

**Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова**

**ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

---

**КАФЕДРА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

**Е.В. Черникова, А.А. Ефимова, В.В. Спиридонов, М.С. Аржаков,  
Е.А. Литманович, А.В. Ефимов, Т.Е. Гроховская,  
Е.С. Гарина, В.Б. Голубев**

**СПЕЦПРАКТИКУМ ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ И  
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМ МЕТОДАМ  
ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ**

Часть 1  
(Теория)

Москва 2013 г.

**Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова**

**Химический факультет**

---

**кафедра высокомолекулярных соединений**

**Е.В. Черникова, А.А. Ефимова, В.В. Спиридонов, М.С. Аржаков,  
Е.А. Литманович, А.В. Ефимов, Т.А. Гроховская,  
Е.С. Гарина, В.Б. Голубев**

**СПЕЦПРАКТИКУМ ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ И  
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМ МЕТОДАМ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ПОЛИМЕРОВ**

**Часть 1  
(Теория)**

**Утверждено  
учебно-методической комиссией  
кафедры высокомолекулярных соединений**

**Под редакцией  
чл.-корр РАН, проф. В.П. Шибаева**

**Москва 2013 г.**

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Спецпрактикум по физико-химическим и структурно-механическим методам исследования полимеров, подготовленный коллективом сотрудников кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, является теоретическим (часть I) и практическим (часть II) руководством к лабораторным занятиям студентов и аспирантов, специализирующихся в области физико-химии высокомолекулярных соединений.

Основной задачей практикума является ознакомление учащихся с теоретическими положениями, лежащими в основе хроматографических, спектроскопических и механических методов исследования полимеров, а также методов светорассеяния, электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Теоретический материал, изложенный в первой части спецпрактикума, содержит полную информацию необходимую для осмысленного экспериментального выполнения лабораторных работ, описание которых дано во второй части спецпрактикума.

Обе части спецпрактикума базируются на основных принципах преподавания общей дисциплины «Высокомолекулярные соединения», включающей теоретический курс и общий практикум, совместно охватывающих наиболее существенные разделы химии, физико-химии и физики полимеров, а также биологические аспекты, обусловленные макромолекулярным и цепочечным строением полимерных соединений.

Необходимость издания настоящего спецпрактикума диктуется более широким использованием разнообразных и новых методов исследования полимеров, которые не нашли своего отражения в общем практикуме по высокомолекулярным соединениям<sup>1</sup>.

Спецпрактикум создан на базе курсов лекций и методических разработок, подготовленных преподавателями кафедры высокомолекулярных соединений

---

<sup>1</sup> Практикум по высокомолекулярным соединениям, Учебное пособие (п/ред. В.А. Кабанова), изд-во «Химия», 1985

химического факультета МГУ, участвующих в чтении специальных курсов и проведении лабораторных работ по методам исследования полимеров.

Тематически спецпрактикум может быть разделен на четыре раздела. В первом разделе рассматриваются проблемы изучения и методы определения молекулярных характеристик полимеров – молекулярных масс, молекулярно-массовых распределений и размеров макромолекул, с использованием методов гель-проникающей хроматографии и светорассеяния. Второй раздел посвящен применению спектроскопических методов для исследования полимеров (ИК- и УФ-спектроскопия). В третьем разделе разбираются вопросы, относящиеся к изучению фазовых и физических состояний полимерных тел, с использованием термомеханического метода и ДСК, а также ряд проблем, связанных с анализом их механических свойств. В последнем разделе практикума дано детальное описание применения метода ЭПР в химии полимеров, включая его использование для изучения механизма радикальных процессов полимеризации.

Теоретический материал и лабораторные работы практикума соответствуют новым образовательным стандартам программы по курсу «Высокомолекулярные соединения» для университетов страны и других высших учебных заведений химического профиля.

Теоретические главы написаны: раздел 1– Гариной Е.С., Черниковой Е.В., Литманович Е.А., раздел 2 – Спиридоновым В.В., Черниковой Е.В., раздел 3 – Аржаковым М.С., Ефимовым А.В., Гроховской Т.Е., Ефимовой А.А., раздел 4 – Голубевым В.Б., Черниковой Е.В.

Шибает В.П.

чл-корр. РАН, профессор

## Оглавление

|                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Раздел 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРОВ .....                                        | 6   |
| 1.1. Гель-проникающая хроматография .....                                                                       | 6   |
| 1.2. Метод статического и динамического светорассеяния для изучения макромолекул в растворе .....               | 17  |
| 1.2.1. Введение .....                                                                                           | 17  |
| 1.2.2. Рассеяние света малыми частицами .....                                                                   | 19  |
| 1.2.3. Рассеяние света большими частицами .....                                                                 | 21  |
| 1.2.4. Динамическое светорассеяние .....                                                                        | 25  |
| Раздел 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ .....                                      | 27  |
| 2.1. Введение .....                                                                                             | 27  |
| 2.2. УФ- и видимая спектроскопия .....                                                                          | 32  |
| 2.3. Инфракрасная спектроскопия .....                                                                           | 35  |
| 2.4. Метод нарушенного полного внутреннего отражения .....                                                      | 40  |
| 2.5. Особенности спектроскопии ориентированных полимеров .....                                                  | 42  |
| Раздел 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ .....                                       | 46  |
| 3.1. Введение .....                                                                                             | 46  |
| 3.2. Термомеханический анализ .....                                                                             | 47  |
| 3.3. Методы исследования вязкоупругих свойств полимеров .....                                                   | 55  |
| 3.4. Динамический механический анализ .....                                                                     | 63  |
| 3.5. Динамометрический метод исследования .....                                                                 | 70  |
| 3.5.1. Динамометрический анализ стеклообразных полимеров .....                                                  | 71  |
| 3.5.2. Динамометрический анализ полимеров в высокоэластическом состоянии ....                                   | 74  |
| 3.5.3. Динамометрический анализ частично-кристаллических полимеров .....                                        | 75  |
| 3.6. Термические методы анализа полимеров .....                                                                 | 78  |
| 3.6.1. Введение .....                                                                                           | 78  |
| 3.6.2. Стеклование полимеров .....                                                                              | 80  |
| 3.6.3. Плавление и кристаллизация полимеров .....                                                               | 82  |
| Раздел 4. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ В ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ .....                                           | 89  |
| 4.1. Основные понятия .....                                                                                     | 89  |
| 4.2. Принцип работы ЭПР-спектрометра, форма и ширина линии спектра ЭПР, сверхтонкая структура спектра ЭПР ..... | 93  |
| 4.3. Применение метода ЭПР при исследовании радикальной полимеризации ....                                      | 101 |
| РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА .....                                                                                  | 107 |
| ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ .....                                                                                      | 109 |

## Раздел 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРОВ

### 1.1. Гель-проникающая хроматография

В физической химии полимеров широко используются *транспортные методы*, основанные на изучении макроскопического переноса вещества в жидкой среде под действием внешней силы, такие как седиментация, диффузия, электрофорез, хроматография и др. В их основе лежит зависимость транспортной подвижности макромолекул от их молекулярной массы и формы, т.е. конформации.

Практически все синтетические полимеры полидисперсны, поэтому их молекулярная масса – величина среднестатистическая и определяется типом *молекулярно-массового распределения* (ММР) и способом усреднения. Особенность транспортных методов заключается в том, что первичная информация получается в форме кривых распределения концентрации макромолекул по времени. Поскольку эти кривые представляют собой непосредственные преобразования функций ММР, транспортные методы очень удобны для определения молекулярных масс и коэффициентов полидисперсности полимеров.

В отличие от других транспортных методов, метод хроматографии объединяет в себе непрерывное фракционирование образца с анализом фракций. Это гетерофазный процесс, в котором фракционирование основывается на различии в межфазном распределении веществ, движущихся вместе с растворителем (подвижная фаза) сквозь высокодисперсную среду неподвижной фазы. Хроматографические методы обычно классифицируют в соответствии с выбранным типом подвижной и неподвижной фаз: газовая хроматография объединяет методы, в которых подвижной фазой служит газ, а жидкостная – жидкость. В соответствии с механизмом разделения выделяют ионообменную, адсорбционную, осадительную, распределительную и эксклюзионную хроматографию.

*Эксклюзионная* (ситовая) хроматография основана на различной способности молекул разного размера проникать в поры неионогенного геля, который служит неподвижной фазой. Различают гель-проникающую хроматографию (элюент – органический растворитель) и гель-фильтрацию (элюент – вода). В качестве

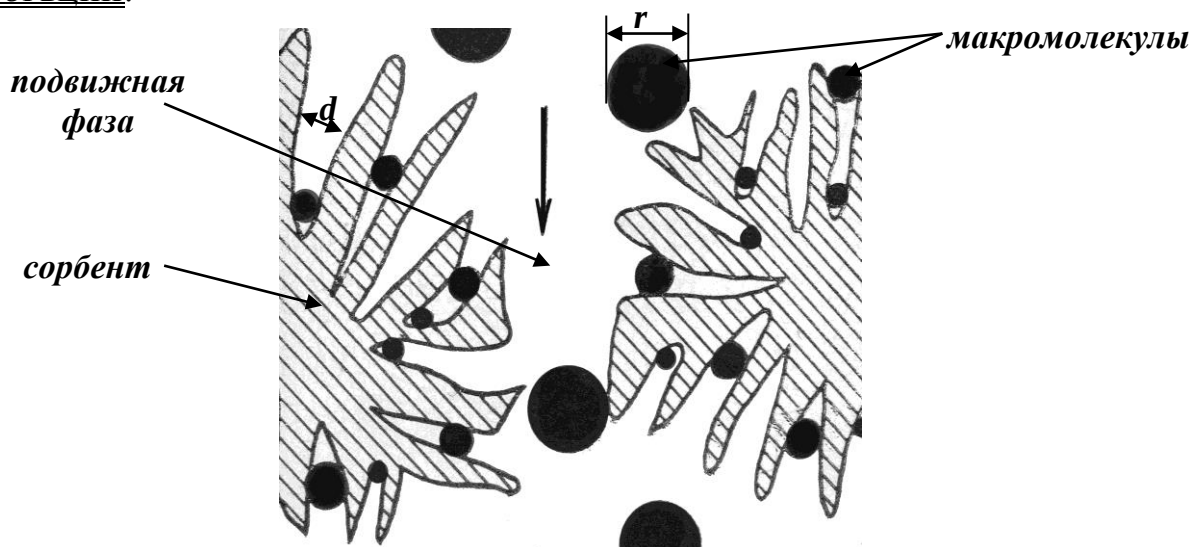
неподвижной фазы используют макропористые неорганические (силикагели и макропористые стекла, модифицированные кремнийорганическими радикалами для гидрофобных полимеров, гидрофильными группами для гидрофильных полимеров и полисахаридами для биополимеров) и полимерные сорбенты (сшитые полимеры; наиболее распространены стирол–дивинилбензолные для синтетических полимеров, сефадексы – декстраны с поперечными сшивками и полиакриламидные гели для биополимеров). В гель-проникающей хроматографии различные типы полимеров требуют использования разных специфических растворителей. Некоторые примеры систем полимер – растворитель, используемых для ГПХ, представлены в таблице 1.1.

**Таблица 1.1.** Растворители, используемые для ГПХ.

| Растворитель | T <sub>кип</sub> , °C | d <sup>20</sup> , г/см <sup>3</sup> | Вязкость, кПа·с, 20°C | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | Рабочая температура, °C | Анализируемые полимеры                                           |
|--------------|-----------------------|-------------------------------------|-----------------------|------------------------------|-------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Вода         | 100                   | 1                                   | 1                     | 1.3330                       | 20 – 65                 | Биополимеры, полиэлектролиты, ПВС, декстран                      |
| Декалин      | 187                   | 0.890                               | 2.6                   | 1.4697                       | 135                     | Полиолефины                                                      |
| ДМФА         | 153                   | 0.944                               | 0.9                   | 1.4476                       | 20 – 85                 | ПАН, полиуретаны, производные целлюлозы, полибензимидазолы       |
| м-Крезол     | 202                   | 1.034                               | 16.9                  | 1.5348                       | 30 – 135                | Полиэфиры, полиамиды, полиуретаны                                |
| ТГФ          | 66                    | 0.889                               | 0.51                  | 1.4070                       | 20 – 45                 | ПВХ, ПС, полиакрилаты, ароматические полиэфиры, эпоксидные смолы |
| Толуол       | 110                   | 0.866                               | 0.52                  | 1.4893                       | 20 – 70                 | Каучуки, эластомеры, поливиниловые сложные эфиры, ПС             |

| Растворитель         | $T_{\text{кип}},$<br>°C | $d^{20},$<br>г/см <sup>3</sup> | Вязкость,<br>кПа·с, 20°C | $\eta_D^{20}$ | Рабочая<br>температура,<br>°C | Анализируемые<br>полимеры |
|----------------------|-------------------------|--------------------------------|--------------------------|---------------|-------------------------------|---------------------------|
| 1,2,4-Трихлор-бензол | 213                     | 0.463                          | 0.50                     | 1.5534        | 130 – 160                     | Полиолефины               |
| Трифтор-этанол       | 74                      | 1.384                          | –                        | < 1.3         | 20 – 40                       | Полиамиды                 |

*Хроматографическая система* (колонка) включает твердую *неподвижную фазу* (пористый сорбент: объем растворителя в порах –  $V_s$ , объем матрицы сорбента –  $V_0$ ); *жидкую подвижную фазу* (растворитель в каналах между частицами сорбента: объем растворителя в каналах –  $V_m$ ) и *раствор полимера*. Когда раствор полимера вводится внутрь колонки с пористым сорбентом, в системе протекает ряд последовательных процессов (актов *сорбции* – *десорбции*), в которых участвуют макромолекулы: случайные перемещения в каналах подвижной фазы и перенос к границе раздела фаз (медленная стадия); сорбция во внешнюю часть пор – *внешнедиффузионная стадия*; случайные перемещения в порах – *внутريدиффузионная стадия* и *десорбция* из пор в каналы – отвод от границы раздела фаз (*быстрая стадия*). **Непременное условие ГПХ – полное отсутствие АДСОРБЦИИ.**



**Рис. 1.1.** Схематичное строение хроматографической системы, отражающее распределение малых и больших макромолекул полимера в порах сшитого геля (сорбента) при протекании раствора полимера через колонку.

Для объяснения сложных явлений, происходящих в хроматографической колонке, и объяснения механизма разделения макромолекул принято использовать модель «пространственного запрета».

В статических условиях процессы сорбции происходили бы до тех пор, пока не установилось бы концентрационное равновесие. Но при постоянном потоке растворителя макромолекулы движутся вдоль колонки и будут проникать в поры лишь тогда, когда их концентрация снаружи окажется больше, чем в порах. Когда зона растворенного вещества покидает данный участок сорбента, концентрация макромолекул внутри сорбента становится выше, чем снаружи, и они диффундируют в поток подвижной фазы. Этот процесс повторяется циклически по всей длине колонки. Соотношение между размером клубка макромолекулы и размером поры определяет кинетику сорбции – десорбции: в полидисперсном образце есть доля небольших по размерам макромолекул, которые легко проникают во все поры, существует доля крупных макромолекул, способных проникать в часть пор, а также присутствуют макромолекулы, не проникающие в поры вообще, т.е. являющиеся «запретными» для пор данного размера.

