

В. А. Липин
Т. Е. Горкина

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
В ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ**

Учебное пособие

**Санкт-Петербург
2021**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

**«Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна»
Высшая школа технологии и энергетики**

**В. А. Липин
Т. Е. Горкина**

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ В ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ**

Учебное пособие

Утверждено Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД

Санкт-Петербург
2021

УДК 678.001.5(075)

ББК 24.7я7

Л612

Рецензенты:

кандидат химических наук, доцент, зав. кафедрой материаловедения и технологии машиностроения Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД

А. Н. Евдокимов;

доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой прикладной химии Института машиностроения, материалов и транспорта Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого

И. А. Соколов

Липин В. А., Горкина Т. Е.

Л612 Теоретические и экспериментальные методы исследования в химии полимеров: учеб. Пособие / В. А. Липин, Т. Е. Горкина. — СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2021. — 69 с.
ISBN 987-5-91646-245-6

Учебное пособие соответствует программам и учебным планам дисциплины «Теоретические и экспериментальные методы исследования в химии» для студентов, обучающихся по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология». В соответствии с национальными и международными стандартами изложены экспериментальные методы исследования полимеров.

Пособие предназначено для подготовки магистров очной и заочной форм обучения. Отдельные разделы пособия могут быть полезны аспирантам и специалистам.

УДК 678.001.5(075)

ББК 24.7я7

ISBN 987-5-91646-245-6

© ВШТЭ СПбГУПТД, 2021

© Липин В. А., Горкина Т. Е., 2021

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ.....	8
1.1. Осмометрический метод	9
1.2. Вискозиметрический метод	11
1.3. Метод светорассеяния	14
1.4. Ультрацентрифугирование.....	18
1.5. Криоскопический метод	19
1.6. Хроматография	20
1.7. Определение полидисперсности полимеров.....	25
1.8. Фракционирование методом дробного осаждения.....	26
1.9. Фракционирование методом дробного растворения	27
2. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....	28
2.1. Калориметрия.....	29
2.2. Термогравиметрический метод	30
2.3. Термомеханический анализ	30
3. ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ДИНАМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ МОЛЕКУЛ	32
3.1. Методы ЯМР спектроскопии	32
3.2. Спектроскопия в далеком инфракрасном диапазоне.....	33
3.3. Полярография.....	35
3.4. Обращенная газовая хроматография.....	37
3.5. Сорбционно-десорбционный метод.....	38
4. СТРОЕНИЕ И СОСТАВ.....	40
4.1. УФ-спектроскопия	40
4.2. Атомно-силовая микроскопия	43
4.4. Дифрактометрия.....	47
4.5. Масс-спектрометрия.....	53
4.6. ЭПР-спектроскопия	54

5. ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА (ОПРЕДЕЛЕНИЕ ξ -ПОТЕНЦИАЛА).....	56
5.1. Электроосмос	56
5.2. Электрофорез	59
6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ	61
6.1. Седиментация.....	61
6.2. Диффузия	63
6.3. Спектроскопия времен аннигиляции позитронов	64
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	66

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее важной составной частью научных исследований являются эксперименты. Экспериментальное исследование — один из основных способов получить новые научные знания. Эксперимент представляет собой научно поставленный опыт или наблюдение явления в точно учитываемых условиях, позволяющих следить за его ходом, управлять им, воссоздавать его каждый раз при повторении этих условий. От обычного, обыденного, пассивного наблюдения эксперимент отличается активным воздействием исследователя на изучаемое явление.

Основная цель эксперимента — проверка теоретических положений (подтверждение рабочей гипотезы), а также более широкое и глубокое изучение темы научного исследования. Эксперимент должен быть проведен по возможности в кратчайший срок с минимальной затратой материальных и денежных средств при самом высоком качестве полученных результатов.

Различают эксперименты естественные и искусственные. Естественные эксперименты характерны для социальных явлений (социальный эксперимент) в обстановке, например, производства, быта и т.п. Искусственный эксперимент широко применяется во многих отраслях, и в первую очередь — в технических науках. В этом случае изучают явление, изолированное до требуемой степени, чтобы оценить его в количественном и качественном отношении. Иногда возникает необходимость провести поисковые экспериментальные исследования. Они необходимы в том случае, если затруднительно классифицировать все факторы, влияющие на изучаемое явление вследствие отсутствия достаточных предварительных данных. На основе предварительного эксперимента строится программа исследований в полном объеме.

Экспериментальные исследования делятся на лабораторные и производственные.

Лабораторные опыты проводят с применением типовых приборов, специальных моделирующих установок, стендов, оборудования и т. д. Эти исследования позволяют наиболее полно и доброкачественно, с требуемой повторяемостью изучить влияние одних характеристик при варьировании других. Лабораторные

опыты при достаточно полном научном обосновании эксперимента (математическое планирование) позволяют получить хорошую научную информацию с минимальными затратами. Однако такие эксперименты не всегда полностью моделируют реальный ход изучаемого процесса, поэтому возникает потребность в проведении производственного эксперимента.

Производственные экспериментальные исследования имеют целью изучить процесс в реальных условиях с учетом воздействия различных случайных факторов производственной среды.

Такие эксперименты проводят на строящихся объектах, заводах, эксплуатируемых дорогах, зданиях и сооружениях. Вследствие, как правило, громоздкости опыта требуется особо тщательное продуманное планирование эксперимента. Важную роль играет обоснование минимального потребного количества измерений.

Одной из разновидностей производственных экспериментов является собирание материалов в организациях, которые накапливают по стандартным формам те или иные данные. Ценность этих материалов заключается в том, что они систематизированы за многие годы по единой методике. Такие данные хорошо поддаются обработке методами статистики и теории вероятностей.

В ряде случаев производственный эксперимент эффективно проводить методом анкетирования. Для изучаемого процесса составляют тщательно продуманную методику. Основные данные собирают методом опроса производственных организаций по предварительно составленной анкете. Этот метод позволяет собрать очень большое количество данных наблюдений или измерений по изучаемому вопросу. К результатам анкетных данных следует относиться с особой тщательностью, поскольку они не всегда содержат достаточно надежные данные. Особую роль здесь играет метод статистической чистки измерений.

Производственные экспериментальные исследования могут быть заменены опытами на специальных стендах: стендовые испытания позволяют производить исследования без нарушения технологического производственного ритма, что повышает эффективность использования применяемого в эксперименте

оборудования, машин и приборов.

В зависимости от темы научного исследования объем экспериментов может быть различным. В лучшем случае для подтверждения рабочей гипотезы достаточно лабораторного эксперимента, в худшем — приходится проводить серию экспериментальных исследований: предварительные (поисковые), лабораторные, стендовые на эксплуатируемом объекте.

В ряде случаев на эксперимент затрачивается много средств, научный работник производит огромное количество наблюдений и измерений, получает множество диаграмм, графиков, выполняет неоправданно большое количество испытаний. На обработку и анализ такого эксперимента затрачивается много времени. Иногда оказывается, что сделано много лишнего, ненужного. Все это возможно, когда экспериментатор четко не обосновал цель и задачи эксперимента. В других случаях результаты длительного обширного эксперимента не вполне подтверждают рабочую гипотезу научного исследования. Как правило, это также свойственно для эксперимента, четко не обоснованного целью и задачами. Поэтому, прежде чем приступить к экспериментальным исследованиям, необходимо разработать методологию эксперимента.

Методология эксперимента — это общие принципы, структура эксперимента, его постановка и последовательность выполнения экспериментальных исследований. Методология эксперимента включает в себя следующие основные этапы: разработка плана-программы эксперимента; оценка измерений и выбор средств для проведения эксперимента; проведение эксперимента; обработка и анализ экспериментальных данных, установление адекватности. Приведенное количество этапов справедливо для традиционного эксперимента. Наряду с этим широко применяют математическую теорию эксперимента, позволяющую резко повысить точность и уменьшить объем экспериментальных исследований. В этом случае методология эксперимента включает такие этапы: разработка плана-программы эксперимента, оценка измерений и выбор средств для проведения эксперимента, математическое планирование эксперимента с одновременным проведением экспериментального исследования, обработкой и анализом полученных данных.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

Молекулярная масса полимера относительная, средняя статистическая величина относительных молекулярных масс макромолекул, составляющих полимер. Молекулярная масса полимерного образца определяется видом молекулярно-массового распределения и способом усреднения— принципом, лежащим в основе метода определения молекулярной массы.

В зависимости от способа усреднения различают следующие основные значения молекулярной массы. Среднечисловая (среднечисленная) молекулярная масса определяется экспериментально методами эбуллиоскопии, осмометрии, криоскопии, а также по данным количественного определения концевых групп макромолекул (спектроскопическими и пр. методами). Среднемассовая молекулярная масса определяется методами светорассеяния, седиментации, диффузии. К другим типам усреднения приводят методы исследования гидродинамических свойств полимеров. Соответствующие средние молекулярные массы называют средне-гидродинамическими и определяют по данным измерения вязкости, константы седиментации и коэффициенту диффузии. Молекулярные массы, полученные разными методами, различаются между собой в тем большей степени, чем шире молекулярно-массовое распределение полимера. Перечисленные методы применимы для определения молекулярной массы растворимых полимеров, макромолекулы которых имеют линейную или слаборазветвлённую структуру. Для сильно разветвлённых и сетчатых полимеров понятие «молекулярная масса» теряет смысл.

Значения молекулярной массы зависят от способа и условий получения полимеров и являются важной характеристикой, определяющей физические (и технологические) свойства полимеров. Так, увеличение молекулярной массы приводит с одной стороны к улучшению механических свойств полимеров, с другой — к значительному росту вязкости расплавов и растворов полимеров, затрудняющему их переработку.

Методы определения молекулярной массы полимеров условно можно разделить:

1) на абсолютные методы, результаты которых не зависят от принятой модели макромолекулы;

2) относительные методы, использующие калибровочные зависимости и полимерные стандарты.

Абсолютные методы дают непосредственно значение молекулярной массы или степени полимеризации, причем в расчетное уравнение, наряду с легко определяемыми константами, входят только универсальные константы — газовая постоянная или число Авогадро.

В настоящее время наиболее важными абсолютными методами определения молекулярной массы являются следующие:

- 1) осмометрический метод;
- 2) метод ультрацентрифугирования;
- 3) методы светорассеяния.

С помощью относительных методов измеряется какое-либо свойство полимера, которое однозначно зависит от его молекулярной массы, например степень растворимости в данном растворителе, вязкость раствора. При этом для оценки молекулярной массы необходимо иметь экспериментальную градуировочную кривую, полученную путем сравнения с данными одного из абсолютных методов.

Одним из наиболее распространенных и широко применяемых относительных методов является измерение вязкости [1].

1.1. Осмометрический метод

Для определения молекулярного веса полимера следует изменить осмотическое давление растворов при нескольких концентрациях и экстраполировать полученную прямую к нулевой концентрации (рис. 1.1.1). Осмометрическим методом можно измерять молекулярный вес от 10^4 до 10^6 [1].

Зависимость приведенного осмотического давления от концентрации для разбавленных растворов полимеров выражена уравнением:

$$\frac{\pi}{c_2} = RT\left(\frac{1}{M} + A_2C_2\right). \quad (1.1.1)$$

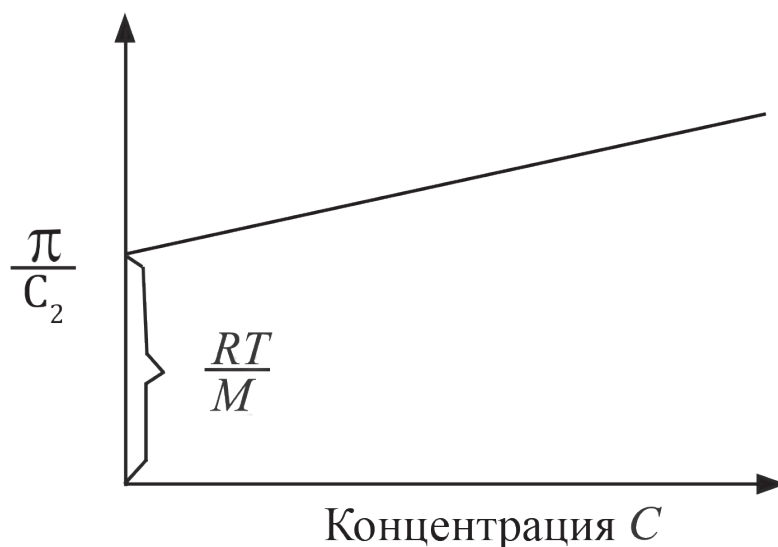


Рис. 1.1.1. Изменение осмотического давления в зависимости от концентрации

Для определения молекулярного веса этим способом служат специальные приборы — осмометры. Принцип действия осмометров заключается в том, что растворитель, отделенный от раствора полупроницаемой мембраной, проникает через нее в раствор до тех пор, пока уровень последнего в капилляре не перестанет изменяться. Разность уровней в капилляре осмометра и в контрольном капилляре является мерой осмотического давления. Обычно пользуются статическим и динамическим методами.

Статический метод состоит в том, что измеряется равновесная разность уровней в осмометре. Динамический метод основан на измерении скорости проникновения растворителя через мембрану в зависимости от приложенного давления.

Осмометры, предназначенные для инверсии осмометрического давления статическим методом, очень простые по устройству, и в этом заключается их преимущество перед осмометрами других типов. Однако все они имеют общий недостаток: длительность установления равновесия. В процессе установления равновесия может произойти увеличение концентрации раствора вблизи мембраны вследствие адсорбции полимера, что не учитывается и приводит к ошибкам в определении молекулярного веса. Этот недостаток не является принципиальным и может быть устранен при правильном изготовлении и хранении мембран.

Статический метод обычно не рекомендуется для определения молекулярной массы полимеров, которые могут структурироваться. Основным достоинством динамического метода является быстрота измерений [2].

1.2. Вискозиметрический метод

Одной из самых характерных особенностей растворов полимеров является вязкость, очень высокая по сравнению с растворами низкомолекулярных веществ, непостоянная при разных скоростях течения, сильно зависящая от температуры, нелинейно изменяющаяся с концентрацией раствора и связанная с молекулярным весом полимера определенными соотношениями.

