

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДВНЗ «ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМ. ВАСИЛЯ СТЕФАНІКА»  
ФАКУЛЬТЕТ ПРИРОДНИЧИХ НАУК

СХВАЛЕНО  
на засіданні кафедри хімії

Протокол № \_\_\_\_\_  
Від 28.08 2019 р.

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ  
З ДИСЦИПЛІНИ  
“АНАЛІЗ ПОЛІМЕРІВ”

Освітня програма магістра

Спеціальність 102 Хімія

Підготували: \_\_\_\_\_ доц. Федорченко С.В.

\_\_\_\_\_ доц. Хацевич О.М.

Івано-Франківськ,  
2019

## Лекція 1.

**Тема.** Ідентифікація полімерів, хімічний якісний і кількісний аналіз полімерів.

**Мета.** Визначати полімери методами випробовування та за допомогою хімічного якісного і кількісного аналізу.

### План.

1. Ідентифікація полімерів.
2. Методи якісного і кількісного аналізу.

### 1. Ідентифікація полімерів.

**Ідентифікація полімерів** – це встановлення тотожності розпізнаваного полімеру з відомою сполукою щодо достатнього числа ознак.

Для ідентифікації полімерів потрібно визначити більшу кількість ознак і параметрів, ніж при ідентифікації низькомолекулярних сполук.

Для **повної ідентифікації** полімерів необхідно встановити:

- 1) хімічний склад;
- 2) молекулярну масу і полідисперсність;
- 3) характер функціональних кінцевих і бічних груп макромолекул;
- 4) просторову будова макромолекул (конфігурацію ланцюгів);
- 5) характер приєднання ланок у ланцюгах макромолекул;
- 6) приналежність до високомолекулярних сполук.

**Ідентифікацію** полімерів і олігомерів проводять у **2 етапи**:

- перший етап – первинне попереднє встановлення природи речовини методами випробування полімерів;
- другий етап – остаточне встановлення структури полімерів методами якісного і кількісного аналізу.

## **Методи випробування полімерів**

Випробування полімерів значною мірою відрізняються від типових методів дослідження органічних сполук. Це викликано їх характерними фізичними властивостями, а саме: високою молекулярною масою, полідисперсністю, різним ступенем кристалічності, розгалуженням тощо.

Дуже часто для випробувань використовують зразки, що містять вже готову пластичну масу, тобто, полімер, наповнювач, пластифікатори, стабілізатори, пігменти і інші добавки. Це ускладнює аналізи, оскільки спочатку з пластичної маси (суміші) необхідно виділити чистий полімер.

Випробування складається з таких основних стадій:

- 1) приготування зразка;
- 2) виділення полімеру;
- 3) власне випробування.

### *Приготування зразка*

Найбільш зручним для досліджень є полімер у вигляді порошку. У разі, коли отримання порошку є неможливим, необхідно зразок подрібнити з використанням млинка з додаванням сухого льоду. Необхідно також звернути увагу на те, щоб під час подрібнення не розігрівався зразок. При нагріві можуть відбуватися різноманітні хімічні зміни полімеру.

### *Виділення полімеру*

Щоб отримати правдиві результати, необхідно досліджувати хімічно чистий полімер. Для того необхідно полімер виділити з композиції. Основними компонентами пластичних мас є: пластифікатори, стабілізатори, пігменти, змащувальні речовини, наповнювачі, поверхнево-активні речовини.

Основним способом виділення полімеру є розчинення зразка у відповідному розчиннику. Наповнювачі, стабілізатори, які є неорганічними речовинами, не розчиняються і залишаються у вигляді осаду. Після відділення осаду полімер висаджується з розчину розчинником, в якому він не є

розчинний, але в ньому розчиняються інші компоненти даної полімерної композиції (пластифікатори, стабілізатори і ін.). Пластифікатори можуть бути також усунені з полімеру екстракцією відповідним низькокиплячим розчинником. Необхідно звернути увагу на те, щоб розчинник навіть частково не розчиняв полімер і не абсорбувався полімером.

Розчинники і осаджувачі підбирають методом спроб і помилок або на підставі відповідних літературних даних.

Часто полімер може висаджуватись у вигляді емульсії. У такому разі перед осадженням полімеру емульсією необхідно коагулювати додаванням відповідної неорганічної солі, діалізу або охолодженням розчину. Після відділення полімеру осадженням або центрифугуванням необхідно декілька разів промити полімер осаджувачем і далі добре висушити при кімнатній температурі і та пониженому тиску.

Як осаджувачі використовують леткі продукти, які можна було би легко відділити від полімеру без підвищення температури. Підвищення температури може викликати незворотні зміни полімеру (зшивку або деградацію).

#### *Випробування*

Для випробування використовують такі методи:

- 1) зовнішній огляд матеріалу
- 2) визначення розчинності;
- 3) дослідження в полум'ї;
- 4) піроліз;
- 5) визначення термостабільності;
- 6) визначення густини;
- 7) визначення температури перетворень полімерів: температури топлення, температури склування;
- 8) елементний аналіз на визначення окремих елементів;
- 9) проба Лібермана-Шторха-Моравського.

### Визначення зовнішнього вигляду.

Оцінку зовнішнього вигляду здійснюють за:

- кольором,
- агрегатним станом,
- запахом,
- прозорістю,
- твердістю,
- еластичністю,
- крихкістю.

Результати зовнішнього огляду зіставляють з наявними літературними даними для відомих полімерів і роблять попередні висновки про природу полімеру.

### Визначення розчинності.

**Розчинність** полімерів – це одна із характерних їх особливостей. Загалом всі полімери є розчинні. Процес розчинення відбувається через стадію **набухання**.

**Набухання полімерів** – це зміна їхньої маси і об'єму при взаємодії з низькомолекулярними рідкими або газоподібними сполуками, що супроводжуються зміною структури високомолекулярних сполук з утворенням термодинамічно стійких систем. Набухання полімерів можна розглядати як одnobічне змішування, тобто проникнення молекул низькомолекулярного компонента в полімер. Макромолекули полімеру не можуть проникнути у низькомолекулярний компонент через їх великі розміри і незначну рухливість. Набухання є характерною особливістю полімерів і передує їхньому розчиненню (якщо вони взагалі розчинні). Низькомолекулярні сполуки, в тому числі й деструктовані полімери, розчиняються, минаючи стадію набухання.

Набухання полімерів буває обмеженим і необмеженим. Необмежене набухання, характерне для лінійних і розгалужених полімерів, при надлишку низькомолекулярної розчинюючої речовини призводить до утворення істинного розчину полімеру. Обмежене набухання, характерне для лінійних і розгалужених полімерів, що взаємодіють з поганим розчинником, а також для полімерів, що мають просторову структуру. Істинний розчин при цьому не утворюється. Процес обмежується лише стадією поглинання низькомолекулярної рідини полімером. Просторові полімери набухають тільки за зміни умов (температури, концентрації компонентів). При обмеженому набуханні ланцюги макромолекул полімеру лише розсуваються, але повністю не відокремлюються один від одного. Причиною цього є те, що енергія взаємодії макромолекул полімеру з молекулами низькомолекулярної рідини менша, ніж енергія взаємодії макромолекул полімеру між собою.

Обмежене набухання оцінюють за ступенем набухання, тобто відношенням об'єму або маси набухлого зразка до об'єму або маси вихідного зразка. Ступінь набухання  $a$ , виражений у відсотках при ваговому методі визначення, обчислюється за формулою 1:

$$a = ((m - m_0) / m_0) \cdot 100\% \quad (1)$$

де  $m_0$  – маса вихідного полімеру;  $m$  – маса набухлого полімеру, г.

При визначенні об'ємів полімеру до і після набухання, ступінь набухання полімеру обчислюють за формулою (2):

$$a = ((V - V_0) / V_0) \cdot 100\% \quad (2)$$

де  $V_0$  – об'єм вихідного полімеру, мл;  $V$  – об'єм набухлого полімеру, мл.

Набухання полімерів обумовлюється такими факторами:

- природою полімеру, низькомолекулярної рідини та її парів;
- рухливістю і гнучкістю ланцюгів макромолекул полімеру;

- величиною молекулярної маси або ступеню полімеризації полімеру;
- надмолекулярною структурою полімеру,
- наявністю поперечних хімічних зв'язків між макромолекулами;
- температурою системи і концентрацією компонентів.

Великий вплив на процес набухання має полярність полімеру і низькомолекулярної рідини. Якщо молекули зазначених компонентів близькі за полярністю, набухання відбувається тому, що енергія взаємодії між однорідними і різнорідними молекулами приблизно однакова. Якщо ланцюг макромолекул полімеру і молекули низькомолекулярної рідини розрізняються за полярністю, набухання не спостерігається. Такі полярні полімери, як целюлоза, полівініловий спирт, желатина не набухають у неполярних рідинах – вуглеводнях і добре набухають у воді. Полімери, що містять у макромолекулах групи атомів середньої полярності, краще набухають і розчиняються в рідині середньої полярності. Так, поліметилметакрилат не набухає і не розчиняється у воді, в насичених вуглеводнях, але необмежено набухає і розчиняється у дихлоретані.

Підбираючи розчинники, слід керуватися таким правилом: полімери розчиняються краще в розчинниках, які ближче до них за хімічною природою, речовини, що мають полярні і неполярні групи добре розчиняються в сумішах полярних і неполярних розчинниках, і не розчиняються у власних мономерах: галогеномісткі полімери – в галогеномістких розчинниках, натуральний каучук – у бензинах тощо.

Розчинність полімеру у певному розчиннику може змінюватися залежно від молекулярної маси, розгалуження і ступеня кристалічності. В загальному випадку збільшення молекулярної маси і ступеня кристалічності зменшує його розчинність, тоді як розгалуження молекул призводить до зростання розчинності. Зшиті полімери здатні тільки набухати. Різко погіршується розчинність полімерів, які пройшли термообробку.

Отримані результати спостережень зіставляють з даними таблиці розчинності відомих полімерів і роблять висновки про приналежність досліджуваного полімеру до певного класу сполук. При цьому слід мати на увазі, що тільки при нагріванні розчиняються поліетилен і поліформальдегід. При нагріванні до високих температур, близьких до температури плавлення, розчиняються кристалічні полімери. У сильнополярних розчинниках розчиняються полярні полімери (наприклад, поліамід ПА-66 – в мурашиній кислоті.). Важливою характеристикою є в'язкість розчинів полімерів

**В'язкість** – це внутрішнє тертя рідин, або здатність текучих тіл чинити опір переміщенню однієї їх частини щодо іншої. Розчини ВМС мають аномально високу в'язкість порівняно з розчинами електролітів та навіть колоїдних систем. Так вже при масовій частці полімеру 0,05% його розчин має значну більшу в'язкість, ніж вода. Підвищена в'язкість розчинів ВМС обумовлена, як взаємодією ланцюгів полімеру між собою, так і взаємодією з молекулами води. Молекули ВМС мають великі розміри, переплітаються між собою, їх полярні групи утворюють великі гідратні оболонки. Колоїдні розчини також мають більшу в'язкість, ніж справжні розчини, хоча вони і поступаються в'язкості розчинів ВМС. На відміну від молекул ВМС колоїдні частинки мають форму близьку до сферичної.

$$\eta = \eta_0 + (1 + \alpha \cdot \varphi)$$

В'язкість розчинів ВМС описується рівнянням Штаудінгера, яке враховує молекулярну масу:

$$\eta_{\text{питома}} = K \cdot M \cdot C \quad \left( \eta_{\text{питома}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \right)$$



де  $K$  – коефіцієнт характерний для даного типу полімеру;  $M$  –молекулярна маса полімеру;  $C$  – концентрація полімеру;  $\eta$  – в'язкість розчину полімеру;  $\eta_0$  – в'язкість розчинника.

За величиною в'язкості розчинів ВМС можна вирахувати середню молекулярну масу полімеру, що використовується в наукових дослідженнях та для контролю технологічних процесів при виробництві ВМС.

Розчин ВМС, у якому молекули взаємодіють між собою та молекулами води, має більшість в'язкість, ніж колоїдні розчини, в яких частинки відштовхуються одна від одної і взаємодіють лише з молекулами води.

В'язкість розчинів вимірюють методами віскозиметрії та падаючої кульки. В методі віскозиметрії фактично вимірюють не в'язкість, а швидкість протікання рідини через трубку певного діаметру (тобто оцінюють текучість), з подальшими розрахунками в'язкості. В методі падаючої кульки вимірюють час опускання кульки на дно циліндра заповненого рідиною.

Таблиця 1.

Якісне визначення розчинності полімерів

<b>Полімерна сполука</b>	<b>Розчинник</b>	<b>Осаджувач</b>	<b>Співвідношення розчинник:осаджувач</b>
1	2	3	4
Пентапласт	Циклогексан	Суміш етанолу з гексаном (1:1)	1:5
Полібутилметакрилат	Ацетон	Метанол	1:6
Полівінілацетат	Метанол, етанол	Вода, діетиловий етер	1:6
Полівінілбутираль	Етанол	Вода, діетиловий етер	1:10
Полівініловий спирт	Вода, диметилформамід	Метанол, етанол	1:5

1	2	3	4
Полівінілхлорид	Дихлоретан, тетрагідрофуран	Метанол, етанол	1:5
Поліізобутилен	Бензол	Метанол, етанол	1:6
Полі метилметакрилат	Бензол, дихлоретан	Метанол, етанол, бензин	1:10...15
Полістирол	Бензол, дихлоретан	Метанол, етанол	1:5...6
Естери целюлози	Ацетон, метиленхлорид, суміш метиленхлориду з метанолом (9:1)	Вода, діетиловий етер	1:5...6
Сополімер вінілхлориду з вінілацетатом	Дихлоретан, тетрагідрофуран, ацетон	Метанол, етанол	1:6...10

### Дослідження в полум'ї

Вивчають поведінку зразка полімеру в полум'ї пальника. Уважно стежать за процесом і відзначають характерні особливості горіння:

- колір полум'я,
- легкість горіння,
- самозатухання,
- запах,
- наявність кіптяви і диму,
- вигляд газів, що виділяються,
- залишок після повного спалювання.

Нагрівання необхідно проводити повільно. Якщо полум'я є сильним, то надзвичайно швидко настає розклад, що не дозволяє спостерігати за вищенаведеними явищами.

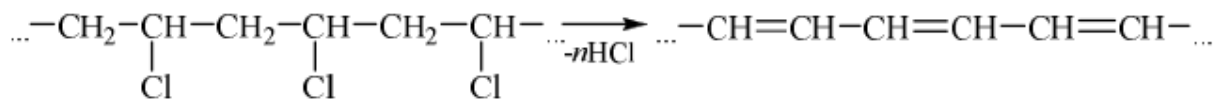
## Ідентифікація полімерів за горючістю

Полімер	Горючість	Особливості горіння	Запах	Колір золи
1	2	3	4	5
Поліетилен (ПЕ)	Добра	Плавиться, горить, утворюючи краплі	Характерний для парафіну	Чорний
Поліпропілен (ПП)	Добра	Плавиться, горить, краплі майже не утворює	Також	Чорний
Полівінілхлорид (ПВХ)	Погана	Колір полум'я, характерний для хлорвмісних речовин, з горінням полімеру утворюється чорний дим, гасне з видаленням вогню	Специфічний, різкий	Чорний
Полівініловий спирт (ПВС)	Добра	Сильно горить зі спалахом, плавиться	Шерсті	Ясно-попелистий
Полістирол (ПС)	Добра	Горить з утворенням чорного диму, сильно сідає з наближенням вогню	Характерний для мономеру	Чорний
Полівініліденхлорид (ПВДХ)	Середня	Сідає з наближенням вогню, горить зеленуватим полум'ям	Специфічний, різкий	Чорний
Полікарбонат (ПК)	Середня	Горить з виділенням чорного диму	Відсутній	Чорний

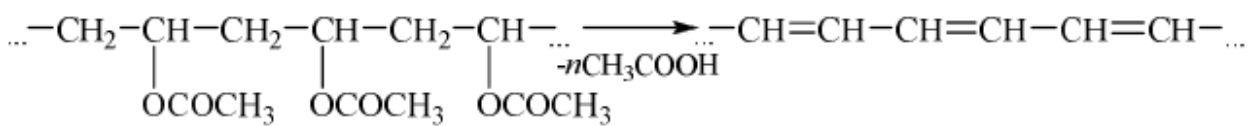
1	2	3	4	5
Поліамід (ПА)	Середня	Горить блакитним полум'ям, гасне з видаленням вогню, плавиться	Специфічний	Ясно-жовтий
Фторопласт (ФТП)	Погана	Горить погано	Відсутній	Попіл не утворюється
Поліетилентерефталат (ПЕТФ)	Середня	Горить з утворенням кіптю, плавиться, сідає	Специфічний	Чорний
Целофан (Ц)	Добра	Горить добре, подібно паперу	Паперу	Залишається небагато попелу
Ацетилцелюлоза (АЦ)	Середня	Повільно горить з утворенням чорного диму, плавиться, гасне з видаленням вогню	Оцтової кислоти	Чорний
Гідрохлорид каучуку (ГК)	Погана	Дуже погано горить, сідає з видаленням вогню	Гуми	Чорний

## Піроліз

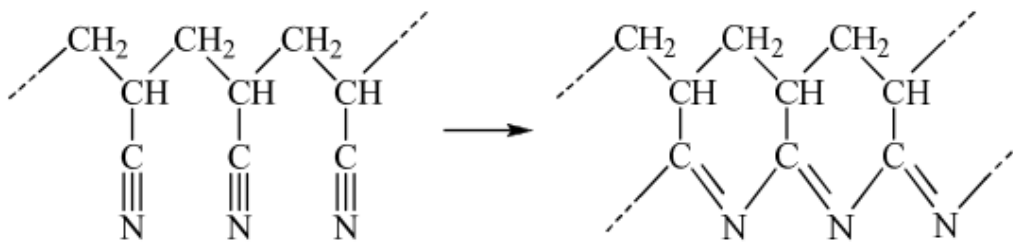
**Піроліз** – це розкладання речовини з відгонкою газоподібних продуктів через шар дистильованої води. Найкраще піроліз проводити в закритій посудині при пониженому тиску і певній температурі. У такому разі отримують найкращі результати. Якщо така апаратура з'єднана з газовим хроматографом або інфрачервоним спектрофотометром, можна отримувати цілком достовірну інформацію відносно будови досліджуваного полімеру. Типові схеми розкладу



полівінілхлорид



полівінілацетат



поліакрилонітрил

## Продукти розкладу деяких типових полімерів

Полімер	Структурна ланка	Продукти деструкції
1	2	3
Поліалкілметакрилати (за виключенням естерів третинних спиртів)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{COOR} \end{array}$	Мономер (вихід >90%)
Поліалкілакрилати	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{COOR} \end{array}$	Мономер (вихід ~1%); великі відламки ланцюгів
Полі- $\alpha$ -метилстирол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Мономер (вихід >90%)
Полістирол	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Мономер (вихід ~65%), димер, тример, тетрамер

1	2	3
Полівініліденціанід	$\begin{array}{c} \text{CN} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CN} \end{array}$	Мономер (вихід > 90%)
Поліакрилонітрил	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{CN} \end{array}$	Мономер (вихід ~1%), невелика кількість HCN
Поліметакрилонітрил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CN} \end{array}$	Мономер (вихід до 85%)
Поліетилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Мономер (вихід <1%); великі відламки ланцюгів з одним подвійним зв'язком
Поліпропілен	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Мономер (вихід <1%); великі відламки ланцюгів
Полізобутилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Мономер (вихід до 50%), димер, тример, тетрамер
Полібутадиєн	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Мономер (вихід 20-30%); великі відламки ланцюгів
Полівінілацетат	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	Оцтова кислота (вихід >95%)
Полівінілхлорид	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	Хлороводень (вихід >95%)

Результати спостережень порівнюють з табличними даними про продукти піролізу відомих полімерів і олігомерів. Слабокислу реакцію мають, наприклад, нітрат і ацетат целюлози, сильнокислу – поліетилентерефталат (ПЕТФ), полівінілхлорид (ПВХ) і його кополімери, полівініліденхлорид, хлорований поліетилен, полівінілацетат.