При постоянной скорости движения хроматографической зоны вдоль колонки, если размер макромолекулы  $r$  соответствует или меньше размера пор  $d$ , то макромолекулы заметную часть времени передвигаются в порах, и кинетика хроматографического процесса лимитируется внутридиффузионной стадией. Если размер макромолекулы  $r$  превышает размер пор  $d$ , то кинетика лимитируется перемещением макромолекул в подвижной фазе к сорбенту, т.е. внешедиффузионной стадией (рис. 1.1).

Процесс ГПХ близок к равновесному при условии, что время пребывания макромолекулы в поре сравнимо или меньше времени прохождения хроматографической зоны мимо этой поры.

Тогда при условии  $r \leq d$  сорбция возможна при  $c_s < c_m$ , а десорбция – при  $c_s > c_m$  ( $c_s$  и  $c_m$  – концентрация макромолекул в порах и каналах, соответственно).

Если выполняется условие  $r > d$ , то сорбция невозможна и происходит эксклюзия, т.е. исключение из порового объема (пространственный запрет).

Вследствие разной способности к проникновению в поры макромолекулы удерживаются в колонке разное время: первыми вымываются «запретные»

макромолекулы, последними – макромолекулы наименьшего размера. Время, в течение которого макромолекулы удерживаются в порах, называют временем удерживания **RT** (retention time); это основная экспериментально определяемая характеристика хроматографического процесса. Практически RT определяют как среднее время прохождения макромолекул по колонке с момента ввода пробы до достижения ими расстояния, равного длине колонки. Другой параметр, часто используемый в хроматографии, – удерживаемый объем **V<sub>R</sub>** (объем растворителя, необходимый для вымывания из пор макромолекул с размером *r*), однозначно связан со временем удерживания соотношением: **V<sub>R</sub> = RT·V** (**V** – объемная скорость подачи растворителя (мл/мин)). Аналогично времени удерживания значение **V<sub>R</sub>** минимально для «запретных» макромолекул и максимально для полностью проникающих в поры макромолекул небольшого размера.

Иными словами, если

1)  $r > d$ , то **V<sub>R</sub> = V<sub>m</sub>** (напомним, что **V<sub>m</sub>** – объем подвижной фазы),

2)  $r \ll d$ , то **V<sub>R</sub> = V<sub>m</sub> + V<sub>s</sub>** (**V<sub>s</sub>** – объем неподвижной фазы)

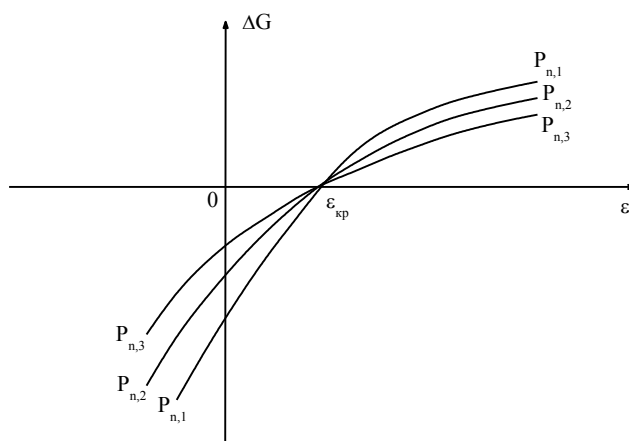
3)  $r < d$ , то **V<sub>R</sub> = V<sub>m</sub> + k<sub>d</sub>V<sub>s</sub> = 1 + k<sub>d</sub>V<sub>s</sub>/V<sub>m</sub>** ( $1 \geq k_d \geq 0$ ,  $k_d = c_s/c_m$  – равновесный коэффициент распределения макромолекул между подвижной и неподвижной фазами, который характеризует вероятность перехода макромолекул через границу раздела фаз). Если **k<sub>d</sub> << 1**, то поры малодоступны для макромолекул (например, из-за их малого размера), т.е. кинетика лимитируется внешнедиффузионной стадией; с возрастанием **k<sub>d</sub>** роль этой стадии уменьшается, а внутридиффузионной стадии увеличивается и при **k<sub>d</sub> > 1** стадия внутренней диффузии становится лимитирующей.

Рассмотрим *термодинамическое состояние хроматографической системы*. Распределение макромолекул между пористым сорбентом и раствором контролируется изменением энергии Гиббса  $\Delta G$  при переходе макромолекулы из раствора в поры:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  ( $\Delta H$  – изменение энтальпии макромолекулы вследствие взаимодействия сегментов с поверхностью поры,  $\Delta S$  – уменьшение энтропии при переходе макромолекулы из раствора в поры). Величина  $\Delta G$  может принимать положительные и отрицательные значения в зависимости от энергии  $\epsilon$  взаимодействия полимер – сорбент; знак  $\Delta G$  указывает на термодинамическую “выгодность” или “невыгодность” состояния.

Разделение макромолекул происходит в эксклюзионном режиме, когда  $\Delta G > 0$ , а  $k_d < 1$ . В этом случае макромолекуле выгоднее находиться в растворе, а не в порах, и макромолекулы с большей молекулярной массой сильнее вытесняются из пор, т.к. их энтропия при переходе из раствора в поры уменьшается в большей степени.

При  $\Delta G > 0$  и  $k_d > 1$  наблюдается адсорбционная хроматография, когда макромолекуле выгоднее находиться в порах за счет взаимодействия со стенками пор.

Переход от адсорбции к эксклюзии не зависит от степени полимеризации макромолекул ( $P_{n,1} > P_{n,2} > P_{n,3}$ ), а также от размера пор сорбента и происходит при одном и том же значении энергии взаимодействия макромолекулы с сорбентом в расчете на один статистический сегмент  $\varepsilon = \varepsilon_{кр}$ , называемой критической энергией (рис. 2). Кривые правее точки  $\varepsilon = \varepsilon_{кр}$  относятся к режиму эксклюзионной хроматографии. Чем больше  $\varepsilon$ , тем больше изменение  $\Delta G$  при попадании макромолекул в поры и, следовательно, разделение макромолекул происходит более селективно.



**Рис. 1.2.** Зависимость изменения энергии Гиббса от энергии взаимодействия  $\varepsilon$  полимеров с разной степенью полимеризации  $P_n$ .

Традиционно принято считать, что в *гель-проникающей хроматографии* разделение макромолекул происходит строго по их молекулярным размерам. При этом вероятность попадания в поры для макромолекул разных размеров зависит только от доступного им объема пор сорбента ( $k_d V_s$ ,  $k_d < 1$ ). Удобство метода гель-проникающей хроматографии заключается в том, что основные параметры метода

– удерживаемый объем  $V_R$  или время удерживания  $RT$  являются однозначными функциями молекулярной массы  $M$ :

$$q_w(M) = q_w(V_R) \frac{d(V_R)}{dM} \quad (1.1)$$

$$q_w(M) = q_w(RT) \frac{d(RT)}{dM} \quad (1.2)$$

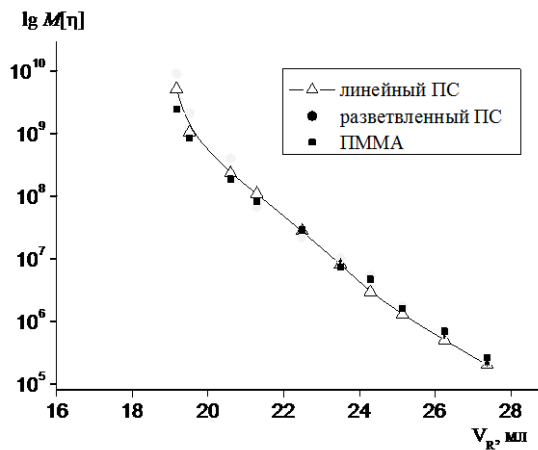
Эффективным размером макромолекулы при гель-проникающей хроматографии является ее радиус, который однозначно связан с молекулярной массой полимера  $M$  и характеристической вязкостью полимера  $[\eta]$ :

$$R_{ГПХ} = (4/3\pi)^{1/3}(M[\eta])^{1/3} \quad (1.3)$$

Универсальную калибровочную зависимость  $V_R$  от произведения  $M[\eta]$  впервые экспериментально получил Г.Бенуа; она имеет вид:

$$V_R = A - B \lg(M[\eta]), \quad (1.4)$$

где  $A$  и  $B$  – константы. Это уравнение одинаково справедливо для линейных и разветвленных гомополимеров, а также, олигомеров, блок- и привитых сополимеров (рис. 1.3).



**Рис. 1.3.** Универсальная калибровочная зависимость для различных полимеров.

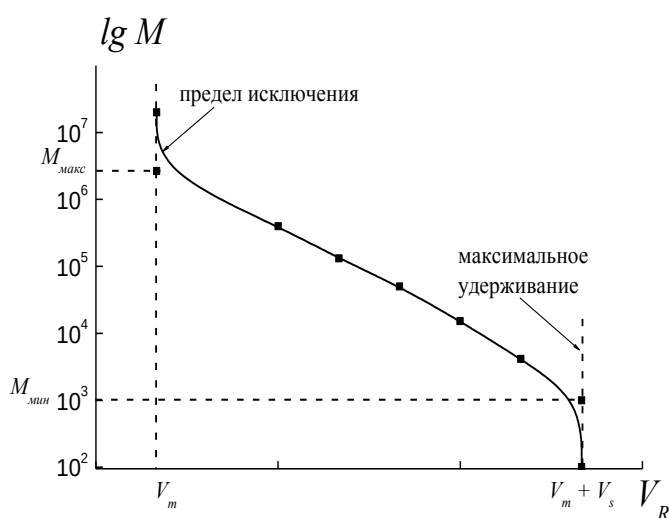
Используя уравнение Марка – Куна – Хаувинка:  $[\eta] = KM^\alpha$ , где  $K$  и  $\alpha$  – табулированные константы, можно перейти от универсальной зависимости к “рабочей” зависимости для исследуемого образца:

$$V_R = C_1 - C_2 \lg M, \quad \text{где } C_1 = A - \lg K, C_2 = B(1+\alpha). \quad (1.5)$$

Получив экспериментальную зависимость (1.4) с использованием так называемых “полимерных стандартов”, для которых известны  $M$ ,  $K$  и  $\alpha$ , а также

зависимость (1.5) для полимера с неизвестными константами, можно найти для него  $K$ ,  $\alpha$  и константы  $C_1$  и  $C_2$ .

Можно определить зависимость (1.5) и непосредственно путем калибровки полимерными стандартами (узкодисперсными фракциями с известными  $M$  и широкодисперсными с известным ММР). Располагая хроматограммами и калибровочной зависимостью (рис. 1.4), можно определить ММР исследуемого полимера.



**Рис. 1.4.** Калибровочная зависимость для определения ММР из данных ГПХ.

В области от  $V_m$  до  $V_m + V_s$  рабочая зависимость имеет линейный характер (рис. 1.4); соответствующие объемам  $V_m$  и  $V_m + V_s$  молекулярные массы представляют собой пределы исключения –  $M_{\text{макс}}$  (молекулы большого размера, не проникают в поры сорбента) и  $M_{\text{мин}}$  (небольшие молекулы, полностью проникающие в поры сорбента). Эти величины, а также тангенс угла наклона линейной части калибровочной зависимости селективности разделения  $C_2 = V_p / \lg(M_{\text{макс}}/M_{\text{мин}})$  и степень ее линейности определяют качество сорбента для хроматографии. Благодаря логарифмической зависимости  $V_p$  от  $M$  селективность разделения  $dV/dM$  падает с увеличением молекулярной массы.

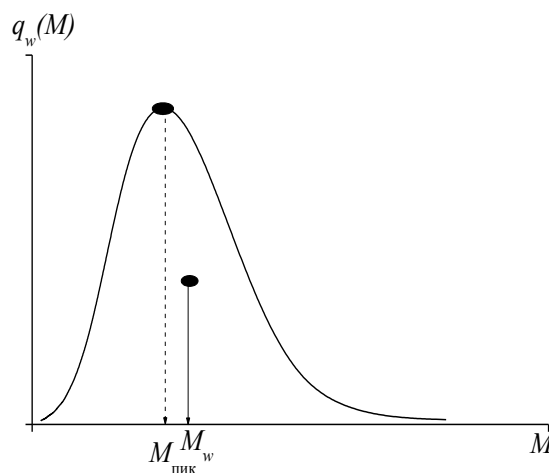
Для разделения макромолекул в широком диапазоне молекулярных масс (от  $10^2$  до  $10^7$ ) могут применяться либо несколько колонок с различными размерами пор, либо одна «линейная» колонка с би- или тримодальным распределением пор по размерам.

Регистрацию процесса гель-проникающей хроматографии осуществляют с помощью различных детекторов; чаще всего используют проточный дифференциальный рефрактометр (с предельной чувствительностью  $5 \times 10^8$  ед. рефракции), который сочетают со спектрофотометром, вискозиметром, детектором многоугольного рассеяния света. В последних случаях можно находить ММР и степень разветвленности полимера без предварительной калибровки. Анализ большинства полимеров проводят при определенной температуре в зависимости от природы исследуемого полимера (см. таблицу 1.1).

Первичная информация о ММР получается в виде хроматограммы, которая представляет собой зависимость сигнала детектора от параметров удерживания – либо удерживаемого объема, либо от времени удерживания. Высота сигнала на хроматограмме по отношению к базовой линии прямо пропорциональна концентрации макромолекул на выходе из колонки; рефрактометрический метод детектирования определяет массовую концентрацию полимера, поэтому хроматограмма дает массовую функцию распределения ( $q_w$ ).

Хроматограмма полидисперсного полимера представляет собой суперпозицию большого числа перекрывающихся пиков отдельных полимергомологов; на рис. 1.5 приведена обработанная хроматограмма в виде дифференциальной кривой ММР. Молекулярная масса максимума  $M_{\text{пик}}$  является наиболее вероятной (среднестатистической) молекулярной массой данного образца и легко вычисляется по калибровочной зависимости (уравнение 1.5).

Однако для полной характеристики полидисперсности полимерного образца необходимо знать молекулярные массы разных типов усреднения: среднечисленную ( $M_n$ ), средневесовую ( $M_w$ ) и z-среднюю ( $M_z$ ) молекулярные массы. Средние молекулярные массы можно рассчитать, используя моменты молекулярно-массового распределения



**Рис. 1.5.** Общий вид дифференциальной кривой ММР.

$(m_q)$  – статистические средние значения  $q$ -той степени молекулярных масс ( $M^q$ ):

$$m_q = \int_0^{\infty} M^q q_w(M) dM, \quad (1.6)$$

где  $q = \dots -1, 0, 1, 2 \dots$ . Величина  $q_w(M)dM$  характеризует массовую долю макромолекул, молекулярная масса которых заключена в интервале от  $M$  до  $M+dM$ .