Метод вискозиметрии один из самых простейших в аппаратном оформлении, и в тоже время он позволяет получать такие важные характеристики макромолекул, как молекулярная масса, размеры, коэффициент набухания, степень полимолекулярности и др.

Измерение вязкости жидкостей производят чаще всего в капиллярных вискозиметрах и оно основано на уравнении Пуазейля, которое, в свою очередь, выведено из закона Ньютона:

$$Q = \frac{\pi r^4 \Delta P t}{8 \eta l}, \quad (1.2.1)$$

где Q — количество жидкости, протекающей через капилляр за время t ;

r и l — соответственно радиус и длина капилляра;

ΔP — разность давлений на концах капилляра.

Если жидкость течет под действием собственной силы тяжести, то

$$\Delta P = \Delta h \rho g, \quad (1.2.2)$$

где Δh — высота столба жидкости в приборе;

ρ — плотность жидкости;

G — ускорение силы тяжести.

Подставляя выражение для ΔP в уравнение (1.2.1) и решая последнее относительно η , получим:

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta h g}{8 Q l} \rho t = K \rho t. \quad (1.2.3)$$

При исследовании разбавленных растворов полимеров определяют обычно не абсолютную вязкость, а так называемую относительную, т. е. отношение вязкости раствора полимера (η) к вязкости чистого растворителя (η_0), которое согласно уравнению (1.2.3) и при условии, что плотности разбавленного раствора (ρ) и чистого растворителя (ρ_0) практически совпадают, равно:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{K\rho t}{K\rho_0 t_0} \approx \frac{t}{t_0}, \quad (1.2.4)$$

где t и t_0 — время истечения, соответственно, раствора и чистого растворителя.

Для вязкости разбавленного раствора непроницаемых, сплошных, не взаимодействующих частиц справедлива формула Эйнштейна:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2.5\varphi. \quad (1.2.5)$$

Введем некоторые определения. Отношение $(\eta - \eta_0)/\eta$ показывает относительный прирост вязкости из-за введения в растворитель полимера и называется удельной вязкостью ($\eta_{\text{уд}}$), отношение $\eta_{\text{уд}}/C$ — приведенной вязкостью ($\eta_{\text{пр}}$) и $\lim \eta_{\text{уд}}/C$ при $C \rightarrow 0$ называется характеристической вязкостью ($[\eta]$) (рис. 1.2.1). Обычно применяемая размерность этой величины дл/г (децилитры на грамм) соответствует концентрации раствора, выраженной в г/100 мл.

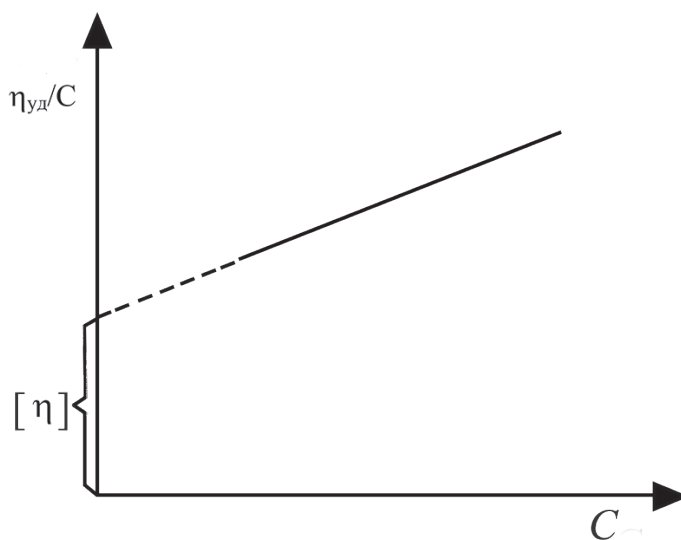


Рис. 1.2.1. Экстраполяция для получения характеристической вязкости

Учитывая эти определения, формулу (1.2.5) можно переписать:

$$\lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] = 2.5 \frac{\varphi}{C} = 2.5 \frac{1}{\rho_2}. \quad (1.2.6)$$

В теории разбавленных растворов полимеров характеристическая вязкость используется в качестве критерия при оценке концентрации раствора. Так как вывод о том, является раствор полимера разбавленным или умеренно концентрированным, зависит от размера макромолекул в растворе, а $[\eta]$ пропорциональна объему макромолекулы в растворе, то раствор называют разбавленным, если для него $C < 1/[\eta]$, т. е. объем раствора, занятый макромолекулами, значительно меньше общего объема раствора; раствор называют умеренно концентрированным при условии $C \approx 1/[\eta]$ и концентрированным при $C > 1/[\eta]$.

$$[\eta] = KM^a \quad (1.2.7)$$

Уравнение (1.2.7) носит имя Марка—Куна—Хаувинка. Первоначально оно было выведено чисто эмпирически. Это уравнение справедливо для широкого круга полимерных веществ и является основным уравнением вискозиметрии разбавленных растворов полимеров.

Постоянная $K=10^{-2}$ – 10^{-5} зависит от температуры, природы полимера и растворителя. Показатель a связан с конформацией макромолекулы в растворе и зависит от всех факторов, влияющих на конформацию цепи. Для очень компактных частиц, типа эйнштейновских, $a = 0$; для гауссовых клубков в Θ -условиях $a = 0.5$; для гибких макромолекул в хороших растворителях $a = 0.6 \dots 0.8$; для жестких макромолекул, т. е. протекаемых клубков, $a = 1.0 \dots 1.5$; для палочкообразных частиц $a = 1.7 \dots 2.0$. В общем случае постоянная a изменяется в пределах: $0 \leq a \leq 2$.

Для определения молекулярной массы полимера по формуле (1.2.7) необходимо предварительное знание констант K и a . Поэтому вискозиметрический метод определения молекулярной массы полимера является относительным. Константы K и a находят, представив в логарифмической форме уравнение Марка—Куна—Хаувинка:

$$\lg[\eta] = \lg K + a \lg M. \quad (1.2.8)$$

Если значение α близко к единице, то по $[\eta]$ находится средневесовой молекулярный вес полидисперсного полимера. Однако, если $\alpha \neq 1$, то значение молекулярного веса, определенное по $[\eta]$, лежит между средневесовым и среднечисловым молекулярными массами и называется «средневязкостным молекулярным весом». Исследование растворов полимеров данным методом проводится при помощи вискозиметров [3].

1.3. Метод светорассеяния

Светорассеяние — один из основных количественных методов исследования полимеров в растворе, который, не требуя специальной калибровки, позволяет напрямую определять молекулярную массу и радиус инерции макромолекул, а также позволяет оценивать термодинамические параметры межмолекулярного взаимодействия. Метод основан на классической теории Рэля рассеяния света малыми частицами в газах. Свет, т.е. электромагнитное излучение с интервалом длин волн от ~ 380 до ~ 760 нм, проходя через среду, взаимодействует с ее веществом, индуцируя диполи. В переменном поле диполь колеблется с частотой падающего света и является источником вторичного излучения света во всех направлениях, кроме своей оси, с той же длиной волны, что и падающий свет.

Если частицы среды образуют правильные ряды (квазирешетчатая модель жидкости), то свет, рассеянный от разных частиц, интерферирует, и интерференция уничтожает светорассеяние. Однако, из-за хаотического теплового движения молекул равные небольшие объемы жидкости или газа содержат разное число частиц; в результате возникают флуктуации плотности. В растворах, помимо флуктуаций плотности растворителя, возникают флуктуации концентрации растворенного вещества. В результате среда становится оптически неоднородной, и на этих неоднородностях рассеивается свет. Интенсивность рассеянного света зависит от числа, размеров, поляризуемости и асимметрии частиц. Существует два метода исследования рассеяния света: динамическое и комбинационное светорассеяние. Динамическое, или квазиупругое, светорассеяние дает возможность измерить коэффициент диффузии, рассчитать гидро-

динамический радиус полимерных цепей в растворе. Комбинационное рассеяние — неупругое рассеяние оптического излучения на молекулах вещества (твёрдого, жидкого или газообразного), сопровождающееся заметным изменением частоты излучения; эффективный метод химического анализа, изучения состава и строения веществ [3].

Динамическое рассеяние

Метод динамического рассеяния света позволяет определить коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости путем анализа характерного времени флуктуаций интенсивности рассеянного света. Далее из коэффициента диффузии рассчитывается радиус наночастиц.

При прохождении лазерного луча через исследуемую жидкость, содержащую взвешенные дисперсные частицы, часть света рассеивается на флуктуациях концентрации числа частиц. Эти частицы совершают броуновское движение, которое может быть описано уравнением диффузии. Из решения этого уравнения получается выражение, связывающее полуширину спектра рассеянного света с коэффициентом. Рассеянный свет принимается фотоприемником. Сигнал с выхода фотоприемника обрабатывается цифровым коррелятором. Из полученной автокорреляционной функции можно вычислить средний размер или распределение дисперсных частиц по размерам.

Расчет автокорреляционной функции строится на сравнении интенсивности рассеянного света в данное время с интенсивностью после (рис.1.3.1). Для больших частиц, чья скорость меньше, перемещение во времени меньше. Для маленьких частиц, чья скорость больше, перемещение в пространстве тоже большое. Изменение диаграммы, следующее из скорости движения частицы, определено количественно, как коэффициент диффузии, а диаметр частиц рассчитывается из коэффициента дисперсии по уравнению Эйнштейна—Стокса.

Метод динамического рассеяния света имеет несколько преимуществ:

- длительность эксперимента невелика;
- затраты на его проведение скромные;

- возможность анализа данных, содержащих широкий диапазон распределений для частиц различных молекулярных масс;
- возможность изучения распределения размеров наночастиц металлов непосредственно в растворе полимера, без какой-либо предварительной подготовки образца, способной вызывать его искажение;
- анализируются данные по большому количеству частиц, попадающих в исследуемый объем.

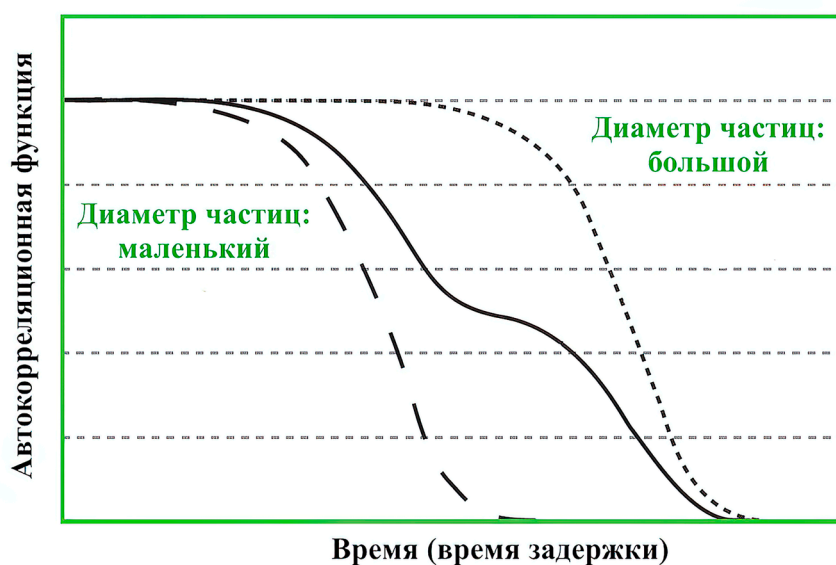


Рис. 1.3.1. Метод динамического светорассеяния

Применять теорию динамического светорассеяния следует при малых концентрациях частиц, когда расстояния между ними значительно превышают их размеры и можно пренебречь эффектами вторичного рассеяния света [4].

Комбинационное рассеяние

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (или рамановская спектроскопия) — эффективный метод химического анализа, изучения состава и строения веществ.

Через образец исследуемого вещества пропускают луч с определенной длиной волны, который при контакте с образцом рассеивается. Полученные лучи с помощью линзы собираются в один пучок и пропускаются через светофильтр,

отделяющий слабые (0,001 % интенсивности) рамановские лучи от более интенсивных (99,999 %) рэлеевских. «Чистые» рамановские лучи усиливаются и направляются на детектор, который фиксирует их частоту.

Большинство пиков на спектре комбинационного рассеяния обусловлено колебаниями сразу нескольких химических связей в молекуле. Но некоторые пики описывают колебания совершенно определённых групп атомов. Например, положение максимумов пиков на спектре КР, характеризующих колебания одинарной С—С, двойной С=C и тройной С≡С связей, будет различаться. Также на спектрах хорошо различаются пики С=О, ароматических колец, тиолов и многих других групп атомов. С помощью таких ключевых колебаний можно определить, с чем мы имеем дело: с липидами, белками, ДНК или другими молекулами. И для каждой молекулы будет свой неповторимый спектр КР. Таким образом, спектр КР — это точный индивидуальный «отпечаток пальцев» молекулы.

Основные преимущества метода комбинационного рассеяния:

- неразрушающий;
- бесконтактный;
- не требующий подготовки пробы;
- анализ твердых материалов и жидкостей, в определенных случаях — газов;
- достаточно быстрый анализ (от секунд до минут);
- возможность удаленного бесконтактного анализа (для систем с оптическим волокном);
- возможность работы с водными растворами (нет наложения сигнала воды, как в ИК спектроскопии);
- применяются недорогие кварцевые или стеклянные кюветы (не требуется солевая оптика, как в ИК спектроскопии);
- возможность контроля температуры/давления/влажности в ячейках, криостатах;
- возможность картографирования образцов с высоким латеральным разрешением до 1 мкм (для рамановских спектрометров с конфокальным

микроскопом);

- возможность сканирования по глубине образца, прозрачного в выбранном диапазоне, с проникновением вглубь от 0.1 до 10 мкм (в зависимости от частоты источника излучения);
- возможность одновременного получения спектров КР и фотолюминесценции;
- возможность комбинирования КР с ИК-Фурье [4].

1.4. Ультрацентрифугирование

Ультрацентрифуги, в которых развиваются центробежные ускорения, превышающие ускорение силы тяжести в десятки тысяч раз, широко применяются для изучения свойств макромолекул в растворах. Впервые этот метод был использован Т. Сведбергом для определения молекулярной массы белков.

