофуран)

$\sigma^d_{H_2O}$ мДж/м ²	21
--------------------------------------	----

$\sigma^p_{H_2O}$ мДж/м ²	51
--------------------------------------	----

ПММА-20%ПФГ (хлороформ)

Углеводород	$\sigma_{v/b}$	$\sigma_{v/b-H_2O}$	θ	$2x[(\sigma_{H_2O}^d)^{1/2}-(\sigma_{v/b})^{1/2}]$	$\sigma_{H_2O}-\sigma_{v/b}+\sigma_{v/b-H_2O}\cos\theta$
Расчет:					
гексан	18.4	51.1	79.9	$2x(21^{0.5}-18.4^{0.5})$	$72-18.4+51.1x\cos(79.9)$
гептан	20.85	51	80.3	$2x(21^{0.5}-20.85^{0.5})$	$72-20.85+51.0x\cos(80.3)$
октан	21.3	51	79.9	$2x(21^{0.5}-21.3^{0.5})$	$72-21.3+51.0x\cos(79.9)$
гексадекан	27.1	51.3	76.8	$2x(21^{0.5}-27.1^{0.5})$	$72-27.1+51.3x\cos(76.8)$

Полимер	a	b	σ^d_{TB} мДж/м ²	σ^p_{TB} мДж/м ²	σ_{TB} мДж/м ²
ПММА-20%ПФГ	3.0784	59.773	3.0784^2	$(59.773/2)^2/51$	$9.48+17.51$
			9.48	17.51	26.99

$\sigma^d_{H_2O}$ мДж/м ²	21
--------------------------------------	----

$\sigma^p_{H_2O}$ мДж/м ²	51
--------------------------------------	----

ПММА+20%ПФГ (ТГФ)

Углеводород	$\sigma_{v/b}$	$\sigma_{v/b-H_2O}$	θ	$2x[(\sigma_{H_2O}^d)^{1/2}-(\sigma_{v/b})^{1/2}]$	$\sigma_{H_2O}-\sigma_{v/b}+\sigma_{v/b-H_2O}\cos\theta$
Расчет:					
гексан	18.4	51.1	71.92	$2x(21^{0.5}-18.4^{0.5})$	$72-18.4+51.1x\cos(71.92)$
гептан	20.85	51	69.78	$2x(21^{0.5}-20.85^{0.5})$	$72-20.85+51.0x\cos(69.78)$
октан	21.3	51	65.26	$2x(21^{0.5}-21.3^{0.5})$	$72-21.3+51.0x\cos(65.26)$
додекан	25.3	51.2	51.41	$2x(21^{0.5}-25.3^{0.5})$	$72-25.3+51.2x\cos(51.41)$

Полимер	a	b	σ^d_{TB} мДж/м ²	σ^p_{TB} мДж/м ²	σ_{TB} мДж/м ²
ПММА+20%ПФГ	-6.6566	71.661	6.6566^2	$(71.661/2)^2/51$	$44.31+25.17$
			44.31	25.17	69.48

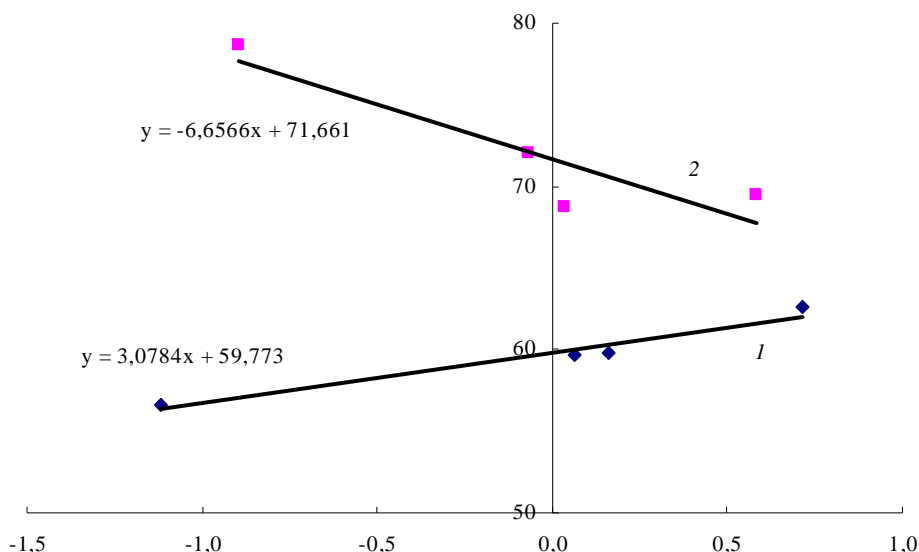


Рис. 2. Определение полярной и дисперсионной составляющей для пленок сополимера ПММА-20%ПФГ, растворитель хлороформ (1), ТГФ (2).

Таблица 2. Энергетические характеристики поверхности исследуемых пленок блочного сополимера ПММА-ПФГ (20 мас. % ПФГ), сформированных из хлороформа и ТГФ.

ПММА-ПФГ, растворитель	Поверхностная энергия, мДж/м ²			θ (H ₂ O), град.
	σ_s^p	σ_s^d	σ_s	
хлороформ	17.5	9.5	27	74
ТГФ	25.2	44.3	69.5	86

Для пленок полимеров, когда возможны как дисперсионные, так и полярные взаимодействия, наиболее достоверные результаты при оценке свободной поверхностной энергии пленки полимера дает *уравнение Оуэнса-Вэндта*, которое связывает экспериментально определенный краевой угол смачивания и энергетические характеристики жидкости и твердого тела следующим образом:

$$\frac{(1 + \cos(\theta))\sigma_{lv}}{2(\sigma_l^d)^{1/2}} = (\sigma_s^d)^{1/2} + (\sigma_s^p)^{1/2}(\sigma_l^p)^{1/2}/(\sigma_l^d)^{1/2} \quad (11),$$

где θ - краевой угол смачивания, σ_{lv} - свободная энергия жидкости на границе с насыщенным паром, а σ_l^d, σ_l^p и σ_s^d, σ_s^p - дисперсионные и полярные составляющие свободных энергий жидкости и твердого полимера. Общую свободную поверхностную энергию твердого тела σ_s определяют как сумму дисперсионной и полярной компонент:

$$\sigma_s = \sigma_s^d + \sigma_s^p \quad (12).$$

В данном методе используются тестовые жидкости различной природы, такие как вода, глицерин, диметилсульфоксид, гексан, додекан.

Данный метод широко применяется для пленок фторированных полимеров, и для блок-сополимеров на их основе, с преимущественным содержанием гидрофобного блока, где в основном преобладают дисперсионные

силы, обусловленные возникновением водородных связей и диполь-дипольными взаимодействиями.

В настоящее время имеются полностью автоматизированные и контролируемые компьютером приборы (например, оптический тензиометр, рис. 3), которые в значительной мере упрощают работу исследователей. Они одновременно могут определять ряд параметров, таких как контактные углы смачивания, поверхностное и межфазное натяжение, свободную поверхностную энергию, пористость поверхности пленки и межфазную реологию.