По условию нормировки:

$$\int_0^{\infty} q_w(M) dM = 1, \quad (1.7)$$

Тогда для нулевого момента распределения ( $q=0, m_0$ ):

$$m_0 = \int_0^{\infty} M^0 q_w(M) dM = 1 \quad (1.8)$$

Для  $q = -1, m_{-1}$ :

$$m_{-1} = \int_0^{\infty} M^{-1} q_w(M) dM = \int_0^{\infty} \frac{q_w(M) dM}{M} \quad (1.9)$$

Для  $q = 1, m_1$ :

$$m_1 = \int_0^{\infty} M q_w(M) dM \quad (1.10)$$

Для  $q = 2, m_2$ :

$$m_2 = \int_0^{\infty} M^2 q_w(M) dM \quad (1.11)$$

Средние молекулярные массы рассчитывают как отношения двух последовательных моментов распределения (последующего к предыдущему;  $w_i$  – весовая доля макромолекул с массой  $M_i$ ):

$$\overline{M}_w = \frac{m_1}{m_0} = \frac{\int_0^{\infty} M^1 q_w(M) dM}{1} \approx \sum_{i=1}^i M_i w_i \quad (1.12)$$

$$\overline{M}_n = \frac{m_0}{m_{-1}} = \frac{1}{\int_0^{\infty} M^{-1} q_w(M) dM} = \frac{1}{\int_0^{\infty} \frac{q_w(M) dM}{M}} \approx \frac{1}{\sum_{i=1}^i \frac{w_i}{M_i}} \quad (1.13)$$

$$\overline{M}_z = \frac{m_2}{m_1} = \frac{\int_0^{\infty} M^2 q_w(M) dM}{\int_0^{\infty} M q_w(M) dM} \approx \frac{\sum_{i=1}^i M_i^2 w_i}{\sum_{i=1}^i M_i w_i} \quad (1.14)$$

Отношения  $M_z/M_w$  и  $M_w/M_n$  являются основными характеристиками ММР, называемыми *коэффициентами полидисперсности*. Для аналитического представления функции ММР достаточно знать параметры полидисперсности, полученные методом ГПХ.

Вид функции ММР отражает механизм процесса полимеризации, в частности, вклады различных реакций ограничения и роста цепи.

Так, нормальное логарифмическое распределение (симметричность в координатах  $q_w(M) = f(\lg(M))$ ;  $M_z/M_w = M_w/M_n$ ) характерно для полимеров, полученных «живой» анионной полимеризацией, например, полистирольных узкодисперсных калибровочных стандартов, а также полимеров, подвергнутых фракционированию.

Распределение Пуассона ( $M_w/M_n = 1 + 1/P_n$ ) характерно для полимеров, синтезированных с помощью контролируемой (псевдоживой) радикальной полимеризации.

Распределение Шульца ( $M_z : M_w : M_n = (k+3) : (k+2) : (k+1)$ , где  $k = -n; 0; n$ ) характерно для классической радикальной полимеризации (на стационарном участке):

а) наиболее вероятному распределению (Флори) отвечает  $k=0$ ,  $M_z : M_w : M_n = 3 : 2 : 1$ ;  $M_w/M_n = 2$  (соответствует бимолекулярному обрыву цепи по механизму диспропорционирования, например, для ПММА при температуре синтеза выше 70°C);

б)  $k=1$ ,  $M_z : M_w : M_n = 4 : 3 : 2$ ;  $M_w/M_n = 1.5$  (соответствует бимолекулярному обрыву цепи по механизму рекомбинация, например, для ПС при любой температуре синтеза);

в)  $-1 \leq k < 0$ ;  $M_w/M_n > 2$

\* \* \*

Развитие метода ГПХ в последние десятилетия позволило резко расширить области его применения. Его используют для анализа ММР олигомеров и высокомолекулярных полимеров, незаряженных полимеров и полиэлектролитов, для изучения изомеризации, ассоциации и комплексообразования белков и определения их молекулярной массы, для анализа механизма полимеризационных и поликонденсационных процессов путем исследования ММР продуктов реакции.

Однако у данного метода есть свои ограничения. Во-первых, метод ГПХ – это относительный метод определения молекулярных масс. Следовательно, для определения ММР полимера необходимо знать калибровочную зависимость  $\lg M = f(V_R)$ . В современных приборах эта задача решается путем использования детектора многоугольного рассеяния света, позволяющего определять в ходе анализа ГПХ абсолютную средневесовую молекулярную массу полимера. Однако с осторожностью следует подходить к изучению разветвленных макромолекулярных структур, поскольку корректность применения этой методологии пока не доказана. Можно также использовать вискозиметрический детектор и рассчитывать ММР по универсальной калибровочной зависимости Бенуа. Такой подход применим и для разветвленных макромолекул.

Вторая сложность заключается в применении метода ГПХ для анализа сополимеров, особенно композиционно-неоднородных, т.е. представляющих собой набор макромолекул разного состава. Для анализа таких продуктов желательно использовать высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ), однако в этом случае требуется дополнительный трудоемкий поиск элюирующих систем.

Несмотря на указанные недостатки, метод ГПХ стал доступным, легким, простым и широко используемым методом определения ММР полимеров.

## **1.2. Метод статического и динамического светорассеяния для изучения макромолекул в растворе**

### ***1.2.1. Введение***

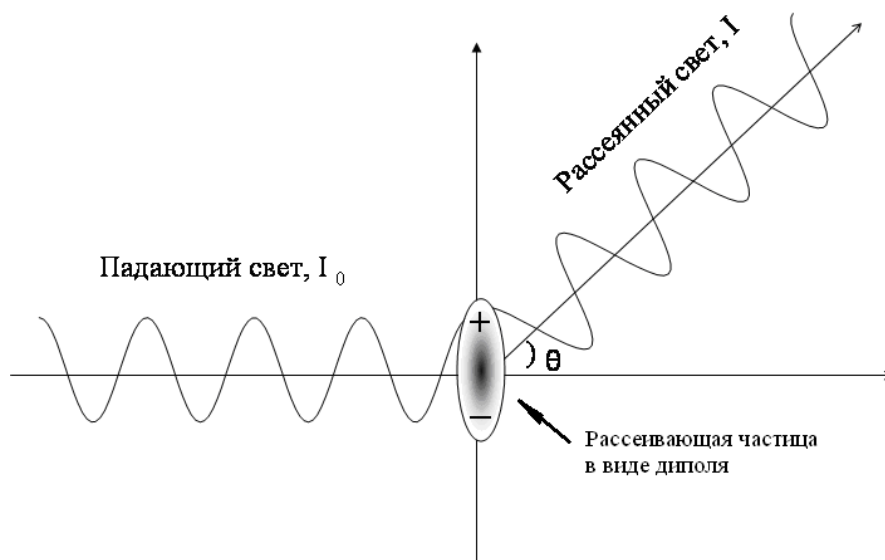
**Метод светорассеяния** – один из основных количественных методов исследования полимеров в растворе, который, не требуя специальной калибровки, позволяет напрямую определять *молекулярную массу* и *радиус инерции* макромолекул, а также дает возможность оценивать термодинамические параметры межмолекулярного взаимодействия (*второй вириальный коэффициент* раствора).

Метод основан на классической теории Рэлея – рассеяние<sup>2</sup> света малыми частицами в газах. Свет, т.е. электромагнитное излучение с интервалом длин волн от  $\sim 380$  до  $\sim 760$  нм, проходя через среду, взаимодействует с ней, индуцируя

---

<sup>2</sup> Рассеяние света – распространение света в среде не по законам геометрической оптики.

появление диполей. В переменном поле диполь колеблется с частотой падающего света и является источником вторичного излучения, распространяющегося во всех направлениях, кроме своей оси, с той же длиной волны, что и падающий свет (рис. 1.6).



**Рис. 1.6.** Схема рассеяния света малой частицей в виде диполя.

При этом интенсивность падающего света уменьшается экспоненциально:  $I/I_0 = \exp(-\tau x)$ , где  $I_0$  и  $I$  – интенсивности падающего света и прошедшего через среду толщиной  $x$ ,  $\tau$  – мутность среды, характеризующая долю пучка света, рассеянного во всех направлениях при прохождении через среду толщиной 1 см.

Если частицы среды упорядочены, например, в виде правильных рядов (квазирешетчатая модель жидкости), то свет, рассеянный от разных частиц, интерферирует, и интерференция уничтожает светорассеяние. В однородной (по показателю преломления) среде свет распространяется только по направлению преломленного луча по законам геометрической оптики. Из-за хаотического теплового движения молекул равные небольшие объемы жидкости или газа содержат разное число частиц; в результате возникают флуктуации плотности. В растворах, помимо флуктуаций плотности растворителя, возникают флуктуации концентрации растворенного вещества. В результате среда становится оптически неоднородной, и на этих неоднородностях рассеивается свет. Интенсивность рассеянного света зависит от числа, размеров и поляризуемости частиц.

Существует два основных метода исследования рассеяния света: статическое и динамическое светорассеяние.

Статическое, или упругое, светорассеяние позволяет определить молекулярную массу, второй вириальный коэффициент и, при определенных условиях, радиус инерции макромолекул.

Динамическое, или квазиупругое, светорассеяние дает возможность измерить коэффициент диффузии и рассчитать гидродинамический радиус полимерных цепей в растворе.

### 1.2.2. Рассеяние света малыми частицами

Поскольку в современных приборах в качестве источника излучения используются лазеры, здесь и далее будем рассматривать рассеяние поляризованного света. В приемник излучения попадает свет, рассеянный всеми частицами, находящимися в рассеивающем объеме. Рассеяние от ансамбля  $N$  невзаимодействующих частиц является суммой их излучений. Интенсивность рассеянного света  $I$  зависит от длины волны падающего света  $\lambda_0$ , интенсивности падающего света  $I_0$ , рассеивающего объема  $\Omega$ , расстояния от рассеивающего объема до приемника  $x$ , поляризуемости молекулы  $\alpha$ , концентрации рассеивающих частиц  $N_0$  и угла рассеяния  $\theta$ .

$$I = \frac{16\pi^4}{\lambda_0^4 x^2} \alpha^2 N_0 \Omega I_0 P(\theta), \quad (1.15)$$

где  $P(\theta) = \frac{I(\theta)}{I(0)}$ . Для того чтобы исключить из уравнения характеристики прибора, интенсивность рассеянного света заменяют коэффициентом рассеяния  $R_\theta$  (или отношением Рэлея)

$$R_\theta = \frac{Ix^2}{I_0 \Omega} = \frac{16\pi^4}{\lambda_0^4} \alpha^2 N_0 P(\theta) \quad (1.16)$$

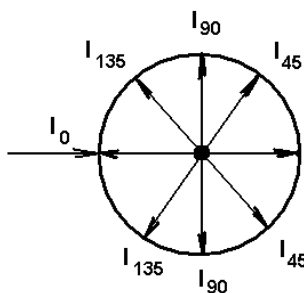
Используя отношение Рэлея, можно получить уравнение, связывающее молекулярную массу рассеивающих частиц с измеряемыми параметрами:  $R_\theta = KcM P(\theta)$ , где  $K$  – оптическая постоянная раствора,

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_A} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (1.17)$$

$\left(\frac{dn}{dc}\right)$  – инкремент показателя преломления, измеряемый с помощью дифференциального рефрактометра ( $n$  – показатель преломления раствора,  $c$  – концентрация);  $n_0$  – показатель преломления растворителя,  $N_A$  – число Авогадро.

Вид функции  $P(\theta)$  определяется размерами и формой рассеивающих частиц. Для малых частиц, размер которых меньше  $1/20$  длины волны лазерного света ( $\lambda/20$ ), функция  $P(\theta)=1$ . Это значит, что для малых частиц интенсивность рассеянного света не зависит от угла рассеяния. Угловую зависимость интенсивности рассеянного света представляют в виде индикатрисы рассеяния.

Если смотреть сверху на плоскость, проходящую через падающий луч и приемник излучения, то *индикатриса рассеяния* для малых частиц выглядит следующим образом (рис. 1.7).



**Рис. 1.7.** Индикатриса рассеяния для малых частиц.

С учетом флуктуаций концентрации выражение для  $R_\theta$  можно представить следующим образом:

$$R_\theta = \frac{4\pi^2 n_0^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 c}{\lambda^4 N_A (RT)^{-1} \frac{\partial \Pi}{\partial c}} \quad (1.18)$$

Отсюда видно, что *интенсивность рассеяния обратно пропорциональна производной осмотического давления по концентрации  $\frac{\partial \Pi}{\partial c}$* , т.е. осмотическое давление препятствует развитию флуктуаций концентрации. Чем быстрее растет осмотическое давление с ростом концентрации, тем меньше величина средней флуктуации и, следовательно, тем меньше средняя интенсивность рассеянного света.

Используя уравнение для осмотического давления в виде разложения в ряд по степеням концентрации, можно получить выражение, называемое **уравнением Дебая**:

$$\boxed{\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} + 2A_2c} \quad (1.19)$$

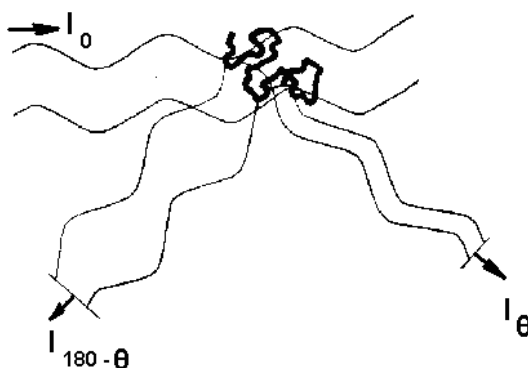
Из уравнения Дебая видно, что для *небольших молекул* (с размером меньше  $\lambda/20$ ) **зависимость  $Kc/R_\theta$  от концентрации линейна**, причем отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен обратной величине молекулярной массы, а тангенс угла наклона – удвоенному значению второго вириального коэффициента.

В случае полидисперсных полимеров легко видеть, что метод светорассеяния дает величину средневесовой молекулярной массы:

$$\Delta R_\theta = \sum_i (\Delta R_i) = K \bar{M} c = K \sum_i M_i c_i \quad \bar{M} = \frac{\sum_i M_i c_i}{\sum_i c_i} = \bar{M}_w \quad (1.20)$$

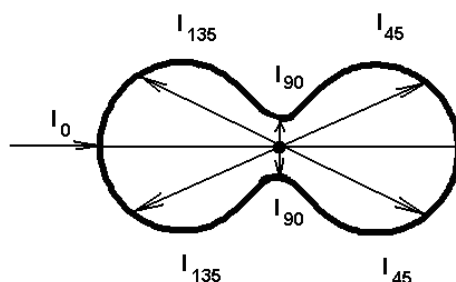
### 1.2.3. Рассеяние света большими частицами

Другая картина рассеяния наблюдается для случая, когда размер рассеивающих частиц превышает величину  $\lambda/20$ . Такие размеры имеют, например, макромолекулы с молекулярной массой порядка нескольких миллионов. В этом случае вторичные волны, рассеянные разными участками одной большой молекулы, имеют сдвиг по фазе, поскольку они проходят разный путь до приемника (рис. 1.8).



**Рис. 1.8.** Разность хода световых волн, рассеянных большой частицей (макромолекулой).

Интерференция этих волн приводит к ослаблению рассеянного света. В направлении падающего света разность фаз равна нулю, поэтому интерференции нет. С увеличением угла рассеяния разность фаз возрастает. В результате возникает асимметрия рассеяния; если для малых частиц индикатриса рассеяния симметрична, то в случае больших частиц она асимметрична, и интенсивность рассеянного света уменьшается с ростом угла рассеяния (рис. 1.9).