Рассмотри уравнение Сведберга, позволяющее рассчитать молекулярную массу полимера по данным центрифугирования.

$$M = \frac{RTs}{D(1 - \frac{d_{\text{ж}}}{d_{\text{ч}}})}, \quad (1.4.1)$$

где

$$s = \frac{dx/dt}{\omega^2 x}, \quad (1.4.2)$$

M — молекулярная масса полимера;

$R = k/N_A$ — универсальная газовая постоянная;

$d_{\text{ч}}$ — плотность частицы;

$d_{\text{ж}}$ — плотность жидкости, в которой проводится центрифугирование;

x — расстояние от оси вращения;

ω — угловая скорость вращения.

Согласно этому уравнению, для вычисления молекулярного веса полимера необходимо знать коэффициент диффузии и постоянную седиментации. Постоянная седиментации определяется при помощи ультрацентрифуги. Для этой

цели 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 определить скорости седиментации. Разделив найденную величину на квадрат угловой скорости вращения ультрацентрифуги ω^2 и величину x , получим постоянную седиментации s .

Для монодисперсного полимера граница раздела выражена достаточно резко, так как все молекулы оседают с одинаковой скоростью. Поэтому на фотопластинке получаются четко различимые полосы разной степени почернения. В полимолекулярной системе каждая фракция оседает со своей собственной скоростью, поэтому граница очень размыта и определение постоянной седиментации затруднено.

Метод ультрацентрифуги с успехом применяется для определения молекулярной массы и полимолекулярности полимеров. Он является единственным методом, позволяющим непосредственно получить кривые распределения по молекулярным весам. Однако этот метод очень сложен по конструктивному оформлению и требует выполнения ряда условий: свойства раствора должны оставаться постоянными иногда в течение нескольких суток, а растворитель и полимер должны обладать разными плотностями, растворитель должен иметь низкую вязкость, а полимер — растворяться при комнатной температуре. Все это ограничивает возможность его применения [5].

1.5. Криоскопический метод

Этот метод основан на измерении понижения температуры замерзания раствора исследуемого вещества по сравнению с чистым растворителем.

Изменение температуры замерзания для разбавленных растворов:

$$\Delta T = K_c n, \quad (1.5.1)$$

где K_c — криоскопическая константа для данного растворителя, характеризующая снижение температуры замерзания или плавления, вызванное 1 молем растворенного полимера; n — число молей полимера.

$$K_c = \frac{-(RT_s M_s)}{(\rho_s H_{ns})}, \quad (1.5.2)$$

где T_s и M_s — температура замерзания и молекулярная масса растворителя; ρ_s и H_{ns} — плотность и теплота плавления растворителя.

Зависимость $\Delta T_s/C$ от C представляет собой прямую, отсекающую на оси координат отрезок, равный K_c/M_n , тангенс угла которой характеризует второй вириальный коэффициент.

Так криоскопический метод определения M_n применяется для полимеров с молекулярной массой от 10^3 до $5 \cdot 10^4$ [2].

1.6. Хроматография

Хроматография — общий многовариантный метод разделения компонентов смеси, основанный на различии в равновесном распределении их между двумя несмешивающимися фазами.

Хроматографические методы анализа различаются агрегатным состоянием фаз, участвующих в процессе, а также их ролью — подвижная и стационарная (неподвижная) фаза [6].

Гель-проникающая хроматография (ГПХ)

Гель-проникающая хроматография — единственная хроматографическая методика, с помощью которой можно определить распределение молекулярной массы полимера. Применение специализированных детекторов увеличивает производительность, точность и информативность эксперимента. Детекторы по светорассеянию и вискозиметрические детекторы позволяют не только более точно определить молекулярную массу, но и изучать поведение полимеров в растворе. Мультидетекторная система Agilent 1260 Infinity Multi Detector Suite (MDS) представляет собой систему со встроенными детекторами и рассчитана на применение с любым жидкостным хроматографом для получения исчерпывающей информации об исследуемых полимерах [7].

Традиционная гель-проникающая хроматография

Традиционная гель-проникающая хроматография (ГПХ) с применением одного концентрационного детектора фактически представляет сравнительную методику. Во время анализа с помощью концентрационного детектора получают информацию о количестве вещества, элюирующего из колонки за некоторое заданное время. Это количество затем преобразуют в молекулярную массу и далее в распределение молекулярной массы, применяя калибровочную кривую молекулярной массы. Если использованные при калибровке стандарты и проба имеют одинаковый химический состав, то получаются точные молекулярные массы. Однако в случае различий в химическом составе стандартов и пробы получают только сравнительные результаты. При прохождении имеющих шарообразную форму полимерных клубков по специальной колонке для ГПХ происходит разделение молекул в растворе по размеру, но не по молекулярной массе.

При выполнении вычислений традиционной ГПХ принимается, что определенный размер в растворе соответствует определенной молекулярной массе, установленной в процессе калибровки, и время удерживания соответствует этому молекулярному размеру. Однако разные типы полимеров с различающимся химическим составом образуют в растворах шарообразные клубки разных размеров. В результате, если химический состав используемых для калибровки стандартов значительно отличается от состава исследуемых проб, функциональная зависимость размера от молекулярной массы для стандартов и пробы будет различной, и, следовательно, для пробы будут вычислены неверные значения молекулярной массы.

Правильная молекулярная масса получается посредством традиционной ГПХ, только если стандарты и проба имеют одинаковый химический состав. В этом причина широкого разнообразия стандартов с узким распределением. К сожалению, для большинства пользователей ГПХ невозможно (или экономически нецелесообразно) иметь стандарты с химическим составом, соответствующим их собственным пробам. Для некоторых анализов достаточно получить только относительное распределение молекулярной массы, поскольку тогда мож-

но заметить различия между партиями продукции. Однако для прочих случаев отсутствие точных молекулярных масс может представлять серьезное ограничение традиционной ГПХ [8].

Мультидетекторная гель-проникающая хроматография

Мультидетекторная ГПХ с применением концентрационного детектора с вискозиметром, детектором по светорассеянию или всех трех детекторов одновременно позволяет преодолеть ограничения традиционной ГПХ. Мультидетекторная ГПХ позволяет вычислять молекулярные массы независимо от химического состава используемых для калибровки стандартов, а также определять другие свойства полимеров, которые невозможно измерить средствами традиционной ГПХ. Наиболее распространенная разновидность мультидетекторной ГПХ включает концентрационный детектор вместе с вискозиметром. Вискозиметр измеряет вязкость веществ в растворе во время элюирования их из колонки. Комбинирование его данных с получаемой от другого детектора информацией о концентрации помогает понять поведение молекул полимеров в растворе. Применяемый в ГПХ вискозиметр представляет собой средство измерений вязкости раствора, содержащего пробу полимера, относительно вязкости растворителя. Мультидетекторная ГПХ обеспечивает вычисление точных молекулярных масс полимеров независимо от химического состава используемых для калибровки стандартов.

Статическое (рэлеевское) рассеяние света в ГПХ предусматривает освещение элюирующего из колонки вещества лучом лазера и измерение интенсивности рассеянного света. Отношение Рэля определяется как отношение интенсивности рассеянного света от комбинации пробы и растворителя к интенсивности света, рассеянного растворителем. Отношение Рэля прямо пропорционально молекулярной массе рассеивающих свет молекул растворенного вещества. Более сложная, чем вискозиметрия, методика со статическим рассеянием света имеет некоторые практические ограничения. Тем не менее, комбинирование концентрационного детектора с детектором по светорассеянию может дать много информации о молекулах полимеров в растворе. Существует много способов анализа данных рассеяния света в зависимости от конструкции средства измерений

и числа используемых в анализе углов. Проблема в том, что интенсивность рассеянного света может зависеть от направления. Все методы анализа пытаются учесть тот факт, что чем более точные значения интенсивности и, следовательно, молекулярных масс достигаются, тем ближе угол измерений к нулевому, но тем выше уровень шума. При больших значениях углов влияние шума меньше, но вследствие несимметричности точность результата может быть меньшей. Явление несимметричности возникает для больших молекул, когда их размер сравним с длиной волны лазера. Из-за отражения света лазера от разных частей молекулы возникает интерференция, ослабляющая интенсивность отраженного света. В результате значения молекулярных масс при больших углах занижаются с возрастанием размера исследуемых молекул.

В мультidetекторной ГПХ ветвление в полимерах оценивается посредством исследования изменений размера молекул или характеристической вязкости как функции возрастания молекулярной массы. Во всех случаях для полимеров одинакового химического состава молекулы с разветвленной цепочкой всегда имеют меньшие значения радиуса инерции и характеристической вязкости, чем линейные аналоги, из-за наличия точек ветвления. Вычисления степени разветвления можно выполнять во всех методиках по данным характеристической вязкости (измеряемой или вычисляемой) или радиусу инерции (измеряемому или вычисляемому). Качество результатов вычислений ветвлений зависит от качества исходных данных (характеристическая вязкость или радиус инерции).

Тройным детектированием называют ГПХ-анализ полимеров с применением концентрационного детектора, вискозиметра и детектора по светорассеянию. При таком подходе молекулярные массы вычисляют так же, как в ГПХ с рассеянием света, но при этом еще определяют характеристическую вязкость. ГПХ с использованием определения вязкости вместе с концентрационным детектором с помощью универсальной калибровки позволяет вычислять точную молекулярную массу. Этот метод помогает понять поведение молекул полимеров в растворе благодаря зависимости Марка–Хаувинка, выявляя подробности структурных изменений в главной цепи полимера. Вискозиметрия представляет собой про-

стую в выполнении методики, обеспечивает данные хорошего качества в рутинных лабораториях и поэтому является превосходным выбором для анализа при необходимости улучшения точности и качества результатов ГПХ с минимальными трудозатратами. ГПХ с детектором по светорассеянию и концентрационным детектором представляет очень мощный метод анализа полимеров и позволяет получать молекулярные массы независимо от какого-либо вида калибровки колонок. В дополнение к этому методика с рассеянием света обеспечивает понимание структурных свойств молекул полимеров, в особенности их размеров в растворе. Несмотря на большую экспериментальную строгость, чем у ГПХ с использованием определения вязкости, применение методики с рассеянием света получает все большее распространение благодаря ценности информации, получаемой посредством этой методики. Тройное детектирование считается наиболее современным видом мультidetекторной ГПХ [9].

Жидкостная хроматография

Бурное развитие жидкостной хроматографии начиная с 70-х годов обусловлено, главным образом, интенсивной разработкой теоретических основ и практическим использованием ее высокоэффективного варианта, а также созданием и промышленным выпуском необходимых сорбентов и аппаратуры, организацией выпуска высокочистых растворителей. В классической хроматографии использовались объемно-пористые гранулированные сорбенты. Создание поверхностно-пористых сорбентов дало качественный скачок в развитии жидкостной хроматографии, поскольку они обеспечивали быстрый массоперенос при очень высокой эффективности разделения.

В настоящее время высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) представляет собой инструментальный метод, широко применяемый в различных областях науки и техники. Особенно велико его значение в биохимии, молекулярной биологии, контроле загрязнений окружающей среды, а также в химической, нефтехимической, пищевой и других областях промышленности. С помощью ВЭЖХ удастся определять вещества в большом диапазоне молекулярных масс. Кроме того, во многих случаях разделение можно проводить при

относительно невысоких температурах и при отсутствии контакта с воздухом, что делает данный метод пригодным для исследования биологически активных веществ и биополимеров. Скорость анализа методом ВЭЖХ довольно высока, разделение сложной смеси веществ занимает всего несколько минут.

В соответствии с механизмом разделения анализируемых веществ различают адсорбционную, распределительную, ионообменную и гель-проникающую ВЭЖХ.

В адсорбционной хроматографии разделение веществ, входящих в смесь и движущихся по колонке в потоке растворителя, происходит за счет их различной способности адсорбироваться и десорбироваться на поверхности адсорбента с развитой поверхностью, например, силикагеля.

В распределительной ВЭЖХ разделение происходит за счет различной растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе, химически привитой к поверхности неподвижного носителя, и в подвижной фазе — растворителе.

В ионообменной хроматографии молекулы веществ смеси, диссоциированные на катионы и анионы в растворе, разделяются при движении через сорбент, на поверхности которого привиты катионные или анионные центры, способные к обмену с ионами анализируемых веществ за счет их разной скорости обмена.

В гель-проникающей хроматографии молекулы веществ разделяются по размеру за счет их различной способности проникать в поры носителя.

Следует помнить, что в практической работе разделение смеси веществ может протекать по нескольким механизмам разделения, причем чем больше различие веществ в пробе по степени ионизации, основности или кислотности, по молекулярной массе, тем более вероятно такое проявление [6, 10].

1.7. Определение полидисперсности полимеров

Независимо от метода получения все полимеры являются смесью полимергомологов различного молекулярного веса. Выделить фракции, состоящие из макромолекул одинакового молекулярного веса, не удастся даже многократным разделением. Поэтому обычно полимер разделяют на отдельные фракции, со-

державшие относительно близкие по молекулярному весу макромолекулы, устанавливают содержание каждой фракции в исследуемом полимере и определяют средний молекулярный вес фракции. По полученным данным строят кривые молекулярно-весаого распределения (МВР).

Наиболее распространенными методами фракционирования благодаря простоте и доступности являются методы дробного осаждения и дробного растворения в различных вариантах. Методы фракционирования основаны на том, что растворимость одинаковых по химическому строению полимеров в одних и тех же растворителях уменьшается с увеличением молекулярного веса. Более низкомолекулярные продукты разделяются значительно легче, чем высокомолекулярные. Для разделения полимеров на узкие фракции следует применять разбавленные растворы (0,5 — 2 %). Важнейшее условие получения воспроизводимых результатов при фракционировании любым методом — строгое соблюдение и регулирование температуры. Образцы полимеров перед фракционированием должны быть тщательно очищены от примесей переосаждением и последующей сушкой в вакууме при возможно более низкой температуре. Для получения однородного и легкофильтрующегося осадка при переосаждении следует приливать раствор полимера и осадитель при энергичном перемешивании.

Так как фракционирование любым методом является очень длительной операцией, при работе с некоторыми полимерами, чувствительными к воздействию тепла, света и кислорода воздуха, необходимо соблюдать меры предосторожности, чтобы предотвратить процессы деструкции и структурирования, которые могут сильно повлиять на результаты [1, 11].