#### Визначення густини.

**Густина** полімерів залежить від їх хімічної будови, а також кристалічної структури. Присутність атомів з великою атомною масою підвищує густину полімеру. Якщо атом Гідрогену замінити на атом Хлору, то густина полімеру зростає. Ступінь кристалічності також впливає на густину полімеру – із зростанням ступеня кристалічності вона збільшується.

Густину полімеру визначають зазвичай **піднометрично** в рідині, інертній по відношенню до полімеру. Метод ґрунтується на порівнянні мас однакових об'ємів випробуваного зразка і рідини відомої густини.

Дуже зручним методом визначення густини полімерів є **метод градієнтних трубок**. Цей метод ґрунтується на тому, що попередньо підібрані рідини різних густин, інертні по відношенню до полімеру і такі, що добре змішуються одна з одною, обережно наливають у циліндричну трубку. За висотою цієї трубки встановлюється певний градієнт густини, який при постійній температурі і відсутності струсів може підтримуватися постійним тривалий час (до місяця). Трубка повинна бути попередньо прокалібрована за допомогою рідин відомої густини. Полімер у вигляді порошку або шматочка поміщають в трубку. Очевидно, він буде плавати на тому рівні, на якому його густина дорівнює густині розчину.

#### Визначення температури плавлення, температури склування

Плавлення полімерів, на відміну від низькомолекулярних речовин, відбувається в деякому інтервалі температур.

Частково кристалічні полімери (поліаміди, поліетилен, полівініліденхлорид, деякі поліефіри) мають вузьку межу температур плавлення. В аморфних полімерів, як правило, широкий температурний інтервал плавлення. А деякі з них, зокрема, полівінілхлорид, навіть розкладаються при досягненні точки плавлення. Щоб запобігти розкладу, часто визначення температури плавлення проводять в атмосфері інертного газу, такого як азот або карбону (IV) оксиду.

Зразок полімеру масою 2-3 мг ретельно подрібнюють і вносять в капіляр діаметром 2-3 мм, вміщують в прилад для встановлення температури плавлення і спостерігають за його розм'якшенням і плавленням.

Температуру розм'якшення полімерів можна визначати за допомогою консистометра Хоплера – приладу, в якому залежно від температури, що регулюється за допомогою термостату і кожуха приладу, вимірюють величину зміни таблетки полімеру під впливом ваги вертикального поршня, на який діє коромисло з тягарем. Зміни форми полімеру реєструють за допомогою механічного показчика.

**Термопласти** – це полімери, які при нагріванні спочатку розм'якшуються, потім плавляться. При охолодженні вони знову тверднуть, структура макромолекул при цьому залишається незмінною. Якщо вихідні макромолекули були лінійної або розгалуженої структури, то і після циклу “нагрівання - охолодження” вони залишаються або лінійними, або розгалуженими. До термопластів належать: поліетилен (ПЕ), поліпропілен (ПП), полівінілхлорид (ПВХ), полістирол (ПС), поліметилметакрилат (ПММА), поліаміди (ПА-66, ПА-68 і ін.), полівінілацетат (ПВА), поліетилентерефталат (ПЕТФ або ПЕТ).

**Реактопласти** при нагріванні спочатку теж розм'якшуються і починають плавитися, але паралельно з цим протікає хімічний реакція зшивання лінійних або розгалужених макромолекул. Утворюється трьохвимірний полімер, який втрачає здатність плавитися і розчинятися в розчинниках. Тому повторно

розм'якшити і розплавити дані полімери неможливо. До реактопластів належать: карбамідоформальдегідні смоли (КФС), фенолоформальдегідні резольні смоли (ФФС), епоксидні смоли (ЭС), гліфталеві смоли (ГФ), пентафталеві смоли (ПФ) і ін.

### Визначення термостабільності

**Термостабільність** (термостійкість) характеризує стійкість полімеру до деструкції, її слід відрізняти від теплостійкості, що відбиває здатність полімеру до розм'якшення.

Запропонований метод визначення термостабільності при високій температурі використовують для ПВХ і композицій та продуктів на основі гомополімерів і кополімерів вінілхлориду, які піддаються дегідрохлоруванню (виділення хлористого водню). Він використовується як простий і швидкий метод контролю якості при виробництві та переробці ПВХ-композицій і продуктів.

**Принцип дії.** Для випробовувань на основі ПВХ або ПВХ-композицій чи продукту в нерухомому повітрі піднімають температуру зразка до тих пір, поки універсальний індикаторний папір, розташований над зразком, не змінить свій колір до кольору, що відповідає рН 3.

Також проводять визначення часу термостабільності полімерної композиції. Час, впродовж якого нагріта суміш ПВХ не втрачає свої властивості і не виділяє хлористий водень, називається **часом термостабільності**. Для визначення **часу термостабільності**  $t_s$  ПВХ або ПВХ-композицій чи продукту в нерухомому повітрі підтримують температуру дехлорування (200 °С) зразка до тих пір, поки універсальний індикаторний папір, розташований над зразком, не змінить свій колір до кольору, що відповідає рН 3.



## Визначення термостабільності полімеру

Ставлення до сухої перегонки	Передбачувана речовина
1	2
Плавиться, виділяється мономер, на стінках пробірки конденсується рідина	Поліметилметакрилат, поліметилстирол, полістирол, сополімери стиролу, поліізобутилен
Розкладається з виділенням тільки газоподібного мономеру	Політетрафторетилен, політрифторхлоретилен
Сублімує, осаджуючись на холодних частинах пробірки у вигляді білих кристалів	Поліаміди, поліефіри на основі фталевої або адипінової кислот
Розкладається з виділенням жирних кислот	Полівінілформіат, полівінілпропіонат, полівінілбутират, полівінілстеарат, сополімери вінілацетату з вінілпропіонатом або вінілбутиратом і сополімер вінілпропіонату з вінілбутиратом, складні ефіри целюлози
Розкладається з виділенням альдегідів	Полівінілацеталі
Розкладається з виділенням диму, який показує кислу реакцію з конго червоним папером і позитивну реакцію на хлор з $\text{AgNO}_3$	Полімери і сополімери на основі вінілхлориду, полімери і сополімери на основі вініліденхлориду, хлорований каучук, поліхлоропрен
Розкладається; запах горілого паперу	Целюлоза, целофан
Розкладається з виділенням оксидів нітрогену, вибухає	Нітроцелюлоза
1	2
Розкладається; запах згірклого масла або сиру	Ацетобутиратцелюлоза
Розкладається з виділенням диму, запах фенолу	Феноло-формальдегідні і феноло-фурфурольні смоли, полікарбонати, модифікована фенолоформальдегідна смола
Розкладається з виділенням сірководню	Алкілполісульфіди

**2. Методи якісного і кількісного аналізу**

На другому етапі ідентифікації остаточно встановлюється структура полімеру – проводять специфічні для кожного типу полімеру якісний, кількісний і спектральний аналізи.

Другий етап рекомендується здійснювати за наступною схемою:

- 1) елементний аналіз на визначення окремих елементів;

- 2) загальні аналітичні реакції полімерів;
- 3) специфічні для кожного типу полімеру якісні реакції;
- 4) кількісний елементний аналіз досліджуваної речовини. Він полягає в точному визначенні кількості атомів Карбону, Нітрогену, Сульфуру, галогенів, та ін. в матеріалі зразка. **Основний принцип елементного аналізу** – глибоке розкладання речовини до простих низькомолекулярних сполук ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  та ін.) і подальше точне визначення кількості цих сполук. Останнім часом такий аналіз здійснюють за допомогою автоматичних газоаналізаторів, які випускаються фірмами "Перкін Елмер", "Карло Ерба", "Кобо", "Янакі", "Хьюлет-Паккард" та ін.;
- 5) визначення структури полімерів сучасними фізико-хімічними і фізичними методами ІЧ-спектроскопії, мас-спектрометрії, ЯМР-спектроскопії, електронної мікроскопії, термогравіметрії, рентгеноструктурного аналізу та ін. Найбільш доступний і широко поширений метод ІЧ-спектроскопії.

### **Елементний аналіз**

Для одержання більш повної характеристики досліджуваної полімерної сполуки необхідно крім попередніх досліджень запровадити якісний аналіз на присутність у досліджуваному зразку таких елементів, як Хлор, Фтор, Нітроген, Сульфур, Фосфор та ін. Указані елементи після деструкції полімеру дають характерні якісні реакції, що дозволяють виявити їх присутність у продуктах розкладу полімерного зразка. Окрім Карбону, Гідрогену і Оксигену у склад більшості полімерів входять Нітроген, галогени, Сульфур і Силіцій.

Метою елементного аналізу є визначення, з яких елементів складається досліджуваний полімер.

Якісне визначення елементів проводиться після **мініралізації** полімеру. Мініралізацію проводять різними способами:

- спалювання в колбі, наповненій киснем,

- піроліз в атмосфері водню і гелію,
- мінералізація з використанням низькотемпературної плазми,
- сплавленням з бінарним сплавом металічного натрію з свинцем,
- відновлювальний розклад речовини з металічним натрієм або калієм.

Спосіб відновлювального розкладу з металічним натрієм (калієм) (**проба Ласайнгня**) пройшов багаторічну перевірку в органічному аналізі і в аналізі полімерів і, незважаючи на недоліки, пов'язані з використанням металічного натрію, є досить надійним, і дає можливість в одній пробі відкрити галогени, Нітроген, Сульфур, Фосфор і Силіцій.

Для визначення цих елементів, крім різноманітних хімічних методів, широке застосування знаходять йонна хроматографія, піролітична газова хроматографія, люмінесцентна, емісійна і атомно-абсорбційна спектроскопія.

### **Кольорові реакції полімерів**

Ідентифікацію ряду полімерів можна здійснити за забарвленими сполуками, які утворюються при взаємодії деяких функціональних груп чи гетероатомів з певними реактивами. Реакції проводять з полімерами чи продуктами їх піролізу.

#### *Реакція Лібермана-Шторха-Моравського*

Речовина	Реакція Шторха-Моравського
Полівінілхлорид	Повільно синіє
Полівініліденфторид	Негативна
Полістирол	Негативна
Полівініловий спирт	Забарвлення від світло-зеленого до коричневого
Поліаміди	Негативна
Полівінілацеталі (полівінілбутираль)	Червоне забарвлення, що переходить в коричневе

Більшість полімерів після обробки їх оцтовим ангідридом і сульфатною кислотою утворюють забарвлені похідні.

0,5 г полімеру нагрівають в пробірці з 2 см<sup>3</sup> оцтового ангідриду. Після охолодження до розчину додають 3 краплі концентрованої сульфатної кислоти і визначають забарвлення розчину або зміни, які при цьому відбуваються.

### **Специфічні для кожного типу полімеру якісні реакції**

#### *Реакції на Хлор і Бром*

Реакція Бейльштейна. Загальною реакцією на присутність будь-якого галогену є реакція Бейльштейна, яка полягає в сплавленні полімеру, що визначається, у петлі ретельно прокаленої мідної дротини.

Проба Бейльштейна не завжди є достовірною. Відомі сполуки, що містять одночасно Сульфур і Нітроген, але не містять галогену, проте дають позитивні результати на цю пробу (карбамід, мурашина кислота, нітрили, борорганічні сполуки).

Невелику кількість аналізованого полімеру сплавляють у вушку ретельно прожареного мідного дроту. За наявності галогену полум'я забарвлюється на зелений колір, який обумовлений утворенням леткого купрум галогеніду.

2. Невеликий шматочок аналізованого полімеру поміщують у пробірку з кристаликом AgNO<sub>3</sub>, додають 1–2 мл концентрованої HNO<sub>3</sub> і 1 краплю конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Суміш нагрівають до кипіння. Після розкладання полімерного зразка вміст пробірки розбавляють дистильованою водою.

У присутності Галогенів утворюється осад срібних солей, які відрізняються одна від одної різною розчинністю в аміаку: AgCl – повністю розчинюється в аміаку з утворенням комплексної сполуки і знову висаджується від додавання HNO<sub>3</sub>, AgBr – не розчинюється в аміаку.

#### *Реакції на Флуор*

1. Розчин продукту термічної деструкції полімеру (4 мл) підкиснюють оцтовою кислотою, нагрівають до кипіння, охолоджують і додають 2-5 крапель

насиченого розчину  $\text{CaCl}_2$ ; за наявності Флуору через декілька годин утворюється драглистий осад  $\text{CaF}_2$ .

2. Близько 2 мл розчину піролізату полімеру підкиснюють оцтовою кислотою, нагрівають до кипіння і охолоджують. Одну краплю цього розчину переносять на смужку реактивного цирконієво-алізаринового паперу. Утворення жовтої плями на червоному папері свідчить про присутність флуоровмісної сполуки.

#### *Реакції на Сульфур*

За умов сплавлення полімерної сполуки, яка містить Сульфур, із металічним натрієм (калієм) Сульфур переходить у  $\text{Na}_2\text{S}$  ( $\text{K}_2\text{S}$ ). У профільтованому водному розчині Сульфур виявляють наступними реакціями:

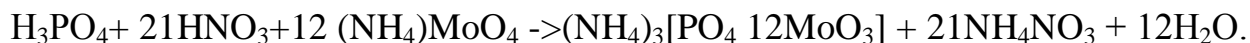
1. Після додавання кількох крапель розчину плюмбум ацетату за присутності Сульфору утворюється осад плюмбум(II) сульфід  $\text{PbS}$ .

2. При додаванні кількох крапель свіжоприготовленого розчину нітропрусиду натрію за присутності Сульфору утворюється швидко зникаюче червоно-фіолетове забарвлення.

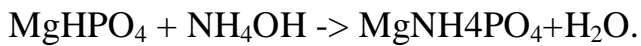
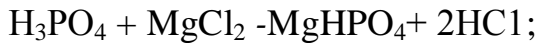
#### *Реакції на Фосфор*

Для виявлення Фосфору здійснюють термічну деструкцію зразка полімерної сполуки.

1. Добутий прозорий розчин підкиснюють ~20 мл  $\text{HNO}_3$ ,  $\rho = 1,40$ , додають 30 мл 34% водного розчину  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , нагрівають до кипіння. Одночасно в іншому стакані нагрівають до кипіння 120 мл 3% водного розчину молібденово-кислого амонію, цей розчин тонким струменем вливають при постійному збовтуванні в стакан із аналізованим розчином. Утворення жовтого осаду свідчить про наявність Фосфору:



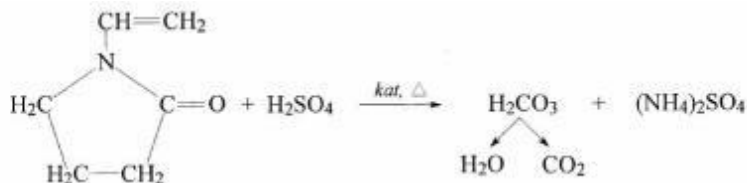
2. Хлорид магнію осаджує в присутності  $\text{NH}_4\text{Cl}$  і  $\text{NH}_4\text{OH}$  білий кристалічний осад магній-амоній ортофосфату:



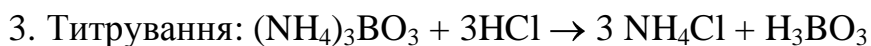
Досліджують лужний розчин піролізату полімеру.

### Кількісний елементний аналіз азотовмісних полімерів (метод К'єльдаля)

Одним з поширених методів аналізу складу азотовмісних кополімерів є аналіз К'єльдаля. Метод полягає в тому, що азотовмісну органічну речовину розкладають нагріванням з достатньою кількістю концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до кількісного утворення  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Вуглець при цьому окислюється в вуглекислоту ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), а азот перетворюється в аміак ( $\text{NH}_3$ ), який залишається в розчині у вигляді сірчаної кислоти солі.



1. Розклад:



Реакцію розкладання прискорюють, додаючи змішаний каталізатор, що складається з ртуті сірчаної кислоти, сульфату магнію і селену. Після закінчення розкладання рідину насичують  $\text{NaOH}$ , аміак відганяють і титрують розчином  $\text{HCl}$ .

Вміст азоту, наприклад, в блок-сополімері ПС-ПНВП визначають за наступною формулою:

$$m_{\text{ВПД}} = \frac{M_{\text{ВПД}}(V - V_{\text{св}})}{10^5},$$

$$m_{\text{см}} = m_{\text{нас}} - m_{\text{ВПД}},$$

$$n_{\text{ВПД}} = \frac{m_{\text{ВПД}}}{M_{\text{ВПД}}},$$

$$n_{\text{см}} = \frac{m_{\text{см}}}{M_{\text{см}}},$$

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

де  $V$  – об'єм 0,01 н НСІ, що пішов на титрування зразка,  $V_{\text{гл}}$  – об'єм 0.01 н НСІ, який пішов на титрування зразка, де не було полімеру.

## **Лекція 2.**

**Тема.** Вивчення структури і складу полімерів інструментальними методами.

**Мета.** Розгляд фізико-хімічних методів, які використовуються для вивчення мікроструктури, хімічної будови, складу кополімерів, які в поєднанні з методами контролю кінетичних процесів можуть виявитися корисними при встановленні механізму формування складних макромолекулярних структур.