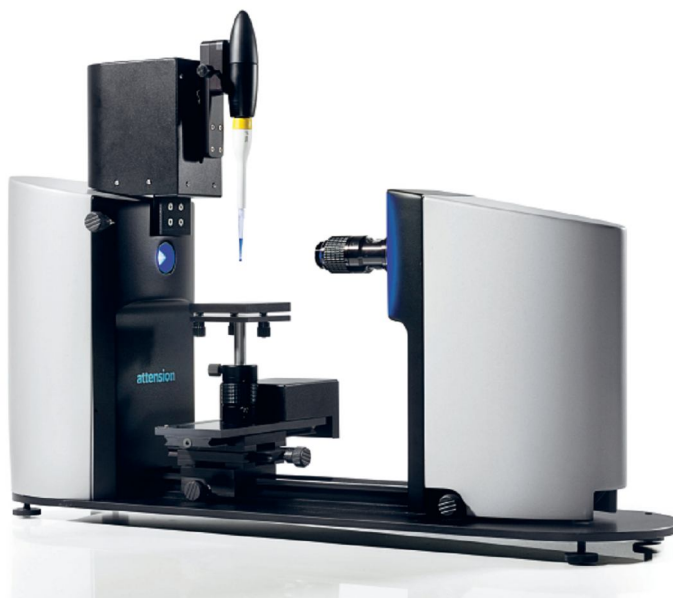


Рис. 3. Оптический тензиометр

В последнее время внимание исследователей направлено на получение структурированных поверхностей с заданной двумерной организацией на нано- или микромасштабе. Такие поверхности, обладающие интересными физическими и биологическими свойствами, могут быть использованы в качестве платформ для сборки более сложных функциональных наноструктур и наноустройств. В связи с чем, в настоящее время существует множество способов формирования наноструктурированных поверхностей, например, способ Ленгмюра-Блоджетт, получение путем осаждения модифицированных органическими молекулами наночастиц из их коллоидных растворов, а также подход, основанный на контролируемом взаимодействии (самоорганизации) молекул и/или наночастиц, выступающих в качестве «строительных блоков», такие поверхности могут служить в дальнейшем для создания более сложных структур. Во всех случаях незаменимым методом изучения природы поверхности пленок является атомно-силовая микроскопия.

5.3. Атомно-силовая микроскопия (АСМ)

Метод АСМ позволяет получать уникальную информацию о строении поверхности, определять деформационно-прочностные и релаксационные

свойства индивидуальных макромолекул. Кроме того, с помощью этого метода можно проводить исследования по измерению энергии специфического взаимодействия между различными функциональными группами органических и биологических макромолекул. В последние годы появилась тенденция использования АСМ *in situ* в исследованиях плавления кристаллических и жидкокристаллических фаз.

В качестве примера на рис. 4, представлена топография поверхности пленки механической смеси полиметилметакрилата и перфторированного полифениленгермана (60%-40%). Из рисунка видно, что рельефы пленки механической смеси и пленки линейно-дендритного блок-сополимера, для которого характерна равномерная гетерогенная поверхность, значительно отличаются. Топография пленки механической смеси обусловлена сегрегацией макромолекул разветвленного полимера в поверхностный слой пленки. В случае блок-сополимера аналогичному разделению компонентов мешает химическая связанность блоков.

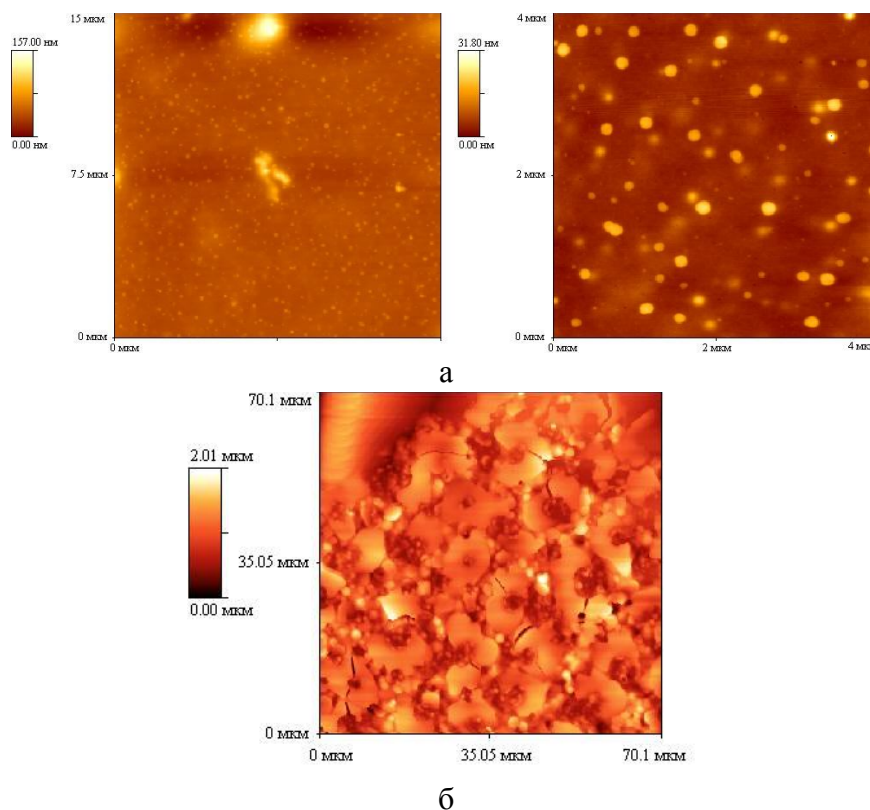


Рис. 4. Топография поверхности пленок блок-сополимера ПММА – ПФГ (15 мас.% ПФГ) (а) и механической смеси ПММА-ПФГ (40 % ПФГ) (б).

Разнообразие материалов, применяемых в различных новых технологиях, ставит задачу по созданию универсальных методов исследования, обладающих широким практическим применением, высокой разрешающей способностью и позволяющих при этом достоверно определять различные локальные свойства исследуемых объектов, в связи с чем, в настоящее время совершенствуется аппаратное решение ряда приборов для изучения поверхностных свойств, с целью расширения экспериментальных возможностей.

ГЛАВА 6. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Работа 1. Изучение кинетики радикальной полимеризации бутилметакрилата (БМА) в присутствии небольших количеств сверхразветвленного полимера на термографической установке

Теоретическая часть

Теоретическая часть подробно рассмотрена в главе 1 настоящего учебно-методического пособия.

Экспериментальная часть

Схема термографической установки показана на рис.1.

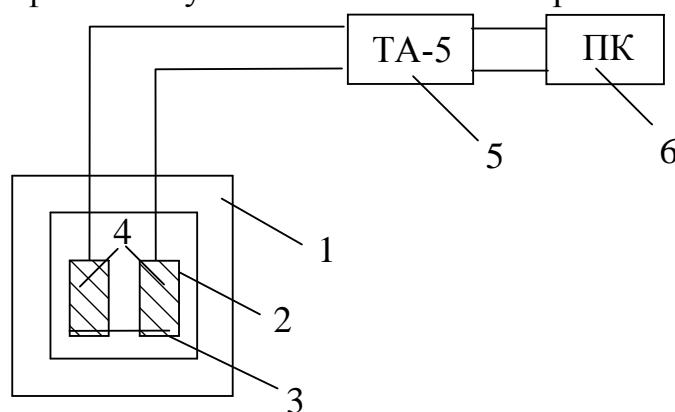


Рис. 1. Схема термографической установки

1 – корпус ячейки, 2 – металлическая гильза, 3 – втулка из оргстекла, 4 – термометр сопротивления, 5 – тензометрический усилитель и электронный потенциометр, 6 – компьютер.