1.8. Фракционирование методом дробного осаждения

Сущность метода дробного осаждения сводится к выделению из раствора полимера более высокомолекулярной части нарушением термодинамического равновесия системы. Это может быть достигнуто ступенчатым изменением состава растворителя (добавка осадителя) или концентрации раствора (испарение части рас-

творителя при постоянной температуре), а также понижением температуры. Однородность фракций по молекулярному весу определяется концентрацией используемого раствора полимера; чем меньше концентрация, тем уже выделяемая фракция.

Обычно при осаждении стараются получить небольшие, по возможности одинаковые по массе фракции с последовательно снижающимся молекулярным весом. Можно использовать обратный порядок. Из раствора осаждают большую часть полимера (добавкой осадителя, испарением растворителя, понижением температуры). Из отдельной жидкой фазы выделяют низкомолекулярную фракцию. Осадок, полученный при первом осаждении, растворяют и снова осаждают из него большую часть полимера и т.д. Результаты при любом варианте разделения зависят от выбора растворителя (или смеси растворитель — осадитель), концентрации раствора, соблюдения температурных условий и тщательности в работе. Растворитель и осадитель должны неограниченно смешиваться во всем диапазоне рабочей температуры. Осаждение должно происходить не слишком резко, но вместе с тем достаточно полно при добавке сравнительно небольших количеств осадителя. Универсальной методики дробного осаждения, пригодной для всех систем полимер–растворитель, не существует. Растворитель и осадитель подбирают опытным путем. Вначале проверяют смешиваемость растворителя и осадителя, затем проводят пробное осаждение до появления мутности и проверяют осаждение испарением разбавленной фазы. Количество осажденного полимера должно составлять не менее 90 % от исходной навески полимера [11, 12].

1.9. Фракционирование методом дробного растворения

Сущность метода состоит в том, что полимер обрабатывают смесями растворителя с осадителем (или порциями растворителя), в которых доля растворителя постепенно возрастает, (пригодность смеси «растворитель — осадитель» предварительно проверяют путем определения кривой растворимости). При этом сначала растворяется самая низкомолекулярная фракция, а затем все более и более высокомолекулярные. Для улучшения разделения фракций и сокращения времени, необходимого для установления равновесия между раство-

ром и экстрагируемым полимером, увеличивают поверхность их соприкосновения и уменьшают толщину слоя полимера.

При разделении дробным растворением полимеров с большим числом водородных связей необходимо применять метод постепенного повышения температуры, а не метод изменения состава растворителя. Продолжительность обработки полимера смесью данного состава тем больше, чем больше молекулярный вес фракционируемого образца. Этот метод удобен для фракционирования полимеров сравнительно небольшого молекулярного веса. Для высокомолекулярных полимеров применимость метода ограничивается увеличением времени установления равновесия и склонностью полимеров к набуханию, затрудняющему экстрагирование [12].

2. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Термический анализ — одна из отраслей физико-химического анализа, которая в последнее время превратилась в высокочувствительный и совершенный экспериментальный метод. Термический — связанный с теплом, тепловой энергией. Тепловая энергия вещества представляет собой кинетическую энергию теплового движения — непрерывного беспорядочного (хаотического) движения молекул. Закономерности тепловой энергии изучает термодинамика.

Термические свойства материалов отражают их поведение при теплообмене (подводе или отводе тепла), при котором происходит изменение температуры. Фактически термический анализ — это раздел материаловедения, изучающий изменение свойств материалов при изменении их температуры.

Большинство физических и химических процессов, химических реакций сопровождается тепловыми эффектами, т. е. поглощением или выделением тепла, поэтому методы термического анализа применимы к очень большому числу систем [13].

2.1. Калориметрия

Калориметрия — метод исследования физико-химических процессов, основанный на регистрации тепловых эффектов, сопровождающих превращения

веществ в условиях программирования температуры. Этот метод позволяет фиксировать изменение температуры исследуемого образца во времени. В случае какого-либо фазового превращения первого рода в образце происходит выделение или поглощение теплоты и на термограмме появляются площадка или изломы. Простой термический анализ имеет невысокую чувствительность.

Дифференциальная сканирующая калориметрия

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) предоставляет информацию о температурах и теплотах фазовых переходов (плавления, кристаллизации, стеклования), термодинамике и кинетике химических реакций, химическом составе, чистоте, термической и окислительной стабильности различных материалов и т.д. Основана на непрерывной регистрации разности теплового потока от образца и эталона или к образцу и эталону (изменения энтальпии) как функции температуры или времени при нагревании образцов в соответствии с определенной программой в заданной газовой атмосфере. Метод ДСК позволяет измерять теплоту различных процессов: химических реакций, фазовых переходов, теплоемкость. В методе ДСК теплоту определяют через тепловой поток — производную теплоты по времени (отсюда в названии термин «дифференциальный»). Этот метод позволяет фиксировать так называемые кривые нагревания (или охлаждения) исследуемого образца, т.е. изменение температуры последнего во времени. В случае какого-либо фазового превращения первого рода в веществе или смеси веществ происходит выделение или поглощение теплоты и на кривой (термограмме) появляются площадка или изломы.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) — измеряет разность тепловых потоков между образцом и эталоном. К исследованиям допускаются любые твердые и жидкие вещества не агрессивные к материалу тигля [14].

2.2. Термогравиметрический метод

Термогравиметрия — метод исследования и анализа, основанный на регистрации изменения массы образца в зависимости от его температуры в условиях программированного изменения температуры среды. Естественно, что этим

методом можно исследовать только такие процессы, в которых образуются газообразные вещества, легко удаляемые из исследуемого материала. ТГ-анализ широко используется в исследовательской практике для определения температуры деградации полимеров, влажности материалов, доли органических и неорганических компонентов, входящих в состав исследуемого вещества, точки разложения взрывчатых веществ и сухого остатка растворенных веществ.

Ряд превращений полимеров (сорбция, полимераналогичные реакции, процессы термической или термоокислительной деструкции и др.) сопровождается изменением массы образцов. Для их исследования применяется термогравиметрический метод анализа (ТГА). Метод ТГА заключается в регистрации массы полимера при его превращениях [15].

Различают динамический (ДТГА) и изотермический (ИТГА) термогравиметрический анализ. При проведении ДТГА непрерывно отмечают массу исследуемого вещества в процессе нагревания с определенной скоростью. ИТГА осуществляют нагреванием навески исследуемого вещества при постоянной температуре с определением потери массы образца во время испытаний.

Наиболее широко метод ТГА применяется для изучения термостойкости полимеров. В результате термогравиметрического исследования выявляется зависимость массы образцов полимера от времени при изменении температуры или при ее постоянном значении (кривая ТГ). На основании полученных экспериментальных данных может быть построена дифференциальная кривая для скорости изменения массы вещества (кривая ДТГ) [16].

2.3. Термомеханический анализ

Термомеханический метод исследования основан на измерении зависимости деформации полимера от температуры при действии на образец постоянной нагрузки (напряжения) в течение определенного промежутка времени. При этом используют небольшие по величине напряжения, не приводящие к изменению структуры полимера и накоплению необратимых деформаций, и стандартное время воздействия, равное, как правило, 10 с. В результате получают

термомеханическую кривую, отражающую зависимость деформации от температуры $\varepsilon = f(T)$.

Обычно термомеханические кривые получают при деформации одноосного сжатия, растяжения или сдвига. Одна из возможных и наиболее часто используемых схем термомеханических испытаний при сжатии приведена на рис. 2.3.1. В этом случае используется вариант метода сжатия, в котором подвижный рабочий орган (пуансон) выполнен в виде стержня заведомо меньшего сечения, чем торцевая поверхность образца (метод пенетрации) (рис. 2.3.1а). В ходе исследования происходит постепенное внедрение нагруженного пуансона в массу исследуемого образца (рис. 2.3.1б). Таким образом, на протяжении всего эксперимента рассчитываемое на действующую поверхность (т. е. на площадь торца пуансона) удельное давление остается постоянным.

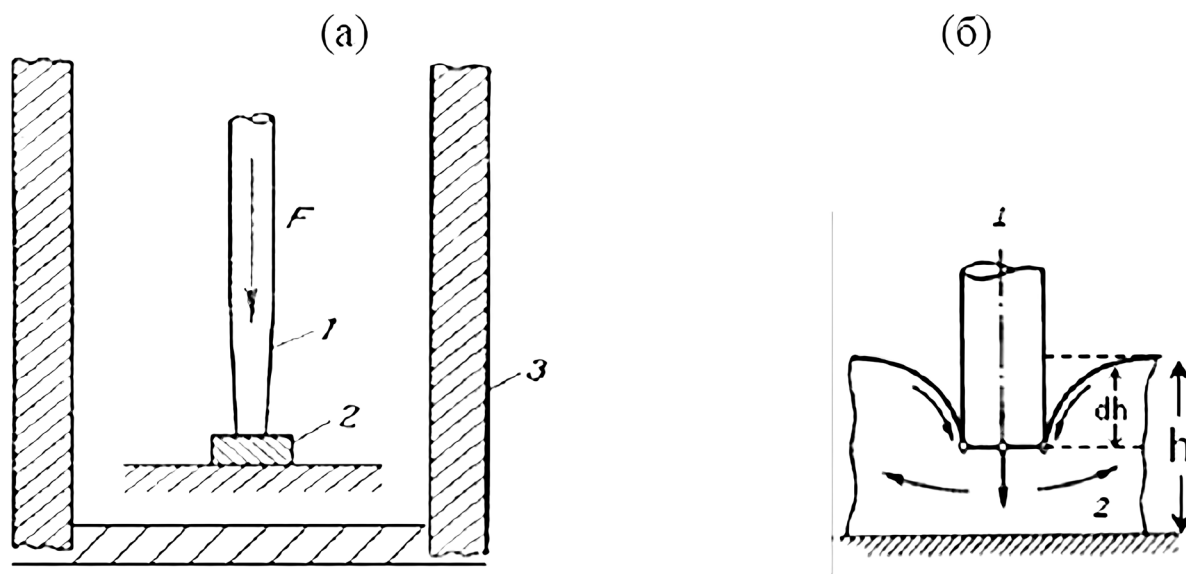


Рис. 2.3.1 — Схема термомеханических испытаний полимера (пояснения см. в тексте): 1 — пуансон, 2 — образец, 3 — термостатируемая ячейка

Деформацию при пенетрации определяют как $\varepsilon = dh/h$, где dh —глубина проникновения пуансона в образец, h — исходная толщина образца. После измерения деформации при фиксированной температуре нагрузку снимают, температуру изменяют и после термостатирования образца вновь прикладывают нагрузку и определяют ε [17].

3. ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ДИНАМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ МОЛЕКУЛ

3.1. Методы ЯМР-спектроскопии

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 , $^{19}_9\text{F}$, $^{14}_7\text{N}$, $^{31}_{15}\text{P}$ 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 (H, C, F и т. д.) с помощью корреляционных таблиц химических сдвигов и каталогов спектров ЯМР.

Этот метод очень широко используется в химии полимеров, поскольку с его 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; совместности 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 [1, 18].

3.2. Спектроскопия в далеком инфракрасном диапазоне

В большинстве случаев спектроскопия в диапазоне FIR использовалась в кристаллографии для определения незначительных вариаций морфологической структуры. Хотя это и не быстрый метод анализа, FIR может дать информацию, которую нельзя получить другими способами. Дальний инфракрасный диапазон, на шкале частот находится между миллиметровым диапазоном средним инфракрасным диапазоном — от 3 до 600 обратных сантиметров.

Спектроскопия в этом диапазоне интересна тем, что там лежат линии поглощения как простых, так и сложных молекул, соответствующие вращательным колебаниям молекулы, межмолекулярному взаимодействию и колебаниям молекулярных комплексов, образующихся в результате межмолекулярного взаимодействия за счет Ван-дер-Ваальсовых и водородных связей. Спектры сложных биологических молекул в этом диапазоне содержат линии, соответствующие вращательным, так называемым торсионным колебаниям, дальнедействующим взаимодействиям (без связей) между функциональными группами молекулы, а также взаимодействиям между атомными группами, связанными через слабые

водородную и Ван-дер-Ваальсову связи. При этом положение и форма линий, их интенсивность сильно зависят от конформации молекулы, от внешней среды, в которой она находится.

Для спектроскопии в далеком ИК диапазоне в настоящее время широко применяются методы:

- терагерцовой спектроскопии (ТГС);
- Фурье-спектроскопии (ФС);
- спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР);
- спектроскопия на лампах обратной волны (СЛОВ).

В Фурье-спектроскопии для работы в дальнем ИК в качестве источника излучения используется ртутная лампа. После прохождения излучения через интерферометр Майкельсона на выходе прибора формируется интерференционная картина. При этом каждой длине волны соответствует определенная интерференционная кривая, получаемая в интерферометре при перемещении подвижного зеркала. Фурье-анализ позволяет преобразовать интерферограмму в спектр, то есть представить сигнал как функцию частоты. Рабочий диапазон — от $20 \dots 40 \text{ см}^{-1}$ до тысяч обратных сантиметров.

Спектроскопия комбинационного рассеяния осуществляется в очень широком спектральном диапазоне. КР спектроскопия на частотах ниже ста обратных сантиметров имеет ряд особенностей, которые ограничивают спектральный диапазон в низкочастотной области. В FIR диапазоне спектры КР имеют сильный фон, на котором видны относительно слабые линии. Фон представляет собой крыло линии Релея, который тем больше и шире, чем больше и тяжелее молекулы исследуемого вещества. Фон обусловлен свойствами вещества и может меняться для одного и того же вещества, в связи с этим спектры КР не обладают абсолютной повторяемостью. При многоканальном детектировании требуется калибровка спектра по частоте, что не всегда абсолютно точно можно сделать в интересующем диапазоне.