### **План.**

1. Метод ЕПР.
2. Метод ЯМР.
3. Метод ІЧ-спектроскопії.
4. Можливості методу мас-спектрометрії.
5. Метод рентгено-структурного аналізу.

### **1. Метод ЕПР**

В основі методу лежить явище резонансного поглинання енергії електромагнітних хвиль парамагнітними частинками, поміщеними в постійне магнітне поле. Поглинання являє собою функцію неспарених електронів, що знаходяться в зразку полімеру. За формою, інтенсивністю, положенням і розщепленню спектра з використанням баз даних спектрів ЕПР можна ідентифікувати природу радикала. Цей метод є єдиним методом "прямого" спостереження неспарених електронів. Прилади видають першу похідну кривої поглинання енергії. Інтенсивність ліній ЕПР-спектру - це площа під його кривою, яка пропорційна числу неспарених електронів в зразку. За положення лінії в спектрі приймається точка, в якій перша похідна спектра перетинає нульовий рівень.



У хімії полімерів цей метод широко використовується для вивчення вільних радикалів, що утворюються при окисленні і деструкції полімерів (в тому числі механодеструкція), полімеризації (фото-, радіаційне ініціювання і т.д.), що пов'язано з високою чутливістю методу, яка дозволяє виявляти концентрацію радикалів порядку  $10^{-9}$ - $10^{-11}$  моль / л.

Загальні принципи інтерпретації спектрів ЕПР.

Для інтерпретації ізотропних спектрів ЕПР користуються такими правилами:

1. Положення ліній спектра повинні бути симетричні відносно деякого центру спектра. Асиметрія може бути обумовлена накладенням двох спектрів, і пов'язана з різницею в відповідних g-факторах. Якщо константи надтонкого розщеплення великі, то розщеплення другого порядку можуть призводити до асиметрії в положеннях ліній. Відмінності в ширинах ліній можуть бути викликані повільним обертанням радикала. Це також може бути причиною появи асиметрії спектру;
2. Якщо в спектрі немає інтенсивної центральної лінії, то це вказує на наявність непарного числа еквівалентних ядер з напівцілим спінами. Наявність центральної лінії ще не виключає присутності непарного числа ядер.
3. Для ядер з  $I = 1/2$  сума абсолютних значень констант надтонкого розщеплення для всіх ядер повинна бути дорівнює відстані (в гаусах) між крайніми лініями, які можуть бути дуже слабкими і навіть зовсім не спостерігатися.
4. Реконструкція спектра, якщо вона вірна, повинна відповідати експериментальним положенням ліній, особливо по краях спектру. Якщо ширини ліній рівні і перекривання незначно, то відносні амплітуди ліній повинні відповідати кратності виродження.
5. Відстань між двома сусідніми найбільш віддаленими від центру лініями завжди одно найменшою величиною надтонкого розщеплення.

В даний час є комп'ютерних програм для симуляції спектрів ЕПР, в зв'язку з чим, завдання аналізу надтонкою структури спростилося. Наприклад, пакет програм WINEPR SimFonia дозволяє завантажити експериментальний спектр, визначити величину g-фактора і приблизно виміряти деякі константи НТС. Внівши виміряні параметри спектра (g-фактор, тип ядер і їх кількість, величини констант СТВ), задавши ширину і форму лінії можна побудувати теоретичний спектр. Підганяючи параметри теоретичного спектра, домагаються мінімальної різниці між ним і експериментальним спектром.

## 2. Метод ЯМР

Метод ЯМР ґрунтується на здатності полімерів, поміщених в зовнішнє магнітне поле, поглинати електромагнітне випромінювання в області радіочастот (1..500 МГц). В цьому випадку поглинання є функцією магнітних властивостей атомних ядер, що входять в макромолекулу. В ЯМР активні, тобто проявляються ті об'єкти, які містять магнітні ядра, наприклад,  $^1_1\text{H}$ ,  $^1_2\text{H}$ ,  $^{19}_9\text{F}$ ,  $^{14}_7\text{N}$ ,  $^{15}_{31}\text{P}$  і ін. Спектр ЯМР є залежністю інтенсивності електромагнітного випромінювання від частоти (Гц). Зсув сигналів ЯМР під впливом різного електронного оточення називається хімічним зрушенням, який пропорційний електромагнітного поля і вимірюється по відношенню до сигналу еталонного речовини, який має сигнал у більш сильному полі, ніж більшість протонів.

Інтерпретацію спектрів ЯМР полімерів необхідно починати з встановлення хімічних зсувів різних атомів в молекулах (Н, С, F і т.д.) за допомогою кореляційних таблиць хімічних зрушень і каталогів спектрів ЯМР. Метод широко використовується в хімії полімерів, оскільки за допомогою нього можна вирішувати багато завдань: дослідження процесів зшивання; визначення тактовності в полімерах і сополімеру; вивчення молекулярних взаємодій в полімерних розчинах; дифузії в полімерних плівках; сумісності полімерів і полімерних сумішей; вивчення конфігурації і конформації полімерних

ланцюгів; встановлення відмінностей між блок-сополімерами, що чергуються полімерами та полімерними сумішами, визначення структури полімеру.

Для визначення структури полімерів використовують значення хімічного зсуву між піками і значення констант надтонкого розщеплення, що визначають структуру самого піку поглинання. Різних угруповань відповідає певне значення хімічного зсуву, що визначається електронним екрануванням ядер. Ці характеристики свідчать про оточення цього угруповання.

Для аналізу структури полімеру необхідно:

- розрахувати хімічний зсув кожної групи і співвіднести кожну з отриманих груп піків до з'єднань або угруповань (як правило, використовуючи таблиці хімічних зрушень);
- визначити яке спін-спінова взаємодія призводить до надтонкому розщепленню кожного з піків;
- припустивши структурну формулу ланки макромолекули, необхідно розрахувати інтенсивність піків і визначити ставлення кількостей протонів в групах. Наприклад, якщо загальна кількість протонів відомо (з елементного аналізу), можна визначити кількість протонів в кожній групі, що остаточно допоможе встановити структуру речовини.

Спектри ЯМР можуть бути використані і для характеристики розгалуженості полімерів складної архітектури

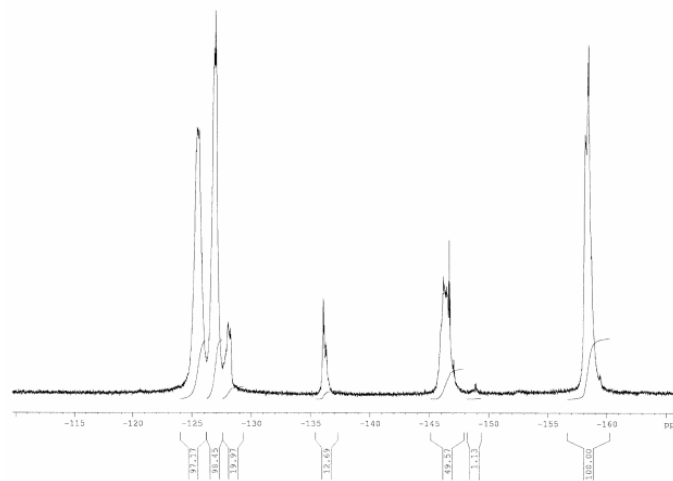


Рис. 2.  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектр сополімера

### 3. Метод ІЧ-спектроскопії

Метод в значній мірі доповнює ЯМР-спектральні дослідження. Поглинання в ІЧ-області будь-якої речовини обумовлено коливаннями атомів, які пов'язані зі зміною міжатомних відстаней (валентні коливання) і кутів між зв'язками (деформаційні коливання). ІЧ-спектр є тонкою характеристикою речовини. Для ідентифікації полімерів необхідно зняти спектр полімеру (у вигляді плівки, в таблетках з KBr, у вигляді розчину) на ІЧ-спектрометрі в вигляді залежності відносної інтенсивності світла, що проходить, а отже, і поглинається світла від довжини хвилі або хвильового числа. Спектр полімеру повинен бути добре вирішуваним. При ідентифікації полімерних матеріалів, як правило, спочатку аналізують наявність смуг поглинання в області валентних коливань подвійного зв'язку (3000 і 1680.1640 см<sup>-1</sup>) і області деформаційних коливань цих зв'язків (990..660 см<sup>-1</sup>).

Якщо вони є в ІК-діапазоні, то полімер можна віднести до класу ненасичених полімерів. Далі, використовуючи таблиці характеристичних частот, роблять повне віднесення інших смуг поглинання до певних атомним угрупованням, що становить ланка макромолекули. Інтерпретацію спектру ускладнює той факт, що смуги поглинання різних груп можуть перекриватися, або зміщуватися в результаті ряду факторів. У Таблиці 1 наведено діапазони характеристичних частот деяких груп.

Таблиця. Характеристические частоты некоторых групп

Діапазон хвильових чисел	Група атомів
3600-3100 см <sup>-1</sup>	гідроксильна, первинна і вторинна аміногрупи
2400-2100 см <sup>-1</sup>	потрійні C≡C, C≡N чи C=C=C-зв'язки

2001500 $\text{cm}^{-1}$	карбонільні групи (альдегіди, карбонові кислоти і їх похідні), смуги поглинання алкенів, ароматичних сполук і гетероциклів, і сполук, що містять зв'язки $\text{C} = \text{C}$ , $\text{C} = \text{N}$ , $\text{N} = \text{N}$ .
31003000 $\text{cm}^{-1}$	смуги валентних коливань $\text{C}=\text{H}$ -зв'язків в фрагментах $=\text{CH}_2$ і $=\text{CH}-$ , ароматичних і гетероциклічних кілець
3000280 $\text{cm}^{-1}$	смуги поглинання $\text{C}-\text{H}$ -зв'язку алкільних груп
2270 $\text{cm}^{-1}$	відповідає коливанням $\text{C} = \text{N}$ -зв'язку
1724 $\text{cm}^{-1}$	валентні коливання $\text{C} = \text{O}$ в складноєфірних групах

За допомогою методу ІЧ-спектроскопії можна також визначити і вивчити міжмолекулярні і внутрішньо-молекулярні водневі зв'язку, тому що їх утворення призводить:

- до зсуву смуги в бік менших частот;
- розширенню і збільшенню інтенсивності смуги, що відповідає валентному коливанню групи, що бере участь в утворенні водневих зв'язків.

Для вивчення водневих зв'язків зазвичай знімають спектри полімерів при декількох концентраціях в неполярному розчиннику.

#### 4. Можливості методу мас-спектрометрії

В основі методу лежить вивчення хімічної будови, складу і властивостей полімерів шляхом визначення відношення маси до заряду  $m/e$  і кількості іонів, одержуваних при іонізації летючих продуктів розкладання аналізованого полімеру. Через високу чутливості і швидкість аналізу (сотні аналізів в 1 с), а також можливість спостереження за окремою речовиною в суміші, цей метод знайшов широке застосування при вивченні початкових стадій руйнування

полімеру в процесах деструкції. Крім того, цей метод дозволяє визначати молекулярні маси полімерів з високою точністю. Оскільки маса електрона мізерно мала в порівнянні з масою молекули, завдання ідентифікації мас-спектра зводиться до виявлення ліній молекулярних іонів і визначення їх масових чисел. Лінії молекулярних іонів спостерігаються тільки в 90% мас-спектрів.

Якщо аналізувати мас-спектри полімеру невідомої будови, то можна зіткнутися з низкою труднощів. Спочатку необхідно визначити молекулярну масу і елементний склад на підставі масових чисел характерних ліній в спектрі, далі, необхідно спробувати припустити до якого класу сполук відноситься даний полімер і можливість наявності будь-яких функціональних груп. Для цього розглядають різниці масових чисел лінії молекулярних іонів і найближчих до неї характерних ліній або різницю елементарних складів молекулярних і осколкових іонів.

У разі, коли природа полімеру відома, і необхідно встановити деякі подробиці його будови по відомим закономірностям дисоціації при електронному ударі, даних мас-спектра виявляється досить для написання структурної формули сполуки.

## **5. Метод рентгено-структурного аналізу**

В основі методу лежить аналіз дифракційної картини, отриманої при розсіянні електромагнітного рентгенівського ( $\lambda < 0.1$  нм) випромінювання розсіюючими центрами - електронними оболонками атомів. Метод рентгеноструктурного аналізу дозволяє однозначно визначити всі деталі кристалічної структури (координати атомів, довжини зв'язків, валентні кути і т.д.). Полімери вивчають рентгенографією на малих кутах. Метод широко використовується для визначення ступеня кристалічності полімерів, під яким розуміють відношення сумарного розсіювання кристалітів до загального розсіювання від аморфних і

кристалічних областей. Для цього досліджують окремо криві інтенсивності розсіювання для аморфного еталонного зразка, кристалічного еталонного зразка і зразка полімеру з невідомою кристалічністю.

Застосування методу аналізу при вивченні структури полімерів ускладнюється тим, що полімер зазвичай складається з кристалічних областей, розподілених в масі аморфного речовини, що призводить до отримання рентгенограм кристалічної речовини на широкому розмитому тлі. Аналізуючи таку рентгенограму можна визначити процентний вміст кристалічної фази.



### Лекція 3.

**Тема.** Дослідження кінетичних закономірностей синтезу високомолекулярних сполук.

**Мета.** Розгляд основних фізико-хімічних методів, що застосовуються для опису процесів синтезу високомолекулярних сполук.

#### План.

1. Фізичні методи
  - Термометричний метод
  - Вимірювання діелектричних втрат
  - Спектроскопічні методи
  - Калориметрія
  - Полярографія
2. Хімічні методи
  - Бромід-броматний метод
  - Меркуриметричне титрування
  - Гідролітичне оксимування

**Вступ.** Полімери знайшли широке застосування в сучасному світі завдяки своїм унікальним споживчим властивостям. Їх використовують для створення конструктивно складних матеріалів, наприклад, мембран для ультратонкого очищення і розділення речовин на молекулярному рівні, анізотропних середовищ з архітектурою, що перебудовується, при виготовленні складних елементів різних приладів і пристроїв (мікроелектроніка), при створенні деревно-полімерних композитів.

Необхідність ідентифікації полімерів виникла практично одночасно з появою промислової полімерної хімії. В даний час у зв'язку з широким застосуванням полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) в різних областях народного господарства і в побуті систематично доводиться аналізувати

полімерні продукти залежно від їх цільового призначення. Число методів і їх різних модифікацій, які можна використовувати для вирішення різних аналітичних задач, в даний час досягає декількох десятків.

Для ідентифікації полімерів і полімерної основи композицій використовуються прості методи, засновані на фізико-хімічних і фізико-механічних властивостях полімерів, хімічні методи і інструментальні. Найбільше поширення з інструментальних методів отримали ІЧ-спектроскопія, каталітична газова хроматографія, ЯМР спектроскопія. Застосовуються газова, тонкошарова, гельпроникаюча хроматографія, хромато-мас-спектроскопія, каталітична мас-спектроскопія, термічний аналіз, а також різноманітні комбінації цих та інших методів. Інструментальні методи дозволяють значно скоротити час аналізу та знизити межу виявлення ряду аналізованих компонентів.

Своїм розвитком хімія високомолекулярних сполук багато в чому зобов'язана фізико-хімічним методам аналізу. Вони мають широке застосування, що зумовлене як різноманітністю і особливостями будови об'єктів дослідження, так і безперервним розвитком і вдосконаленням аналітичної апаратури, а також зростаючими вимогами до якості полімерних матеріалів. Ці методи зараз активно використовують на різних стадіях отримання полімерних матеріалів, де зазвичай переважали виключно хімічні прийоми. Це, зокрема, методи світлорозсіювання, седиментації і дифузії, гель-проникаючої хроматографії, зондові методи, динамічний-механічний аналіз, метод змочування, особливості поведінки дифільних полімерів в монослоях Ленгмюра і в твердих плівках Ленгмюра-Блоджетт). Ми розглянемо методи, які є зараз найбільш масовими і стандартними.

Головною характеристикою реакцій полімеризації і поліконденсації є швидкість перетворення мономера в полімер, яка може бути виражена виходом

полімеру, концентрацією мономера в реагує суміші і ступенем перетворення мономера в полімер.

На практиці визначити швидкість полімеризації можна різними методами, наприклад, гравіметричним, дилатометричним, термометричним, спектрофотометричним, хроматографічним, калориметричним, шляхом вимірювання діелектричних втрат і т.д. Крім того, ступінь перетворення мономера в полімер можна контролювати також і хімічними методами за кількістю подвійних зв'язків, що не прореагували: бромометричним, меркуриметричним і методом гідролітичного оксимування.

## 1. Фізичні методи

### Термометричний метод

Полімеризація ряду вінілових мономерів в масі характеризується різким збільшенням швидкості реакції на певних ступенях перетворення мономера в полімер. Це явище отримало назву "гель-ефекту". Причому, хід кінетичних кривих визначається природою мономера, концентрацією ініціатора і умовами проведення процесу. Теорія гель-ефекту була розроблена в кінці 30-х початку 40-х років нашого століття. Було доведено, що особливість глибокої полімеризації пов'язана зі зміною ряду кінетичних параметрів ( $k_{об}$ ,  $V$ ,  $k_p$ ,  $[R]$ ), які є змінними. Якщо розглянути випадок, коли використання методу стаціонарного стану не вносить істотної помилки (наприклад, полімеризація метилметакрилату (ММА) до 20-50% конверсії), то при аналізі зміни кінетичних параметрів можна кількісно описати полімеризацію до глибоких ступенів перетворення. В даному випадку слід звернути увагу на можливе зміни швидкості ініціювання вже на початкових стадіях перетворення.

Добре відомо, що швидкість полімеризації описується рівнянням:

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

Якщо розпад ініціатора є реакцією першого порядку, то:

$$-\frac{d[I]}{d\tau} = k_{расн} [I], \quad [I] = [I_0] \exp(-k_{расн} \tau)$$

Підставивши, отримуємо

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

Застосовність рівняння для багатьох систем при полімеризації і в масі і в розчині при малих ступенях перетворення не викликає сумніву. Але при полімеризації в вузьких середовищах це рівняння не виконується. У міру полімеризації швидкість ініціювання і величина  $f$  стають змінними в зв'язку з дифузійним механізмом реакції ініціювання.