**Рис. 1.9.** Индикатриса рассеяния для больших частиц.

Если же размеры рассеивающих частиц сравнимы с длиной волны падающего света ( $> \lambda/2$ ), то индикатриса рассеяния представляет собой чередование брэгговских минимумов и максимумов. В этом случае рассеяние не описывается уравнениями Рэлея и Дебая. Определение молекулярных характеристик частиц методом Рэлеевского светорассеяния возможно только при условии, что их размеры меньше  $\lambda/2$ .

В методе светорассеяния измерения интенсивности рассеянного света, как правило, проводят в плоскости, перпендикулярной плоскости поляризации падающего света. Интервал углов рассеяния  $\theta$  составляет при малоугловом рассеянии от 3 до 7°, при широкоугловом – от 30 до 150°.

Уменьшение интенсивности рассеянного света в результате интерференции приводит к тому, что в случае больших частиц расчет по уравнению Дебая дает кажущуюся величину молекулярной массы, которая существенно меньше истинной. Эта ошибка будет тем больше, чем больше размер частиц и чем больше угол рассеяния. Чтобы получить истинное значение молекулярной массы больших частиц, необходимо либо работать под очень малыми углами (4-5°), либо проводить экстраполяцию на нулевой угол.

Асимметрия рассеяния тем больше, чем больше размер макромолекул; поэтому изучение угловой зависимости интенсивности рассеянного света в

растворах больших частиц дает возможность определить их радиус инерции ( $R_g$ ). В этом случае  $P(\theta) \neq 1$ , и основное уравнение светорассеяния выглядит следующим образом:

$$\frac{K \cdot c}{R_\theta} = \frac{1}{M} \cdot \left\{ 1 + \frac{16\pi^2 n_0^2}{3\lambda_0^2} \cdot \overline{R_g^2} \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2} \right\} + 2A_2 \cdot c \quad (1.21)$$

Радиус инерции – это второй момент распределения элементов массы относительно центра масс частицы:  $\overline{R_g^2} = \frac{\sum_i r_i^2 m_i}{\sum_i m_i}$ . Радиус инерции зависит от формы частиц, так например для сплошного шара радиуса  $R$  имеем:

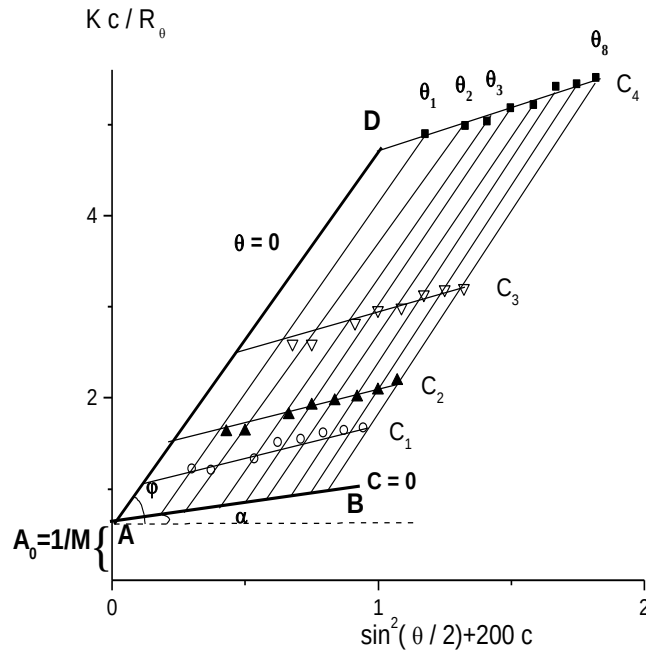
$$R_g^2 = \frac{3}{5} R^2; \quad (1.22a)$$

для стержня длиной  $L$

$$R_g^2 = \frac{1}{12} L^2 \quad (1.22b)$$

Для нахождения молекулярной массы, 2-го вириального коэффициента и радиуса инерции используют метод двойной экстраполяции, или **диаграмму Зимма** (рис. 1.10). Для этого готовят серию растворов разной концентрации, и для каждого раствора измеряют интенсивность рассеяния под разными углами. Результаты светорассеяния представляют в виде зависимости  $Kc/R_\theta$  от  $\sin^2(\theta/2) + ac$ , где  $a$  – масштабная константа, выбираемая для удобства работы с графиком (ее выбирают так, чтобы  $a \cdot c_{\max} \sim 1$ , где  $c_{\max}$  – максимальное значение используемой в эксперименте концентрации полимера). Линию АВ получают экстраполяцией к нулевой концентрации, а линию АД – экстраполяцией к нулевому углу. Ордината точки А равна обратной величине молекулярной массы; из угла наклона прямой АД определяют 2-й вириальный коэффициент:  $\tan \varphi = 2A_2$ , а из угла наклона прямой АВ – радиус инерции макромолекулы:

$$\frac{\tan \alpha}{A_0} = \frac{4\pi^2 n^2}{3\lambda^2} \langle \overline{R_g^2} \rangle, \text{ где } A_0 = 1/M \quad (1.23)$$



**Рис. 1.10.** Диаграмма Зимма для раствора полистирола в толуоле.

Поскольку второй вириальный коэффициент раствора является характеристикой термодинамического качества растворителя, можно, проводя измерения статического светорассеяния при различных температурах, получить зависимость  $A_2(T)$  и таким образом определить  $\theta$ -температуру как температуру, при которой  $A_2=0$ . Напомним, что в  $\theta$ -условиях раствор полимера подчиняется законам поведения идеальных растворов (в частности, законам Рауля и Вант-Гоффа), макромолекулы принимают конформацию гауссова клубка, а размеры их называют невозмущенными. Радиус инерции гауссова клубка связан со среднеквадратичным расстоянием между концами цепи следующим соотношением:

$$\left(\overline{R_g^2}\right)_\theta = \frac{1}{6} \left(\overline{h^2}\right)_\theta \quad (1.24)$$

Зависимость радиуса инерции от молекулярной массы описывается функцией  $R_g \cong M^\beta$ , где показатель степени определяется конформацией макромолекул и качеством растворителя. Например, для глобул  $\beta=1/3$ , для гауссовых клубков  $\beta=1/2$ , для полимера в хорошем (атермическом) растворителе  $\beta=3/5$ , для стержнеобразных цепей  $\beta=1$ .

#### 1.2.4. Динамическое светорассеяние

В методе *статического светорассеяния*, рассмотренном выше, измеряется средняя интенсивность рассеянного света, которая определяется средней величиной флуктуации концентрации. *Динамическое светорассеяние* позволяет определить время жизни флуктуации. Флуктуация концентрации возникает и “рассасывается” благодаря диффузии полимерных клубков. Поэтому время жизни флуктуации связано с величиной коэффициента трансляционной диффузии макромолекул.

В методе динамического светорассеяния измеряется корреляционная функция  $g_2(\tau)$ , показывающая корреляцию значений интенсивности рассеянного света, измеренных через промежуток времени  $\tau$ : 
$$g_2(\tau) = \frac{\langle I(t) \times I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}$$

Если величина  $\tau$  мала по сравнению с временем жизни флуктуации концентрации, значение  $g_2(\tau)$  максимально, если  $\tau$  много больше времени жизни флуктуации, то  $g_2(\tau)=0$ , и  $g_2(\tau)$  затухает с ростом  $\tau$  от максимального значения до нуля. Из времени затухания корреляционной функции рассчитывается коэффициент диффузии  $D$ :

$$g_2(\tau) = 1 + C \left[ \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} Z(D) \exp(-q^2 D \tau) dD \right]^2, \quad (1.25)$$

где  $Z(D)$  – функция распределения рассеивающих частиц по коэффициентам диффузии,  $C$  – параметр,  $q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$  – волновой вектор рассеяния.

Уравнение, связывающее функцию  $g_2(\tau)$  и  $D$ , аналитически не решается, поэтому его решают численно, например, с помощью разложения в ряд (метод кумулянтов).

В общем случае, растворы полимеров неидеальны, поэтому коэффициент диффузии зависит от концентрации:  $D = D_0(1 + k_d c)$ , где  $k_d$  – параметр, определяющийся как термодинамическими, так и гидродинамическими взаимодействиями в растворе. Коэффициент диффузии связан с *гидродинамическим радиусом* частицы  $R_h$  уравнением *Эйнштейна-Стокса* ( $\eta$  – вязкость раствора):

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta R_h} \quad (1.26)$$

Для жестких сферических частиц, таких как, например, золи и латексы, гидродинамический радиус практически совпадает с геометрическим радиусом. Для полимерных клубков, которые не имеют сферической формы и могут быть частично протекаемы для растворителя, гидродинамический радиус является некоторым условным параметром, в отличие от радиуса инерции. Для определения гидродинамического радиуса необходимо измерить коэффициенты диффузии в серии растворов разной концентрации, провести экстраполяцию на нулевую концентрацию, и полученную величину  $D_0$  подставить в уравнение Эйнштейна-Стокса.

Сочетание методов статического и динамического светорассеяния позволяет оценить форму макромолекул в растворе. Отношение радиуса инерции к гидродинамическому радиусу называется форм-фактором. В качестве примера в таблице 1.2 приведены значения форм-факторов для некоторых макромолекулярных объектов.

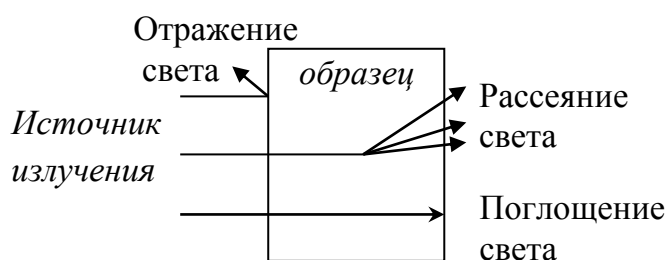
**Таблица 1.2.** Значения форм-факторов для некоторых макромолекулярных объектов.

| Объект                                          | $R_g/R_h$ |
|-------------------------------------------------|-----------|
| глобула                                         | 0.79      |
| гауссов клубок                                  | 1.5       |
| клубок в хорошем растворителе                   | 1.8       |
| звездообразная макромолекула, число лучей $f=4$ | 1.3       |
| стержнеобразная цепь                            | $>2.0$    |

## Раздел 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

### 2.1. Введение

К спектроскопическим методам анализа относят физические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам, которые регистрируются экспериментально в виде поглощения излучения, отражения и рассеяния электромагнитного излучения. Схема взаимодействия электромагнитного излучения с веществом представлена на рис. 2.1.



**Рис. 2.1.** Схематическое изображение взаимодействия излучения с веществом.

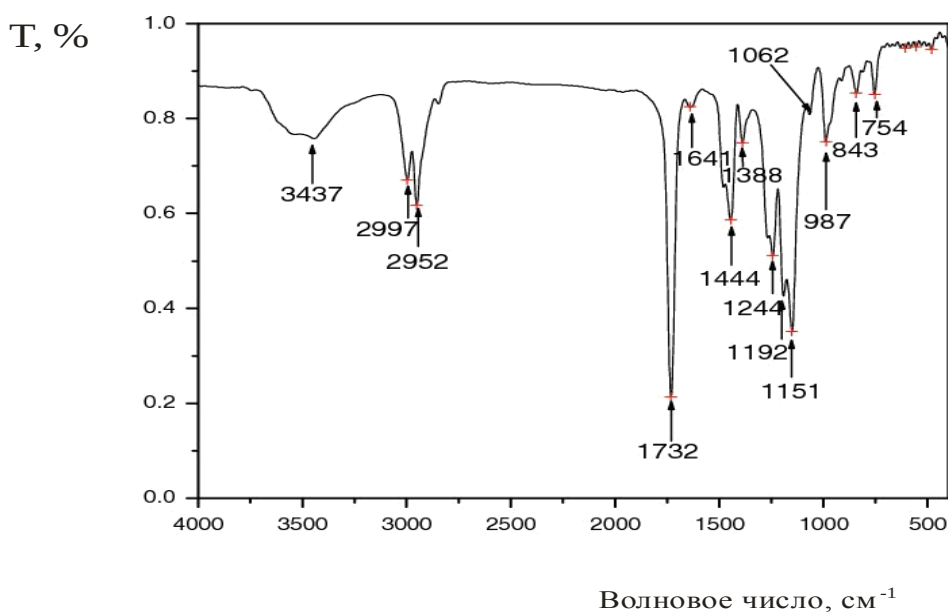
Электромагнитное излучение или свет могут быть описаны двумя способами. Первый исходит из *волновой природы света* и необходим для объяснения таких оптических явлений, как отражение и рассеяние электромагнитного излучения, а также процессов дифракции, интерференции и преломления света. Второй – из *корпускулярной природы света* и объясняет процессы поглощения и испускания электромагнитного излучения атомами и молекулами.

Основные характеристики, используемые в спектрометрии – длина волны, частота и *волновое число*. *Длина волны*  $\lambda$  – расстояние, проходимое волной за время одного полного колебания; *частота*  $\nu$  – физическая величина, равная числу полных циклов процесса, совершенных в единицу времени ( $\nu = c/\lambda$ , где  $c$  – скорость света), в квантовой механике частота колебаний волновой функции квантового состояния имеет физический смысл энергии этого состояния; *волновое число*  $\nu^*$  (традиционно обозначают тем же символом, что и частоту) – число длин волн, укладывающихся в единицу длины ( $\nu^* = 1/\lambda$ ). Связь между волновой и корпускулярной природой света описывается *уравнением Планка*:  $\Delta E = h\nu = hc/\lambda =$

$h\nu^*$ , где  $\Delta E$  – изменение энергии элементарной системы в результате поглощения или испускания фотона с энергией  $h\nu$  ( $c$  – скорость света).

*Поглощение* энергии происходит при возбуждении элементарной системы (ядерной или молекулярной) и переходе ее с более низкого энергетического уровня на более высокий. Испускание возбужденных частиц может быть самопроизвольным, т.е. происходящим в отсутствие внешнего излучения, и вынужденным, происходящим под действием внешнего излучения. Поглощение всегда является вынужденным процессом.

Важнейшей характеристикой электромагнитного излучения является его *спектр*, т.е. непрерывная или дискретная последовательность различных значений, которые может принимать физическая величина. Графически электромагнитный спектр можно изобразить в виде кривой, по оси абсцисс которой отложена одна из величин, характеризующих энергию квантов ( $\Delta E$ ,  $\nu$ ,  $\lambda$ ,  $\nu^*$ ), а по оси ординат – оптическую плотность. Процессы поглощения и испускания являются квантовыми, поэтому спектры следовало бы изображать как функции волнового числа. Однако в УФ-спектроскопии в большинстве случаев применяют длину волны, т.к. большинство монохроматоров градуировано в длинах волн. В ИК-спектроскопии электромагнитное излучение представляют не в единицах длин волн, а в волновых числах, которые в ИК-спектроскопии часто называют частотами, имеющими размерность, выраженную в обратных сантиметрах ( $\text{см}^{-1}$ ). Для примера на рис. 2.2 приведен ИК-спектр полиметилметакрилата (ПММА).



**Рис. 2.2.** ИК-спектр полиметилметакрилата.

В представленном спектре (рис. 2) *полосы поглощения* при 2997, 2952 и 2934  $\text{см}^{-1}$  отвечают валентным колебаниям  $\nu_{\text{CH}}$  алифатических групп, при 1444  $\text{см}^{-1}$  – деформационным колебаниям  $\delta_{\text{CHH}}$ , полосы поглощения при 1244, 1192, 1151 и 1062  $\text{см}^{-1}$  связаны со смешанными валентными и деформационными колебаниями C–O и скелетными при 845  $\text{см}^{-1}$ . Полоса поглощения валентных колебаний C=O ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) находится при 1730  $\text{см}^{-1}$ .