В лампе обратной волны (ЛОВ), или лампе обратного хода (ЛОХ), генерация непрерывного излучения происходит при длительном взаимодействии пучка

электронов с электромагнитной волной. Электромагнитная волна, распространяющаяся навстречу пучку, модулирует и группирует электроны. Образующиеся сгустки электронов при своём движении наводят электромагнитное поле в замедляющей системе и отдают ему свою энергию. В качестве детекторов применяют оптико-акустические преобразователи, действие которых основано на воздействии на мембрану переменного давления газа при поглощении им модулированного излучения полупроводниковыми фоторезисторами, либо полупроводниковыми или сверхпроводящими болометрами. С помощью ЛОВ получают непрерывное излучение в диапазоне примерно от 2 см^{-1} до 50 см^{-1} , при этом для перекрытия всего этого диапазона требуется порядка 10 ламп, каждая из которых работает в своём относительно узком спектральном диапазоне с разрешением порядка 10^{-8} см^{-1} .

В импульсной терагерцовой спектроскопии в основном для генерации терагерцового излучения используются дипольные антенны и нелинейные кристаллы на эффекте оптического выпрямления (ОВ), которые обеспечивают когерентное широкополосное излучение в диапазоне от 3 см^{-1} до 100 см^{-1} . Для когерентного детектирования чаще всего используют дипольные антенны и нелинейные кристаллы на электрооптическом эффекте (ЭОЭ). Особенностью ТГС по сравнению другими методами спектроскопии в дальнем ИК диапазоне является то, что при измерениях непосредственно прописывается зависимость поля E от времени, что позволяет осуществлять время-разрешенную спектроскопию.

Метод ТГС появился относительно недавно, поэтому представляет интерес исследование спектров биологических молекул методом импульсной терагерцовой спектроскопии, а также сравнение полученных данных с результатами Фурье-спектроскопии и спектроскопии КР [1, 17, 18].

3.3. 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 получен-

ным данным строят зависимость силы тока от приложенного напряжения (или потенциала рабочего электрода), называемую полярограммой.

Главной величиной в полярографии является потенциал полуволны восстановления ($E_{1/2}$). Его определяют, как точку перегиба на кривой (Рис. 3.3.1), 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 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).

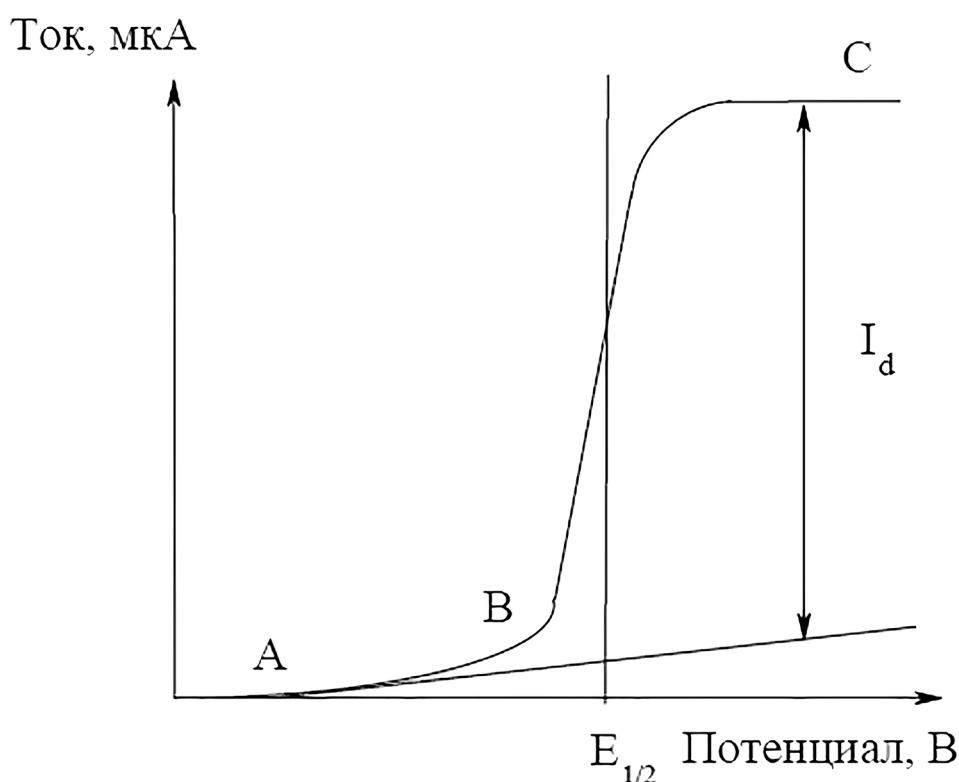


Рис. 3.3.1. Общий вид полярограммы

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 полуволн восстановления мономеров, используя калибровочные графики $C_1 = f(I_d^1)$ и $C_2 = f(I_d^2)$, можно перейти к кинетическим кривым расхода каждого из мономеров в процессе сополимеризации (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 значений активности мономеров r_1 и r_2 [2, 18].

3.4. Обращенная газовая хроматография

Газовая хроматография основана на способности веществ, находящихся в газообразном состоянии, сорбироваться тем или иным сорбентом и затем без каких-либо изменений смываться (элюироваться) с сорбента газом-носителем. Вещества по-разному сорбируются: одни — лучше, другие — хуже, одни прочнее удерживаются на сорбенте, другие — слабее. Поэтому при элюировании одни вещества вымываются медленнее, другие — быстрее. Время, за которое вещество смывается со слоя сорбента газом-носителем, называется временем удерживания t_r .

В классической газовой хроматографии на основании измерений времени удерживания разных веществ проводят идентификацию отдельных веществ и разделение их смесей при пропускании через слой стандартного сорбента. В обращенной газовой хроматографии решается как бы обратная задача — изучение свойств «неизвестного» сорбента путем пропускания через его слой сорбатов с известными характеристиками. При исследовании полимера последний выступает в качестве сорбента.

Исследуемый полимер помещают в хроматографическую колонку либо в виде порошка, либо в виде тонкого слоя, нанесенного на инертный носитель или на стенки колонки, и пропускают через колонку пары различных веществ. Под действием потока газа носителя молекулы сорбата перемещаются вдоль колонки. Скорость этого перемещения обратно пропорциональна константе рас-

пределения сорбата между газовой и полимерной фазами.

Соотношение между концентрацией сорбата в полимере и газовой фазе при установившемся динамическом равновесии определяется эффективностью сорбции данного сорбата конкретным полимером и зависит от природы этих компонентов, от их химического строения и физического состояния, молекулярной массы и др. Использование этих зависимостей позволяет определить при помощи газовой хроматографии многие характеристики полимеров: температуру фазовых переходов, молекулярную массу, коэффициент диффузии низкомолекулярного вещества в полимер, термодинамические параметры взаимодействия полимера с растворителем и полимера с полимером.

В том случае, когда полимер выступает в роли сорбента, происходят два процесса: сорбция проходящего через колонку вещества на поверхности полимера (адсорбция) и сорбция всем объемом полимера (абсорбция). Количество вещества, сорбируемого объемом полимера, существенно зависит от его структуры и плотности упаковки макромолекул, которые резко меняются при фазовых переходах.

Исследования можно проводить практически на любом лабораторном газовом хроматографе. В настоящее время промышленность выпускает довольно широкий спектр различных газовых хроматографов, отличающихся устройством и конструкцией отдельных узлов, однако принцип их действия аналогичен. Наиболее распространены отечественные универсальные хроматографы серий ЛХМ, «Цвет» различных модификаций, а также зарубежные серии «Хром» [10, 18].

3.5. 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:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{l} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (3.5.1)$$

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

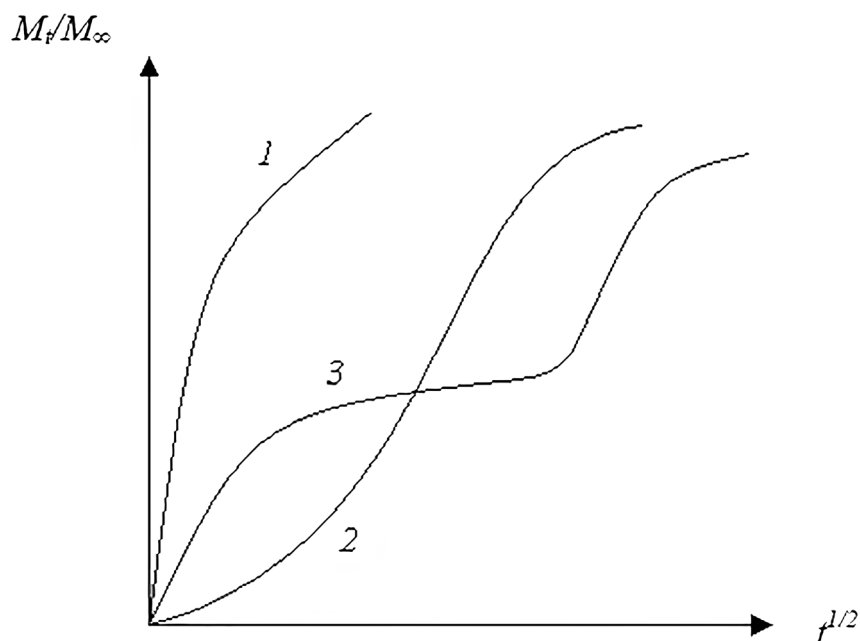


Рис. 3.5.1 Кинетические кривые сорбции: 1 — фиковская диффузия; 2 и 3 — нефиковская диффузия

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. 3.5.1, 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. 3.5.1, 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 [18].

4. СТРОЕНИЕ И СОСТАВ

4.1. УФ-спектроскопия

Ультрафиолетовая (УФ) спектроскопия охватывает коротковолновую область оптического диапазона и с одной стороны примыкает к видимой области спектра, а с другой – к рентгеновской. Длину волн УФ и видимой областей принято выражать в нанометрах (нм). Весь УФ-спектр делят на ближний с длиной волны 400...300 нм, дальний — 300...200 нм — так называемый вакуумный с длиной волны 200...50 нм (при исследовании в области 200 нм применяют специальные вакуумные приборы, так как воздух сильно поглощает жесткое УФ-излучение).

В УФ-спектроскопии используют и спектры излучения, и спектры поглощения. При исследовании полимеров пользуются в основном спектрами поглощения (абсорбционная УФ-спектроскопия). При воздействии света УФ и видимого диапазона значений длин волн происходит возбуждение электронных оболочек молекул вещества, что обусловлено переходом валентных σ - и π -электронов, а также неспаренных (не участвующих непосредственно в образовании связей) электронов из основного состояния в возбужденное с более высокой энергией. Это сопровождается появлением полос поглощения в спектре при длинах волн, соответствующих разности энергий возбужденного и невозбужденного уровней. Каждому электронному уровню молекулы соответствует набор колебательно-вращательных уровней. Так как энергия возбуждения электронных оболочек молекулы обычно значительно сопровождается изменением колебательно-вращательных уровней.

щательного состояния молекулы. Поэтому молекулярно-электронные спектры жидкостей и твердых тел состоят из широких полос.

Для возбуждения валентных электронов, участвующих в образовании разных связей, требуется разная энергия. Наибольшая энергия требуется для возбуждения электронов, участвующих в образовании ординарных связей (σ -связей), наименьшая — для электронов, участвующих в образовании ненасыщенных сопряженных связей. Поэтому большинство насыщенных соединений имеет поглощение в вакуумной УФ-области (до 200 нм).

Возбужденные уровни расположены настолько густо, что поглощение насыщенных соединений сплошное. Избирательное поглощение в УФ и видимых областях спектра характерно для ненасыщенных соединений. Их поглощение определяется наличием в ненасыщенных связях легко возбудимых π -электронов. Группы атомов, ответственные за избирательное поглощение, называют *хромофорами*. Простейшими хромофорами являются группы с изолированными кратными связями $C=C$, $C=C$, $C=O$ и др. Они также имеют поглощение в вакуумной УФ-области спектра или на границе рабочего интервала (около 200 нм) обычных спектрофотометров.

Положение полос поглощения хромофоров (максимум поглощения $\lambda_{\text{макс}}$) и их интенсивность могут значительно изменяться в зависимости от природы групп атомов, присоединенных к молекуле, содержащей хромофор, и не имеющих собственного поглощения. Такие группы называются ауксохромами. Типичными ауксохромами являются группы OH , OCH_3 , NH_2 , $N(CH_3)_2$; к ним можно отнести и атомы галогенов. Под влиянием ауксохрома происходит сдвиг полос поглощения в сторону больших (батохромный эффект) или меньших значений длины волн (гипсохромный эффект) [19].

Смещение полос поглощения и увеличение их интенсивности наблюдаются также при взаимодействии хромофоров между собой. Так, сопряжение этиленовых связей вызывает батохромное смещение поглощения. Взаимодействие с ауксохромами и эффект сопряжения приводят к тому, что поглощение большинства хромофоров наблюдается в ближней УФ и видимой областях спектра, удобных для спектрального анализа. В табл. 4.1.1 представлены некоторые наиболее распространенные простые

хромофоров и положение максимумов их полос поглощения.

Как и большинство насыщенных соединений, не содержащих кратных связей, полимеры прозрачны в ближней УФ и видимой областях спектра (полиолефины, полимеры и сополимеры хлор и фторпроизводных этилена, поливиниловый спирт и др.). Полимеры сложных эфиров акриловых кислот (полиакрилат, полиметакрилат), поливиниловые сложные эфиры (поливинилацетали и т. п.), а также полимерные эфиры карбоновых кислот, содержащие карбонильный хромофор, поглощают на границе вакуумной УФ-области (около 200 нм). Полимеры, содержащие карбоксильный хромофор или бензольные кольца, поглощают в значительной части УФ-области. Спектры полимеров в УФ-области, как правило, невыразительны и не имеют практического применения для исследования структуры.

Таблица 4.1.1. — Характеристические полосы поглощения хромофоров в УФ-спектре

Хромофоры	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Интенсивность полосы поглощения	Возбуждение
$>C=C<$	175...200	Сильная полоса	π-Электронов
$>C=O$	180...195 270...295	То же Слабая полоса	» Свободной электронной пары кислорода
-O-H	185	Полоса средней силы	То же
-N=N-	340...370	Слабая полоса	То же

Фон спектра полимера обычно не мешает изменению оптической плотности хромофоров добавок, вводимых в полимеры (антиоксидантов, пластификаторов, стабилизаторов), поэтому УФ-спектроскопию применяют для анализа примесей в полимерах.