Изменение температуры в процессе полимеризации вызывает изменение сопротивления термометра сопротивления рабочей ячейки, в то время как сопротивление эталонной ячейки, остается постоянной. Регистрирующий и эталонный термометры сопротивления включаются в плечи моста, разбаланс с которого подается на усилитель ТА-5, затем сигнал с усилителя поступает на электронный потенциометр и далее на персональный компьютер (ПК). Применение установки такого типа позволяет регистрировать с большой точностью незначительные изменения температуры в процессе реакции порядка 10^{-4} градуса на миллиметр шкалы самописца, что позволяет регистрировать скорость полимеризации порядка 0.01 % в минуту и выше.

Подготовка ячеек для изучения кинетики радикальной полимеризации до глубоких степеней превращения

1. Приготовить мономерные смеси для 4-х ячеек различного состава (ПБМА, и его смесь с сверхразветвленным перфторированным полифениленгерманом в количестве 0.01% , 0.05%, 1% и 5 %). Объем мономерной смеси приготовить исходя из объема ячеек.
2. Заполнить ячейки мономерными смесями и дегазировать их трехкратным перемораживанием в вакууме. Ампулы отпаять.

Последовательность работы на термографической установке

1. Включить термостат, и после достижения температуры, при которой проводится полимеризация, прогреть ячейки 1-1.5 часа для установления в центре ячеек рабочей температуры.
2. Включить тензостанцию ТА-5 и дать ей прогреться в течении 15-20 минут.
3. Когда установка вышла на режим (данные по каждому из каналов не сильно отличаются), загружают ампулы с мономерными смесями, вставляя их в держатели образцов рабочих ячеек. В держатель образца эталонной ячейки вставляют эталонную ампулу (ПБМА). Помещают ампулы в соответствующие ячейки предварительно прогрет 3-5 минут при температуре опыта в стеклянных стаканах.
4. Показания прибора на компьютере регистрируются каждые 2 минуты, затем каждые 5 минут. Данные заносятся в таблицу (Таблица 1).

Таблица 1. Данные расчета кинетических данных по термографическим кривым

Время τ , мин	канал 00	канал 01	канал 02	канал 03	ΔT_{00}	ΔT_{01}	ΔT_{02}	ΔT_{03}

После чего, для каждого из образцов строят зависимость $\Delta T = f(\tau)$. Далее, используя программу в XL для построения кинетических кривых, заносят полученные данные и строят зависимость конверсии от времени и скорости полимеризации от времени:

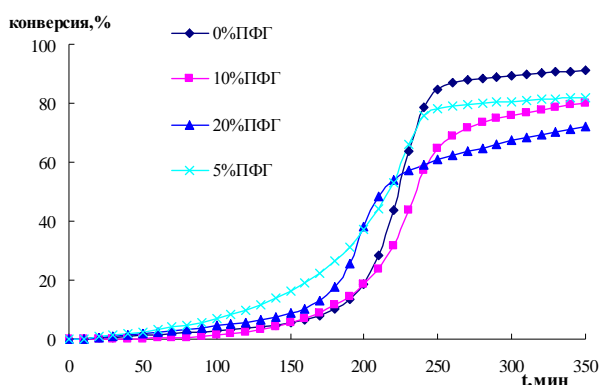


Рис. 2. Зависимость степени превращения ММА от времени в присутствии различного количества ПФГ.

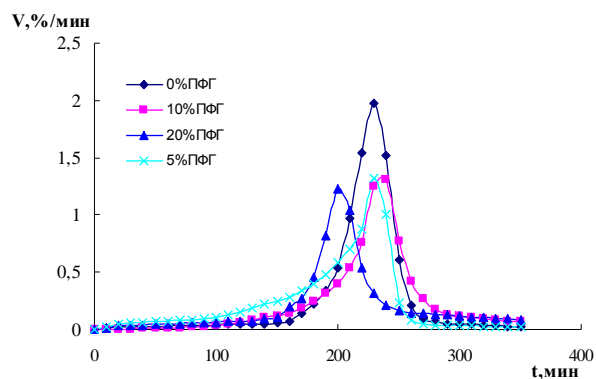


Рис. 3. Зависимость скорости превращения ММА от времени в присутствии различного количества ПФГ.

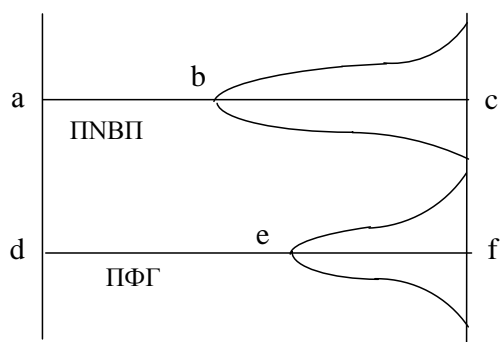
После окончания полимеризации ампулы извлекают из термографической установки, полимер очищают трехкратным переосаждением гексаном из хлороформа. После чего, выделенные полимеры сушат в вакуумном шкафу при 40°C до постоянного веса.

Работа 2. Качественный анализ сополимеров ПБМА-ПФГ методом ИК-спектроскопии

Теоретическая часть

Как было рассмотрено выше, метод ИК-спектроскопии является не только качественным, но и количественным. Так, с помощью него можно определить состав сополимера, предварительно построив калибровочные зависимости соответствующих механических смесей различного соотношения. Например, ранее были определены составы сополимеров ПММА-ПФГ, ПНВП-ПФГ и других блок-сополимеров линейно-дендритного строения с использованием калибровочной кривой, построенной по полосам поглощения групп $-C_6F_5$ и полосам поглощения характерных для одной из групп виниловых полимеров.

Для построения калибровочной кривой на ИК-спектрах поглощения необходимо выделить полосы характерные для каждого из полимеров входящих в состав блок-сополимера. Так, в случае линейно-дендритного блок-сополимера ПНВП-ПФГ состав был определен по полосам поглощения групп $-C_6F_5$ (960 см^{-1} , 1075 см^{-1} , 1220 см^{-1}) и полосам поглощения ПНВП.



$$\lg h_1 = \lg \frac{ac}{ab}, \quad \lg h_2 = \lg \frac{df}{de},$$

откуда находим отношение $\frac{\lg h_1}{\lg h_2}$. И

строим график зависимости

$$\lg \frac{h_1}{h_2} = f(w_{\text{ПФГ}}).$$

Наиболее корректные результаты могут быть получены при построении калибровочной зависимости $\frac{S_1}{S_2} = f(w_{\text{ПФГ}})$, где S_1 и S_2 площади под пиками линейного и разветвленного полимеров в спектрах поглощения механических смесей ПНВП-ПФГ.

Экспериментальная часть

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: Качественный анализ сополимеров ПБМА-ПФГ методом ИК-спектроскопии

Аппаратура и оборудование

ИК-спектрометр Infracum-FT801, пленки полимеров. Перед измерением необходимо приготовить пленки методом полива из 8-10 % растворов (в зависимости от ММ) в хлороформе. В ходе работы необходимо будет снять ИК-спектры ПБМА, ПФГ, выделенных блок-сополимеров ПБМА-ПФГ и проанализировать полученные спектры (соотнести полосы поглощения соответствующим группам линейного и разветвленного полимеров).