Наблюдаемые экспериментально спектральные линии (рис. 2) имеют конечную ширину. Это связано с ограниченной разрешающей способностью приборов, а также с существованием фундаментальных причин уширения. *Естественное уширение обусловлено принципом неопределенности Гейзенберга* ( $\Delta E \Delta t \geq h/2\pi$ ), т.е. величина  $\Delta E$  не может быть измерена точнее, чем  $h/2\pi t$ , где  $t$  – время жизни возбужденного состояния. Например, для УФ- и видимого диапазона длин волн оно равно  $10^{-8}$  с и естественное уширение составляет  $10^{-5}$  нм. *Доплеровское уширение* (при движении источника излучения к приемнику излучения частота излучения увеличивается, а от приемника – уменьшается) приводит к уширению спектральных линий, пропорциональному  $T^{1/2}$ ; при комнатной температуре величина доплеровского уширения составляет  $\sim 10^{-3}$  нм. *Лоренцевское уширение* связано с тем, что столкновение возбужденных частиц с такими же или другими частицами, находящимися в основном состоянии, приводит к небольшим энергетическим возмущениям и уширению спектральных линий ( $\sim 10^{-2}$  нм в конденсированных средах).

Электронные спектры поглощения в УФ- и видимой областях дополнительно уширены за счет того, что полная энергия каждого состояния представляет собой сумму энергии электронного состояния  $E_{\text{эл}}$ , энергии колебания атомов  $E_{\text{кол}}$ , входящих в состав молекулы, и энергия ее вращения  $E_{\text{вр}}$ :  $E_{\text{эл}} > E_{\text{кол}} > E_{\text{вр}}$ .

*Спектры* используют как для *качественного* (идентификация вещества), так и для *количественного анализа* (определения содержания). Положение максимумов полос в электромагнитном спектре является важнейшей характеристикой любого вещества и определяется только природой вещества и не зависит от его концентрации. Поэтому для *идентификации веществ* следует использовать *спектральную ось абсцисс*. Для количественного анализа используют

интенсивность линий, т.е. *спектральную ось ординат*. Амплитуда спектральной линии является *функцией концентрации вещества*, поэтому может использоваться в качестве аналитического сигнала. Для качественного и количественного анализа важнейшим показателем является ширина линий и их разделение; поскольку при наложении линий компонентов их идентификация затрудняется, а значения их аналитических сигналов искажаются.

Для всех органических веществ переход в конденсированное состояние приводит к незначительным возмущениям уровней энергии отдельных молекул, что выражается в небольших сдвигах, уширениях и изменениях интенсивности атомных и молекулярных спектральных линий. Это позволяет применять к ним методы атомной и молекулярной спектроскопии. Для органических полимеров межмолекулярные силы значительно слабее внутримолекулярных, поэтому уровни энергии полимеров практически совпадают с уровнями энергии изолированных макромолекул. Спектры полимеров очень чувствительны к малейшим изменениям в химическом составе и структуре макромолекул, за исключением некоторых неорганических полимеров и полимеров с протяженной системой сопряженных связей.

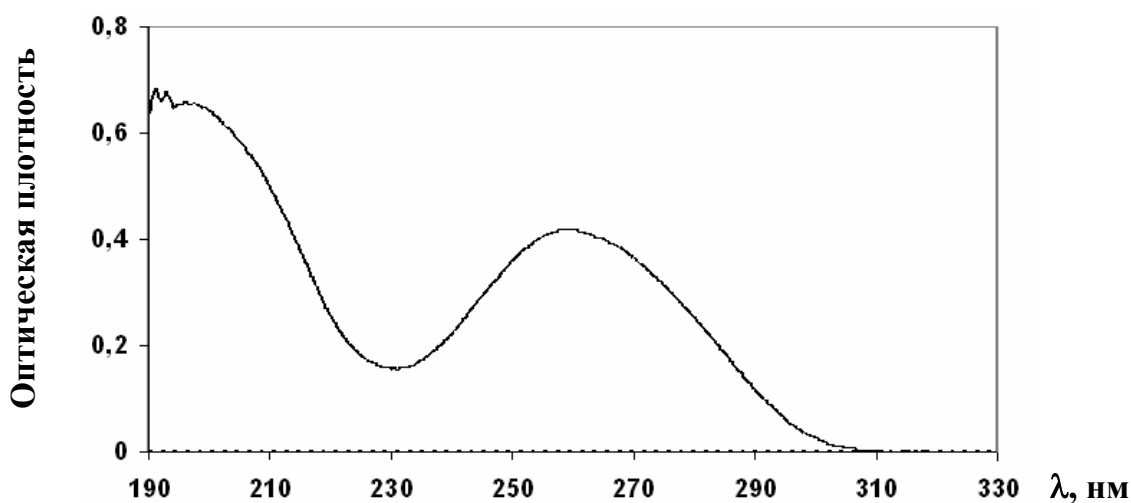
Макромолекулы имеют следующую систему энергетических уровней:

1. *Электронные уровни*, обусловленные движением электронов вокруг ядер; переходы электронов с внешних (валентных) оболочек дают спектр в видимой и УФ-областях, что позволяет получить информацию об уровнях энергии электронов в макромолекуле. **Оптическая (УФ- и видимая) спектроскопия** – раздел молекулярной оптической спектроскопии, изучающий спектры поглощения электромагнитного излучения в диапазоне длин волн от  $10^{-6}$  до  $10^{-8}$  м ( $\lambda = 400 - 200$  нм – УФ и  $\lambda = 750 - 400$  нм – видимая область). В ближней УФ-области (200 – 400 нм) наблюдаются электронные переходы для полимеров, содержащих в основной и боковых цепях алифатические фрагменты; в видимой области (400 – 800 нм) – для полимеров с сопряженными связями, ароматическими заместителями и гетероатомами. Следует отметить, что полимер активен в УФ-диапазоне только при наличии групп атомов, содержащих  $\pi$ -электроны или свободные электронные пары гетероатомов, способные к электронным переходам. Эти группы получили название хромофоров. В результате квантовых электронных переходов возникают

характеристические линии поглощения в УФ-области спектра. В таблице 2.1 приведены основные хромофоры и их характеристики, а на рис. 2.3 – пример УФ-спектра природного полимера – ДНК. Представленный на рисунке спектр содержит два широких пика: в области 190 – 220 нм и в области 230–290 нм, которые соответствуют переходам  $n \rightarrow \sigma^*$  и  $n \rightarrow \pi^*$ , происходящих в молекулах, содержащих гетероатомы (азот, кислород, фосфор).

**Таблица 2.1.** Примеры хромофоров и их характеристики

| Хромофор                   | $\lambda_{\text{max}}$ , нм | Интенсивность полосы поглощения | Электронный переход      |
|----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| $-\text{C}=\text{C}-$      | 170                         | Сильная полоса                  | $\pi \rightarrow \pi^*$  |
| $-\text{C}\equiv\text{C}-$ | 175–200                     | Сильная                         | $\pi \rightarrow \pi^*$  |
| $\text{C}=\text{O}$        | 166                         | Сильная                         | $\pi \rightarrow \pi^*$  |
|                            | 280                         | Слабая                          | $n \rightarrow \pi^*$    |
| $\text{C}=\text{S}$        | 500                         | Слабая                          | $n \rightarrow \pi^*$    |
| $-\text{C}=\text{N}-$      | 190                         | Сильная                         | $\pi \rightarrow \pi^*$  |
|                            | 300                         | Слабая                          | $n \rightarrow \pi^*$    |
| $-\text{O}-\text{H}$       | 185                         | Средняя                         | $n \rightarrow \sigma^*$ |
| $-\text{NH}_2$             | 215                         | Средняя                         | $n \rightarrow \sigma^*$ |
| $-\text{N}=\text{N}-$      | 340–370                     | Слабая                          | $n \rightarrow \pi^*$    |



**Рис. 2.3.** УФ-спектр молекулы ДНК

2. *Колебательные уровни*, обусловленные периодическими колебаниями ядер около положения равновесия; переходы между ними изучают, в частности, методом ИК-спектроскопии. **Инфракрасная (ИК) спектроскопия** – раздел молекулярной оптической спектроскопии, изучающий спектры поглощения и отражения электромагнитного излучения в ИК-области, т.е. *в диапазоне длин волн от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  м*. Наиболее часто в экспериментальной работе используют область от  $2 \times 10^{-6}$  до  $2.5 \times 10^{-5}$  м ( $5000 - 400 \text{ см}^{-1}$ ); в этом интервале лежат полосы поглощения, обусловленные колебаниями атомов в молекулах, а NaCl и KBr, являющиеся наиболее распространенными материалами для призм и окошек кювет, прозрачны в этих спектральных областях и имеют характеристики, обеспечивающие хорошее разрешение полос поглощения исследуемого вещества.

3. *Вращательные уровни*, связанные с движением молекулы как целого, для макромолекул обычно не реализуются.

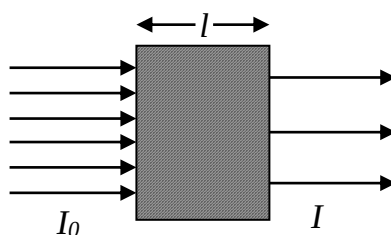
4. *Уровни тонкой структуры*, связанные со спиновым моментом электрона, обусловлены слабыми взаимодействиями магнитных и электрических моментов ядер с электронными оболочками молекул (изучают методами ЯМР).

## 2.2. УФ- и видимая спектроскопия

Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии в УФ- и видимой областях спектра обычно называют *спектрофотометрией*. Объектом спектрофотометрических измерений, как правило, являются растворы. Данный метод основан на измерении поглощения света путем сравнения интенсивностей света внешнего источника, падающего на образец и прошедшего сквозь него. Чтобы исключить влияние светорассеяния на изменение интенсивности света, фотометрируемый раствор должен быть прозрачным. Прочие эффекты (поглощение растворителем, отражение и др.) можно скомпенсировать, используя раствор сравнения. Раствор сравнения и фотометрируемый раствор помещают в кюветы одинаковой толщины; светопоглощение измеряют чаще всего по *двухлучевой схеме*: световой поток источника делят на два потока равной интенсивности и пропускают один из них через фотометрируемый раствор, а второй – через раствор сравнения. Величину светопоглощения находят сравнением интенсивностей потоков из обоих растворов.

Основой количественного анализа в молекулярной спектроскопии является определение относительных или абсолютных значений интенсивности полос поглощения. Зависимость интенсивности полос поглощения от концентрации и толщины поглощающего слоя выражается законом Бугера–Ламберта–Бера.

Рассмотрим прохождение пучка монохроматического света через поглощающий слой однородной среды толщиной  $l$ , содержащей светопоглощающее вещество в концентрации  $c$ , где  $I_0$  – интенсивность света, падающего на образец, а вышедшего из него –  $I$  (рис. 2.4):



**Рис. 2.4.** Схема прохождения пучка монохроматического излучения через поглощающий слой определенной толщины.

Если  $I_x$  – интенсивность пучка, прошедшего в образце путь  $x$ , тогда потеря энергии в слое толщиной  $dx$  составляет:  $dI_x = -kI_x dx$ , где  $k$  – коэффициент поглощения. Переписав это выражение в виде:  $-dI_x/I_x = kdx$  и проинтегрировав в интервале  $x$  от 0 до  $l$ , получим:

$$I = I_0 e^{-kl} = I_0 e^{-\epsilon cl}, \quad (2.1)$$

где  $k$  и  $\epsilon$  – коэффициенты поглощения и экстинкции (молярного поглощения) изучаемого вещества. Выражение (2.1) можно записать в форме (2.2).

$$\epsilon cl = \lg(I_0 / I) \quad (2.2)$$

Этот закон связывает интенсивность падающего монохроматического излучения веществом, которое находится в поглощающей среде, с концентрацией вещества, выраженной в моль/л, и с толщиной поглощающего слоя, выраженной в см; в этом случае коэффициент  $\epsilon$  называют молярным коэффициентом поглощения.

Величину  $T = I/I_0$  называют пропусканием, а величину  $D = \epsilon cl$  – оптической плотностью. Между оптической плотностью и обратной величиной пропускания существует логарифмическая зависимость:  $D = -\lg T$  (значению  $T = 1$  отвечает  $D = 0$ ,  $T = 0$  значение  $D = +\infty$ ).

Если в растворе присутствует несколько поглощающих веществ, то оптическая плотность раствора равна сумме вкладов каждого из компонентов:

$$D = \varepsilon_1 l c_1 + \varepsilon_2 l c_2 + \dots$$

В действительности линейный характер зависимости  $D$  от  $c$  часто нарушается; это наблюдается в области высоких концентраций и (или) значений оптических плотностей. Основные причины этого явления заключаются в следующем.

а) При выводе основного закона светопоглощения сделано предположение о строгой *монохроматичности источника света*; в действительности в спектре испускания любого источника всегда присутствуют фотоны разных длин волн. Для простоты рассмотрим ситуацию, когда в спектре имеются фотоны только двух длин волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , а соответствующие молярные коэффициенты поглощения равны  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ . Тогда интенсивность падающего света равна  $I_0 = I_{01} + I_{02}$ , а прошедшего света –  $I = I_1 + I_2 = I_{01}10^{-\varepsilon_1 l c} + I_{02}e^{-\varepsilon_2 l c}$ . Отсюда измеренная величина оптической

плотности равна:  $D = \lg \frac{I_{01} + I_{02}}{I_{01}10^{-\varepsilon_1 l c} + I_{02}e^{-\varepsilon_2 l c}}$ , т.е. зависимость  $D$  от  $c$  является

нелинейной. Таким образом, *немонохроматичность источника приводит к отрицательным отклонениям от основного закона светопоглощения*. Для большинства практических задач источник можно считать достаточно монохроматичным, если спектральная полуширина полосы испускания источника меньше половины спектральной полуширины изучаемой полосы поглощения; при этом максимумы обеих полос должны совпадать. В спектрофотометрии построение градуировочного графика и измерение оптической плотности анализируемого образца требуется выполнять на одном приборе.

б) Такие же отклонения от основного закона светопоглощения вызывает и влияние *рассеянного света*, который возникает в оптической системе вследствие отражения и рассеяния света от поверхностей оптических деталей (линз, зеркал и т.д.). Наличие рассеянного света приводит к тому, что на образец падает излучение

$I_0 + I_{\text{рас}}$ , а измеряемая оптическая плотность:  $D = \lg \frac{I_0 + I_{\text{рас}}}{I_1 + I_{\text{рас}}}$  будет отличаться от

истинной оптической плотности  $D = \lg (I_0/I_1)$ . Чем шире щель монохроматора, тем больше рассеянного света попадает на раствор. Рассеянный свет может вызвать

смещение максимума поглощения. Для уменьшения доли рассеянного света используют *светофильтры*, которые размещают на пути светового потока.

в) В выражении (2.2) величина  $c$  представляет собой равновесную концентрацию поглощающих частиц. При построении градуировочных зависимостей откладывают общую концентрацию. Таким образом, *несовпадение равновесной и общей концентрации может привести к нарушению основного закона светопоглощения*. Отклонение от линейной зависимости будет происходить, когда на глубину протекания реакции влияет концентрация, например, если имеют место процессы *ассоциации и диссоциации*.