Експериментальні та теоретичні дані, що характеризують зміну всіх кінетичних параметрів полімеризації в вязких середовищах, дозволяють з достатньою точністю описати полімеризацію до глибоких ступенів перетворення. Процес полімеризації супроводжується значним виділенням тепла. При цьому кожної виділеної порції тепла точно відповідає те чи інше число зв'язків, що прореагували, тобто ступінь перетворення мономера в полімер. Термографічний метод дослідження кінетики екзотермічних реакцій заснований на вимірюванні швидкості тепловиділення в системі шляхом реєстрації саморазігріву ( $T$ ) реакційної суміші в ході перетворення, причому процес необхідно проводити таким чином, щоб величина  $T$  в будь-який момент часу не перевищувала 1-2 С. Тільки при дотриманні цієї умови похибка вимірювань, обумовлена спотворенням кінетичної кривої через збільшення швидкості перетворення з ростом  $T$  по закону Арреніуса, не перевищує 3-5%. Для дослідження тривалих процесів зазвичай застосовують термографічну установку, в якій досліджуване речовина міститься в вимірювальну комірку з поганими умовами теплового обміну між реакційним об'ємом і термостатичною оболонкою. Включення між реакційним об'ємом і термостатичною оболонкою теплового опору призводить

до того, що зменшуються до мінімуму градієнти температури в досліджуваній речовині, що дозволяє термодатчик винести з центру реакційної маси на її поверхню. Розташування термодатчика на поверхні реакційного об'єму не тільки спрощує конструкцію вимірювальної комірки, а й дозволяє знехтувати можливою в ході процесу зміною теплоємності досліджуваної речовини.

В даному випадку тепловий баланс системи описується рівнянням:

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

де  $m$  - маса досліджуваної речовини,  $C$  - теплоємність,  $T$  - температура полімеризата,  $T_0$  - температура навколишнього середовища,  $d\Gamma/d\tau$  - швидкість процесу,  $Q_n$ - тепловий ефект реакції,  $\alpha$  - коефіцієнт тепловіддачі,  $S$  - поверхня, через яку відбувається теплообмін з навколишнім середовищем.

Інтегруючи це рівняння можна отримати ступінь конверсії в будь-який момент часу  $\tau$ :

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

Гранична конверсія може бути отримана з рівняння:

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

### **Вивчення полімеризації шляхом вимірювання діелектричних втрат**

Цей метод може бути також використаний для вивчення кінетики радикальної полімеризації до глибоких ступенів перетворення. Вміст зміст полімеру в системі визначають за формулою:

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

де  $T_0$  - відношення потужності, що проходить через резонатор в момент резонансу, віднесений до потужності, що надходить до резонатора з боку

генератора;  $T_1$  і  $T_X$  - коефіцієнти передачі через резонатор ампули, містить мономер, і ампули де реакція пройшла на  $x_M\%$  ( $x_M$  - конверсія).

## **Спектроскопічні методи**

### *ІЧ-спектроскопія.*

Найбільш придатною для вивчення кінетики полімеризації є ІЧ-спектроскопія, оскільки для неї характерний великий набір смуг поглинання, що відповідає коливанням майже всіх функціональних груп (від 12500 до 10 см<sup>-1</sup>). Основними умовами застосування ІЧ-спектроскопії для вивчення кінетичних закономірностей є наявність спектрально розділених характерних смуг поглинання мономера, ініціатора, розчинника. Метод полягає в послідовному запису кінетичної кривої у вигляді залежності коефіцієнта пропускання від часу для розчину певної концентрації мономера та ініціатора. Запис кривої здійснюється в широкому часовому інтервалі, запуск системи автоматично включався з подачею реагентів в камеру спостереження. Після того, як реакція повністю завершувалася, через зливний отвір видаляли мономерну суміш. З використанням рівняння Ламберта-Бера знаходять коефіцієнт екстинкції смуги поглинання валентних коливань конкретних зв'язків, і з огляду на товщину кювети визначали константу швидкості реакції.

*УФ-спектроскопія.* Цей метод можна також використовувати для отримання даних про кінетику хімічних реакцій. Вихідні речовини і продукти реакції здатні поглинати в різних областях УФ-спектра. Проводять кількісний аналіз для побудови калібрувальних кривих, за допомогою яких можна побудувати кінетичні криві зміни концентрації досліджуваних речовин в часі. Обробивши ці криві визначають константу швидкості реакції.

## **Калориметрія**

Одним з інформативних методів вивчення кінетичних закономірностей реакції поліконденсації є реакційна калориметрія. Метод знайшов широке застосування для вивчення полімерів. Вимірювання проводять на мікрокалориметрії Кальве, в якому основна частина енергії, що виділилася в реакційній камері, виводиться з реакційної зони через систему термобатарей. Калориметр Кальве ДАК-1А автоматично реєструє величину інтегрального теплового потоку, що йде від реакційної калориметричної осередку через диференційно включені термобатареї до масивного центрального блоку термостата калориметр. Чутливість його вимірювальних термобатарей становить не менше 0.12 В / Вт. Електрична схема забезпечує вимірювання енергії тепловиділення не менше 98%. Використовуючи даний метод можна вивчати не тільки полімеризації процеси, а й реакції активованої поліконденсації.

## **Поляррографія**

Метод ґрунтується на здатності розчинених сполук окислюватися або відновлюватися на інертному електроді при накладенні певного потенціалу. В результаті протікання окислювально-відновних реакцій, через розчин потече струм, який вимірюють. За отриманими даними будують залежність сили струму від прикладеної напруги (або потенціалу робочого електрода)– поляррограму.

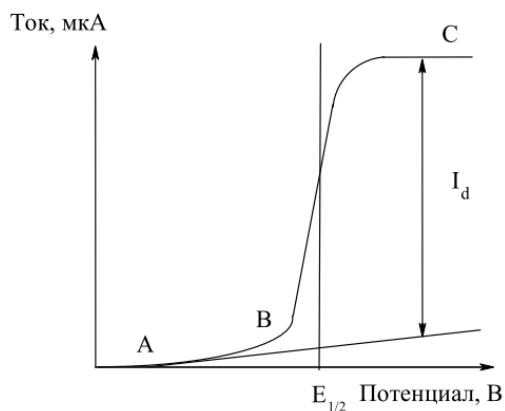
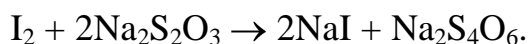
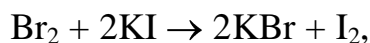
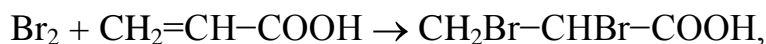
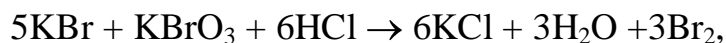


Рис.1. Загальний вигляд полярограми

Полярографія активного мономера при полімеризації дозволяє визначити конверсію мономера в полімер. Полярографічний контроль швидкості витрати ініціатора (при наявності даних про кінетику процесу) дозволяє отримати відомості про механізм обриву і константу передачі ланцюга. Найбільш зручними ініціаторами для цього методу є пероксидні сполуки і азо-біс-ізомасляної кислоти (ДАК). Зручний цей метод і для аналізу поліконденсаційних процесів, коли один з мономерів (бі- або трифункціональна сполука) володіє полярографічною активністю для сополімеризації. Так якщо мономери 1 і 2 полярографічно активні, то за значеннями потенціалів півхвиль відновлення мономерів, використовуючи калібрувальні графіки можна перейти до кінетичних кривих витрати кожного з мономерів в процесі сополімеризації.

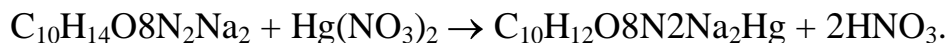
## 2. Хімічні методи

У бромід-броматному методі використовують  $KBr$  і  $KBrO_3$ . При взаємодії компонентів виділяється бром, який приєднується до подвійного зв'язку мономера:

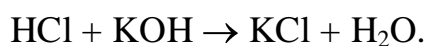
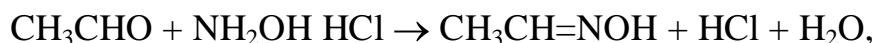
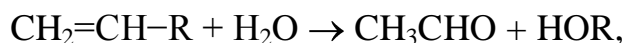




Метод *меркуриметричного титрування* титрування реагенту ґрунтується на приєднанні азотнокислої ртуті (II) за місцем подвійного зв'язку мономера (акрилової або метакрилової кислоти) з наступним титруванням надлишку азотнокислої ртуті (II) трилоном Б. Реакції протікають по наступних рівняннях:



Метод *гідролітичного оксидування* ґрунтується на реакції ацетальдегіду, що виділяється при гідролізі, наприклад, вінілового ефіру з гідроксиламін хлоридом і подальшим титруванням схлоридної кислоти лугом:



Кінетику полімеризації можна вивчати і за допомогою гравіметричного й дилатометричних методів. *Гравіметричний метод* (ваговий) – один з найбільш простих і доступних, але істотним його недоліком є те що, один експеримент дає тільки одну точку на графіку. Більш точним є дилатометричний метод, заснований на зменшенні обсягу реакційної маси в процесі полімеризації. Одна з переваг цього методу можливість отримання – кінетичних кривих при певній температурі без виділення полімеру.

## Лекція 4.

### Тема. Дослідження розчинів полімерів.

**Мета.** Розгляд поняття молекулярно-масового розподілу полімерів як однієї з найважливіших характеристик високомолекулярних сполук, яка відображає кінетичний процес полімеризації і визначає експлуатаційні характеристики полімерів, визначаючи шляхи його переробки, та можливі методи фракціонування полімерів.

### План.

#### 1. Молекулярно-масові характеристики полімерів

#### 2. Методи фракціонування полімерів

Розбавлені розчини

Метод світлорозсіювання

Седиментація і дифузія

Концентровані розчини полімерів

#### 1. Молекулярно-масові характеристики полімерів

Основними молекулярно-масовими характеристиками полідисперсних полімерів є середні молекулярні маси (ММ), функції молекулярно-масового розподілу (ММР) і криві розподілу, які відповідають цим функціям. Для того, щоб кількісно охарактеризувати розподіл полімеру по ММ, необхідно розрахувати відносне кількість фракцій, що містять макромолекули однаковою ММ. Це можна зробити двома способами - виходячи з числа або сумарної маси макромолекул. У першому випадку знаходиться числова частка фракції:

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

де  $n_i$  – число макромолекул фракції "і", що мають ММ, рівну  $M_i$  ;

$\sum_i n_i$  загальне число макромолекул в полімері.

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

У другому випадку знаходиться масова частка:

де  $m_i = n_i M_i$  маса фракції "і", тобто сумарна маса макромолекул, що мають ММ, рівну  $M_i$  ;

Середня ММ полідисперсного полімеру є середньозваженою величиною, внесок в яку кожної з фракцій визначається її ММ і відносною кількістю.

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

Усереднена ММ дорівнює загальній масі макромолекул, поділений на їх число.

При експериментальному вивченні ММР зазвичай мають справу з безперервними кривими і функціями розподілу. Значення безперервної диференціальної числової функції розподілу  $f_n(M)$  одно числовий частці макромолекул з ММ від  $M$  до  $M + dM$ , поділений на  $dM$ ; значення безперервної масової функції розподілу  $f_w(M)$  одно масовій частці макромолекул з ММ від  $M$  до  $M + dM$ , поділений на  $dM$ . Неперервні диференціальні числові і масові функції пов'язані між собою, як і відповідні дискретні функції, простим співвідношенням:

$$f_w(M) = (M/\bar{M}_n) \cdot f_n(M)$$

Крім диференціальних, широко використовуються інтегральні функції розподілу:

– значення (ордината) інтегральної числової функції розподілу  $f_n(M)$  дорівнює частці макромолекул, що мають ММ від мінімальної до заданої  $M$ ;

– значення (ордината) інтегральної масової функції розподілу  $f_w(M)$  дорівнює масовій частці макромолекул, що мають ММ від мінімальної до заданої  $M$ .

Важливою характеристикою полідисперсного полімеру є ширина ММР. Відношення  $M_w/M_n$ , яке характеризує ширину ММР, називають коефіцієнтом полідисперсності Шульца. Часто в співвідношеннях, що характеризують ММР полімеру, замість ММ використовується ступінь полімеризації  $pM/M_0$ , де  $M$  і  $M_0$  - молекулярні маси полімеру і мономера.

Середні молекулярні маси  $M_n$  і  $M_w$  визначаються за допомогою абсолютних методів, так як їх обчислення проводяться без всяких припущень про форму і розміри макромолекул. Усереднена молекулярна маса  $M_n$  може бути визначена будь-яким методом, заснованим на вимірі колігативних (тобто залежних тільки від числа частинок) властивостей розчинів полімерів: осмометрія, ебуліоскопія, кріоскопія, ізотермічна перегонка, вимірювання теплових ефектів конденсації, а також за даними кількісного визначення кінцевих функціональних груп макромолекул будь-якими фізичними або хімічними методами. Середньомасове значення  $M_w$ , можна визначити, наприклад методом світлорозсіювання.

Практично криві ММР отримують в результаті фракціонування полімерів, тобто здійснюючи різними методами поділу зразка полімеру на фракції з різними молекулярними масами.

## **2. Методи фракціонування полімерів**

Розділ полімеру на фракції ґрунтується на тому, що критичні температури розчинення полімерів залежать від їх молекулярної маси. Не дивлячись на те, що розчин полімеру являє собою багатоконпонентну систему (через наявність в полімері макромолекул з різними ММ) можна його розглядати як квазібінарну систему, оскільки при фазовому розшаруванні такої багатоконпонентної системи зазвичай спостерігається утворення і співіснування тільки двох фаз.

Склади фаз, що утворюються при розшаруванні розчину полімеру, неоднакові і можуть бути визначені з умови рівноваги, вважаючи, що хімічні потенціали  $z$ -мерів в співіснуючих фазах однакові. Нехай  $z$  відноситься до більш концентрованої фази, а  $a$  - до більш розведеної фази. Вирази для  $i$  з можуть бути отримані з рівняння для ізобарно-ізотермічного потенціалу розчину полімера. Необхідно врахувати, що полімер полі молекулярний і прийняти параметр незалежним від  $M$  полімеру.

Макромолекули низькою  $M$  завжди містяться в високомолекулярній фракції  
кожна фракція має своє  $MMP$ , звичайно, більш вузьке, ніж вихідний полімер;  
додаванням коагулятора до розчину полімеру;  
випаровуванням розчинника, якщо полімер був попередньо розчинений в суміші розчинник-коагулянт;  
зміною температури розчину, яке призводить до погіршення властивостей розчинника.

*Метод фракційного розчинення* полягає в послідовному екстрагуванні полімеру серією рідин, розчинна здатність яких по відношенню до даного полімеру послідовно зростає. Вихідний полімер може бути твердим, у вигляді коацервата, плівки, на інертному або активному носії. Отримувані фракції мають послідовно зростаючу молекулярну масу.

До аналітичних методів фракціонування відносяться: ультрацентрифугування, турбідиметричне титрування, гель-проникаюча хроматографія і т.д.

*Турбідиметричне титрування* полягає в вимірі мутності розчину полімеру при додаванні до нього осадника. Якщо розчин полімеру досить розбавлений, то макромолекули полімеру, що виділяється при додаванні осадника, залишаються у вигляді стійкої суспензії, яка зумовлює мутність розчину. У міру додавання осадника каламутність розчину зростає до тих пір, поки не виділиться весь полімер, після чого каламутність залишається постійною. Результати титрування представляють у вигляді залежності

оптичної густини розчину, яка пропорційна мутності, від об'ємної частки осадника. У цьому методі є два головних припущення:

- приймається, що кількість осаджувача, необхідна для початку осадження полімеру (критичний об'єм осадника або поріг осадження) залежить від концентрації полімеру в момент осадження (C)
- вважають, що мутність пропорційна кількості осадженого полімеру і при додаванні невеликої кількості осаджувача збільшення мутності пов'язане тільки з виділенням макромолекул певної довжини z.

Цінність методу - швидкість і можливість працювати з дуже малими кількостями полімеру (кілька мг). Метод виявляється корисним при підборі систем осадник -розчинник для препаративного фракціонування, при визначенні меж розчинності сополімерів, для якісної оцінки ММР полімерів при вивченні механізму полімеризації і т.д.

*Фракціонування за методом гель-проникаючої хроматографії (ГПХ)* дійснюється за принципом молекулярного сита (хроматографічне розділення молекул відбувається тільки за розміром, за рахунок їх різної здатності проникати в пори, і не залежить від хімічної природи компонентів). Цей метод об'єднує в собі безперервне фракціонування зразка, яке ґрунтується на різниці в міжфазному розподілі речовин, що рухаються разом з розчинником (рухома фаза) крізь високодисперсних середу нерухомої фази і подальший аналіз фракцій. Принциповою особливістю методу є можливість сепарації молекул за їх розмірами в розчині в діапазоні молекулярних мас від  $10^2$  до  $10^8$ , що робить його незамінним для дослідження синтетичних і біополімерів.

Принцип методу ГПХ. При фракціонуванні цим методом через колонку, заповнену частинками пористого сорбенту в розчиннику, пропускають розчин полідисперсного полімеру, при цьому молекули прагнуть дифундувати в розчинник, який знаходиться в порах, тобто проникають в пори. При постійному потоці розчинника розчинена речовина рухається уздовж колонки, і

макромолекули будуть проникати в пори лише тоді, коли їх концентрація поза порами виявиться більшою ніж в порах. Коли зона розчиненої речовини залишає дану ділянку сорбенту, концентрація зразка всередині сорбенту стає більшою, ніж поза ним, і макромолекули знову дифундують в потік рухомої фази. Цей процес повторюється циклічно по всій довжині колонки. У полідисперсному полімері завжди є частка "коротких" макромолекул, які легко проникають в усі пори сорбенту, частка більш "великих" макромолекул, здатних проникати лише в частину часу і "великі" макромолекули, які не проникають в пори зовсім, є "забороненими" для пор даного розміру. Відповідно до різної здатності до проникнення в пори, макромолекули утримуються в колонці різний час: першими з колонки вимиваються "заборонені" великі макромолекули, останніми - найменші. Такий поділ в хроматографічній колонці називається методом "просторової заборони". Час, протягом якого полімерні молекули утримуються в порах, називається часом утримування  $t_r$  – середній час проходження макромолекули по колонці з моменту введення проби до деякої відстані, рівної довжині колонки. Час утримування  $t_r$  є основною характеристикою хроматографічного процесу, що визначається експериментально.

Ще один параметр, яким найбільш часто користуються в хроматографії - "об'єм утримування" -  $V_r$ , який пов'язаний з часом утримування:  $V_r = t_r \cdot V$ , де  $V$  - об'ємна швидкість протікання розчинника через колонку (мл / хв), яка задається на початку експерименту. Утримуваний об'єм - це кількість мілілітрів розчинника, яке необхідно пропустити через колонку для вимивання зразка з пір сорбенту. Ця величина пов'язана з розміром макромолекул аналогічно часу утримування:  $V_r$  мінімальний для "заборонених" молекул і максимальний для повністю проникаючих в пори макромолекул.