Рис. 4. ИК-спектрометр «Infracum-FT801»

Выполнение работы

1. Подключить прибор к персональному компьютеру.
2. Включить прибор кнопкой на левой боковой панели.
3. Прогреть прибор 10-20 минут (пока не замигает зеленая лампочка).
4. Перед началом работы создать папку, для сохранения ИК-спектров.
5. Снять опорный спектр (воздух).
6. В ячейке закрепить пленку полимера, вставить ее в прибор.
7. Снять спектр полимерной пленки ПБМА в режиме пропускания (выбрав режим Т-пропускание, после снятия спектра «убрать пики CO₂», «нормировка 100%»).
8. Аналогичным образом снять пленки ПФГ, и блок-сополимеров.
9. Сравнить полученные ИК-спектры с библиотекой данных (выбрать библиотеку данных и запустить поиск по спектру).

В отчете необходимо предоставить проанализированные ИК-спектры, с соотносением характеристических частот группам сополимера.

Работа 3. Определение ММР сополимеров методом ГПХ. Анализ интегральных и дифференциальных кривых распределения

Теоретическая часть

При работе в методе ГПХ обычно используют *рефрактометрический* и *спектрофотометрический* детекторы. Принцип работы рефрактометрического детектора основан на измерении разности показателей преломления Δn элюата (раствора полимера) и элюента (растворителя), потоки которых после колонок попадают в сравнительную и рабочую камеры кюветы. Рабочая и сравнительная камеры представляют собой комбинацию двух смежных призм, разделенных прозрачной перегородкой и образующих плоскопараллельную пластину. Если через камеры проходят потоки жидкости с одним и тем же показателем преломления, например чистый тетрагидрофуран, то луч света, проходящий через камеры, не преломляется на границе их раздела. При этом регистрируется «нулевая» линия.

Если же через сравнительную камеру проходит элюент, а через рабочую - раствор полимера, у которого показатель преломления выше, т.е. существует разница показателей преломления Δn , то луч света на границе раздела камер преломляется и выходит под некоторым углом по отношению к своему начальному направлению, пропорциональным Δn . Рефрактометрический детектор является наиболее универсальным и широко используется, поскольку для полимеров практически всегда можно подобрать растворитель, в котором инкремент показателя преломления dn/dc будет достаточно велик ($dn/dc \geq 0.1$).

Для получения дополнительных данных о примесях полимера наряду с рефрактометрическим детектором может быть использован спектрофотометрический (фиксирует поглощение УФ-излучения в области $\lambda = 254$ нм, 340 нм – по двум каналам), который в систему подключается последовательно после рефрактометрического и регистрация данных может происходить одновременно с двух детекторов. Данный детектор является качественным, и никакой количественной информации не несет.

Также в последнее время широкое применение для анализа полимеров получили вискозиметрический детектор и проточный лазерный нефелометр (детектор малоуглового лазерного светорассеяния). Эти детекторы в комбинации с рефрактометром позволяет определять ММ сверхразветвленных полимеров, а также их степень разветвленности.

Определение ММР и средних ММ полимеров. Первичная информация о ММР получается в виде хроматограммы, которая представляет собой зависимость регистрируемого сигнала детектора от параметров удерживания – удерживаемого объема (V_r) или времени удерживания (t_r). Хроматограмма - суперпозиция большого числа перекрывающихся пиков отдельных полимергомологов, высота сигнала на хроматограмме прямопропорциональна концентрации хроматографируемых макромолекул на выходе из колонки. Рефрактометрический детектор определяет массовую концентрацию полимера, поэтому хроматограмма дает массовую функцию распределения. Из которой с использованием калибровочной зависимости и соответствующих расчетов с помощью программного обеспечения LCSolution определяют значения средних молекулярных характеристик и ММР полимера в дифференциальной или интегральной форме.

Экспериментальная часть

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: Определить молекулярную массу сополимеров ПБМА-ПФГ методом ГПХ

Аппаратура и оборудование

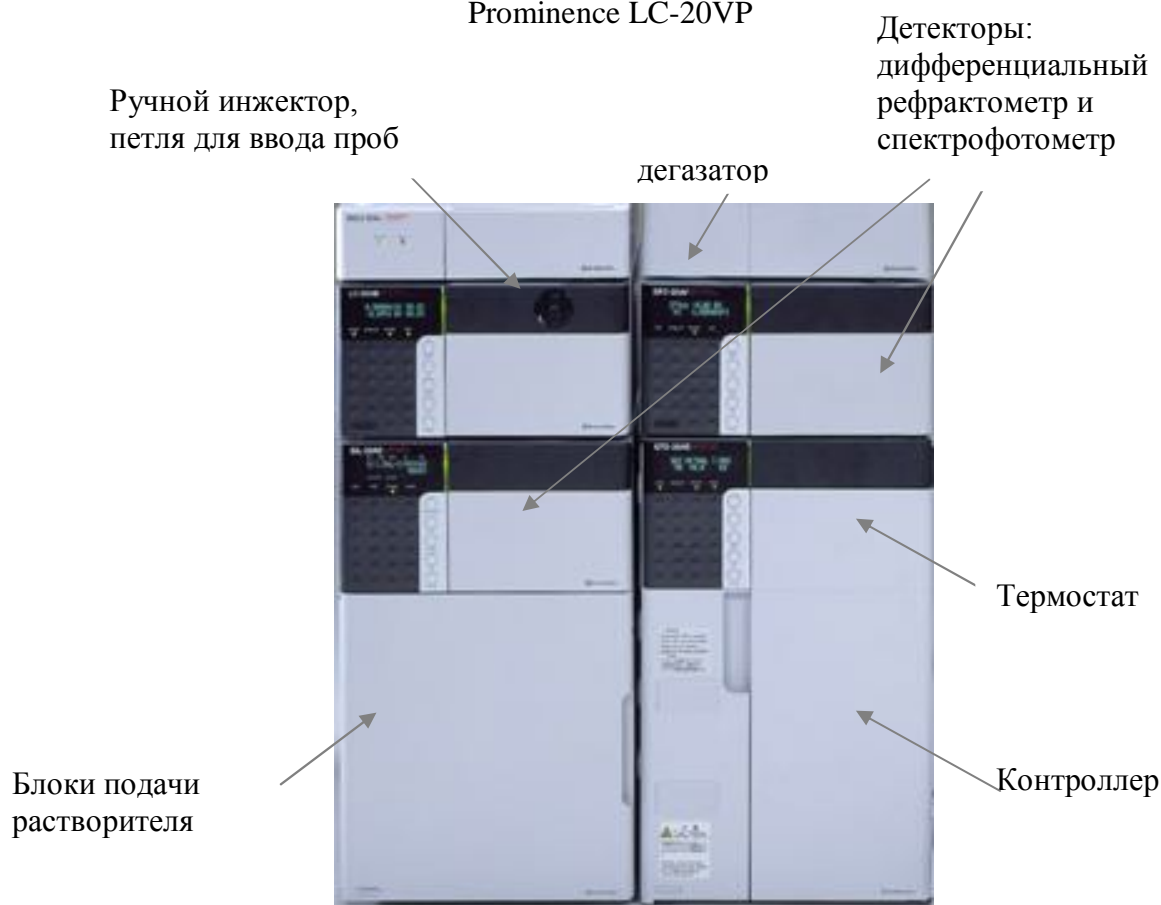
1. Хроматограф жидкостной LC-20 (Shimadzu).
2. Компьютер с программным обеспечением LCSolution (программное обеспечение LCSolution - GPC Software для обработки данных ММР).
3. Виалы с завинчивающимися крышками вместимостью 7-10 см³.
4. Весы аналитические.
5. Диски для фильтрации проб, диаметр 13 мм, с мембранами из политетрафторэтилена, размер пор 0.45 мкм.