г) Если показатель преломления раствора зависит от его концентрации, то от нее зависит и доля отраженного кюветой света, и следовательно, оптическая плотность. Если работу ведут с разбавленными растворами, то этим явлением можно пренебречь.

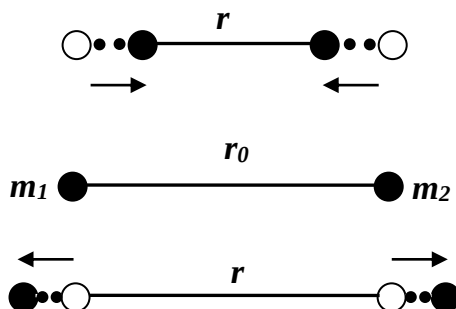
Спектрофотометрический метод относится к среднечувствительным; минимальное значение оптической плотности, которое можно измерить с достаточной точностью составляет  $\sim 0.01$ , а *минимальные значения определяемых концентраций* –  $10^{-7}$  моль/л (в большинстве случаев измеряют концентрации  $10^{-6}$  –  $10^{-4}$  моль/л). Случайные погрешности могут возникнуть при приготовлении анализируемых растворов: неполным переводением определяемого компонента в фотометрируемое соединение, влиянием посторонних компонентов, погрешностями контрольного опыта, “кюветной” погрешностью, воспроизводимостью положения рабочих граней кювет в кюветодержателе. Существует оптимальный диапазон измерения светопоглощения ( $D = 0.1-1.0$ ), в котором погрешность определения концентрации минимальна. Важнейшим фактором, ограничивающим селективность в спектроскопии, является спектральная ширина молекулярных полос поглощения в растворах и высокая вероятность перекрывания спектров компонентов; селективность обеспечивают на стадии подготовки пробы.

### 2.3 Инфракрасная спектроскопия

В многоатомной молекуле каждый атом совершает сложные колебания. Вследствие того, что в молекуле все атомы соединены в единое целое, колебания различных атомов связаны между собой. Колебания атомов в молекуле можно

разложить на несколько независимых гармонических колебаний, каждое из которых совершается со своей собственной частотой. При этом колебание с каждой из этих частот совершает не один атом, а одновременно все атомы в молекуле в одинаковой фазе, но обычно с различными амплитудами. Такая система колебаний группы атомов называется нормальным колебанием молекулы.

В простом случае – двухатомной молекулы – ее ядра совершают малые колебания около положения равновесия:



Этим колебаниям отвечает дискретный набор состояний и соответствующих им энергетических уровней. В приближении гармонического осциллятора потенциальная энергия двухатомной молекулы  $U$  описывается уравнением параболы:

$$U = K(r - r_0)^2/2, \text{ где } K - \text{силовая постоянная или константа упругости связи.}$$

Этому отвечает набор равноотстоящих колебательных уровней:

$E_v = h\nu_0(v+1/2)$ ,  $E_v$  - энергия колебательного уровня,  $\nu_0$  - частота гармонического осциллятора,  $v = 0, 1, 2, \dots$  - колебательное квантовое число.

Для гармонического осциллятора разрешены лишь переходы между соседними колебательными уровнями  $\Delta v = \pm 1$ . Поэтому его спектр состоит из одной полосы с частотой  $\nu_0$ .

В многоатомной молекуле все ядра совершают сложные колебательные движения. В первом приближении потенциальную энергию такой молекулы можно представить в виде суммы потенциальных энергий связей и валентных углов и в гармоническом приближении описать набором силовых постоянных, характеризующих их взаимодействие. Сложное колебательное движение многоатомной молекулы представляют в виде суперпозиций *нормальных колебаний*, при которых все ядра молекулы колеблются с одинаковой частотой и

фазой, а центр масс остается неизменным. Каждая молекула имеет  $3N-6$  нормальных колебаний (в случае линейных молекул  $3N-5$  нормальных колебаний, т.к. возможно вращение только вокруг оси цепи, а два других вращения неосуществимы). Энергия каждого нормального колебания квантована; полная колебательная энергия многоатомной молекулы равна сумме энергий ее нормальных колебаний:

$$E = \sum_{i=1}^{\rho} E_i = h \sum_{i=1}^{\rho} \nu_{0i} \left( \nu_i + 1/2 \right) \quad (2.3)$$

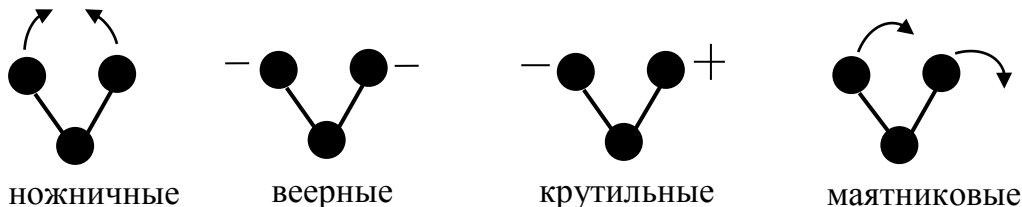
Реальные колебания в большей или меньшей степени ангармоничны, вследствие чего в колебательном спектре двухатомной молекулы помимо основной полосы с частотой  $\nu_0$  появляются полосы обертонов

Нормальные колебания принято подразделять на **валентные**, связанные с изменением расстояний атомов вдоль валентной связи, и **деформационные**, связанные с изменением валентного угла. В свою очередь, деформационные колебания бывают двух типов: плоскостные и неплоскостные. Так, в случае колебания  $\text{CH}_2$  группы в виниловых полимерах могут проявляться в ИК-спектрах следующие колебания:

*валентные колебания*



*деформационные колебания*



Частоты валентных колебаний значительно выше (более чем на порядок) частот деформационных колебаний. Если при данном нормальном колебании амплитуда колебаний ядер одной из связей значительно превосходит амплитуды колебаний всех остальных ядер молекулы, то частоту данного нормального колебания условно относят к колебанию именно этой связи. В том случае, когда

частота, соответствующая колебанию определенной связи, мало меняется при переходе от одной молекулы к другой, содержащей эту связь, такую частоту называют *характеристической*. Наличие в колебательном спектре характеристических частот (полос) однозначно указывает на присутствие в молекуле вещества соответствующих связей.

ИК-спектр представляет собой спектр поглощения в инфракрасной области; в координатах интенсивность поглощенного излучения (*пропускание*) – длина волны (или *волновое число*) – это сложная кривая с большим числом полос поглощения, которые появляются в результате переходов между колебательными уровнями основного электронного состояния изучаемой системы (рис. 2.2). В ИК-спектре активны (т.е. будут наблюдаться) те нормальные колебания, которые вызывают изменение дипольного момента молекулы. Интенсивность полосы в ИК-спектре тем больше, чем сильнее меняется дипольный момент молекулы при данном нормальном колебании. У молекул с ионными связями интенсивность полос поглощения будет максимальной.

По принципу устройства ИК-спектрометры можно разделить на диспергирующие (*сканирующие спектрометры*, построенные на базе монохроматора) и недиспергирующие (*фурье-спектрометры*, построенные на базе интерферометра). Регистрация спектра фурье-спектрометром занимает несколько секунд, а для записи спектра сканирующими ИК-спектрометрами требуется несколько минут. Другое преимущество фурье-спектрометров – их большая разрешающая способность.

Для регистрации ИК-спектров применяют разные методики.

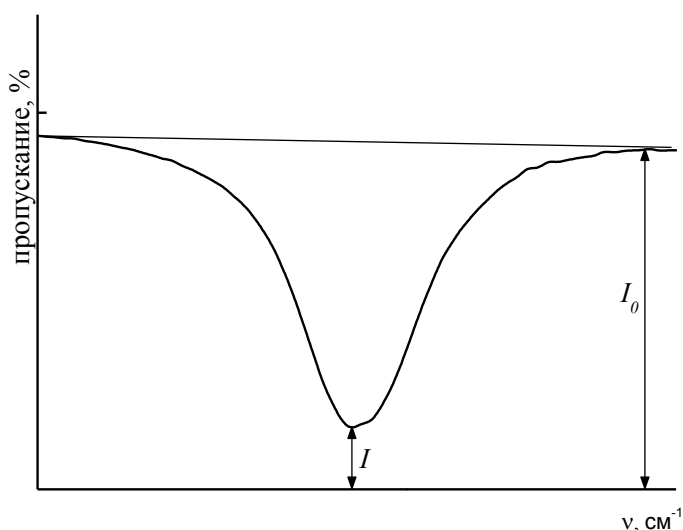
Образцы полимеров, растворимые в летучих растворителях готовят в виде пленки из раствора путем испарения растворителя. Пленки осаждают непосредственно на окошки из NaCl или KBr (если используется безводный органический растворитель) и из флюорита, AgCl и смешанных кристаллов бромистого и иодистого талия (если используются водные растворы). Хотя толщина пленки неодинакова, она может быть исключена из расчетов, если использовать отношение оптических плотностей двух полос – по одной от каждого компонента. Метод применим к сополимерам любого числа мономеров при условии, что каждый из них имеет отдельную полосу поглощения. Этот способ

пригоден для проведения качественного анализа и для определения соотношения компонентов. ИК-спектры тонких пленок получают как методом пропускания, так и отражения.

Другой достаточно распространенной является методика прессования таблеток, когда миллиграммовые количества вещества ( $0.5 - 1\%$  от матрицы) растирают и смешивают с матрицей –  $100 - 300$  мг безводного галогенида щелочного металла (чаще KBr), помещают в пресс-форму, вакуумируют для удаления воздуха и прессуют. Данная методика позволяет получить ИК-спектр твердого вещества, свободный от постороннего поглощения, однако галогенид легко адсорбирует воду, и в спектре часто появляются полосы поглощения воды.

Часто твердые образцы для ИК-спектроскопии готовят в виде суспензии в минеральном масле (например, вазелиновом). Суспензию приготавливают путем растирания твердого вещества в масле и фиксируют между окошками из NaCl или KBr.

Колебательные спектры обладают высокой специфичностью и широко используются для идентификации веществ. При идентификации органических полимеров особое внимание уделяют области спектра  $1800 - 600 \text{ см}^{-1}$ . В эту область попадают полосы, отвечающие колебанием одинарных связей C–C, C–N, C–O, двойных связей C=C и C=O, а также многие деформационные колебания.



**Рис. 2.5.** Способ построения базовой линии и определения светопропускания; пояснения в тексте.

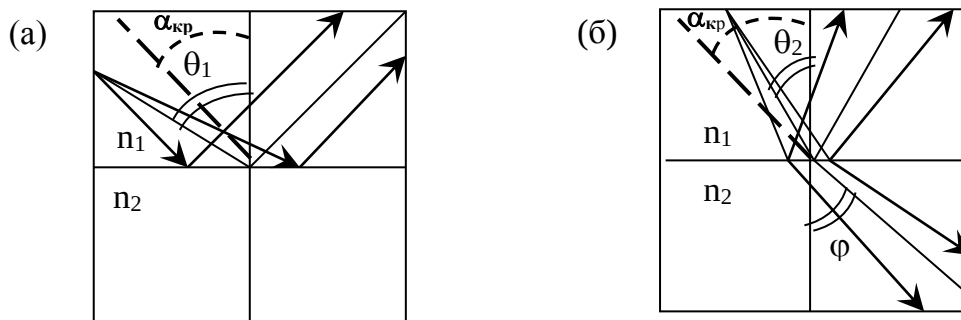
Количественный анализ в ИК-спектроскопии также базируется на основном законе светопоглощения (уравнения 2.1 и 2.2). Для внесения поправок на частичное рассеяние света ИК-излучения и перекрывание соседних полос поглощения посторонних веществ необходимо провести базовую линию и найти  $I_0$  и  $I$ . Определение светопропускания исследуемым образцом следует проводить, как показано на рис. 2.5. Следует отметить, что выбор точек для проведения базовой линии в известной степени произволен; это не имеет существенного значения, если в спектрах образцов сравнения, применяемых для построения градуировочного графика, эти точки выбираются аналогичным образом и не наблюдается наложения новых посторонних полос. После построения базовой линии определяют  $I_0$  и  $I$ , как показано на рис. 2.5, и рассчитывают концентрацию исследуемого вещества по известному значению коэффициента экстинкции.

#### **2.4. Метод нарушенного полного внутреннего отражения**

В настоящее время получил значительное распространение метод исследования веществ по спектрам отражения – метод **нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО)**.

Рассмотрим внутреннее отражение на примере монохроматических лучей, падающих на границу раздела двух сред. Лучи падают из оптически более плотной среды (с показателем преломления  $n_1$ ) на границу с менее плотной средой (с показателем преломления  $n_2$ ). Если луч света падает под углом меньше критического, то он полностью отражается (рис. 2.6а). Вариант НПВО спектроскопии осуществляется в том случае, когда свет падает на границу раздела этих сред под углом больше критического (рис. 2.6б). Часть падающего излучения проникает в образец и там поглощается в характеристических для образца участках длин волн. В результате это отражение оказывается не полным, а нарушенным полным внутренним отражением.

Критический угол представляет собой угол падения, при котором угол преломления составляет  $90^\circ$ . Величина критического угла падения может быть найдена по закону Снеллиуса:  $n_1 \sin \theta = n_2 \sin \varphi$ , где  $n_1$  и  $n_2$  – показатели преломления кристалла и образца,  $\theta$  – угол падения,  $\varphi$  – угол отражения. При критическом угле падения угол  $\varphi = 90^\circ$ , а  $\sin \varphi = 1$ ; отсюда  $\sin \theta = n_2/n_1$ .



**Рис. 2.6.** Схема прохождения света из оптически более плотной ( $n_1$ ) среды в оптически менее плотную ( $n_2$ ) среду (см. пояснения в тексте).

Метод НПВО представляет собой разновидность спектроскопии, но его следует отличать от других форм спектроскопии отражения. Спектроскопия, использующая обычное отражение, отличается тем, что излучение падает на поверхность образца и отражается в монохроматор, проходя через ряд оптических зеркал. Устройство для этих исследований позволяет работать с постоянными и переменными углами падения; спектр зеркального отражения не похож на спектр пропускания.

В этом методе работают с тонкими пленками (толщиной порядка длины волны падающего излучения), нанесенными на сильно отражающую поверхность, например, покрытую слоем алюминия, и все это устройство помещается в обычную установку для измерения зеркального отражения. Метод основан на том, что луч света, отражаясь от границы раздела двух сред с показателями преломления  $n_1$  и  $n_2$ , проникает в среду с показателем преломления  $n_2 < n_1$  на глубину порядка длины волны  $\lambda$ . Если эта среда обладает характеристическим поглощением, интенсивность отраженного света меньше интенсивности падающего света, т.е. отражение становится ослабленным (нарушенным); измеряя это ослабление, можно получить спектр поглощения среды с показателем  $n_2$ .

Этот вид отражательной спектроскопии называют двукратным пропусканием, поскольку излучение проходит через образец, отражается от зеркальной поверхности, проходит образец еще раз и попадет затем в монохроматор. Его можно применять в том случае, если образец содержит такой внутренний стандарт, интенсивность поглощения которого не изменяется в зависимости от состава образца. Применение этой методики ограничено теми веществами, которые могут быть приготовлены в виде очень тонких слоев;

методика не пригодна, если образцы имеют большую толщину или очень сильно поглощают.