Об'єм колонки можна виразити сумою трьох складових:  $V = V_o + V_s + V_d$ , де  $V_o$  - "мертвий" проміжний обсяг колонки, тобто об'єм розчинника, між частинками

сорбенту (об'єм рухомої фази);  $V_s$  - об'єм пор, зайнятий розчинником (об'єм нерухомої фази);  $V_d$  - об'єм матриці сорбенту без урахування часу. Повний об'єм розчинника в колонці  $V_t$  (повний об'єм колонки), являє собою суму об'ємів рухомої і нерухомої фаз.

Рівноважний коефіцієнт розподілу макромолекул між рухомою і нерухомою фазами  $k$  характеризує ймовірність дифузії макромолекул в пори і залежить від співвідношення розмірів молекул і пор, а також визначає утримування молекул в колонці:  $k = C_s / C_o$ , де  $C_s$  - концентрація речовини в нерухомій фазі;  $C_o$  - в рухомій фазі. Рухлива і нерухома фази мають однаковий склад, тому  $k$  речовини, для якого обидві фази однаково доступні, дорівнює 1. Ця ситуація реалізується для молекул з найменшими розмірами (в тому числі і молекул розчинника), які проникають в усі пори і тому рухаються через колонку найбільш повільно. Їх утримуваний об'єм дорівнює повному об'єму розчинника. Всі молекули, розмір яких більший розміру пор сорбенту, не можуть потрапити в них (повна ексклюзія) і проходять по каналах між частинками. Вони видаляються з колонки першими з одним і тим же утримуваним обсягом, рівним об'ємом рухомої фази ( $V_o$ ). Коефіцієнт розподілу  $k$  для цих молекул дорівнює 0. Молекули проміжного розміру, здатні проникати тільки в якусь ту частину п'єр утримуються в колонці в відповідно до їх розміру. Коефіцієнт розподілу  $k$  цих молекул змінюється від 0 до 1 і характеризує частку об'єму п'єр, доступних для молекул даного розміру. Їх утримуваний об'єм визначається сумою  $V_o$  і доступною частини об'єму пор:  $V_r = V_o + k \cdot V_s$ . Це основне рівняння, що використовується хроматографічному процесі. Зручність методу ГПХ полягає в тому, що основний параметр методу - утримуваний об'єм  $V_r$  є однозначною функцією молекулярної маси ( $M$ ).

### **Розбавлені розчини**

Поведінка макромолекул в розчині істотно залежить від термодинамічної якості розчинника, молекулярної маси полімеру і температури



розчину. Зміна цих параметрів позначається на розмірах і формі макромолекулярних клубків, що призводить до зміни гідродинамічних властивостей розбавлених розчинів полімерів. Основним джерелом інформації про молекулярні характеристики полімерів є вивчення їх властивостей в розведених розчинах методами молекулярної оптики і гідродинаміки. Перш за все, це методи статичного і динамічного світлорозсіювання, застосування яких дозволяє визначити ММ, розміри і конформацію розчинених об'єктів. Слід зазначити, що використання даних методів продуктивне при дослідженні властивостей полімерних надмолекулярних структур, оскільки дає інформацію про систему, яка не підлягає зовнішнім впливам.

Інший абсолютний метод - седиментаційно-дифузний аналіз дозволяє надійно вимірювати константи седиментації  $S$  і коефіцієнти поступальної дифузії  $D$  в області сильного розведення полімерних розчинів. Отримані величини дають можливість визначити ММ і гідродинамічний радіус  $R_h$  досліджуваних полімерів.

#### *Метод світлорозсіювання*

Метод світлорозсіювання ґрунтується на ефекті розсіювання частини світла, що проходить через рідке середовище. Це розсіювання обумовлене наявністю флуктуацій густини і концентрації речовини в окремому об'ємі розчину внаслідок теплового руху. Різниця в густині призводить до появи відмінностей у показниках заломлення. Світло, що проходить через рідке середовище, заломлюється на межах ділянок з різною щільністю, відхиляється від первинного напрямку, тобто розсіюється. Розсіювання тим більше, чим більшими є флуктуації. Якщо середовище являє собою розчин полімеру, то, крім флуктуацій густини розчинника, мають місце флуктуації концентрації полімеру. Ці флуктуації тим інтенсивніші, чим меншим є осмотичний тиск усередині ділянок з більшою концентрацією, тобто чим більше ММ розчиненої речовини.

Основне застосування отримали методи, що ґрунтуються на вимірюванні інтенсивності світла, розсіяного розчинами полімерів, і її кутової залежності. Розрізняють методи статичного розсіювання світла (пружного) або динамічного (квазіпружного) розсіювання. Основна відмінність полягає в методі вимірювання інтенсивності розсіяного світла.

При пружному, або релеевському розсіюванні падаюче розсіяне світло мають одну і ту ж довжину хвилі. В результаті руху центрів розсіювання розсіяне світло перестає бути монохроматичним, і замість однієї лінії спостерігається релеевський пік. В цьому випадку вимірюється усереднена в часі загальна інтенсивність як функція кута розсіювання. Використовуючи статичне світлорозсіювання, можна визначити масу і характерний лінійний розмір частинок в деяких системах.

При непружному розсіянні частота розсіяного світла відрізняється від частоти падаючого світла. У методі динамічного розсіювання світла вимірюється зміна інтенсивності розсіювання в часі. Звідки визначають коефіцієнти дифузії частинок, розмір часток і розподіл за розмірами.

Релей при вивченні найпростішого випадку розсіювання в ідеальному газі низької густини запропонував теорію статичного (пружного) розсіювання. Він розглядав розсіювання світла сферичними діелектричними частинками з діаметром  $d$ , набагато меншими довжини хвилі  $\lambda$  падаючого світла ( $< \lambda/20$  нм), і з коефіцієнтом заломлення, близьким до одиниці. За відсутності поглинання і при використанні неполяризованого світла рівняння Релея має наступний вигляд:

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

де  $I_0$  - інтенсивність падаючого світла;  $I_{\theta}$  - інтенсивність світла, розсіяного під кутом  $\theta$  по відношенню до падаючого променя;  $F$  - функція показників заломлення;  $\nu$  - число часток в одиниці об'єму;  $V$  - об'єм частинки;  $\lambda$  - довжина

хвилі падаючого світла;  $R$  - відстань від розсіювачів, на якому вимірюється інтенсивність  $I_0$ . Функція  $F$  визначається як

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

де  $n_1$  і  $n_0$  - показники заломлення молекул полімеру і розчинника відповідно.

Молекулярна теорія розсіювання світла рідинами розроблена Ейнштейном.

Розглядаючи розсіювання як наслідок термічних флуктуацій густини, він отримав рівняння для ламутності рідини:

$$\tau = \frac{32\pi^3 kT\beta}{3 \cdot \lambda^4} \left[ n_0 \frac{\delta n}{\delta p} \right]^2$$

де  $\beta$  - стисливість рідини;  $n_0$  - показник заломлення;  $p$  - гідростатичний тиск, що дорівнює осмотичному тиску, який проводить роботу вирівнювання флуктуацій густини;  $\lambda$  - довжина хвилі падаючого світла. З цього рівняння випливає, що найбільшою мірою розсіюється випромінювання високої частоти (близьке до УФ області).

Дебай застосував теорію Ейнштейна до розчинів полімерів. В розведених розчинах полімерів ( $c < 0.5$  г/дл) розсіюючими центрами є полімерні клубки. Якщо молекулярні клубки малі в порівнянні з довжиною хвилі падаючого світла, то інтенсивність розсіяного світла не залежить від кута розсіювання світла і кутова залежність – сферична (рис.). У цьому випадку справедливо

рівняння Дебая:  $R = \frac{Kc}{\partial \epsilon / \partial c}$

$$K = \frac{2\pi^2 n_0^2 \left( \frac{dn}{dc} \right)^2}{N_A \cdot \lambda_0^4}$$

де  $K$  - константа для кожної пари полімер-розчинник та

$\frac{dn}{dc}$  - інкремент показника заломлення,  $R_\theta$  - число Релея або коефіцієнт розсіювання пов'язаний з мутністю розчину. Підставивши в рівняння Дебая

вираз для осмотичного тиску розчину полімеру  $\pi = RT\left(\frac{c}{M} + A_2c^2\right)$ , отримуємо

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} + 2A_2c$$

Відповідно до цього рівняння ММ полімеру визначають з графічної залежності  $Kc/R_\theta$  від  $c$ ; кут нахилу прямої дозволяє визначити величину другого коефіцієнта (Рис.3).

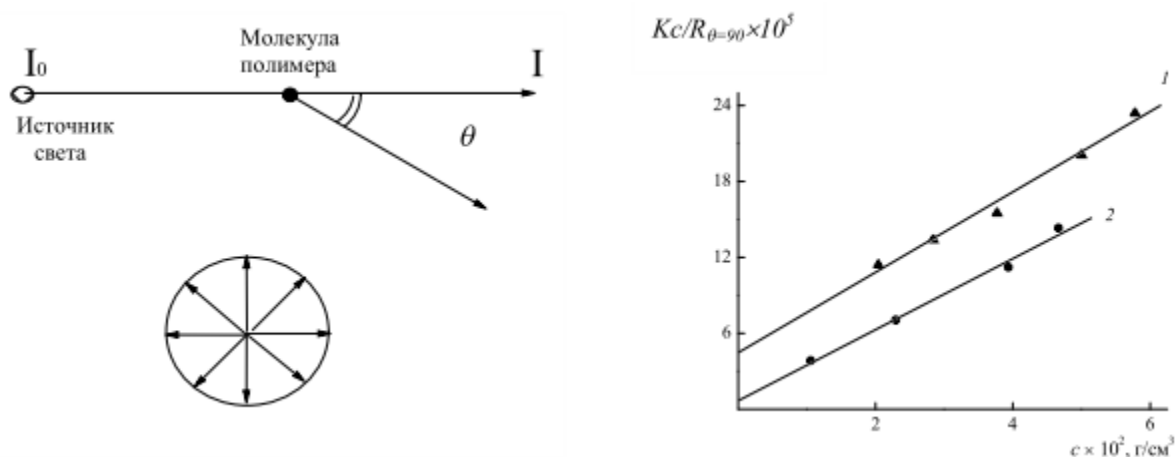


Рис. 3. Інтенсивність розсіяного світла не залежить від кута розсіювання (а); концентраційні залежності зворотної інтенсивності розсіяного світла  $Kc/R_\theta = 90$  для полістиролів, отриманих реакцією передачі ланцюга з трис-(пентафторфеніл) германом з різною молекулярною масою  $[(C_6F_5)_3GeH] = 0.02$  моль/л (1) і  $[(C_6F_5)_3GeH] = 0.005$  моль/л (2) в хлороформі від концентрації (б)

Для визначення ММ полімерів, розмір макромолекул яких малий у порівняно з довжиною хвилі (менше  $\lambda / 20$ ), досить знайти величину відносного надлишкового розсіювання під кутом  $90^\circ$ . Знайдена методом світлоорозсіювання ММ відповідає усередненим значенням.

Все наведене вище відноситься до малих часток (в порівнянні з довжиною хвилі падаючого світла). Зі збільшенням розмірів змінюються закономірності розсіювання світла, з'являється сферична асиметрія інтенсивності розсіяного світла, змінюється ступінь його поляризованості. Відмінності при розсіянні на малих і більших частках ( $\geq \lambda / 20$ ) можуть бути продемонстровані за допомогою векторних діаграм Мі (Рис. 4).

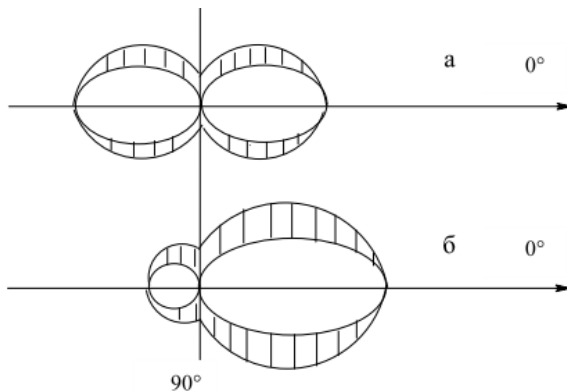


Рис. 4. Діаграма Мі для малих (а) і великих (б) частинок. Заштрихованная частина відповідає ступеню поляризації розсіяного світла.

Для великих макромолекул інтенсивність розсіяного світла сферично асиметрична. Це відбувається внаслідок того, що електромагнітні коливання, які збуджуються на віддалених один від одного ділянках макромолекули, виявляються не в фазі. Різниця фаз хвиль двох індукованих диполів виявляється тим більше, чим більше розміри макромолекул і чим більше кут розсіювання  $\theta$  (рис.5). У напрямку первинного світлового пучка різниця фаз дорівнює нулю, а в зворотному напрямку - найбільша. Кутова залежність інтенсивності розсіяного світла - індикатриса розсіювання - використовується для визначення розмірів і форм макромолекул в розчинах. У зв'язку з цим в рівняння Дебая вводиться фактор внутрішньої інтерференції (або форм-фактор -  $P_\theta$ ):

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M \cdot P_\theta} + 2A_2c$$

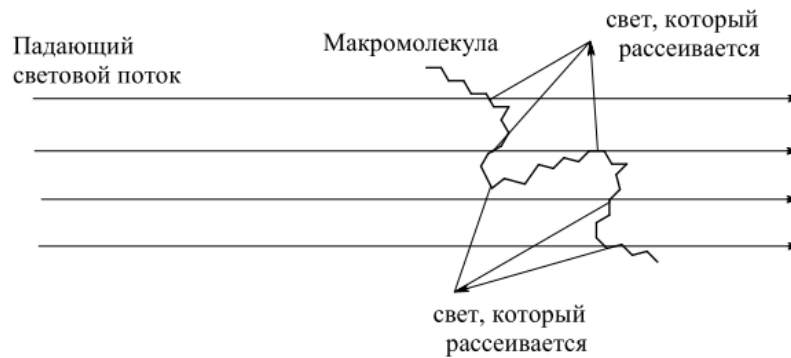


Рис.5. Розсіювання світла макромолекулою

Для макромолекул будь-якої форми  $P_{\theta} = 1$  при  $\theta = 0$ . Зі збільшенням  $\theta$  величина  $P_{\theta}$  зменшується. Форм-фактор пов'язаний з радіусом інерції і залежить від форми частинок (сфери, циліндри, тонкі палички і т.д.) Відповідно до рівнянням Зімма форм-фактор для частинки зі зміною статистичного клубка дорівнює:

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

де  $\bar{h}^2$  – середній квадрат відстані між кінцями полімерного ланцюга. Підставляючи, отримуємо:

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

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

де константа  $K'$  визначається виразом:

Для визначення ММ і інших параметрів великих молекул, коли спостерігається кутова асиметрія светорассеяния, зазвичай використовують методику подвійної екстраполяції (або методику Зімма).

-  $Kc/R_{\theta}$  від  $c$ , при  $\theta = \text{const}$ ;

-  $Kc/R_{\theta}$  від  $\sin^2(\theta/2)$ , при  $c = \text{const}$ ;

Ці залежності представляють собою прямі лінії.

Аналізуючи рівняння, отримуємо, що для  $c = 0$   $\left[ \frac{K_c}{R_{\theta}} \right] = \frac{1}{M} + K' \sin^2 \left( \frac{\theta}{2} \right)$ ,

тоді як для  $\sin^2(\theta/2) \left[ \frac{K_c}{R_\theta} \right] = \frac{1}{M} + 2A_2C$

Таким чином прями, описувані цими рівняннями, відсікають на осі ординат відрізок, рівний  $1 / M_w$ . За величиною відповідних кутових коефіцієнтів можуть бути знайдені значення  $A_2$  і  $h_2$ . Описана екстраполяція може графічно зображена на одній діаграмою Зімма (Рис. ), що представляє собою залежність  $K_c/R_\theta$  від  $\sin^2(\theta/2) + Bc$ . Для побудови цієї діаграми вимірюють розсіювання світла розчином однієї концентрації під різними кутами і, будують графік в наведених на рис. координатах, екстраполуючи наведену залежність до  $\theta = 0$ . Потім отримують серію таких залежностей для різних концентрацій. Через точки, що відповідають одному куту і різним концентраціям, проводять лінії, які потім екстраполують до  $c = 0$ . Лінії відповідні  $\theta = 0$  і  $c = 0$ , перетинаються в одній точці (Б), відсікаючи на осі ординат відрізок, по якому знаходять усереднену  $M_w$  полімеру. З нахилу лінії  $BC_0$  при  $c = 0$  можна визначити радіус інерції макромолекули, а з нахилу лінії  $B\theta_0$  при  $\theta=0$  - другий віріальний коефіцієнт.

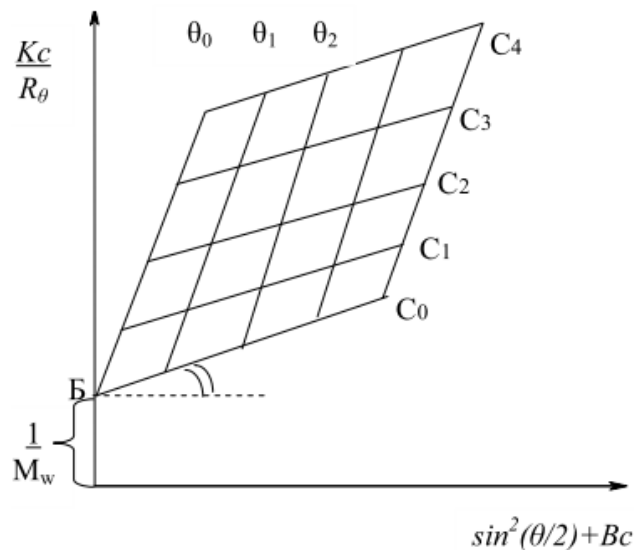


Рис.6. Загальний вигляд діаграми Зімма

Необхідною умовою застосування методів світлорозсіювання для вивчення розчинів полімерів є відсутність багаторазового розсіювання, тобто кожен фотон падаючого випромінювання повинен взаємодіяти тільки з однією молекулою полімеру в розчині. Це досягається відповідним розведенням системи і зменшенням обсягу досліджуваного зразка.