УФ-спектроскопия позволяет исследовать твердые полимеры (пленки, порошки, таблетки, получаемые из тонкоизмельченной смеси полимера и бромида калия) и их растворы. При исследовании растворов используют растворители,

поглощающие свет в области длин волн менее 200 нм, например, предельные углеводороды (гексан, гептан), циклогексан. Можно использовать хлороформ, этилацетат, дихлорэтан, которые поглощают свет в области менее 250 нм, а также воду, спирты и другие соединения, прозрачные для этого диапазона УФ-излучения, который обычно используют в аналитических целях. Выбор растворителя ограничиваются растворимостью полимеров и также возможностью искажения спектров вследствие реакций комплексообразования и ассоциаций между растворителями в УФ-области спектра позволяет использовать поглощающий слой большой толщины, а это существенно при определении малых количеств примесей и добавок. Простота установления точной концентрации и количественных расчетов на основании закона Бугера—Ламберта—Бера — это одно из преимуществ работы с растворами. Преимуществом применения пленок является отсутствие необходимости введения поправок на поглощение растворителя, а также удобство хранения образцов.

Существует два основных типа приборов для УФ-спектроскопических исследований — однолучевой и двухлучевой, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки [18, 20].

4.2. Атомно-силовая микроскопия

Атомно-силовая микроскопия — один из видов сканирующей зондовой микроскопии, основанный на Ван-дер-Ваальсовских взаимодействиях зонда с поверхностью образца. Принцип действия атомного силового микроскопа (АСМ) основан на использовании сил атомных связей, действующих между атомами вещества.

На небольших расстояниях все атомы и молекулы притягиваются. Это притяжение имеет чисто квантовую природу. Оно связано с коррелированными, т. е. согласованными, колебаниями электронов в обоих атомах. Энергия пары атомов, где электроны смещены (поляризованы) одинаковым образом, — чуть меньше, чем энергия пары неполяризованных атомов. И энергия эта спадает с увеличением расстояния между атомами до $1/r^6$.

Общая энергия взаимодействия атомов приближённо описывается формулой Леннарда-Джонса (потенциал типа (6-12)):

$$U(r) = E_0 \left(\left(\frac{r_{\min}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_{\min}}{r} \right)^6 \right). \quad (4.2.1)$$

Здесь первое слагаемое отвечает за отталкивание, оно начинает “работать” при малых расстояниях, когда вторым, притяжением, уже можно пренебречь (рис. 4.2.1.). При этом r_0 — это расстояние между атомами, соответствующее минимальной энергии системы, т. е. наиболее выгодной, а r_{\min} — расстояние, при котором энергия взаимодействия обращается в ноль.

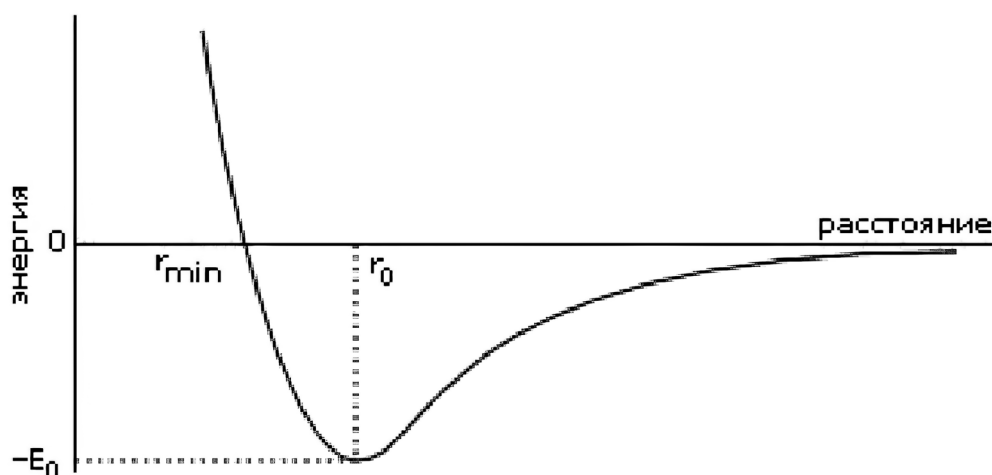


Рис. 4.2.1. Потенциал Леннарда-Джонса (взаимодействие двух атомов)

Силу взаимодействия зонда с образцом можно получить, если просуммировать все такие элементарные взаимодействия для каждого атома зонда. Для зонда, характеризующегося некоторым радиусом кривизны R ($R \gg z$, где z — расстояние от зонда до поверхности, рис. 4.2.2.) и абсолютно плоского образца, в приближении механики сплошных сред сила притяжения будет пропорционально R/z^2 (формула Гамакера), отталкивания — примерно $1/z^8$.

В зависимости от расстояний от иглы до образца возможны следующие режимы работы атомно-силового микроскопа:

- контактный режим (contactmode);
- бесконтактный режим (non-contact mode);
- полуконтактный режим (tappingmode).

Топографические изображения в атомно-силовом микроскопе обычно получают в одном из двух режимов:

- режим постоянной высоты;
- режим постоянной силы.

Важную роль в получении хорошего изображения в АСМ играет приготовление образцов. В ряде случаев особого приготовления образцов не требуется (например, при наблюдении поверхности графита). Однако при работе с (био)химическими веществами и молекулами их обычно каким-то образом адсорбируют на подложке. Например, для наблюдения ДНК её наносят на поверхность слюды, модифицированной ионами двухвалентных металлов.

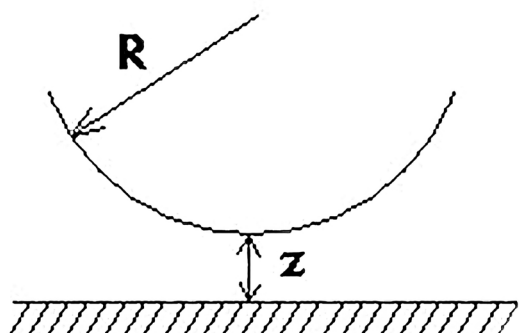


Рис. 4.2.2. Зонд и образец

Хорошее качество изображения молекул получается, когда они погружены в жидкость (обычно в воду). Это происходит потому, что в воде заметно снижаются силы взаимодействия между зондом и образцом, а следовательно, не происходит “залипания”. Наблюдение в водных средах позволяет исследовать процессы *in vitro*, например, самосборку актиновых филаментов [18].

4.3. ИК — спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия — раздел спектроскопии, изучающий взаимодействие инфракрасного излучения с веществами.

Инфракрасная область — это длинноволновая часть спектра с длиной волн от 0,75 до 1000 мкм, которая делится на ближнюю (0,75...2,5 мкм), среднюю (2,5...50 мкм) и дальнюю (50...100 мкм) области. Обычно в ИК-спектроскопии используют не длину волны, а волновые числа $\tilde{\gamma}$ (см^{-1}), которые определяют число волн λ_0 (в вакууме), укладываемых в 1 см: $\tilde{\gamma} = 1/\lambda_0$. Произведение волнового числа и множителя C , равного скорости света в вакууме ($C \approx 3 \cdot 10^{10}$ см/с), представляет собой частоту волны: $\gamma = \tilde{\gamma}C$. В практике спек-

трального анализа волновое число принято для краткости называть частотой и обозначать его γ вместо $\tilde{\gamma}$.

При пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение колебательных движений молекул или их отдельных фрагментов. При этом наблюдается ослабление интенсивности света, прошедшего через образец. Однако поглощение происходит не во всём спектре падающего излучения, а лишь при тех значениях длины волн, энергия которых соответствует энергии возбуждения колебаний в изучаемых молекулах. Следовательно, длины волн (или частоты), при которых наблюдается максимальное поглощение ИК-излучения, могут свидетельствовать о наличии в молекулах образца тех или иных функциональных групп и других фрагментов, что широко используется в различных областях химии для установления структуры соединений.

Экспериментальным результатом в ИК-спектроскопии является инфракрасный спектр — функция интенсивности пропущенного инфракрасного излучения от его частоты. Обычно инфракрасный спектр содержит ряд полос поглощения, по положению и относительной интенсивности которых делается вывод о строении изучаемого образца. Такой подход стал возможен благодаря большому количеству накопленной экспериментальной информации: существуют специальные таблицы, связывающие частоты поглощения с наличием в образце определённых молекулярных фрагментов. Созданы также базы ИК-спектров некоторых классов соединений, которые позволяют автоматически сравнивать спектр неизвестного анализируемого вещества с уже известными и таким образом идентифицировать это вещество.

Инфракрасная спектроскопия является ценным аналитическим методом и служит для исследования строения органических молекул, неорганических и координационных, а также высокомолекулярных соединений. Основным прибором, используемым для подобных анализов, является инфракрасный спектрометр (дисперсионный или с преобразованием Фурье).

Когда инфракрасное излучение с широким спектром частот проходит через пробу, то некоторые частоты поглощаются, в то время как прочие пропу-

скаются без поглощения. Поглощённые частоты соответствуют собственным (резонансным) частотам молекулы либо целочисленному кратному этих частот. Нечто похожее происходит с монохромным светом, который поглощается только в том случае, если его частота идентична соответствующей резонансной частоте в молекуле.

Когда молекула поглощает ИК-излучение, количество энергии в ней возрастает, и она начинает колебаться более интенсивно. Но это возбуждённое состояние длится совсем недолго. Очень скоро возбуждённая молекула в результате столкновений вновь отдаёт избыток своей энергии соседним молекулам, что проявляется в повышении температуры пробы.

ИК-излучение поглощается только в том случае, если происходит взаимодействие изменяющегося в результате молекулярного колебания дипольного момента молекулы с колеблющимся вектором электромагнитного поля [18, 21].

4.4. Дифрактометрия

Метод измерения интенсивности и направления излучения, дифрагированного на кристаллическом объекте с помощью дифрактометра.

Дифрактометры классифицируют по источникам излучения:

- рентгеновские;
- синхротронные;
- нейтронные;
- электронные.

Нейтроннография

Нейтроннография — метод изучения структуры молекул, кристаллов, жидкостей с помощью дифракции (рассеивания) нейтронов имеет много общего с рентгенографией. Дифракция нейтронов — типичное оптическое явление, аналогичное дифракции рентгеновских лучей, в котором ярко проявляются волновые свойства нейтрона.

В частности, нейтроннографический анализ позволяет непосредственно определять положение атомов водорода. Можно думать поэтому, что данный метод при-

несет большую пользу в тех случаях, когда для выяснения строения органических соединений важно точно знать положение водородных атомов, что невозможно при электронографических исследованиях и с большим трудом, лишь в некоторых случаях, выполнимо с помощью рентгеновских лучей. Этот метод в какой-то мере является аналогом электронографического метода. Одной из важнейших задач является установление фазового состава и строения полупроводников.

Для нейтронографических исследований требуются пучки тепловых нейтронов высокой интенсивности. Поэтому нейтронография начала развиваться лишь после строительства ядерных реакторов, т. е. с конца 40-х годов. Аппаратура состоит из достаточно мощного источника нейтронов, в качестве которого может использоваться ядерный реактор (котел), и нейтронного спектрометра. Для получения дифракционных спектров используются тепловые нейтроны, получаемые в ядерных реакторах. Так как характерные межатомные расстояния в твердых и жидких телах составляют порядка 1 \AA , дифракция возможна, если используемые нейтроны имеют энергию порядка $0,06 \text{ эВ}$, что соответствует длине волны излучения порядка 1 \AA .

Исследуемый объект облучается пучком нейтронов, который рассеивается на атомах вещества. Для регистрации рассеяния используются нейтронные спектрометры, при помощи которых измеряется интенсивность рассеивания нейтронов в зависимости от угла дифракции, аналогично рентгеновской дифрактометрии. По полученным дифракционным спектрам восстанавливается атомная структура исследуемого объекта. Нейтронография имеет ряд преимуществ по сравнению с рентгенографией благодаря заключительному расширению числа объектов исследования [22].

Структурная нейтронография

Это один из основных современных методов структурного анализа кристаллов (вместе с рентгеновским структурным анализом и электронографией). Он основан на дифракции нейтронов при их рассеянии атомными ядрами. Вследствие этого структурная нейтронография имеет ряд особенностей. Рассеивающая способность атомов характеризуется атомной амплитудой рассеяния f . Осо-

бый характер взаимодействия нейтронов с ядрами приводит к тому, что атомная амплитуда рассеяния нейтронов f_n (обычно её обозначают буквой b) для различных элементов (в отличие от рентгеновских лучей) несистематическим образом зависит от порядкового номера Z элемента в периодической системе. В частности, рассеивающие способности лёгких и тяжёлых элементов оказываются одного порядка. Поэтому изучение атомной структуры соединений лёгких элементов с тяжёлыми является специфической областью структурной нейтронографии. Прежде всего это относится к соединениям, содержащим легчайший элемент — водород [22].

Нейтронная спектроскопия

Близкие значения энергии тепловых нейтронов и энергии тепловых колебаний атомов в кристаллах позволяют измерять энергию тепловых колебаний в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов с высокой точностью. В этом случае часть энергии нейтрона при взаимодействии передаётся молекуле или кристаллу, возбуждая колебания того или иного типа; возможен и обратный процесс передачи энергии от кристалла нейтрону. Различают неупругое когерентное и некогерентное рассеяния нейтронов. Когерентное неупругое рассеяние медленных нейтронов определяется динамикой всех частиц кристалла и может рассматриваться как столкновение нейтрона с коллективными тепловыми колебаниями решётки — фононами, при котором энергия и импульс сталкивающихся частиц сохраняются. Эксперименты по неупругому когерентному рассеянию нейтронов на монокристаллах исследуемого соединения дают поэтому полную информацию о фононах в кристалле — фононные дисперсионные кривые, что недоступно другим методам исследований. Совпадение экспериментальных результатов с расчётами, сделанными на основе определённой теоретической модели, говорит о справедливости модели, а также позволяет вычислить ряд параметров силового межатомного взаимодействия.