6. Хроматографической шприц для ручного инжектора вместимостью 100 мм³ (объем шприца должен в 5 раз превышать объема петли в ручном инжекторе, который составляет 20 мм³).

Общее описание хроматографа LC-20

Хроматограф жидкостной модели LC-20 производства фирмы *Shimadzu*, состоит из насоса, инжектора для ручного ввода проб, рефрактометрического детектора RID-10A, спектрофотометрического детектора SPD-20AV, системного контроллера CBM-20A, термостата колонок CTO-20AC. Система сбора и обработки данных для жидкостного хроматографа: компьютер с программным обеспечением LCSolution (программное обеспечение LCSolution - GPC Software для обработки данных ММР). Комплект колонок для ГПХ серии GPC-800, например, GPC-801, GPC-8025, GPC-805.

Рис. 5. Устройство гель-проникающего хроматографа Prominence LC-20VP



Последовательность работы на хроматографе

1. *Условия измерений.* Измерения следует проводить при температуре воздуха от 15 до 30°C, атмосферном давлении от 84 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.), относительной влажности воздуха от 30 до 80 %. Температура термостата колонок и ячейки рефрактометрического детектора 40°C, объем вводимой пробы 20 мм³, скорость потока подвижной фазы 1 см³/мин, продолжительность регистрации хроматограммы 30 мин, режим работы рефрактометрического детектора – аналитический. Навеску полимера массой 0.010 гр. помещают в

виалу с завинчивающейся крышкой, добавляют 5 см³ ТГФ и оставляют до полного растворения полимера. Полученный раствор отфильтровывают через мембранный фильтр и помещают фильтрат в другую виалу.

2. Подготовка хроматографа и колонок, снятие хроматограмм. Каждый раз перед выполнением измерений проводят промывку всей системы и балансировку ячейки сравнения рефрактометрического детектора. Для этого последовательно включают все блоки хроматографа кнопками «power». Сначала загорается красная лампочка «error», далее, как только загорится зеленая «control» хроматограф готов к работе. Затем, открывают промывочный кран на 180° и промывают систему элюентом (ТГФ) в режиме «purge» кнопкой на блоке «Rid-10A», в ходе промывки на дисплее появляется «purging line» (скорость потока 1 см³/мин). По окончании промывки закрывают промывочный кран. Далее открывают программное обеспечение LCSolution на экране появляется окно «Real Time Analysis», в меню «File» открывают «Open method file.....» и выбирают метод по которому будут снимать хроматограмму (хроматограф откалиброван по полистиролу и по полиметилметакрилату), например, «PolySt+UV+kalib.lcm», далее нажимают «ОК». После чего, кнопкой «Rid(Detector)R.Flow.on/off» промывают ячейку дифференциального рефрактометра в течение 2-3 минут. Далее нажатием клавиши «balance», дожидаются стабилизации значений на блоке Rid-10A. По окончании балансировки кнопка отключается автоматически и на блоке появляется «over».

Обнуляем значения детекторов А (спектрофотометр) и В (дифференциальный рефрактометр) кнопками «ZeroDetector А», «ZeroDetector В». Первой пробой всегда вводят чистый растворитель – ТГФ. Для закалывания пробы в петлю нажимают «Single start», появляется окно «Single run», где необходимо выбрать папку для сохранения хроматограммы, и записать название файла, после чего, открывают файл. Далее растворитель ТГФ с помощью шприца вводят в ручной инжектор, который поворачивается перед введением пробы до упора вверх, далее вкалывается проба и инжектор поворачивается до упора вниз, шприц остается в хроматографе.

В это время в окне «LC Running» ведется автоматическая запись хроматограммы. Время анализа составляет 30 минут, пик выхода растворителя соответствует 22.5 минутам.

Далее приготовленный и отфильтрованный раствор полимера анализируют аналогичным образом, только исключая промывку системы и ячеек.

3. Обработка хроматограмм. При анализе полимеров методом ГПХ время удерживания полимера зависит от его молекулярной массы. Первыми выходят пики, соответствующие соединениям с большей молекулярной массой, позже – соединения с меньшей молекулярной массой, и в конце анализа выходит растворитель.

Для обработки хроматограммы необходимо открыть программу заново в режиме «PostRun». Расчеты проводятся автоматически с помощью программного обеспечения GPC Software. Результаты определения

молекулярно-массового распределения представляют в виде интегральной и дифференциальной кривой распределения.

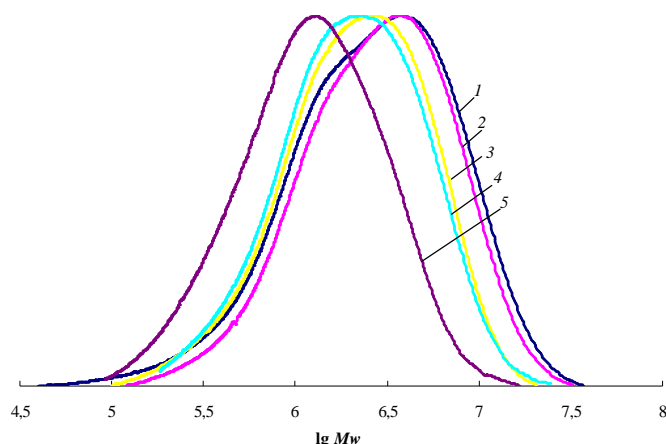


Рис. 6. Дифференциальные кривые ММР ПММА, полученного в присутствии 0 мас.% ПФГ (1), 1 мас.% ПФГ (2), 5 мас.% ПФГ (3), 10 мас.% ПФГ (4) и 20 мас.% ПФГ (5), на спектрофотометрическом детекторе ($\lambda = 254$ нм).

Работа 4. Определение прочностных характеристик пленок сополимеров ПБМА-ПФГ

Порядок работы на универсальной испытательной машине «ZwickZ005» и ее устройство подробно описаны в учебно-методическом пособии «Механические свойства полимеров» (Составители: Смирнова Л.А., Мочалова А.Е., Учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2011. – 21 с.).

Для изучения прочностных характеристик полимерных пленок ПБМА-ПФГ готовят 30% растворы полимеров в хлороформе. После чего, методом полива заливают пленки, и вырезают из них подложки пригодные для механических испытаний.

Полученные данные результаты представляют в виде диаграмм напряжение-деформация (например, рис. 7).