Останнім часом для визначення молекулярно-масових характеристик широкий розвиток отримали так звані «транспортні» методи, засновані на вивченні макроскопічного переносу речовини в рідкому середовищі під дією зовнішньої сили. В основі цих методів лежить залежність транспортної рухливості макромолекул від їх молекулярної маси. До таких методів належать седиментація, дифузія, електрофорез і хроматографічне розділення макромолекул.

#### *Седиментація і дифузія*

*Метод дифузії.* Дифузія безпосередньо пов'язана з рухливістю молекул, отже, її швидкість повинна залежати від їх розмірів. Кількісна зв'язок між коефіцієнтом дифузії  $D$  і розміром дифундууючої частки була отримана Ейнштейном:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}$$

де  $\eta$  - коефіцієнт в'язкості середовища, в якій відбувається дифузія;  $r$  - радіус дифундууючої частки;  $N_A$  - число Авогадро. Це рівняння справедливе і для дифундируючих колоїдних частинок, і для молекул. Якщо молекула має кулясту форму, то її об'єм  $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ . Помноживши цю величину на густину  $\rho$  отримуємо масу молекули, а при множенні на число Авогадро  $N_A$ , отримуємо масу 1 моля речовини, тобто

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \rho N_A = M, \text{ або } r^3 = \frac{3}{4\pi\rho N_A} M$$



Знайшовши  $r$  з рівняння Ейнштейна, і підставивши його в цей вираз, отримаємо

$$\text{вираз для молекулярної маси сферичної молекули: } M = \frac{R^3 T^3 \rho}{162 \pi N_A^2 \eta^3 D^3}$$

Якщо молекула несферична, то водиться поправка, що враховує відношення коефіцієнтів дифузії кулястої і несферичної частинок, рухаються з однаковою швидкістю. Всі наявні рівняння несправедливі для дифузії макромолекул, і в даний час не існує рівняння, що зв'яже коефіцієнт поступальної дифузії макромолекул з їх ММ. Тому ММ розраховують з емпіричних співвідношень. Для цього визначають коефіцієнт поступальної дифузії макромолекул, використовуючи другий закон Фіка:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}$$

Методи визначення коефіцієнта дифузії засновані на вимірюванні швидкості розмивання межі між розчином досліджуваного полімеру і розчинником. Розподіл концентрації і градієнта  $dc/dx$  на межі при різних часах спостереження виражається кривими, наведеними на малюнку. Розподіл  $dc/dx$  має вигляд кривої Гаусса з максимумом на межі між розчином і розчинником ( $x = 0$ ). Воно описується рівнянням Вінера, отриманим інтеграцією другого закону Фіка

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_0}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}$$

де  $c_0$  - концентрація розчину, г/см<sup>3</sup>;  $t$  - час від початку дифузії, с;  $x$  - відстань розглянутого градієнта від межі розділу.

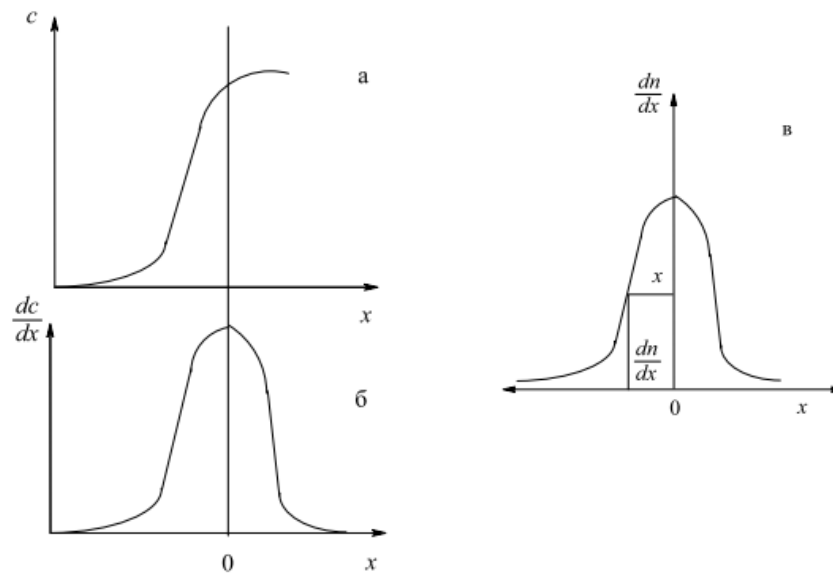


Рис.7 . Криві розподілу концентрації (а), градієнта концентрації (б) і градієнта показника заломлення (в)

Для реєстрації користуються оптичними методами, наприклад, визначають коефіцієнт заломлення  $n$  розчину і його градієнт  $dn/dx$  уздовж напрямку дифузії. Для робочих концентрацій (0.5 г / мл), що використовуються в цьому методі, градієнт показника заломлення прямо пропорційний градієнту концентрації:

$$\frac{dn}{dx} = k \frac{dc}{dx}$$

Після інтегрування рівняння в межах від  $n_0$  до  $n_1$  (де  $n_0$  і  $n_1$  - показники заломлення розчинника і розчину) отримуємо:

$$c_0 = k(n_1 - n_0)$$

Тоді рівняння набуде вигляду:

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

Розподіл градієнта коефіцієнта заломлення також виражається кривою Гаусса (рис.7 , в). Найбільш простий метод розрахунку - метод максимальної ординати,

яка відповідає  $x = 0$ . При цьому вираз  $x^2/4Dt$  в рівнянні перетворюється в нуль, і це рівняння спрощується:

$$\left(\frac{dn}{dx}\right)_{\max} = \frac{n_1 - n_0}{\sqrt{4\pi Dt}} \quad \text{і далі} \quad D = \frac{A^2}{4\pi t (dn/dx)_{\max}^2}$$

Величина  $D$ , отримана з цього рівняння залежить від концентрації, тому вивчають концентраційну залежність  $D$ , при екстраполяції на нульову концентрацію отримують  $D_0$ . Вимірювання проводять на поляризаційному дифузиметрі Цветкова. Якщо

$\frac{A}{4\pi (dn/dc)_{\max}^2} = \frac{1}{K}$ , то  $\frac{1}{K} = D_0 t$ , тобто залежність  $1/K$  від  $t$  виражається прямою, що проходить через початок координат, тангенс кута нахилу якої рівний коефіцієнту дифузії.

*Метод седиментації.* Як відомо, знаючи швидкість осідання частинок можна визначити їх розміри. Осідання молекул в відцентровому полі відбувається в напрямку, перпендикулярному осі обертання. При осіданні молекули (об'ємом  $v$ ) під дією відцентрової сили постійно змінюється її відстань від осі обертання ( $x$ ). При цьому відцентрова сила залежить від кутової швидкості обертання центрифуги ( $w^2 x$ ). Сила опору виражається законом Стокса (сферичне наближення форми частинок):

$$v(d_v - d_0)w^2 x = 6\pi\eta r \frac{dx}{dt} \quad \text{чи} \quad v d_v \left(1 - \frac{d_0}{d_v}\right) w^2 x = 6\pi\eta r \frac{dx}{dt}$$

де  $r$  - радіус кулястої молекули що осаджується;  $dx/dt$  - швидкість осідання,  $d_v$  і  $d_0$  - густини частинки і середовища, відповідно

Якщо осідають макромолекули, то  $v d_v N_a = M$  і  $\bar{v}_2 = \frac{1}{d_v}$ , де  $\bar{v}_2$  - парціальний

питомий об'єм полімеру в розчині. Тоді:

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

де  $S_0$  - константа седиментації;  $D_0$  - коефіцієнт дифузії.

Коефіцієнт дифузії визначається, як було показано в методі дифузії. Константа седиментації визначається за допомогою ультрацентрифуги. Для цього через кювету з розчином полімеру, вміщену в ультрацентрифугу пропускають пучок світла, який падає на фотопластинку, що знаходиться за кюветой. При обертанні кювети в міру осадження речовини межа розділу між розчином і розчинником поступово переміщується, і світло поглинається по висоті кювети в різній ступеня. На фотопластинці виходять смуги різного ступеня почорніння. Фотометруючи знімки, зроблені через певні проміжки часу, можна отримати седиментаційну криву, тобто криву розподілу градієнта концентрації уздовж висоти кювети при різних моментах часу

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

тому залежність  $\ln x$  від  $t$  повинна виражатися прямий, по куту нахилу якої можна розрахувати коефіцієнт седиментації  $S$ . Для виключення концентраційних ефектів знаходять значення  $S_0$ , екстраполюючи величину  $S$  на нескінченне розведення (тобто будуючи графік залежності  $1/S=f(c)$ ). Знаючи значення  $S_0$  і  $D_0$  знаходять молекулярну масу полімеру.

Метод седиментації в ультрацентрифугі є абсолютним методом вимірювання молекулярної маси полімеру, тому що в ньому не робиться ніяких припущень про конформаціях макромолекул. У поєднанні методи светорассеяния, вискозиметрії і седиментаційно-дифузійного аналізу можуть дати повну інформацію про гідродинамічні і конформаційні властивості макромолекул в розчині, що особливо важливо для розгалужених полімерів. Методами молекулярної гідродинаміки і оптики в розведених розчинах в хлороформі були досліджені дві серії розгалужених сополімерів різної топологічної структури на основі перфторованих гідридів германію (ФГ і ДГ). Варіюючи кількість ДГ, і його послідовність введення в мономерну суміш в ході синтезу вдалося

отримати полімери з різною архітектурою. Перша серія - сополімери різної молекулярної маси (від  $2.3 \cdot 10^4$  до  $31 \cdot 10^4$ ) з жорсткими лінійними ланцюгами між точками розгалуження і різним числом точок розгалуження в каскадах дендритного фрагмента, друга - сополімери, які при близькій ступені розгалуження в середньому мають більш «пухку» структуру за рахунок більшого числа лінійних ланок на периферії макромолекул з молекулярною масою від  $2.5 \cdot 10^4$  до  $23 \cdot 10^4$ .

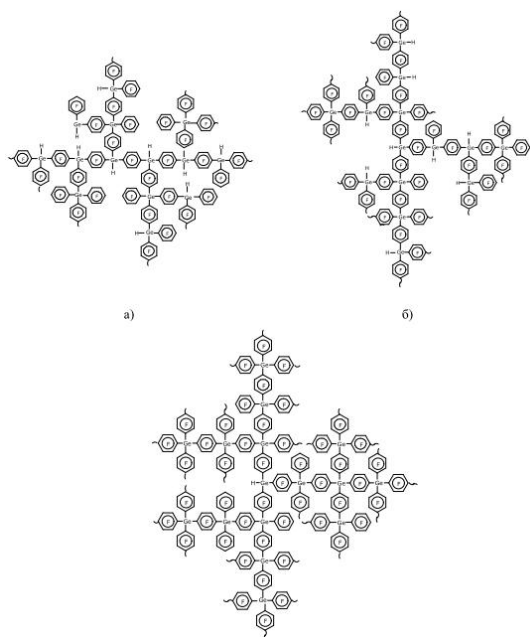


Рис.8. Схематична структура (з) полімерів на основі трис- (пентафторфеніл) германію і біс-(пентафторфеніл) германію різної архітектури: сополімери з жорсткими лінійними ланцюгами між точками розгалуження і різним числом точок розгалуження в каскадах дендритного фрагмента (а), сополімери, які при ближчого ступеня розгалуження в середньому мають більш «пухку» структуру за рахунок більшого числа лінійних ланок на периферії макромолекул (б) і розгалужений перфторований поліфеніленгерманій (в).

### **Концентровані розчини полімерів**

Концентрованими називаються розчини, в яких молекули розчиненої речовини взаємодіють один з одним. Інтерес до реологічних властивостей таких розчинів обумовлений, перш за все, технологією переробки полімерів, багато з яких переробляються через розчини і розплави. Розглянемо особливості механічних властивостей полімерів, що знаходяться в текучому стані. Під полімерами, що знаходяться в текучому (або в'язкотекучому) стані зазвичай мають на увазі концентровані розчини полімерів, кристалізовані розплави полімерів і аморфні полімери в таких режимах деформації і при таких температурах, коли визначальну роль в повній їх деформації грає деформація в'язкої течії, тобто необоротна складова повної деформації. Крім основних методів термомеханічного дослідження, для текучих полімерів застосуємо специфічний метод, що полягає у вимірюванні напруг в режимі постійної швидкості деформації. Хоча здійснити постійну швидкість деформації можна і при механічних випробуваннях твердих і високо еластичних полімерів, тільки для текучих полімерних систем цей метод набуває вирішального значення, тому що тільки для них повна деформація може бути необмежено велика і тому спостереження за розвитком напруги в режимі постійної швидкості деформації може завершитися досягненням режиму усталеної (стаціонарної) течії. Цьому режиму течії відповідають свої характерні значення напруги і накопиченої і зберігається в матеріалі високо еластичної деформації; подальший розвиток деформації відбувається тільки через в'язке текучість, коли стан матеріалу не змінюється в часі. В'язкість полімерів залежить від ММ, температури, тиску, а також від режиму деформації (швидкості деформації та напруги). Для переважної більшості полімерних систем для залежності швидкості від напруги при зсуві характерний ефект аномалії в'язкості, що полягає в зменшенні ефективної в'язкості в міру збільшення напруги зсуву. При розтягуванні, навпаки, у міру збільшення швидкості деформації та напруги поздовжня в'язкість збільшується. В'язкість полімерів в значною мірою залежить від

температури. Для області високих температур, далеких від температури склування полімеру, крива в'язкості від температури описується експоненціальною залежністю, яка характеризує величину вільної енергії активації в'язкої течії  $U$ . За міру зростання  $MM$  енергія активації стає незалежною від  $MM$ , тобто в міру подовження молекул їх рух при течії має сегментальний характер (для здійснення одиничного акту течії потрібне переміщення тільки частини молекули). Енергія активації лінійних полімерів залежить від будови елементарного ланки, збільшуючись у міру підвищення жорсткості ланцюга. Незважаючи на те, що механізм і здійснення елементарного акту течії не залежать від довжини макромолекули в цілому, абсолютні значення в'язкості істотно залежать від  $MM$ , оскільки для незворотного переміщення макромолекул необхідно, щоб шляхом незалежних переміщень окремих сегментів відбулося зміщення центру ваги макромолекули. Чим вище  $MM$ , тим більше число узгоджених переміщень має відбутися для того, щоб змістити центр ваги макромолекули. Звідси випливає, що залежність в'язкості від  $MM$  складається з двох ділянок. Перший - область низьких значень  $MM$ , де в'язкість пропорційна  $MM$  і другу ділянку, це та область, де  $MM$  істотно впливає на в'язкість і починає виконуватися умова  $\eta \sim M^{3.5}$ . Поява високопружних деформацій можливо в полімерах не тільки в пружнодеформованому, але і в в'язкотекучому стані. Їх розвиток в обох випадках зумовлений одним і тим же механізмом – відхиленням розподілу конформацій від рівноважного. Типовий характер залежності високопружних деформацій при від напруги зсуву в стаціонарному випадку представлений на рис.9, з якого випливає, що модуль високо еластичності при збільшенні напруги зсуву зростає. Це характерно для текучих полімерів. Стану ньютонівської течії, в якому також можуть розвиватися пружні деформації, відповідає значення початкового (найменшого) модуля високоеластичності. Для високомолекулярних полімерів модуль високоеластичності значно зростає в міру розширення ММР.

Так само, як і в полімерах, які знаходяться в високоеластичному стані, в текучих полімерах, особливо що містять твердий наповнювач, можливі ефекти оборотного руйнування їх структури, що призводить до тиксотропної зміни властивостей системи. Для текучих полімерів через підвищену рухливість макромолекул, процеси тиксотропного відновлення протікають швидше, ніж для полімерів, що знаходяться в високоеластичному стані.

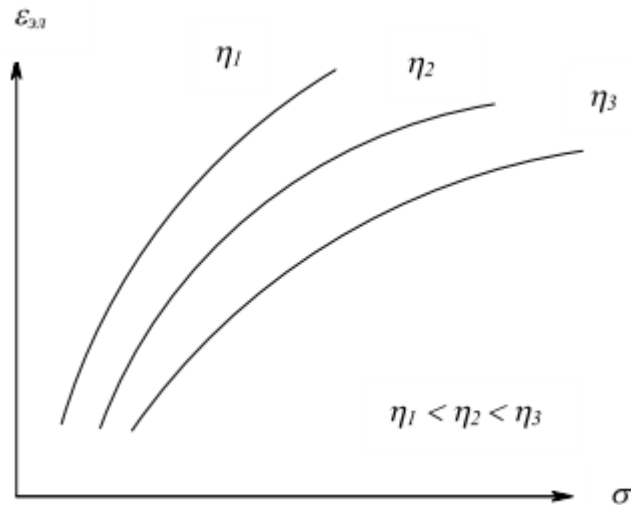


Рис. 9. Залежність високоеластичних деформацій в режимі усталеної течії розчинів з різною в'язкістю від механічної напруги

Вивчення вязкопружних властивостей концентрованих розчинів необхідне для отримання цінної інформації про їх структуру, яка представляє собою просторову флуктуаційну сітку, утворену щільно упакованими агрегатами, або асоціатами макромолекул, всередині яких знаходяться молекули розчинника. Якщо розглядати полімери складної архітектури, наприклад, розгалужені полімери та дендримери, то з точки зору загальних проблем реології, сферична структура макромолекул дозволяє розглядати їх, з одного боку, як полімери, а з іншого - як колоїдні дисперсії. Докладних досліджень реологічних властивостей полімерів розгалуженого будови в блоці до теперішнього часу практично не проводилося, хоча саме детальне вивчення вязкопружних властивостей цих



полімерів, вільних від розчинників, може дати корисну інформацію про специфіку їх поведінки при перебігу як ансамблю колоїдних частинок з гнучкими макромолекулярних фрагментами. До теперішнього часу основні дослідження реологічних (в основному вязкостних) властивостей були виконані для розбавлених розчинів дендримерів з метою виявлення їх молекулярної будови. В одній з робіт (Hawker C.J. з співробітниками), присвячених вивченню реологічних властивостей дендримерів в розплаві, на прикладі дендритного поліефіру була виявлена незвичайна залежність в'язкості від ММ. Для нижчих генерацій дендримерів показник степеневі залежності в'язкості від ММ значно більше одиниці, а потім при досягненні ММ порядку  $10^4$  (починаючи з п'ятої генерації) ця залежність стає лінійною. Криві течії дендримерів різних генерацій полібензілового ефіру носять ньютонівський характер в широкій області швидкостей зсуву ( $0.1-100 \text{ c}^{-1}$ ), що нехарактерно для полімерів. Інша ситуація має місце для генерацій поліамідоамінних дендримерів: при температурах, незначно відрізняються від температури склування, спостерігається зниження динамічної в'язкості при збільшенні частоти зсуву (Роботи Wang H.).