Для получения спектра НПВО необходимо, чтобы ИК-излучение прошло в кристалл с большим показателем преломления (для  $\text{AgCl}$   $n=2.0$ ,  $\text{Se}$   $n=4.02$ ) отразилось один или несколько раз (МНПВО – многократное НПВО) от границы раздела с образцом, имеющим более низкий показатель преломления, при угле больше критического и вышло из кристалла в монохроматор. Получаемый ИК-спектр НПВО похож на обычный ИК-спектр поглощения. При подготовке к измерениям ИК-спектра НПВО следует убедиться в том, не будут ли происходить химические реакции между исследуемым образцом и кристаллом.

Метод НПВО применяют для исследования поверхностей массивных образцов без их разрушения (например, граней монокристалла), природы адгезии, реакций на поверхности раздела фаз, взаимной диффузии полимеров и низкомолекулярных веществ вблизи границы раздела фаз, тонких покрытий на непрозрачных подложках.

## ***2.5. Особенности спектроскопии ориентированных полимеров***

Специфической чертой *полимеров* является возможность их *ориентации*. Если получить *спектры ориентированных образцов в поляризованном инфракрасном свете*, то можно *определить направление*, в котором наблюдается максимальное поглощение или направление момента перехода полосы поглощения по отношению к некоторой фиксированной оси или плоскости полимерной молекулы. Если направление изменения дипольного момента составляет некоторый угол с направлением поляризации, то вероятность передачи энергии, т.е. поглощения, будет уменьшаться в соответствии с уменьшением величины компоненты вектора напряженности электрического поля ИК-излучения по направлению изменения дипольного момента. Если оба вектора взаимно перпендикулярны, то поглощения не будет совсем. Таким образом, при *воздействии поляризованного ИК-излучения на ориентированное твердое вещество* может наблюдаться явление дихроизма, проявляющееся в виде зависимости характеристик поглощения света от направления ориентации в твердом теле.

Для поляризации ИК-света обычно используют поляризаторы на пропускание; которые представляют собой пачку пластин или пленок, наклоненных под углом поляризации  $n = \operatorname{tg} \theta$ ,  $n$  – показатель преломления пластин или пленок. Чтобы получить поляризационные спектры, получают ориентированные волокна или пленки полимеров, которые затем ориентируют различными способами. Можно выделить следующие типы ориентации: 1) беспорядочная ориентация (такие образцы изотропны, и в их ИК-спектрах не наблюдается дихроизм полос поглощения; их получают методами горячего прессования, экструзией расплава или выпариванием раствора); 2) ориентация в одной плоскости (полимерные цепи расположены параллельно поверхности пленки); 3) одноосная ориентация (полимерные цепи расположены параллельно друг другу в одном направлении; получают вытягиванием при нагревании или на холоду); 4) двойная ориентация (одноосная и селективная ориентация в одной плоскости; иногда получают вальцеванием).

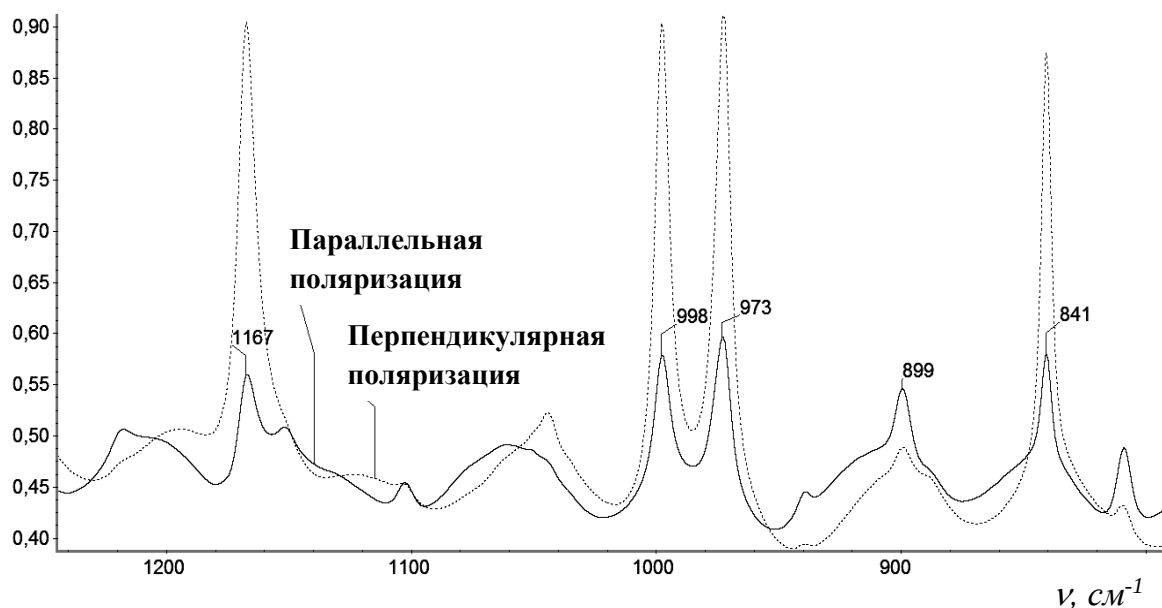
ИК-спектроскопия широко используется для характеристики молекулярной ориентации и степени кристалличности полимеров. В большинстве случаев полимеры являются частично кристаллическими, т.е. содержат как кристаллические, так и аморфные области. Экспериментально разделить спектры поглощения, отвечающие этим двум областям, невозможно, т.к. пучок излучения спектрофотометра всегда охватывает значительно большую площадь, чем поперечные размеры кристаллита. Тем не менее, можно определить наличие кристалличности по ИК-спектру поглощения, сравнивая спектры аморфного и высококристаллического образцов одного и того же полимера. Эти спектры будут иметь существенные различия, которые обусловлены либо внутримолекулярными, либо межмолекулярными взаимодействиями. Взаимодействие между соседними цепями в кристаллической области полимера вызывает расщепление полос поглощения. Число пиков в расщепленной полосе может достигать числа цепей, проходящих через элементарную ячейку. Если для такой расщепленной полосы лишь одна из двух компонент является активной в ИК-спектре, то может оказаться, что эта полоса поглощения в спектре кристаллического образца сдвинута по сравнению со своим положением в спектре образца, находящегося в аморфном состоянии. Для большинства соединений, находящихся в аморфном состоянии,

происходит уширение полос поглощения вследствие хаотичности межмолекулярных взаимодействий, что дает несколько различное силовое поле для каждой поглощающей группы. Надо отметить, что полимер может образовывать различные кристаллические модификации. При этом ИК-спектры будут различными, даже если реальная конфигурация отдельной цепи оставалось той же самой.

Например, в ИК-спектре полипропилена (ПП) имеются хорошо различимые полосы поглощения, отвечающие кристаллической и аморфной фазам (рис. 2.7). Для характеристики функции ориентации кристаллической фазы обычно используются полосы поглощения валентно-деформационных колебаний при 998 или 841  $\text{см}^{-1}$ . Для характеристики функции ориентации аморфной фазы используют полосы поглощения в области валентных колебаний C–H при 2725  $\text{см}^{-1}$  или деформационного колебания метильной группы при 1153  $\text{см}^{-1}$ . Исследование функции ориентации аморфной компоненты может быть основано также на анализе полосы поглощения валентно-деформационного колебания при 973  $\text{см}^{-1}$ , характерной одновременно для аморфной и кристаллической фаз.

Фрагмент ИК-спектра в области 800–1300  $\text{см}^{-1}$  поглощения деформированного ПП, с поляризатором, расположенным параллельно и перпендикулярно направлению деформации, представлен на рис. 2.7.

*Оптическая плотность*



**Рис. 2.7.** ИК-спектр деформированного полипропилена.

Как видно из представленного спектра, изменение направления поляризации сопровождается значительными изменениями в спектре. Деформация сопровождается ориентацией макромолекул в направлении оси вытяжки и, соответственно, увеличением интенсивности полос поглощения для поляризации совпадающей с осью растяжения.

Таким образом, спектральные методы исследования позволяют получить ценную информацию как о составе макромолекул, так и для изучения их структурных особенностей (кристалличности, ориентации и т.д.).

### Раздел 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ

#### 3.1. Введение

Механические свойства физических тел, в том числе и полимеров, определяют их отклик на внешнее силовое воздействие. Под действием приложенного *напряжения*  $\sigma$  ( $\sigma = \frac{F}{S_{\text{п.с.}}}$ , где  $F$  – приложенная сила, а  $S_{\text{п.с.}}$  – площадь поперечного сечения образца) физическое тело меняет размеры (деформируется). Величину *деформации*  $\varepsilon$  оценивают как относительное изменение размеров тела, например, в случае одноосного растяжения ее определяют как  $\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0}$ , где  $l$  – линейный размер деформированного тела, а  $l_0$  – исходный линейный размер.

Взаимосвязь напряжения и деформации описывается двумя основными законами:

*для идеально упругих тел* – законом Гука

$$\sigma = E\varepsilon, \quad (3.1)$$

где  $E$  – модуль упругости или модуль Юнга.

*для идеальных жидкостей* – законом Ньютона

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}, \quad (3.2)$$

где  $\eta$  – вязкость жидкости, а  $\frac{d\varepsilon}{dt}$  – скорость деформации или скорость вязкого течения.

Отметим, что для большинства полимерных материалов, особенно для каучуков, механический отклик характеризуется комбинацией упругости и вязкого течения. Такое поведение обозначают как *вязкоупругость*, а подобные тела называют *вязкоупругими*.

Полимеры могут существовать в двух фазовых состояниях – **кристаллическом** и **аморфном**. Переход из кристаллического состояния в аморфное наблюдается при температуре плавления  $T_{\text{п}}$ . В свою очередь, в отличие от низкомолекулярных веществ, аморфные полимеры могут существовать в трех физических состояниях – стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем.

Переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние происходит при температуре стеклования  $T_c$ , а из высокоэластического в вязкотекучее – при температуре текучести  $T_t$ . При этом температуры плавления и стеклования являются характеристическими температурами, т.к. определяются химической структурой полимера, тогда как температура текучести для данного полимера зависит от его молекулярной массы.

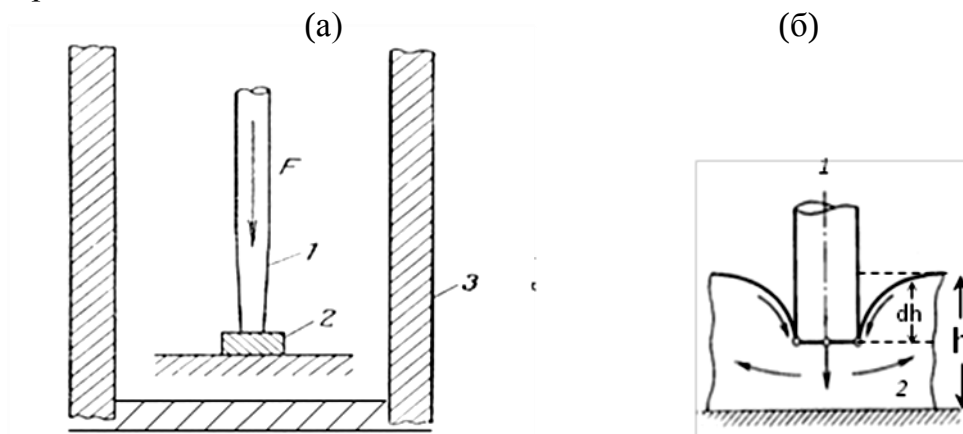
Для каждого из указанных фазовых и физических состояний характерен определенный комплекс механических свойств, причем в пределах данного состояния механические свойства полимеров в значительной мере зависят от температуры эксплуатации. При переходе из одного состояния в другое комплекс механических свойств полимера резко изменяется. Для исследования влияния температуры на механическое поведение полимеров, а также для определения температур фазовых и физических переходов наиболее информативен термомеханический анализ.

### ***3.2. Термомеханический анализ***

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

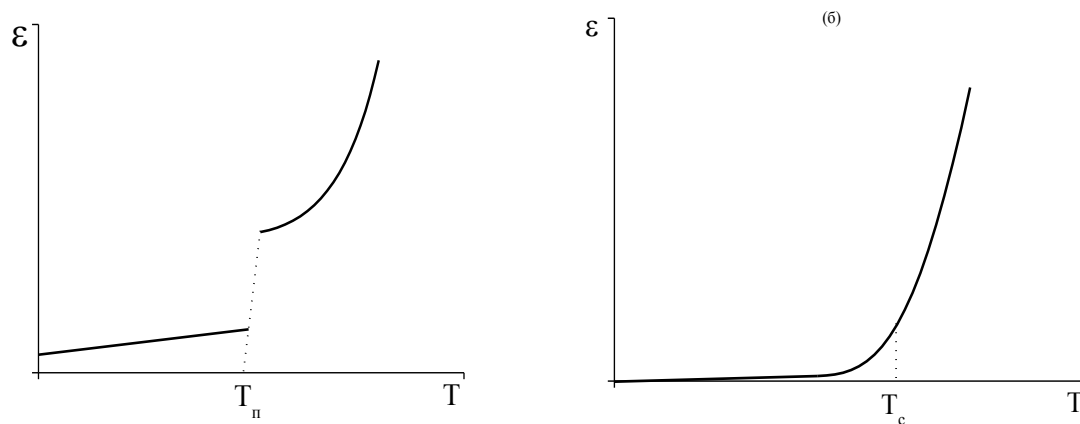
Обычно термомеханические кривые получают при деформации одноосного сжатия, растяжения или сдвига. Одна из возможных и наиболее часто используемых схем термомеханических испытаний при сжатии приведена на рис. 3.1. В этом случае используется вариант метода сжатия, в котором подвижный рабочий орган (пуансон) выполнен в виде стержня заведомо меньшего сечения, чем торцевая поверхность образца (метод пенетрации) (рис.3.1а). В ходе исследования происходит постепенное внедрение нагруженного пуансона в массу исследуемого образца (рис. 3.1б). Таким образом, на протяжении всего эксперимента рассчитываемое на действующую поверхность (т.е. на площадь торца пуансона) удельное давление остается постоянным.

Деформацию при пенетрации определяют как  $\varepsilon = dh/h$ , где  $dh$  – глубина проникновения пуансона в образец,  $h$  – исходная толщина образца (рис. 3.1б). После измерения деформации при фиксированной температуре нагрузку снимают, температуру изменяют и после термостатирования образца вновь прикладывают нагрузку и определяют  $\varepsilon$ .

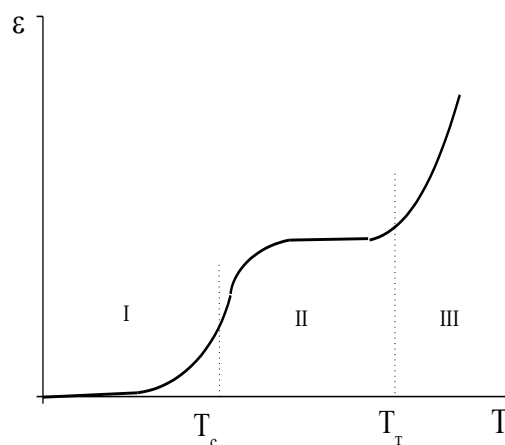


**Рис. 3.1.** Схема термомеханических испытаний полимера (пояснения см. в тексте): 1 - пуансон, 2 - образец, 3 – термостатируемая ячейка.