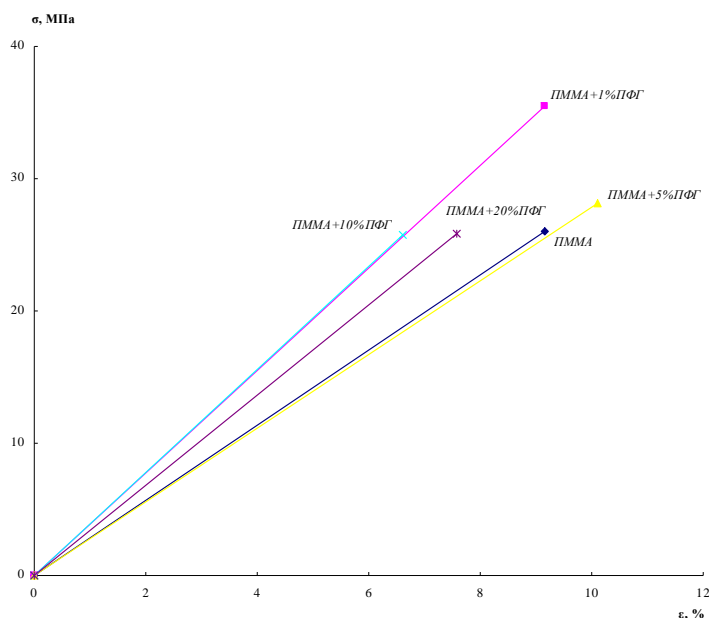


Рис. 7. Диаграмма напряжение-деформация исследованных пленок блочных сополимеров ПММА-ПФГ, полученных в присутствии различного содержания разветвленного полимера

Работа 5. Получение изотерм поверхностного давления сжатие-расширение для дифильных сополимеров

Теоретическая часть

Установка для изучения монослоев Ленгмюра и получения пленок Ленгмюра-Блоджетт «KSVmini» состоит из следующих основных блоков (Рис. 8):

- емкость, в которой находится жидкость (субфаза), называемая ванной;
- поверхностные барьеры, движущиеся навстречу с постоянной скоростью по краям ванны;
- электронные весы Вильгельми, для измерения величины поверхностного давления в монослое;
- устройство перемещения подложки (Диппер);
- блок управления.

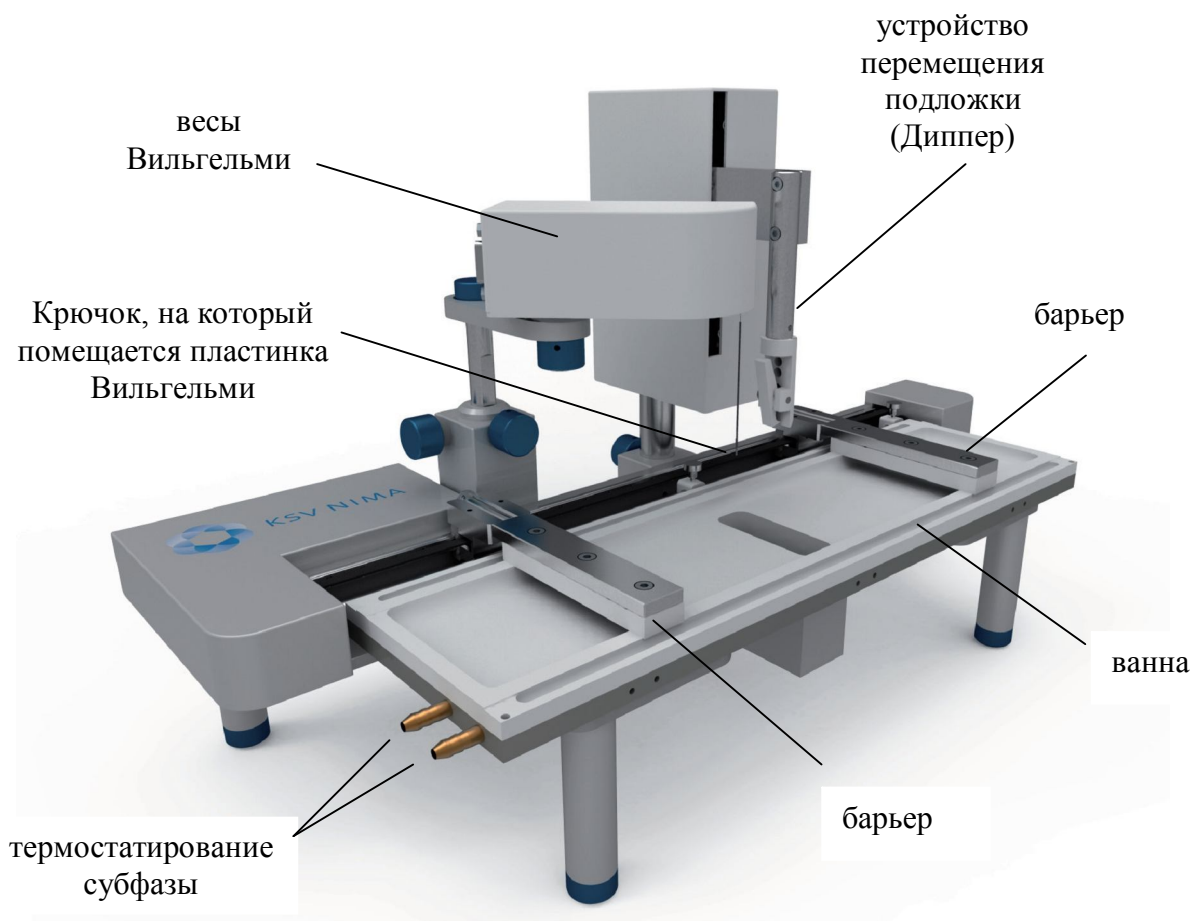


Рис. 8. Установка для изучения монослоев Ленгмюра и получения пленок Ленгмюра-Блоджетт

Сама ванна обычно изготавливается из политетрафторэтилена (фторопласта), что обеспечивает химическую инертность и предотвращает возможность утечки субфазы. Материалом для изготовления барьеров служит полиацеталь. Термостабилизация осуществляется циркуляцией воды по системе каналов находящихся под дном ванны с помощью термостата.

Установка располагается на виброзащитном основании в специализированном помещении с искусственным климатом - “чистая комната”. Все используемые химические реактивы должны быть предварительно осушены и перегнаны. Для измерения поверхностного давления в монослое в современных установках Ленгмюра-Блоджетт используется датчик поверхностного давления – *электронные весы Вильгельми*. Действие датчика основано на принципе измерения усилия необходимого для компенсации воздействия на пластинку Вильгельми силы поверхностного давления в монослое на границе раздела “субфаза-газ”.

Силы, действующие на пластинку Вильгельми, зависят от адгезии, парциального давления газа, плотности жидкости и др. (рис. 9).

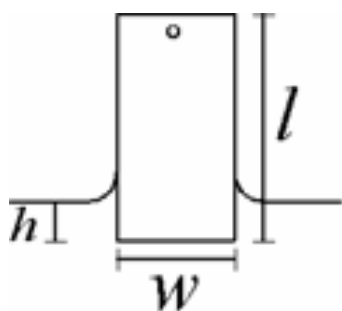


Рис. 9. Пластинка Вильгельми

W, l, t – ширина, длина и толщина пластинки Вильгельми соответственно, h – глубина погружения в воду. Результирующая сила, действующая на пластинку Вильгельми, состоит из трех составляющих:

$$F = \rho g l w t - \rho' g h w t + 2\sigma(t + w) \cos \theta \quad (1),$$

где ρ, ρ' – плотность пластинки и субфазы соответственно, θ – контактный угол смачивания, g – ускорение свободного падения.