Характер перебігу дендримерів і розгалужених полімерів залежить від природи кінцевих груп. Так, модифікація поліпропіленімінних дендримерів аміно- і ціаногрупи привела до збільшення в'язкості при збереженні ньютонівської поведінки розплаву. Tande V.M. зі співавторами також було показано, що в'язкість вихідних поліпропіленімінних дендримерів четвертої і п'ятої генерацій постійна в широкому діапазоні швидкостей зсуву. У той же час для зазначених дендримерів, модифікованих метил і бензилакрилатом, спостерігається аномалія в'язкості. Ці результати демонструють важливий вплив кінцевих груп на реологічні властивості розплавів дендримерів. Можна було б вважати, що при температурах вище точки склування вже можливо протягом дендримерів. Однак авторами Смирнової М.М. і Терещенко А.С. з співробітниками встановлено, що для карбосіланових дендримерів високих генерацій крім

стеклования спостерігається другий, високотемпературний перехід. Він був виявлений методом адіабатичній калориметрії високого дозволу, що було пов'язано з характером міжмолекулярних контактів в дендримерів. З метою детального дослідження природи високотемпературного переходу і можливого впливу на цей перехід кінцевих груп дендримерів в широкому температурному діапазоні були досліджені вязкоупругі властивості похідних карбосіланового дендримеру, що розрізняються типом кінцевих груп (Миронова М. В. та інших.). Було показано, що карбосіланові дендримери високих генерацій здатні утворювати надмолекулярну структуру у вигляді фізичної сітки міжмолекулярних контактів. Руйнування сітки може бути ініційовано зсувовою деформацією і температурою. Високотемпературний перехід в карбосіланових дендримерів високих генерацій, викликаний руйнуванням фізичної сітки, має релаксаційну природу. він визначається специфічним міжмолекулярним взаємодією кінцевих груп дендримерів і залежить від їх рухливості. Наявність коротких силоксанових ланок призводить до появи високо еластичних властивостей вище області склування, в той час як введення менш гнучких карбосіланових і бутильних ланок сприяє прояву типових "полімерних" властивостей. Таким чином, формуючи ту чи іншу різновидності молекулярної структури поверхневого шару вихідних дендримерів, можна регулювати їх в'язкопружні властивості в широких межах.

## **Лекція 5.**

**Тема.** Методи дослідження фізико-хімічних і механічних властивостей полімерних матеріалів.

**Мета.** Розгляд методів аналізу полімерів, в основі яких – залежність будь-якого показника фізичних властивостей полімерного матеріалу від його структури.

**План.**

1. Методи термічного аналізу полімерів.
2. Транспортні і дифузійні методи (зондові методи).
  - Звернена газова хроматографія.
  - Спектроскопія часів анігіляції позитронів.
  - Дифузія газів в полімерах.
3. Механічні методи.
4. Електричні методи.

### **1. Методи термічного аналізу полімерів**

Хімічна структура полімерів, тобто його хімічний склад і спосіб сполучення атомів в макромолекулі, не визначає однозначно поведінку полімерного матеріалу. Властивості полімерів залежать не тільки від хімічної, але і від їх фізичної (надмолекулярної) структури. Структурні процеси вивчають за допомогою методів, які засновані на вимірі залежності будь-якого показника фізичних властивостей полімерного матеріалу від його структури. Сюди можна віднести: методи термічного аналізу (вимірювання теплоємності, температур переходів, диференційний термічний аналіз), зондові методи (термодинамічних параметрів взаємодії органічних речовин з полімерами: коефіцієнти розчинності, ентальпії сорбції, парціальні молярний ентальпії змішування, параметр розчинності, визначення величини вільного об'єму в полімерах і ін.), механічні (вимірювання міцності, деформаційних і релаксаційних

властивостей), електричні (діелектрична проникність, діелектричні втрати) і дилатометрические методи.

До методів термічного аналізу відносяться методи, за якими можна оцінювати властивості полімерів в ході зміни температури (охолодження або нагрівання). Найпоширенішими є диференціальна скануюча калориметрія (ДСК), термогравіметричний аналіз (ТГА), динамічний механічний аналіз (ДМА).

*Диференціальна скануюча калориметрія.* Це метод заснований на вимірі різниці теплових потоків, що йдуть від випробуваного зразка і зразка порівняння, які утворюються в результаті зміни фізичних або хімічних властивостей досліджуваного матеріалу. Отримана інформація дозволяє визначати характер процесів, що протікають і характеризувати властивості полімерного матеріалу. Різниця теплових потоків виникає внаслідок таких теплових ефектів як плавлення, кристалізація, хімічні реакції, поліморфні перетворення, випаровування і ін. В результаті можна визначити питому теплоємність і зміни теплоємності, наприклад в процесі склування полімеру.

*Термогравіметричний аналіз.* Це метод, в основі якого лежить постійне зважування зразка залежно від температури при постійній швидкості нагрівання в залежності від часу. Він дозволяє, використовуючи невеликі кількості речовини, отримувати інформацію про кінетику і механізми деструкції полімеру, його термостійкості, твердофазних реакціях, а також визначати вологу, вміст залишкових матеріалів в полімері (мономер, розчинник, наповнювач), вивчати процеси сорбції та склад композиційних полімерних матеріалів. Якщо до ТГА-аналізатору підключити ІЧ-Фур'є або мас-спектрометр, то аналіз виділилися газів дасть повну інформацію про механізм складних термохімічних процесах, які йдуть в полімері при підвищенні температури.

*Динамічний механічний аналіз* застосовується для досліджень залежності механічних і в'язкопружних властивостей (зсув, розтяг, стиснення, триточковий

і консольний згин) полімерних матеріалів від температури, часу і частоти при впливі періодичних навантажень.

В даний час модернізація методів термічного аналізу привела до появи модульних систем з унікальними технічними характеристиками, які б поєднували методи ДМА, ДСК і ТГА. Це дозволяє одночасно визначати різні характеристики полімерного матеріалу в широкому діапазоні частот і температур, що дозволяє отримувати інформацію не тільки про механічні властивості (що визначають область застосування полімеру), але і про що відбуваються в матеріалі молекулярних перегрупуваннях і виникають структурах. Саме це відкриває нові можливості для оптимізації вибору полімерного матеріалу і процесу переробки, контролю якості, аналізу руйнування полімеру, вивчення реакцій зшивання полімерів, гелеобразовання і ін.

## **2. Транспортні і дифузійні методи**

Область практичного застосування полімерів (наприклад, захисні покриття, мембрани, ущільнювачі) визначається їх проникністю.

Механізми проникнення газів через тверді тіла:

- *фазова проникність* (визначається проникненням потоку газу або пари через наскрізні капіляри твердого тіла, в цьому випадку проходять гази або пари зберігають свій фазовий стан; характерна для тканини, паперу, шкіри, кераміки);
- *дифузійна проникність* (представляє собою складний процес, що включає процеси сорбції газу або пара полімером з боку полімерного зразка, дифузії атомів або молекул сорбованої речовини через товщу матеріалу і виділення їх з протилежного боку; спостерігається при перенесення газів через непористі і мікропористі мембрани).

Газопроникність полімерів, так само як і інші властивості, визначається такими факторами, як гнучкість ланцюга; міжмолекулярна взаємодія; фазовий і

фізичний стан полімеру; щільність упаковки макромолекул; ступінь зшивання. Вирішальне значення для дифузійної проникності, яка обумовлена переважно сорбцією і дифузиею, має гнучкість ланцюга полімеру і меж ланцюгові взаємодії.

*Сорбція газів полімерами.* Гази можуть адсорбуватися на зовнішній і внутрішній поверхнях полімерів або розчинятися в мікропорах, що виникають між їх макромолекулами. Загальна кількість поглиненого або сорбованої газу можна виміряти, наприклад, за допомогою ваг Мак Бена (чутливі спіральні ваги), і розрахувати концентрацію з газу в полімері. Вона тим більше, чим більше парціальний тиск  $p$  газу в навколишньому середовищі:  $c = \sigma p$ , де коефіцієнт пропорційності  $\sigma$  називається коефіцієнтом сорбції (об'єм газу, поглинений одиницею обсягу полімеру при парціальному тиску, що дорівнює одиниці, і температурі досліду). Коефіцієнт сорбції виражається в  $\text{см}^3/(\text{см}^3 \text{кгс}/\text{см}^2)$ . при сорбції газів і парів вони можуть конденсуватися в полімері, тобто змінювати свій фазовий стан, перетворюючись на рідину. У деяких випадках сорбованих речовина може в полімері утворювати агрегати або асоціати. Для еластичного непористого полімеру, в якому відбувається тільки процес розчинення газу (газ заповнює вільний об'єм, який має флуктуаційний характер, внаслідок чого, молекули газу при сорбції можуть обмінюватися місцями з ланками полімеру), цей коефіцієнт називається коефіцієнтом розчинності газу, який залежить від парціального тиску газу і температури. Процес сорбції неінертних парів полімерами розглядають як процес взаємного розчинення компонентів, який іде за рахунок різних механізмів в залежності від температури:

–  $T > T_c$ . Полімер що поглинається знаходиться в високоеластичному стані, для якого характерна гнучкість ланцюга та можливі перестановки молекул сорбата і ланок або сегментів ланцюга полімеру вже при дуже малих значеннях тиску. Вид ізотерм сорбції буде залежати від термодинамічної спорідненості

сорбата до полімеру і гнучкості ланцюга полімеру. Чим менше спорідненість, тим менше сорбція.

–  $T < T_c$ . Через відсутність сегментального руху обмін між молекулами пара і ланками ланцюга полімеру утруднений. В цьому випадку молекули пара можуть проникати тільки в наявні в полімері мікропорожнечі, які у щільноупакованих полімерів малі. Кількість сорбованої речовини в цьому випадку мало, що лежить за межами чутливості сорбційної методу.

Тому процеси сорбції найбільш помітні, коли система знаходиться в високоеластичному стані, тобто можливий обмін між молекулами сорбата і ланками ланцюга, в результаті чого, спочатку відбувається набухання полімеру, яке може потім перейти в його розчинення в парах сорбата.

### **Зворотня газова хроматографія**

Для вивчення термодинаміки сорбції газів і парів в полімерах і визначення їх фізико-хімічних параметрів використовують метод зворотної газової хроматографії (ЗГХ). Для цього полімер наносять на поверхню пористого твердого носія, а сорбат вводять в потік газу-носія. Метод ЗГХ є інформативним для вивчення термодинаміки сорбції в полімери, що дозволяє також оцінювати величину вільного об'єму. Теоретичні основи методу ЗГХ. У методі ЗГХ вимірюється час утримування сорбуючого  $t_r$  і не сорбуючого  $t_a$  компонентів. Величина  $t_a$ , відповідна майже не сорбуючому компоненту (зазвичай повітря), необхідна, щоб врахувати "мертвий" об'єм хроматографа. Таким чином, можна знайти чистий утримуваний об'єм  $V_N$ :

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

де –  $F$  – об'ємна швидкість газу-носія при тиску, усередненому по довжині хроматографічної колонки і температурі  $T$ . Значення визначаються наступним чином:

$$F_{\bar{p}_x, T} = F_{p_0, T_a} \times J_3^2 \frac{T}{T_a}$$

де  $F_{p_0, T_a}$  – об'ємна швидкість газу-носія, виміряна при атмосферному тиску  $p_0$  і кімнатній температурі  $T_a$ ;  $j_3^2$  – поправка Джеймса Мартіна, рівна відношенню тиску, усередненого по довжині хроматографічної колонки, до тиску на виході з неї.

При приготуванні колонки, яку використовують в методі ОГХ, важливо знати масу введеної полімерної фази  $w_L$ . З урахуванням величини  $w_L$  може бути отриманий питомий утримуваний об'єм  $V_g$ :

$$V_g = \frac{V_N}{w_L}$$

тобто основна експериментальна величина, від якої залежать всі досліджувані термодинамічні параметри. Метод ОГХ може використовуватися для визначення коефіцієнта розчинності при нескінченному розведенні в разі досить малої проби сорбата, що вводиться в колонку:

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

тут  $p^0 = 1$  атм - стандартний тиск,  $\rho$  – густина полімеру; змішаний віриалів коефіцієнт  $B_{13}$  (см<sup>3</sup> / моль) і молярний об'єм сорбата  $V_1$  (см<sup>3</sup> / моль). Величина  $p_0$  (Па) - вхідний тиск колонки, а параметр  $j_n^m$  являє собою поправку, рівну відношенню тиску, усередненого за часом перебування проби в хроматографічної колонці, до тиску на виході з неї.

Ще один термодинамічний параметр, який може бути знайдений з допомогою методу ЗГХ, це приведений коефіцієнт активності при нескінченному розведенні:

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

де  $p_1^0$  (Па) - тиск насичених парів сорбата при експериментальній температурі  $T$ ;  $M_1$  (г/моль) - молекулярна маса сорбата. Приведений коефіцієнт активності характеризує відхилення від ідеальності в бінарній системі полімер-пара



(відхилення від закону Рауля для тиску парів над розчином). За температурної залежності коефіцієнта активності можна обчислити парціальну молрну ентальпію змішування, що характеризує взаємодія сорбата з полімером:

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

Ця ж величина може бути оцінена по температурній залежності коефіцієнта розчинності:

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

оскільки ентальпію сорбції можна представити як суму  $\Delta H_s = \Delta H_c + \Delta H_m$ ,  $\Delta H_c$  - ентальпія конденсації різних сорбатів. Експеримент проводять на газовому хроматографі з детектором по теплопровідності. Температуру колонок необхідно підтримувати з точністю 0.5 ° С, тиск на вході в хроматограф - до 0.6 кПа, що дозволяє вводити поправки в рівняння, вихідний тиск прирівнювався до атмосферному. В якості газу-носія застосовують гелій; його швидкість вимірюють за допомогою мильно-плівкового витратоміра. Пік повітря використовується для визначення  $t_a$ . Газохроматографічний експеримент починають після стабілізації температури і тиску газу в колонці. Температуру випарника встановлюють на 30 °С вище температури кипіння сорбата. Кількість сорбата в пробі повинна бути достатньою для ідентифікації піку на хроматограмі (~0.01 мкл). Для кожного сорбату при кожній температурі проводиться по 7-10 паралельних дослідів. При вивченні сорбції газів і парів в полімерах методом ОГХ важливо контролювати, чи встановлюється об'ємна сорбція в усьому шарі полімерної фази в ході хроматографічного експерименту. З цією метою в спеціальних дослідах вивчають вплив швидкості газу-носія (вона варіюється від 2.5 до 30 см<sup>3</sup>/хв) на спостережуване час і об'єм утримування. Наприклад, при використанні н-октану при 45 ° С і н-нонана при 50 ° С на газовому хроматографі ЛХМ-80, було встановлено, що при швидкості

нижче  $5 \text{ см}^3 / \text{хв.}$  відсутній помітний вплив швидкості газу-носія, тому всі вимірювання в роботі при різній температурі і з різними сорбат проводили саме при цій швидкості. Очевидно, що при більш високій температурі в ході хроматографічного експерименту реалізується більш високий коефіцієнт дифузії. Про це також свідчить лінійність залежності питомого утримуваного об'єму від зворотної температури. Знайдені таким чином термодинамічні параметри відповідають умовам нескінченного розведення при об'ємній сорбції в полімері. Тиск насичених парів сорбату знаходять за допомогою рівняння Антуана і (або) рівняння  $\ln P_{VP} = A \ln T + B/T + C + DT^2$ , параметри в яких табульовані в спеціальних базах даних. Якщо діаграми утримування сорбату, тобто залежності логарифма питомого утримуваного об'єму від оберненої температури у всьому інтервалі вивчених температур ( $30-115 \text{ }^\circ\text{C}$ ) лінійні, то це свідчить про сталість внутрішньої енергії сорбції в вивченому температурному інтервалі. При збільшенні розміру молекули, що сорбується (ММ сорбата) при конкретній температурі відбувається збільшення питомої утримуваного об'єму. Лінійний характер залежностей, може бути ще одним підтвердженням того, що в умовах експерименту повністю встановлюється об'ємна сорбція в плівці полімеру, нанесеного на носій. Таким чином, виміряні значення  $V_g$  можуть бути використані для розрахунків термодинамічних параметрів сорбції. За величинами  $V_g$  розраховують коефіцієнт розчинності різних сорбат в полімері. Дифузійні обмеження, що призводять до відхилень від рівноважної сорбції в хроматографічному експерименті, є причиною S-подібної форми діаграм утримування.

Парціальна мольна ентальпія змішування проходить через мінімум в залежності від молекулярного розміру сорбата, при цьому координати мінімуму відповідають середньому розміру елемента вільного об'єму в склоподібному полімері. Тобто в процесі сорбції (при малих вмістах розчиненої речовини) молекули сорбату заповнюють переважно вакансії, наявні в склоподібному

полімері (елементи вільного об'єму). В результаті теплота змішування виходить різко негативною, оскільки при цьому молекули сорбата не здійснюють роботу по розсуванню полімерних ланцюгів. Тому метод ЗГХ з успіхом застосовується в якості зондового для оцінки величини вільного об'єму в склоподібних полімерах, причому його результати добре узгоджуються з даними інших зондових методів.

### **Спектроскопія часів анігіляції позитронів.**

Метод анігіляції позитронів використовується для отримання інформації про розміри і розподілі за розмірами елементів вільного об'єму, їх концентрації, а також про вплив на вільний об'єм таких факторів, як температура, тиск, механічні деформації і фазовий склад полімеру. Використовуючи цей метод можна простежити за змінами вільного об'єму в процесі фізичного старіння полімерів, в результаті сорбції та набухання, в ході зшивання. Параметри спектрів часів анігіляції позитронів сильно залежать від будови полімерів, і практично не залежать від ММ.

Цей метод заснований на вимірюванні часів життя позитронів в речовині. В полімері позитрони можуть існувати як у вільному стані ( $e^+$ ), так і в зв'язаному. Останній можливий у вигляді гідрогеноподібного атому позитронію, тобто електрон-позитронної пари ( $P_s$  або  $e^-e^+$ ). Синглетний стан цієї частки  $p-P_s$  має антипаралельні спини і короткий час життя (0,125 нс в вакуумі), в той час як триплетний стан ( $o-P_s$ ) з паралельними спинами має істотно більший час життя (142 нс в вакуумі). Вважається, що довгоживуча частка  $o-P_s$  потрапляє в область з зниженою електронною густиною, тобто в ЕЗО. В результаті перекривання хвильових функцій  $o-P_s$  і електронів атомних орбіталей, що утворюють стінки ЕЗО, часи життя  $o-P_s$  сильно зменшуються у порівнянні з анігіляцією в вакуумі і зазвичай складають від 1,5 до 4,0 нс. Спостережувані часи життя сильно залежать від розмірів ЕЗО: чим більше ЕЗО, тим довше час життя позитрона в полімері. Спектр часів життя - це набір експериментальних характеристик часів

$\tau_i$  (нс) і відповідних статистичних ваг або інтенсивності  $I$  (%). Передбачається, що інтенсивність позитронієвої компоненти залежить від концентрації ЕЗО.