При некогерентном неупругом рассеянии нейтроны рассеиваются отдельными ядрами кристалла, однако, вследствие сильной связи ядер в решётке остальные ядра оказывают влияние на рассеяние медленных нейтронов, так что

и в этом случае в рассеянии принимает участие весь коллектив частиц. Поэтому такое рассеяние можно также рассматривать как нейтрон-фононное столкновение, при котором, однако, сохраняется лишь энергия сталкивающихся частиц, а их импульс не сохраняется. Эксперименты по неупругому некогерентному рассеянию медленных нейтронов на моно- и поликристаллических образцах позволяют получить фонный спектр кристалла. По сравнению с др. методами нейтронная спектроскопия даёт возможность проводить исследования в широком диапазоне волновых векторов и спуститься до очень малых частот ($\sim 20 \text{ см}^{-1}$); кроме того, рассеяние не ограничено в этом случае правилами отбора — в нейтронном эксперименте все колебания активны [18, 22].

Магнитная нейтронография

Атомы некоторых элементов обладают ненулевым спиновым и (или) орбитальным магнитным моментом. Ниже определённой критической температуры магнитные моменты этих атомов в чистых металлах или в соединениях устанавливаются упорядоченно — возникает упорядоченная атомная магнитная структура. Это существенным образом влияет на свойства магнетика. Магнитная нейтронография — практически единственный метод обнаружения и исследования магнитной структуры металлов. Наличие магнитного упорядочения обнаруживается обычно по появлению на нейтронограммах на фоне ядерного рассеяния дополнительных максимумов когерентного магнитного рассеяния, интенсивность которых зависит от температуры. По положению этих максимумов и их интенсивности можно определить тип магнитной структуры кристалла и величину магнитного момента атомов. Неупругое когерентное магнитное рассеяние нейтронов даёт возможность исследовать динамическое состояние магнитоупорядоченных кристаллов, т. е. элементарные возбуждения в таких кристаллах (спиновые волны, или магноны).

Метод нейтронографии позволяет решать широкий круг вопросов, относящихся к различным проблемам структуры вещества, например, проводить исследование строения биополимеров, аморфных тел, микроструктуры специальных сплавов, изучать фазовые переходы и др. [22].

Рентгеновский структурный анализ

Метод исследования структуры вещества по распределению в пространстве и интенсивностям рассеянного на анализируемом объекте рентгеновского излучения. Рентгеновские лучи — электромагнитное ионизирующее излучение, занимающее спектральную область между гамма и ультрафиолетовым излучением в пределах длин волн $0.01 \div 10 \text{ \AA}$. Рентгеноструктурный анализ наряду с нейтронографией и электронографией является дифракционным структурным методом. В его основе лежит взаимодействие рентгеновского излучения с электронами вещества, в результате которого возникает дифракция рентгеновских лучей. Дифракция рентгеновских лучей — рассеяние рентгеновских лучей кристаллами (или молекулами жидкостей и газов), при котором из начального пучка лучей возникают вторичные отклонённые пучки той же длины волны, появившиеся в результате взаимодействия первичных рентгеновских лучей с электронами вещества; направление и интенсивность вторичных пучков зависят от строения рассеивающего объекта. Дифракционная картина зависит от длины волны используемых рентгеновских лучей и строения объекта. Для исследования атомной структуры применяют излучение с длиной волны $\sim 1 \text{ \AA}$, т. е. порядка размеров атомов. Методами рентгеноструктурного анализа изучают металлы, сплавы, минералы, неорганические и органические соединения, полимеры, аморфные материалы, жидкости и газы, молекулы белков, нуклеиновых кислот и т.д. Наиболее успешно этот метод применяют для установления атомной структуры кристаллических тел. Это обусловлено тем, что кристаллы обладают строгой периодичностью строения и представляют собой созданную самой природой дифракционную решётку для рентгеновских лучей.

Разновидности метода:

- метод Лауэ применяется для монокристаллов. Образец облучается пучком с непрерывным спектром, взаимная ориентация пучка и кристалла не меняется. Угловое распределение дифрагированного излучения имеет вид отдельных дифракционных пятен (лауэграмма).
- рентгенодифрактометрический метод.

- Метод Дебая—Шеррера используется для исследования поликристаллов и их смесей. Хаотическая ориентация кристаллов в образце относительно падающего монохроматического пучка превращает дифрагированные пучки в семейство коаксиальных конусов с падающим пучком на оси. Их изображение на фотоплёнке имеет вид концентрических колец, расположение и интенсивность которых позволяет судить о составе исследуемого вещества [18, 22].

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Позволяет получать информацию об атомном составе приповерхностной области в относительных атомных % с погрешностью не хуже 15 относительных %, химическом состоянии атомов поверхностного слоя (в том числе количественно — относительное распределение химических связей для элемента), сведения об электронной структуре приповерхностной области образцов, электронную структуру валентной зоны, спектры потерь энергии электронов, в том числе плазменные потери. Глубина анализа не превышает 100 Å. Площадь анализа определяется возможностями анализатора и составляет от десятой миллиметра до 5x10 мм. Возможно проведение неразрушающего профильного анализа в пределах глубины анализа метода [22].

Малоугловое рентгеновское рассеяние

МУРР дает прямую информацию о структуре и взаимном распределении рассеивающих частиц в просвечиваемом слое образца. Так, в частности, частицы и поры высокодисперсных порошков, как объекты исследований, обладают размерами, полностью соответствующими нанометровому диапазону (1 ÷ 200 нм), и поэтому могут успешно анализироваться методом МУРР. В целом МУРР — это результат взаимодействия рентгеновского излучения с электронами наночастиц изучаемого вещества образца. В области малых углов такое взаимодействие определяется неоднородностями электронной плотности ρ , размеры которых существенно превышают длину волны излучения. С точки зрения информативности и эффективности использования, существенную роль играют: 1) длина волны (λ) используемого излучения; 2) степень поглощения излучения веществом образца; 3) абсо-

лотный уровень интенсивности рассеянного излучения отдельной наночастицей.

Методом МУРР можно исследовать вещества с самой разнообразной внутренней структурой: поли- и монокристаллы, сплавы металлов, поверхностные слои в полупроводниках, аморфные тела, жидкости, золи неорганических веществ, синтетические полимеры и растворы биологических макромолекул. Одной из наиболее общих моделей дисперсной системы как объекта малоуглового рассеяния является ее представление с помощью основной матрицы (например, однородного растворителя) и находящихся в ней наночастиц (вкраплений другой фазы плотности). При этом оказывается, что если все частицы в растворе одинаковы (монодисперсные системы), то интенсивность рассеяния пропорциональна усредненной по всем ориентациям интенсивности рассеяния одной частицей.

Наиболее успешно метод МУРР применяется к следующим классам объектов:

- Биологически активные соединения. С помощью малоуглового рассеяния изучается строение биологических макромолекул и их комплексов (белков, нуклеиновых кислот, вирусов, мембран и др.). При этом удается исследовать строение частиц в водно-солевых растворах, т. е. в условиях, приближенных к условиям их функционирования.
- Полимерные соединения. Малоугловым рассеянием исследуются особенности укладки общие характеристики натуральных и синтетических полимеров как в растворах, так и в твердом состоянии.
- Жидкости и аморфные тела. Применение малоуглового рассеяния дает возможность анализа термодинамических характеристик и кластерной структуры жидкостей, флуктуации плотности и разделения фаз в стеклах и других аморфных телах.
- Поликристаллические и пористые вещества, сплавы, порошки. Малоугловое рассеяние позволяет исследовать различные характеристики дисперсной структуры твердых тел — зоны Гинье-Престона в сплавах, пределы растворимости в твердых растворах, размеры наночастиц в порошках, пор в пористых веществах, кристаллитов в поликристаллах, дефекты в металлах, особенности магнитных систем [18, 22].

4.5. Масс-спектрометрия

В основе 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 [18].

4.6. ЭПР-спектроскопия

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) — это явление резонансного поглощения энергии электромагнитных волн парамагнитными частицами, помещенными в постоянное магнитное поле. Это поглощение

возникает вследствие того, что неспаренные электроны парамагнитных частиц ориентируются в постоянном магнитном поле так, что их собственный момент количества движения (спин) направлен либо по полю, либо против поля. Поглощение представляет собой функцию неспаренных электронов, содержащихся в исследуемом образце. Вследствие поглощения энергии высокочастотного поля образцом появляется сигнал ЭПР. Спектр ЭПР представляет собой зависимость поглощения микроволновой энергии от внешнего магнитного поля. Поглощение энергии сверхвысокочастотного магнитного поля регистрируется либо на экране осциллографа, либо на самописце радиоспектрометра.

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

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

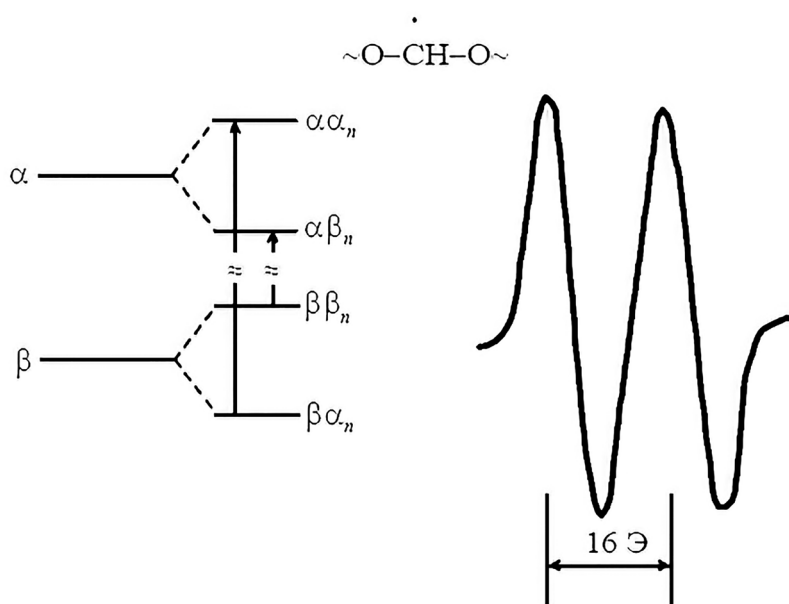


Рис. 4.6.1. Схема появления сверхтонкого расщепления в ЭПР-спектре срединного радикала полиформальдегида

При наложении на неспаренные электроны магнитного поля число энергетических уровней возрастает от одного до двух. В тех случаях, когда система содержит ядра с магнитным моментом, например, протон (H^1), вблизи неспаренного электрона, на магнитный момент электрона влияет ориентация магнитного момента ядра. В результате такого взаимодействия каждый магнитный энергетический уровень электрона расщепляется на ряд подуровней. Это взаимодействие электрона и магнитного ядра называется сверхтонким взаимодействием (СТВ), а расщепление энергетических уровней — сверхтонким расщеплением (рис. 4.6.1) [18, 23].

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

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

5. ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА (ОПРЕДЕЛЕНИЕ ξ -ПОТЕНЦИАЛА)

Причина электрокинетических явлений в том, что на поверхности есть двойной электрический слой, имеющий диффузное строение, и это приводит к тому, что фаза и среда заряжены противоположно. Так как частицы стремятся уменьшить поверхностную энергию, то все они стремятся адсорбироваться на поверхности.

При относительном смещении фаз происходит разрыв двойного электрического слоя по плоскости скольжения.

Например, разрыв двойного слоя может произойти вследствие седиментации или броуновского движения частиц дисперсной фазы. Плоскость скольжения обычно проходит по диффузному слою, и часть его ионов остаётся в дисперсной среде. В результате дисперсионная среда и дисперсная фаза ока-

зываются противоположно заряженными. Потенциал, возникающий на плоскости скольжения при отрыве части диффузного слоя, называется электрокинетическим потенциалом или ξ -потенциалом. Дзета-потенциал, отражая свойства двойного электрического слоя, характеризует природу фаз и межфазного взаимодействия. Так как плоскость скольжения может находиться на разном расстоянии от межфазной поверхности, а это расстояние зависит от скорости движения фаз, вязкости среды, природы фаз и других факторов, то соответственно от всех этих факторов зависит и значение электрокинетического потенциала. Все факторы, влияющие на толщину диффузного слоя, вызывают изменение ξ -потенциала [24, 25].

5.1. Электроосмос

Направленное перемещение жидкости в пористом теле под действием приложенной разности потенциалов.

Прибор для изучения электроосмоса представляет собой U-образную трубку, в одно колено которой впаян капилляр 1 для точного определения количества протекающей жидкости, в другом — между электродами располагается пористое тело 2 (мембрана) из силикогеля, глинозёма и др. материалов.

В прибор наливают воду или водный раствор и отмечают уровень жидкости в капилляре. Если к электродам приложить разность потенциалов, то противоионы диффузного слоя, энергетически слабо связанные с поверхностью твёрдой фазы (мембрана), будут перемещаться к соответствующему электроду и благодаря молекулярному трению увлекать за собой дисперсионную среду (водный раствор). Чем больше потенциал диффузного слоя, тем больше переносчиков зарядов, тем выше скорость перемещения жидкости в пористом теле. Скорость течения жидкости и её направление при постоянной напряжённости электрического поля определяются свойствами мембраны и раствора. Таким образом качественное изучение электроосмоса позволяет однозначно определить знак ξ -потенциала, а количественные измерения — установить зависимость между скоростью переноса жидкости и ξ -потенциалом. Изменяя состав и свойства

дисперсной среды, можно проследить за изменением структуры двойного электрического слоя по изменению значения электрокинетического потенциала [25].

Направленное перемещение жидкости, вызванное внешним электрическим полем напряженностью E , уравнивается действием возникающей силы трения.

В стационарном состоянии общая сила, действующая на любой сколь угодно малый слой жидкости, равна нулю, и он движется с постоянной скоростью параллельно границе скольжения.

Электрическая сила, действующая на слой жидкости dx (в расчете на единицу площади поверхности), равна:

$$dF_{эл} = E\rho dx = -E\varepsilon\varepsilon_0 \frac{d^2\varphi}{dx^2} dx, \quad (5.1.1)$$

где $d\rho$ — заряд слоя жидкости dx ;

ρ — объёмная плотность заряда, выраженная в соответствии с уравнением Пуассона.