Материал пластинки Вильгельми выбирается таким образом, чтобы $\theta = 0$. Поверхностное давление это разность между силой действующей на пластинку, погруженную в чистую воду и силой действующей на пластинку погруженную в воду, поверхность которой покрыта монослоем:

$$\Delta F = 2(\sigma' - \sigma)(t + w), \quad (2)$$

где σ' – поверхностное натяжение чистой воды. Для пластинки Вильгельми $t \ll w$, а разность $(\sigma' - \sigma)$ – называется поверхностным давлением и обозначается - π . Тогда поверхностное давление

$$\pi = \Delta F / 2t = \Delta m g / 2t \quad [H / m], \quad (3)$$

где m – измеряемая весами Вильгельми величина.

Факторы, влияющие на качество пленок Ленгмюра-Блоджетт

На качество пленок ЛБ влияют *конструкционно-технологические факторы* (оборудование и технологическая чистота) и *физико-химические факторы*.

Конструкционно-технологические факторы определяются совершенством современного оборудования, которое позволяет контролировать поверхностное натяжения в монослое, уровень субфазы, коэффициент переноса, характеризующий наличие дефектов в пленке ЛБ, температуру и *pH*-субфазы. Аналогичные требования предъявляются и к устройствам, которые удерживают подложку и перемещают подвижные барьеры (отсутствие механических

вибраций, постоянство скорости перемещения образца, постоянство скорости перемещения барьера).

Все перечисленные факторы обеспечиваются:

- контролем чистоты исходных материалов (использование деионизованной воды со значением электропроводности не более 0.1 мкСм/см в качестве основы субфазы, приготовление растворов полимеров из реагентов квалификации ч.д.а. и непосредственно перед их применением);
- проведением подготовительных операций, таких, как промывка подложек и барьеров по указанной методике;
- предварительной очисткой поверхности субфазы;
- обеспыливанием рабочей зоне и создание искусственного климата “чистая комната” (защитный бокс).

Физико-химические факторы определяются природой полимера, фазовым состоянием монослоя на поверхности субфазы, взаимосвязью между природой подложки, микрошероховатостью ее поверхности и качеством формируемой мультиструктуры, а также структурой молекулы, определяющей соотношение гидрофильных и гидрофобных взаимодействий между молекулами самого амфифильного полимера и молекулами субфазы, растворимость полимера в воде, химическими свойствами полимера (например, способность к образованию межмолекулярных ковалентных связей при внешнем энергетическом воздействии, приводящем к полимеризации, которая изменяет его механические и физические свойства), способность к образованию связей с металлами.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: Получение изотерм поверхностного давления в условиях сжатия-расширения дифильного полимера

Экспериментальная часть

Приготовление растворов. Для получения изотерм поверхностного давления необходимо приготовить свежие растворы полимеров в хлороформе с рабочей концентрацией 1 мг/мл. Растворы готовят в пикнометрах на 3 мл. Далее рассчитывают объем посадки раствора полимера необходимый для снятия изотермы поверхностного давления исходя из ММ полимера, размеров молекул, площади ванны, с учетом того, что образование плотного мономолекулярного слоя происходит на площади половины ванны. В качестве субфазы используется деионизованная вода.

Перед работой необходимо на деионизаторе «Хроматек» получить деионизованную воду. Для этого необходимо:

1. Открыть кран подачи воды, опустив шланг в емкость для предгона;
2. Нажать кнопку «Вкл.» на передней панели прибора. Дождаться показания значения электропроводности менее 0.1 мкОм/см на дисплее передней панели прибора, после чего собрать деионизованную воду (на измерение одного раствора полимера (4-5 посадок) потребуется около 4 литров воды).

3. Выключение деионизатора: отключить подачу воды, после чего прибор отключится автоматически. По завершению работы выключить прибор кнопкой «Выкл.» на передней панели прибора.

Подготовка установки для получения монослоев Ленгмюра с помощью пластинок Вильгельми

1. Перед использованием необходимо промыть тефлоновую ванну сначала деионизованной водой (400 мл), далее **ацетоном** (200 мл) и после полного высыхания – **хлороформом** (200 мл). После чего, опять промыть водой. Далее промыть подвижные барьеры, которые сделаны из полиацетала, поэтому при их очистке используется **только этиловый спирт** (100 мл). При работе с тефлоновой ванной и барьерами необходимо использовать одноразовые перчатки. *Все используемые в работе растворители должны быть предварительно осушены и перегнаны.*
2. Далее устанавливают тефлоновую ванну и барьеры на подставку. После чего, заполняют ее деионизованной водой так, чтобы подвижные барьеры смачивались водой. Пластинку Вильгельми перед работой прокаливают в пламени горелки, и далее помещают на крючок в центре ванны. Ванну заполняют деионизированной водой. Включают термостат, для поддержания постоянной температуры субфазы (22°C).
3. Для определения степени чистоты ванны необходимо убедиться в том, что на поверхности воды отсутствуют примеси. Для этого сначала включают блок управления, далее открывают программное обеспечение «KSVInstruments» (ярлык на рабочем столе «Sgserver»).
4. Открывают систему диагностики прибора («System Diagnostics and calibration»), при этом сигнал с установки для измерения монослоев через блок управления поступает на компьютер. После чего, закрывают это окно, и открывают ручное управление «Manual control unit». Обнуляют показания барьеров последовательным нажатием кнопок «balances», «zero», «barrier», «zero» в окне «Manual control unit». Кнопками > < на блоке управления сжимают барьеры, в результате чего, на дисплее в окне «Manual control unit» видны показания поверхностного давления. Далее барьеры останавливают кнопкой на блоке управления. Показания поверхностного давления должны быть ≤ 0.2 mN/m. Если поверхностное давление превышает данное значение, то заново промывают ванну водой, предварительно раздвинув барьеры (кнопкой < > на блоке управления). Для этого водоструйным насосом удаляют воду с поверхности ванны, предварительно обработав насадку на шланге спиртом, после чего опять наливают воду. После установления равновесия, обнулив показания, сдвигают барьеры и проверяют чистоту ванны. Если поверхностное давление после повторной промывки ≤ 0.2 mN/m, начинают измерения:
 - микрошприцом наносят рассчитанный объем посадки раствора полимера в хлороформе на всю поверхность ванны по каплям (в разных точках ванны);