Джерелом позитронів зазвичай служить ізотоп  $^{22}\text{Na}$  (період напіврозпаду 2,6 року). Утворені позитрони мають енергію від 0-0,5 МеВ з максимумом розподілу 0,2 МеВ і довжину пробігу в звичайних полімерах  $\approx 1$ мм. У речовині позитрони швидко термалізуються, і всі наступні процеси протікають за участю частинок з тепловими енергіями.

Традиційний метод анігіляції позитронів спрямований на вивчення вільного об'єму всередині полімерної матриці. Однак існує безліч об'єктів, для яких важливі не об'ємні, а поверхневі властивості полімерів (мембрани), покриття на поверхні різних матеріалів і т.д. Такі властивості полімерних шарів, як температура склування, густина, рухливість ланцюгів та інші можуть сильно відрізнятися всередині полімерної матриці і на межі поділу фаз.

В традиційній методиці позитрони з середньою енергією 200 кеВ мають гальмівний шлях 1 мм. Це значення на багато порядків більше, ніж характеристична товщина поверхневих шарів, тому часи життя позитронів в подібних експериментах несуть інформацію про вільний об'єм в матриці. Для вивчення вільного об'єму в поверхневому шарі необхідно, щоб енергія пучка позитронів була істотно нижче вказаного значення (позитрони не повинні проникати в глиб об'єму зразка і анігілювати в приповерхневих шарах). Для цього використовуються монохроматичні позитронні пучки малої енергії з істотно меншою (0,2-20 кеВ) контрольованою енергією позитронів, що дає можливість зондування вільного об'єму в тонких шарах полімерів (кілька нанометрів) і побудови профілю вільного об'єму в них.

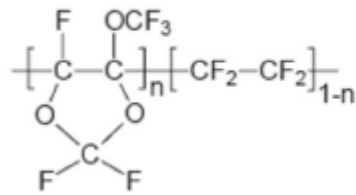
Перераховані вище методи вивчення вільного об'єму в полімерах є зондові, тобто засновані на тому, що в полімер вводять деякі молекули-зонди і стежать за їх поведінкою, на підставі чого роблять висновки про структуру вільного об'єму. Ці методи розрізняються природою і розмірами обраних зондів.

Так, в методі анігіляції позитронів для дослідження полімерів зондом служить електрон-позитронна пара – атом позитронію. У методі зворотної газової хроматографії в якості зондів виступають ряди структурно-споріднених сполук. Широке застосування знайшов і метод ЯМР  $^{129}\text{Xe}$ , в якому єдиний зонд – атом  $^{129}\text{Xe}$  – «обстежує» вільний об'єм в різних полімерах.

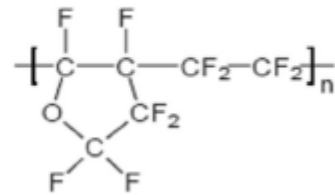
Крім експериментальних методів вивчення вільного об'єму в полімери в останні роки все більшого значення набувають методи комп'ютерного моделювання наноструктури полімерів з метою передбачення властивостей полімерного матеріалу (коефіцієнтів дифузії, розчинності і т.д.). При аналізі даних комп'ютерного моделювання результати зондових методів використовують для підтвердження достовірності розрахунків. Разом з тим, комп'ютерне моделювання відкриває нові додаткові можливості дослідження вільного об'єму в полімерах, в основному принципово недоступні зондовим методам його вивчення: візуалізація вільного об'єму; аналіз зв'язності вільного об'єму (розмір кластерів, замкнута або відкрита пористість); побудова розподілу за розмірами ЕЗО; вивчення мобільності (динаміки) елементів вільного об'єму в полімерах.

В даний час для моделювання вільного об'єму широко застосовуються методи Монте-Карло, молекулярної механіки, а також теорія перехідного стану і подібні підходи. Знання ряду термодинамічних параметрів та інших фізико-хімічних величин, отриманих зондовими методами для полімерів, необхідно для визначення потенційної області їх практичного застосування. Так, наприклад, перфторовані полімери мають високу газопроникність і великий вільний об'єм, підвищену хімічну стійкість (здатність здійснювати розділення агресивних середовищ), а також високу термічну стабільність. До теперішнього часу в матеріалознавстві вже знайшли застосування фторовані полімери Нуфлон (статистичний кополімер 2,2,4-трифторо-5-трифторметокси-1,3-діоксалану і тетрафторетилену) і Сутор:

Нуфлон AD80X (80 мол.% диоксалана)



Сутор



Ці перфторовані полімери характеризуються зниженими коефіцієнтами розчинності газоподібних вуглеводнів, вони нерозчинні в звичайних органічних розчинниках, набухають і не руйнуються при контакті з нафтопродуктами. Ці якості можуть мати важливе значення при використанні цих полімерів як матеріалу газороздільних мембран: низька розчинність звичайних органічних сполук в перфторованих полімерах проявляється в зниженій здатності до пластифікації, а саме цим явищем обумовлено значне погіршення селективності газороздільних і первапораційних мембран.

Природа великого вільного об'єму в аморфних перфторованих полімерах пов'язана з високою жорсткістю ланцюгів в цих полімерах, що ускладнює їх щільну упаковку ланцюгів за умови слабких міжланцюгових взаємодій.

### **Дифузія газів в полімерах.**

В даний час особливе місце займають дослідження сорбційної та десорбційної здатності в полімерах складної архітектури (дендримери, зверхрозгалужені полімери, зірки і т.д.) щодо «гостьових» молекул. Складність цих явищ, наприклад, в разі розгалужених полімерів, полягає в тому, що сорбат локалізується у внутрішніх частинах макромолекул (в серцевині), а фактором, контролюючим кінетику сорбції (десорбції) служить оболонка з функціональних груп, дифузійна проникність якої залежить від природи міжмолекулярних взаємодій за участю молекул середовища. Надзвичайна важливість дослідження закономірностей процесу сорбція-десорбція полягає в тому, що на ньому засноване унікальна властивість розгалужених макромолекул

служити в якості наноконтейнерів нерозчинних сорбатів і нанорозмірних частинок в процесах фазопереносу, транспортування фармакологічних препаратів в організм людини.

Найбільш поширеними методами визначення коефіцієнта дифузії  $D$  є сорбційно-десорбційною і метод Дейнеса-Баррера.

### **3. Механічні методи**

Динамічний механічний аналіз (ДМА). Метод аналізу застосовується для досліджень залежності механічних і в'язкопружних властивостей матеріалів від температури. В результаті досліджень можна визначити модуль Юнга і модуль зсуву, отримати дані про структуру та морфології полімерів, релаксаційні характеристики і в'язкопружні властивості, дефекти матеріалів, також проаналізувати руйнування полімерів. Використання методу ДМА допомогло оптимізувати і зробити максимально ефективним процес переробки полімерів за рахунок кореляції між технологічними умовами і молекулярною структурою полімеру. Метод є чутливим методом визначення механічного відгуку полімерного матеріалу за допомогою стеження за зміною властивостей в залежності від температури і частоти прикладеної синусоїдальної напруги. Унікальність сучасного обладнання полягає:

- в одночасному вимірюванні навантаження і зміщення, що дозволяє отримувати дуже точні значення модуля пружності;
- можливості вимірювання в широкому діапазоні амплітуд навантаження (від 1 мН до 40 Н), що дозволяє досліджувати як м'які, так і тверді матеріали і в широкому діапазоні частот навантаження (від 0.001 Гц до 1000 Гц).

У цьому методі до зразка прикладається зусилля і вимірюється амплітуда і фаза результуючого зміщення. ДМА використовує лінійний виконавчий механізм, в якому прикладене до зразка зусилля (механічна напруга) розраховується з сигналу, що подається на електромагнітні котушки двигуна. Синусоїдальна

напруга, що прикладається до зразка, створює синусоїдальну деформацію або зміщення. Прикладена напруга (зусилля) вибирається таким малим, щоб не змінити аналізований матеріал. Вимірюючи як амплітуду деформації в піку синусоїдальної хвилі, так і різниця фаз між синусоїдальними хвилями напруги і деформації, можна розрахувати такі величини, як модуль, в'язкість і загасання. Коли відгук матеріалу на докладені коливання є абсолютно пружним, вхідний сигнал знаходиться в фазі з вихідним, то спостерігається фазовий запізнення  $\delta = 0$ , якщо в'язкий відгук дає розбіжність фаз, то  $\delta = 90$ . В'язкопружні матеріали знаходяться між цими двома граничними випадками, тобто  $0 > \Delta < 90$ . Даний метод дозволяє розділити динамічний відгук матеріалів на дві частини - пружну частину  $D'$  і в'язкісну компоненту  $D''$ . Комплексний модуль  $D^*$  визначається як миттєве відношення фазового або пружного відгуку  $D'$  (який пропорційний відновлювальній накопиченій енергії) до в'язкісного відгуку  $D''$  (пропорційного до невідновлюваної або розсіяної енергії)  $D^* = D' + iD''$ .

Тангенс кута механічних втрат  $\text{tg}\delta$  ще один важливий параметр для порівняння в'язкопружних властивостей різних матеріалів:  $\text{tg}\delta = D'' / D'$ , де  $\text{tg}\delta$  (Фактор загасання) є відношенням дисипованої і запасеної енергії. Наявність максимуму залежності  $\text{tg}\delta$  від температури є ознакою релаксационного переходу, а також фазових перетворень. Це обумовлено тим, що в процесах фазових і релаксаційних переходів з одного стану в інший відбувається перебудова структури, при якій сумуються втрати, типові для обох станів. Динамічний метод дуже зручний для оцінки процесу структурування і вулканізації полімерів, чому відповідає розширення зони високоеластичного і зниження втрат в області низьких частот. Даний метод завоював велику популярність внаслідок його швидкості та високої точності, а так же здатності сканувати матеріали в широкій області температур і частот.

Крім цього, даний метод в даний час використовують як альтернативний підхід до вивчення розгалужених полімерів в режимі в'язкої течії в поєднанні з



геометричними вимірами, за допомогою яких можна виміряти повзучість полімерного матеріалу. Це пов'язано з обмеженістю стандартних методів по відношенню до полімерів складної архітектури, оскільки їх релаксаційні властивості обумовлені не міжмолекулярними взаємодіями типу зачеплень (як у випадку лінійних полімерів), а внутрішньомолекулярними перебудовами, тобто пов'язані безпосередньо з їх топологічної структурою. Так групою дослідників (Врана К. та ін.) на прикладі сополімерів розгалуженого будови на основі етилену, пропілену та вінілнорборнена було показано, що, поєднуючи два перераховані методи за допомогою спеціальних діаграм (діаграма Ван Гурпа-Пальма) можна простежити не тільки вплив структури ланцюга на плинність полімерів, але і визначити ступінь їх розгалуженості. На рис. представлені залежності модуля зсуву сополімерів, отриманих на основі трис-(пентафторфеніл) германа і біс-(Пентафторфеніл) германа різного ступеня розгалуженості. Найбільш характерним є збільшення значення модуля з температурою, що може бути пов'язано зі збільшенням взаємодії макромолекул внаслідок взаємопроникнення фрагментів зовнішньої сфери. Мабуть, розморожування конформаційної рухливості цієї сфери відповідально за високотемпературний релаксаційний перехід, який може бути прийнятий за температуру склування. З рисунка видно, що  $T_c$  сополімерів зростає до  $252^\circ\text{C}$  (максимуми на кривих) при збільшенні вмісту біс-(Пентафторфеніл) германію до 50.7%. Для розгалуженого перфторованого поліфеніленгерманію, полімеру отриманого з трис- (пентафторфеніл) германату шляхом активованої поліконденсації  $T_c = 163^\circ\text{C}$ . Ефект збільшення  $T_c$  може бути обумовлений між- і внутрішньомолекулярного зшивкою дендронів, і як наслідок, обмеженням обертання навколо зв'язків Ge-C.

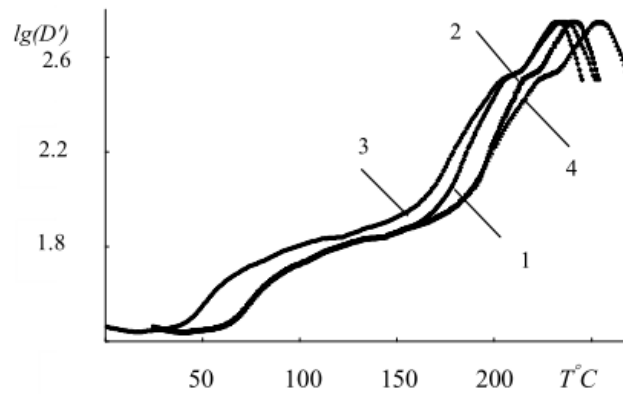


Рис.10. Температурні залежності логарифма динамічного модуля  $D'$  (модуля накопичення) для сополімерів трис-(Пентафторфеніл) -Герман, що містить 1 - 22.1%, 2 - 27.6 мас.%, 3 - 35.7 мас.% і 4 - 50.7 мас.% біс- (пентафторфеніл) – германа

Характеристики міцності полімерів. широке використання полімерних матеріалів визначається також і їх цінними механічними властивостями і високою міцністю в поєднанні зі здатністю до великих оборотних деформацій. Створення нових полімерних матеріалів з наперед заданими функціональними властивостями є однією з головних проблем сучасної полімерної науки. Виконання цього завдання вимагає знання фундаментальних закономірностей, що пов'язують фізико-хімічні властивості полімерних матеріалів з їх молекулярною структурою, а також розробки на цій основі методів керування властивостями композиційних систем.

#### 4. Електричні методи

В основі методів лежать дослідження температурно-частотної залежності тангенса кута діелектричних втрат ( $\text{tg } \delta$ ) і діелектричної проникності ( $\epsilon$ ). Діелектрична проникність визначається відношенням ємності електричного конденсатора, заповненого цією речовиною, до ємності того ж конденсатора у вакуумі при певній частоті зовнішнього поля. Ця величина пов'язана з

поляризацією, тобто з виникненням певного електричного моменту в одиниці об'єму діелектрика при внесенні його в електричне поле. Частина енергії електричного поля, яка є незворотнім розсіюється в діелектрику в формі теплоти (дисипація енергії) називається діелектричними втратами. Кут, який визначається зсувом фаз між векторами прикладеного до діелектрика електричного поля і поляризації, виникає під дією цього поля називається кутом діелектричних втрат -  $\delta$ , а його тангенс - тангенсом кута діелектричних втрат.

Оскільки діелектричні властивості полімерів залежать від хімічної будови і структури повторюваної ланки, будови макроланцюга і способу їх укладання, цей метод використовується для вивчення молекулярної структури і теплового руху в полімерах. Особливістю полімерів є незалежний рух відрізків ланцюга, що складаються з великої кількості сегментів. Крім руху сегментів в полімері можливий рух більш дрібних і більш рухливих кінетичних одиниць (бічні ланцюги, наприклад полярні заступники). час релаксації орієнтаційної моменту таких груп менше часу релаксації сегментів головного ланцюга, тому вони можуть зберігати рухливість при більш низьких температурах, при яких сегменти її вже не виявляють. Якщо полімер, містить полярні групи помістити в електричне поле, при певних співвідношеннях часів релаксації і частоти поля буде відбуватися орієнтація сегментів і більш дрібних кінетичних одиниць, що обумовлює деякі значення діелектричної проникності і діелектричних втрат. В даному випадку важливе значення має не тільки полярність груп в полімері, а й спосіб їх входження в мономерні ланки. Тобто хімічна будова повторюваної ланки має суттєвий вплив на внутрішньо-і міжмолекулярні взаємодії, тобто на рухливість ланок і час релаксації. Чим сильнішими є внутрішньо- і міжмолекулярні взаємодії, тим більш рухливими ланки, тим вище температура, при якій спостерігається максимум  $\text{tg}\delta$ , і тим більшим є час релаксації.

На діелектричні властивості також впливають:

– ізомерія повторюваної ланки (наприклад спосіб приєднання ефірного кисню в поліметилметакрилати і полівінілацетат);

– наявність в макромолекулі ділянок синдіотактичної або ізотактичної будови.

Їх протяжність і кількісне співвідношення істотно впливають на рухливість сегментів і груп, а отже, і на діелектричні характеристики полімерів.

Крім перерахованих факторів на діелектричні властивості також впливає орієнтаційна витяжка макромолекул. Розтягування полімеру може приводити як до збільшення, так і до зменшення часу релаксації діелектричних втрат, пов'язаних з орієнтаційними поворотами полярних ланок макромолекули в умовах, коли можливо сегментального рух (вискоеластичний стан) в залежності від того, чи відбувається при розтягуванні ущільнення або розпушування упаковки макромолекул.

## Література

1. Cheremisinoff, Nicholas P. Polymer characterization: laboratory techniques and analysis /by Nicholas P. Cheremisinoff. – Westwood, New Jersey: Noyes publications, 1996. – 250 p.
2. Хома М.І., Федорченко С.В. Карбамідо- і мелаїноформальдегідні олігомери. – Івано-Франківськ: Плай, 2011. – 156 с.
3. Курта С.А., Курганський В.С. Хімія і технологія високомолекулярних сполук. – Івано-Франківськ, 2010 р. – 293 с.
4. Гетьманчук Ю.П., Братичак М.М. Хімія і технологія полімерів: Підручник. – Львів: Бескид Біт, 2006. – 496 с.
5. Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів. Навчальний посібник для вузів /Коллективна праця під редакцією І. Словіковської. – Варшава: видавництво Варшавської політехніки, 2002. – 244 с.
6. Кононенко Л.В. Ідентифікація пластмас: навч. Посібник / Л.В. Кононенко, А.. Дубініна, В.Д.Безуглий. – Х.: ХДАТОХ. 2002. – 182 с.
7. Братичак М., Бжозовський З. та ін. Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів. – Варшава: Вид-во Варшавської політехніки. 1999. – 216 с.
8. Солодка Л. М., Побігай Г. А., Бурбан А. Ф. Хімія та фізико-хімія високомолекулярних сполук: Навч. посібник. – К.: Вид. дім «Києво-Могилянська академія», 2014. – 122 с.