Сила трения и её дифференциал, приходящийся на единицу площади (согласно закону Ньютона), составляют:

$$F_{тр} = \eta \frac{du}{dx} \text{ и } dF_{тр} = \eta \frac{d^2u}{dx^2} dx. \quad (5.1.2)$$

При установившемся движении (в стационарном состоянии) $dF_{эл} = dF_{тр}$, т. е. приравниваем (5.1.1) и (5.1.2), получим:

$$\eta \frac{d^2u}{dx^2} = -E\varepsilon\varepsilon_0 \frac{d^2\varphi}{dx^2} dx. \quad (5.1.3)$$

Решение данного уравнения сводится к определению граничных условий интегрирования. При $x = 1$, т. е. на границе скольжения, имеет $\varphi = \xi$ и $u = 0$; при $x = \infty$, т. е. в объёме раствора, $\varphi_\infty = 0$ и $u_\infty = 0$, а $\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_\infty = 0$ и $\left(\frac{du}{dx}\right)_\infty = 0$.

Окончательно получим следующее выражение для постоянной линейной скорости жидкости относительно мембраны:

$$u_0 = \varepsilon\varepsilon_0 \xi / \eta. \quad (5.1.4)$$

Это классическое выражение для скорости движения жидкости при электроосмосе можно получить и на основе представлений двойного электрического

слоя как плоского конденсатора, что и было сделано ещё Гельмгольцем. Более строгий вывод соотношения (5.1.4) был дан Смолуховским, поэтому уравнение (5.1.4) носит название уравнение Гельмгольца—Смолуховского.

Скорость движения дисперсной среды, отнесённая к единице напряжённости электрического поля, называется электроосмотической подвижностью:

$$u_{zo} = u_0/E = \varepsilon\varepsilon_0\xi/\eta. \quad (5.1.5)$$

Уравнение Гельмгольца—Смолуховского чаще записывают относительно ξ -потенциала:

$$\xi = \frac{\eta u_0}{\varepsilon\varepsilon_0 E}. \quad (5.1.6)$$

В уравнения (5.1.5) и (5.1.6) входит электроосмотическая линейная скорость, которую при обработке экспериментальных данных удобнее заменить на объёмную скорость течения жидкости. Используя закон Ома, получим:

$$\frac{u_0}{E} = \frac{UN}{I}, \quad (5.1.7)$$

где U — внешняя разность потенциалов;

I — сила тока;

N — удельная электропроводность.

Окончательное выражение будет иметь вид:

$$\xi = \frac{\eta NU}{\varepsilon\varepsilon_0 I}. \quad (5.1.8)$$

Анализ данного соотношения показывает, что оно справедливо как для единичного цилиндрического капилляра, так и для системы капилляров различной формы, поскольку в это уравнение не входят их геометрические параметры.

Уточним значение электропроводности. Явление электроосмоса наблюдают в узких капиллярах.

При подключении электрического тока наблюдается движение жидкости, N и N_v будет разная. Ионы адсорбируются на стенках капилляра. Электропроводность будет больше в капилляре.

$$N = N_v + \frac{N^S \theta}{c}, \quad (5.1.9)$$

где: κ^S — поверхностная проводимость (избыток электропроводности, связанный с наличием на стенках капилляра двойных электрических слоёв).

θ — длина окружности капилляра.

S — сечение капилляра [18, 25].

5.2. Электрофорез

Направленное перемещение частиц дисперсной фазы под действием приложенной разности потенциалов (электрофорез) можно наблюдать в седиментационно устойчивых дисперсных системах. При наложении на такую систему внешней разности потенциалов происходит разрыв двойного электрического слоя по плоскости скольжения, в результате чего частица получает определённый заряд и перемещается к соответствующему электроду.

При электрофорезе можно непосредственно измерять скорость движения частиц. Электрофорез удобно наблюдать с помощью прибора, который представляет собой U-образную трубку, в колена которой вставлены электроды.

Трубку заполняют до уровня а-а исследуемым золев, на поверхность которого наливают контактную жидкость, имеющую одинаковую с золев электропроводность, и на электроды подают напряжение. Через определённые промежутки времени отмечают уровень золя в обоих коленах трубки. Естественно, что скорость перемещения частиц дисперсной фазы определяется значением ξ -потенциала на частицах твёрдой фазы.

Полученное ранее дифференциальное уравнение (5.1.3) справедливо для электрофореза, так как оно было выведено из баланса движущих сил процесса. Отношение скорости движения дисперсной фазы к напряжённости электрического поля при электрофорезе называют электрофоретической подвижностью:

$$u_{\text{эф}} = u_0/E = \varepsilon\varepsilon_0 \xi/\eta; \quad (5.2.1)$$

$$\xi = \frac{\eta u_{\text{эф}}}{\varepsilon\varepsilon_0 E}. \quad (5.2.2)$$

При выводе соотношений (5.2.1) и (5.2.2) принимаются следующие ограничения:

- частицы движутся в однородном электрическом поле;
- частицы могут иметь любую форму, и они не проводят электрический ток;
- толщина двойного электрического слоя должна быть значительно меньше размера частиц.

Экспериментально определённые значения подвижности оказываются меньше расчетных. Несовпадение экспериментальных и теоретических значений электрофоретической подвижности определяется двумя эффектами: релаксационным эффектом и электрофоретическим торможением.

Релаксационный эффект проявляется в нарушении симметрии диффузного слоя вокруг частицы при относительном движении фаз в противоположные стороны. Возникает внутреннее электрическое поле (диполь), направленное против внешнего поля.

Для восстановления равновесного состояния системы требуется некоторое время — время релаксации. Оно достаточно велико, и система не успевает прийти в равновесие, в связи с чем эффективная напряжённость электрического поля E уменьшается, а следовательно, определяемое экспериментально значение $u_{эф}$ и расчетное значение ξ -потенциала получаются заниженными.

Электрофоретическое торможение обусловлено сопротивлением движению частицы, обратной потоком противоионов, который увлекает за собой жидкость. Вследствие этого электрофоретическая скорость уменьшается. Гюккель, основываясь на теории сильных электролитов, установил, что в уравнение (III.10) необходимо ввести множитель $2/3$ как поправку на электрофоретическое торможение. В дальнейшем было показано, что электрофоретическое торможение является функцией размера частицы и толщины диффузного слоя. Поправка Гюккеля необходима, если толщина диффузного слоя значительно превышает размер частицы; при условии соизмеримости этих параметров её значение может находиться в пределах от $2/3$ до 1 [25].

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ

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 [18].

6.1. Седиментация

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^2x). Сила сопротивления выражается законом Стокса (для сферических частиц):

$$v(d_{\text{ч}} - d_0)w^2x = 6\pi\eta r \frac{dx}{dt} \text{ или } vd_{\text{ч}} \left(1 - \frac{d_0}{d_{\text{ч}}}\right)w^2x = 6\pi\eta r \frac{dx}{dt} \quad (6.1.1)$$

где r — радиус оседающей шарообразной молекулы;

$\frac{dx}{dt}$ — скорость оседания;

$d_{\text{ч}}$ и d_0 — плотность частицы и среды.

Если оседают макромолекулы, то

$$vd_{\text{ч}}N_A = M \text{ и } \bar{v}_2 \cong \frac{1}{d_{\text{ч}}},$$

где \bar{v}_2 — парциальный удельный объем полимера в растворе. Тогда

$$M = \frac{RTS_0}{D_0(1 - \bar{v}_2d_0)^2} \quad (6.1.2)$$

где S_0 — константа седиментации; D_0 — коэффициент диффузии.

Коэффициент диффузии см. в главе 6.2. Диффузия. 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.

Так как:

$$S = \frac{dx/dt}{w^2} = \frac{d \ln x}{w^2 dt^2} \quad (6.1.3)$$

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 (6.1.2).

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 [18].

6.2. 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:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}, \quad (6.2.1)$$

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.:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 N_A d = M, \text{ откуда } r^3 = \frac{3M}{4\pi N_A d}. \quad (6.2.2)$$

Выразив r из уравнения Эйнштейна (6.2.1), и подставив его в уравнение (6.2.2), получим выражение для молекулярной массы шарообразной молекулы:

$$M = \frac{R^3 T^3 d}{162 \pi^2 \eta^3 N_A^2 D^3}. \quad (6.2.3)$$

Если молекула не шарообразна, то водится поправка, учитывающая отношение коэффициентов диффузии шарообразной и не шарообразной 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:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2 c}{dx^2}. \quad (6.2.4)$$

Методы определения коэффициента диффузии основаны на измерении скорости размывания границы между раствором исследуемого полимера и растворителем [18, 24].

6.3. 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 темпера-

тура, 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.

Времена жизни измеряются электронной системой, работающей по принципу преобразования интервалов времени в амплитуду электрических импульсов. Схема регистрирует время между двумя событиями: появлением первичных γ -квантового источника, и квантов, сопровождающих аннигиляцию позитронов.

После регистрации 10^5 и — 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 . —

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

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

$$\tau_3 = \frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{R_3}{R_0} \right) + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2R_3}{R_0} \right) \right]^{-1}, \quad (6.3.1)$$

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 . Аналогично уравнение применяют в случае нескольких времен жизни о-Рс. В предположении сферической геометрии по известному радиусу находят объем ЭСО (v_f) или распределение по объемам.

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.

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 $v_f N$ [18, 24].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров [Текст] / А.А. Тагер. — М.: Научный мир, 2007. — 573 с.
2. Лосев И.П., Тростянская Е.Б. Химия синтетических полимеров [Текст] / И.П. Лосев, Е.Б. Тростянская. — М.: Химия, 1971. — 616 с.
3. Литманович, Е.А. Методическая разработка к спецпрактикуму «растворы полимеров» [Текст] / Е.А. Литманович. — М.: Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет кафедра высокомолекулярных соединений, 2017. — 39 с.
4. Бочаров, К.В. Методы статического и динамического рассеяния света для исследования наночастиц и макромолекул в растворах [Текст] / К.В. Бочаров, Н. И. Марукович, А.Ю. Куксин. — М.: МФТИ, 2016. — 40 с.
5. Захарченко, В.Н. Коллоидная химия [Текст]: учеб. для медико-биолог. спец. вузов / В.Н. Захарченко. — 2 изд. — М.: Высш. школа, 1999. — 238 с.
6. Гуськова, В.П. Хроматографические методы разделения и анализа [Текст] / В.П. Гуськова, Л.С. Сизова. — 2 изд. — Кемерово: Кемеровский технологический институт пищевой промышленности (университет), 2015. — 158 с.
7. Благодатских, И.В. Гель-проникающая хроматография полимеров [Текст] / И.В. Благодатских. — М.: Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова. Научно-образовательный центр по физике и химии полимеров, 2010. — 9 с.
8. Houlgate, P. Guide to Improving Analytical Quality in Chemistry [Text] / P. Houlgate, E. Lee. — Teddington: LGC, 1999. — 29 p.
9. Saunders, G. Analysis of polyolefins by gel permeation chromatography [Text] / G. Saunders, B. MacCreath / Agilent Technologies, Inc., 2011. — 28с.
10. Заворотный, В.Л. Учебное пособие по курсу «Аналитическая химия» (Хроматография) [Текст] / В.Л. Заворотный, Н.А. Калачева, Н.К. Зайцев. — М.: Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, 2005. — 33 с.
11. Торопцева, А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии вы-

сокомолекулярных соединений [Текст] / А.М. Торопцева, К.В. Белгородская, В.М. Бондаренко. — Л.: Химия, 1972. — 416 с.

12. Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров [Текст] / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. — Казань: КГТУ, 2002. — 604 с.

13. Берг, Г.Г. Введение в термографию [Текст] / Г.Г. Берг. — Изд. 2-е, доп. — М.: Наука, 1969. — 396 с.

14. Емелина, А.Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия [Текст] / А.Л. Емелина. — М: Лаборатория химического факультета, МГУ, 2009. — 42с.

15. Шестак, Я. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ пер. с англ. [Текст] / Я. Шестак. — М.: Мир, 1987. — 456 с.

16. Корзанов, В.С. Термогравиметрия [Текст]: учеб. пособие для студентов 3-го курса химического факультета / В.С. Корзанов, М.Г. Котомцева, Р.И. Юнусов. — Пермь: Перм. ун-т, 2007. — 71 с.

17. Голубев, В.Б. Специальный практикум по физико-химическим и физико-механическим методам исследования полимеров. Часть 1 (Теория) [Текст] / В.Б. Голубев. — М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2013. — 112 с.

18. Замышляева, О.Г. Методы исследования современных полимерных материалов [Текст] / О.Г. Замышляева. — Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. — 90 с.

19. Аввакумова, Н.И. Практикум по химии и физике полимеров [Текст] / Н.И. Аввакумова, Л.А. Бударина, С.М. Дивгун. — М.: Химия, 1990. — 304 с.

20. Бурилов, В.А. Современные физико-химические методы исследования в органической химии [Текст] / В.А. Бурилов, Л.З. Латыпова, О.А. Мостовая, Г.А. Чмутова, Л.С. Якимова. — Казань: Казан. ун-т, 2014. — 131 с.

21. Преч Э., Бюльманн Ф., Афвольтер К. Определение строения органических соединений [Текст] / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Афвольтер. — М.: Мир, 2006. — 441 с.

22. Николаенко, И.В. Дифракционные методы исследования твердых неорганических веществ [Текст] / И.В. Николаенко, С.Ф. Катышев, Н.В. Таракина. — Екатеринбург: Министерство образования и науки Российской Федерации. Уральский федеральный университет имени Первого Президента России Б.Н. Ельцина, 2016. — 52 с.

23. Кукаев, Е.Н. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса [Текст] / Е.Н. Кукаев, А.Ю. Куксин, А.О. Тишкина. — М.: МФТИ, 2016. — 37 с.

24. Болдырев, А.И. Физическая и коллоидная химия [Текст] / А.И. Болдырев. — 2 изд. — М.: Высшая школа, 1983. — 408 с.

25. Григоров, О.Н. Электрокинетические явления [Текст] / О.Н. Григоров. — М.: «Наука», 1973. — 191 с.

Учебное издание

**Липин Вадим Аполлонович
Горкина Татьяна Евгеньевна**

Теоретические и экспериментальные методы исследования в химии полимеров

Редактор и корректор В.А. Басова
Техн. редактор Л.Я. Титова

Учебное электронное издание сетевого распространения

Системные требования:
электронное устройство с программным обеспечением
для воспроизведения файлов формата PDF

Режим доступа: http://publish.sutd.ru/tp_get_file.php?id=202016, по паролю.
- Загл. с экрана.

Дата подписания к использованию 16.05.21 г. Рег. № 1/21

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД
198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.