- оставляют на 15 минут для испарения растворителя;
- через 15 минут в левом верхнем углу открывают окно нажатием «fail», далее «New isotherm». Появляется окно управления ванной «Trough Controls», где необходимо задать следующие параметры: в методе сжатия («Compression Method») из выпадающего списка выбрать постоянную скорость сжатия («Constant rate compression»). В окне регистрации опций («Recording Options») выбирают «Manual», справа от которого нажимают «Rec on». В строке задания опций «Target Options» выбирают поверхностное давления «Surface Pressure», и устанавливают количество циклов – 1 (при снятии изотерм сжатия – расширения задают 2 цикла). Далее задают точные параметры сжатия («Compression Parameters»), по которым необходимо снять изотерму сжатия: максимальное давление, до которого будет снята изотерма сжатия («Target», mN/m), обычно это значение около 30 мН/м, и скорость сжатия («rate», mm/min) = 10.
- Перед запуском снятия изотермы необходимо обнулить все показания, для этого в окне управления ванной «Trough Controls» нажимают «ZeroBal», а в окне «Manual control unit» последовательно необходимо нажать «Balances», «Zero», «Barrier», «Zero». После чего запустить режим снятия изотерм кнопкой «Go» в окне «Trough Controls». На экране появиться изотерма в режиме «on-line». После снятия изотермы окно «Trough Controls» исчезает автоматически, посмотреть изотерму можно в главном меню в режиме просмотра. После окончания эксперимента необходимо раздвинуть барьеры кнопкой < > на блоке управления, водоструйным насосом убрать воду из ванны, и промыть водой (возможно, эту процедуру придется повторить не один раз, поскольку все зависит от степени чистоты ванны, промывать ее необходимо до тех пор, пока показание поверхностного давления не будет ≤ 0.2 mN/m).
- Для получения изотермы сжатие – расширение на водную субфазу наносят тот же объем раствора полимера. Последовательность работы аналогичная, только в окне управления ванной необходимо задать значение поверхностного давления, после которого начнется расширение монослоя («Target», mN/m). Его определяют по изотерме сжатия, путем построения касательной к участку кривой, на котором наблюдается резкий рост поверхностного давления (т.е. это то давление, при котором монослой уже сформировался, но еще не разрушился). Также необходимо указать количество циклов = 2. После снятия изотермы сжатия-расширения необходимо также раздвинуть барьеры и промыть ванну.

В зависимости от природы полимера и объема наносимого на субфазу раствора вид изотерм может отличаться. Поэтому, как правило, эксперимент повторяют при различных объемах посадки раствора полимера. Из полученных изотерм Ленгмюра рассчитывают площадь, занимаемую одной молекулой полимера в плотном монослое.

6.6. Литература

1. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Госхимиздат, 1963. – 536 с.
2. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: Высш. шк., 1992. – 512 с.
3. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974. 614 с.
4. Энциклопедия полимеров. Т. 1, 2, 3. М.: Советская энциклопедия, 1977.
5. Крыжановский В.К., Бурлов В.В. Прикладная физика полимерных материалов. – СПб.: Изд-во СПбГТИ (ТУ), 2001. – 261 с.
6. Сутягин В.М., Ляпков А.А. Учебное пособие. Физико-химические методы исследования полимеров. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 130 с.
7. Клёсов А.А. Древесно-полимерные композиты. – СПб: Изд-во Научные основы и технологии, 2010. – 736 с.
8. Рафиков С.Р., Введение в физико-химию растворов полимеров. – М.: Изд-во Наука, 1978. - 328 с.
9. Блинов Л. М. Физические свойства и применение ленгмюровских моно- и мульти-молекулярных структур // Успехи химии, т. 52, № 8, 1983. с. 1263- 1300.
10. Блинов Л. М. Ленгмюровские пленки // Успехи физических наук, т. 155, № 3, 1988. с. 443-480.
11. Голоудина С. И., Лучинин В. В. Технология Ленгмюра-Блоджетт // Журнал прикладной химии, т. 78, вып. 9, 2005. с. 1499-1503.
12. Ковальчук М. В., Ключковская В. В., Фейгин Л. А. Молекулярный конструктор Ленгмюра-Блоджетт. Природа, т. 72, № 12, 2003. с. 45-48.
13. Ковальчук М. В. Органические наноматериалы, наноструктуры и нанодиагностика. // Вестн. РАН, Т. 73, № 5, 2003. с. 405-411.
14. Левченко Е. Б., Львов Ю. М. Молекулярное зодчество // Природа, № 3. 1990, с. 3-11.
15. Ямпольский Ю.П. Методы изучения свободного объема в полимерах // Успехи химии. Т. 76. № 1. 2007. С. 66-87.
16. Ямпольский Ю.П. Аморфные перфторированные мембранные материалы: структура, свойства и применение // Рос. хим. ж. 2008. Т. ЛП. № 3. С.123-130.
17. Белов Н.А., Санфирова О.Ю., Ямпольский Ю.П., J.C. Jansen. Исследование перфторированного полимера NYFLON AD80 методом обращенной газовой хроматографии // Высокомолек. соедин. А. 2010. Т. 52. № 8. С. 1386-1392.
18. Смирнова Н.Н., Степанова О.В., Быкова Т.А., Маркин А.В., Татарина Е.А., Музафаров А.М. Термодинамические свойства карбосилановых дендримеров седьмой и девятой генераций с концевыми бутильными группами в области температур от $T > 0$ до 600 К. // Изв. РАН. Сер. хим. 2007. № 10. С. 1924-1931.

19. Терещенко А.С., Тупицына Г.С., Татарина Е.А., Быстрова А.В., Музафаров А.М., Смирнова Н.Н., Маркин А.В. Синтез и сравнение свойств карбосилановых дендримеров с диундецилсилильными, диундецилсилоксановыми и тетраилоксановыми концевыми группами // *Высокомолек. соед.* Б. 2010. Т. 52. № 1. С. 132-140.
20. М. В. Миронова, А. В. Семаков, А. С. Терещенко, Е. А. Татарина, Е. В. Гетманова, А. М. Музафаров, В. Г. Куличихин. Реология карбосилановых дендримеров с различным типом концевых групп // *Высокомолек. соед.* 2010. Т. 52. №11. С. 1960-1966.
21. Полимерные композиционные материалы: Структура, свойства технология: учебное пособие. – изд. перераб. / Под ред. Берлина А.А. – СПб: Изд-во Профессия, 2009. – 560 с.
22. Черкасов В.К., Курский Ю.А., Кожанов К.А., Шавырин А.С., Бубнов М.П., Куропатов В.А. Методы ЭПР и ЯМР в органической и элементоорганической химии. Электронное учебное пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. - 53 с.
23. Замышляева О.Г., Семчиков Ю.Д., Кирьянов К.В., Гасилова Е.Р., Симонова М.А., Филиппов А.П., Козлов А.В., Шандрюк Г.А., Бочкарев М.Н. Синтез и свойства сверхразветвленных сополимеров на основе перфторированных гидридов германия // *Высокомолек. соед.* 2011. Сер. Б. Т. 53. № 8. С. 1453-1463.
24. Gasilova E.R., Saprykina N.N., Zamyshlyayeva O.G., Semchikov Yu.D., Bochkaev M.N. Hyperbranched perfluorinated poly(phenylenegermanes) obtained by polycondensation of A_2B_2 and AB_3 monomers // *J. Phys. Org. Chem.* 2010. V. 23. P. 1099-1107.
25. Смирнова Л.А., Мочалова Л.А. Учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2011. – 21с.
26. Баландина В.А., Гурвич Д.Б., Клещева М.С., Николаева А.П., Никитина В.А., Новикова Е.М. Анализ полимеризационных пластмасс. М-Л.: «Химия», 1965. – 512 с.

«МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОВРЕМЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ»

Составитель:
Ольга Георгиевна **Замышляева**

Учебно-методическое пособие

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского».
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.

Подписано в печать . Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. . Уч.-изд. л.
Заказ № . Тираж _ экз.

Отпечатано в типографии Нижегородского госуниверситета
им. Н.И. Лобачевского
603600, г. Нижний Новгород, ул. Большая Покровская, 37.
Лицензия ПД № 18-0099 от 14.05.01