Термомеханическая кривая для образца низкомолекулярного кристаллического вещества представлена на рис. 3.2а. В этом случае в области температур ниже температуры плавления ( $T_p$ ) деформации малы и обратимы, т.е. тело является твердым (рис. 3.2а). В области температур больших  $T_p$  деформация резко увеличивается и становится необратимой, что соответствует переходу твердого кристаллического тела в жидкость. Для обычной стеклующейся низкомолекулярной жидкости (например, глицерин, аморфные силикаты) характер термомеханической кривой иной: деформация увеличивается при нагревании монотонно и непрерывно, что соответствует непрерывному уменьшению вязкости с повышением температуры (рис. 3.2б). При низких температурах, когда вещество находится в стеклообразном состоянии, деформации малы и обратимы, как и в случае кристаллических тел. Таким образом, застеклованные аморфные тела ведут себя подобно твердым кристаллическим телам, но их переход от твердого стеклообразного состояния в жидкое вязкотекучее происходит в относительно широком температурном интервале. Середину этого интервала определяют как *температуру стеклования* ( $T_c$ ) или *температуру текучести* ( $T_f$ ).



**Рис. 3.2.** Термомеханическая кривая низкомолекулярного кристаллического вещества (а) и стеклующейся жидкости (б).



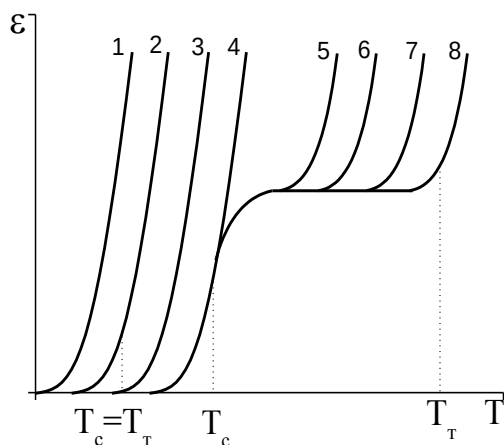
**Рис.3.3.** Термомеханическая кривая аморфного полимера (I – область стеклообразного состояния, II – область высокоэластического состояния, III – область вязкотекучего состояния).

Для линейных аморфных полимеров термомеханическая кривая имеет более сложный характер (рис. 3.3). Между температурными областями стеклообразного (область I) и вязкотекучего (область III) состояний, появляется еще одна температурная область (область II), в которой полимер находится в особом, так называемом высокоэластическом состоянии. В этом состоянии в полимере под действием небольших усилий развиваются очень большие обратимые деформации, характеризующиеся малыми значениями модуля упругости (в  $10^4$ – $10^5$  раз меньше, чем у обычных твердых тел). Высокоэластическое состояние возможно только для веществ, построенных из длинных цепных молекул, а его возникновение связано с проявлением гибкости этих молекул.

Характер теплового движения макромолекул в различных температурных интервалах неодинаков. В температурной области стеклообразного состояния энергия теплового движения недостаточна для перемещения отдельных участков макромолекул (сегментов) относительно друг друга, поэтому форма макромолекул и их взаимное расположение практически не изменяются во времени. Соответственно при малых нагрузках в стеклообразном состоянии у полимеров наблюдаются лишь небольшие обратимые деформации. По достижении температуры стеклования подвижность звеньев значительно возрастает. Поэтому за время нагружения становится возможным перемещение сегментов и изменение формы макромолекул. Внешняя сила придает этим изменениям направленный характер и вызывает тем самым значительную деформацию образца. При еще более высоких температурах, за время нагружения успевает произойти не только изменение формы макромолекул и отдельных их частей, но и заметное перемещение макромолекул как целого (их центров тяжести) относительно друг друга под действием внешней силы. В результате происходит развитие необратимой (пластической) деформации полимера, т.е. его течение. Температура, при которой наряду с обратимой высокоэластической становится значительной и необратимая деформация, обозначается как **температура текучести ( $T_T$ )**.

На рис. 3.4 показано семейство термомеханических кривых для различных членов полимергомологического ряда линейных полимеров. На рисунке видно, что низкомолекулярные гомологи могут находиться только в двух состояниях: стеклообразном и вязкотекучем (иными словами их  $T_c$  и  $T_T$  совпадают). С увеличением молекулярной массы (степени полимеризации) температура перехода “расщепляется” на  $T_c$  и  $T_T$ , т.е. возникает область высокоэластического состояния и, соответственно, на термомеханической кривой появляются три описанных выше участка. При дальнейшем увеличении молекулярной массы  $T_c$  остается постоянной, а  $T_T$  продолжает повышаться. Следовательно, интервал  $(T_T - T_c)$ , характеризующий протяженность температурной области высокоэластического состояния для данного полимера, тем больше, чем больше его молекулярная масса. Прекращение повышения  $T_c$  в полимергомологическом ряду и появление высокоэластичности обусловлено гибкостью макромолекул. Подвижность сегментов гибкой цепной молекулы не зависит от ее полной длины, если только последняя значительно

больше длины этих участков. Молекулярную массу полимера, при которой  $T_c$  перестает изменяться, условно называют молекулярной массой механического сегмента.



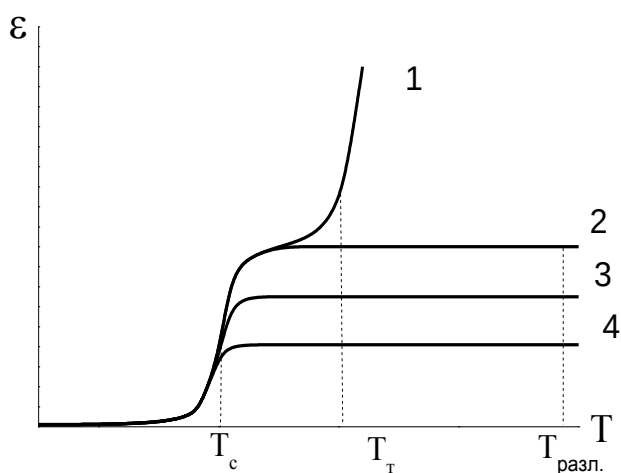
**Рис.3.4.** Термомеханические кривые для ряда линейных полимергомологов. Номера кривых отвечают полимергомологам разной молекулярной массы; возрастание номера соответствует увеличению степени полимеризации ( $M_1 < M_2 < \dots M_8$ ).

Вследствие значительной гибкости молекулярных цепей их перемещение относительно друг друга как целого также происходит в результате теплового движения отдельных участков. Переход в вязкотекучее состояние связан с появлением таких перемещений за время наблюдения. Естественно, что чем длиннее макромолекула, тем больше требуется элементарных актов диффузии для перемещения ее центра тяжести на данное расстояние за некоторый произвольно выбранный промежуток времени, т.е. тем интенсивнее должно быть тепловое движение. Этим объясняется постоянное повышение  $T_t$  по мере возрастания степени полимеризации полимера.

Рассмотренные термомеханические кривые отражают зависимость деформируемости *линейных аморфных полимеров* от температуры. Термомеханические кривые существенно изменяются в результате сшивания полимеров.

*Сетчатые полимеры* состоят из длинных полимерных цепей, соединенных друг с другом поперечными связями, что создает трехмерную сетку. Густота сшивки характеризуется числом фрагментов цепи сетки между смежными поперечными связями в единице объема образца –  $n$  или же величиной

среднечисловой молекулярной массы отрезка цепи сетки, обозначаемой как  $M_c$ , где  $M_c = d/n$ ,  $d$  – плотность полимера. Если число химических поперечных связей между макромолекулами в единице объема материала невелико и отрезок цепи между сшивками превышает размер сегмента Куна, то такой сетчатый полимер называют слабосшитым. Слабосшитые аморфные полимеры характеризуются термомеханическими кривыми, приведенными на рис. 3.5 (кривые 2–4). Для сравнения на этом же рисунке приведена термомеханическая кривая соответствующая линейному аморфному полимеру (кривая 1).



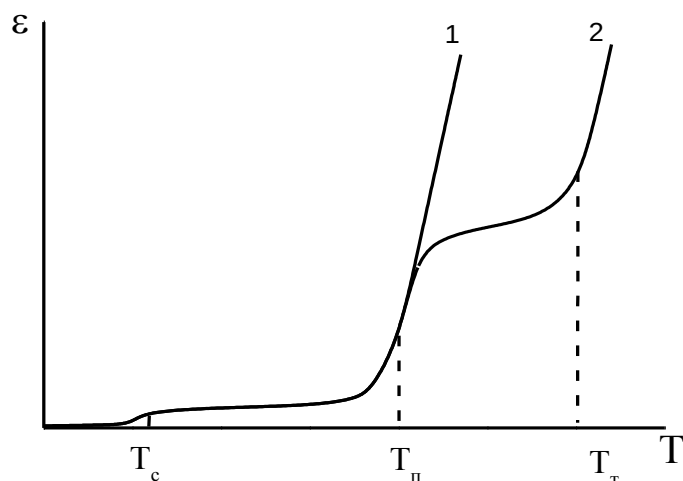
**Рис. 3.5.** Термомеханические кривые линейного (1) и сшитого (2–4) аморфного полимера ( $M_{c2} > M_{c3} > M_{c4}$ ).

При большой длине отрезков цепей между узлами сетки сегментальная подвижность ограничена очень слабо, поэтому  $T_g$  полимеров с редкой сеткой поперечных связей (отрезок цепи между сшивками превышает размер сегмента) близка к  $T_g$  линейного полимера. Выше температуры стеклования все “редкосшитые” полимеры проявляют свойства высокоэластичности, т.е. способны претерпевать большие обратимые деформации при относительно небольших прилагаемых напряжениях. Вместе с тем, узлы сетки препятствуют относительному перемещению центров тяжести полимерных цепей. Поэтому в таких полимерах вязкое течение не наблюдается даже при высоких температурах. Температурная область высокой эластичности расширяется и ее верхней границей становится температура химического разложения полимера ( $T_{разл.}$ ) (рис. 3.5). Отметим, что по мере роста плотности сшивки высота плато на термомеханической

кривой в области высокоэластического состояния уменьшается. Это означает, что модуль упругости полимера в высокоэластическом состоянии возрастает с увеличением концентрации узлов сетки. Этот результат соответствует выводам кинетической теории высокоэластичности.

Если отрезок цепи между сшивками меньше или близок к размеру сегмента, то такой сетчатый полимер называют сильносшитым; он не только не способен течь, но и в ряде случаев теряет способность проявлять высокоэластические свойства.

Переход полимера в кристаллическое состояние приводит к потере им высокоэластических свойств. Типичные термомеханические кривые кристаллических полимеров представлены на рис. 3.6. Ниже  $T_n$  деформация, развивающаяся в кристаллическом полимере под действием небольшой нагрузки, мала (и полимер ведет себя как твердое тело). При этом следует иметь в виду, что так называемые частично-кристаллические полимеры никогда полностью не закристаллизованы и содержат значительную часть некристаллической фазы. Эта аморфная часть полимера ниже  $T_c$  находится в стеклообразном, а выше в высокоэластическом состоянии. Поэтому ниже *температуры плавления* кристаллические полимеры будут обладать различной жесткостью ниже и выше температуры стеклования (рис 3.6).



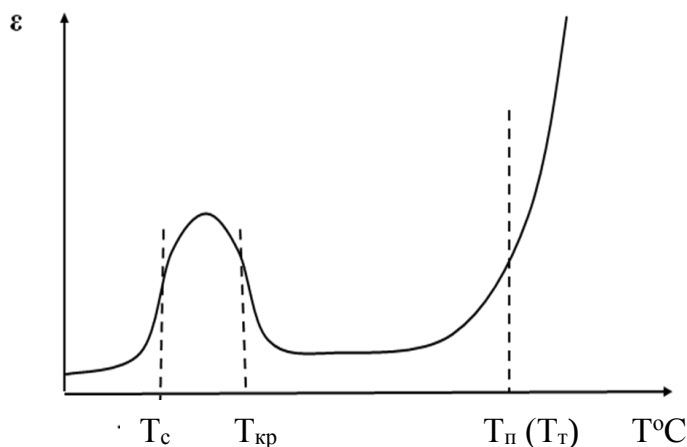
**Рис. 3.6.** Термомеханические кривые для частично-кристаллического полимера. разной молекулярной массы ( $M_1 < M_2$ ).

Вместе с тем в полимерах с достаточно высокой степенью кристалличности переход через температуру стеклования мало сказывается на механических

свойствах материала. Существенные изменения свойств кристаллических полимеров наблюдаются в области температуры плавления. При температуре плавления кристаллическая фаза полимера исчезает, и деформируемость образца резко возрастает. Если степень полимеризации кристаллического полимера сравнительно невысока, так что его температура текучести ( $T_T$ ) оказывается ниже  $T_n$ , то при плавлении он сразу переходит в вязкотекучее состояние (рис. 3.6, кривая 1). При достаточно высоких степенях полимеризации  $T_T$  может оказаться выше  $T_n$ , тогда между  $T_T$  и  $T_n$  появляется плато высокоэластичности (рис. 3.6, кривая 2).

Особо следует остановиться на поведении полимеров, способных кристаллизоваться в процессе термомеханического испытания. Если расплав полимера очень быстро охладить до температур меньших  $T_c$ , то полимер не успевает закристаллизоваться и находится в аморфном фазовом состоянии. Такие полимеры (их часто называют аморфизованными) способны кристаллизоваться при нагревании выше температуры стеклования, когда начинает проявляться подвижность полимерной цепи (обычно быстрая кристаллизация начинается при нагревании полимера до температур на 20–30°C превышающих температуру стеклования). В этом случае термомеханические свойства полимера определяются наложением двух процессов – изменением механических свойств полимера с температурой и их изменением в результате протекающих процессов кристаллизации. Типичная термомеханическая кривая для аморфизованного полимера представлена на рис. 3.7.

При температурах меньших  $T_c$  деформируемость аморфизованного образца мала. При  $T = T_c$  появляется сегментальная подвижность; полимер переходит в высокоэластическое состояние, и деформируемость образца (как и обычного аморфного полимера) резко возрастает. Однако при дальнейшем повышении температуры одновременно начинается кристаллизация образца и его деформируемость понижается. После того как полимер достаточно закристаллизуется, его поведение уже не будет сильно отличаться от поведения исходного кристаллического полимера. При  $T = T_n$  полимер переходит в вязкотекучее состояние, характеризующееся высокой деформируемостью.



**Рис. 3.7.** Термомеханическая кривая аморфизованного полимера.

Важно отметить, что температурные интервалы фазовых и физических состояний определяют комплекс механических свойств и соответственно области практического применения полимера. Так, полимеры, находящиеся при комнатной температуре в кристаллическом (фазовом) или аморфные полимеры в стеклообразном (физическом) состоянии могут быть использованы в качестве пластиков или волокнообразующих материалов. Аморфные полимеры, находящиеся при комнатной температуре в высокоэластическом физическом состоянии, могут применяться в качестве каучуков для получения резиновых изделий. В вязкотекучем состоянии обычно осуществляют переработку (формование) полимеров в изделия.

### **3.3. Методы исследования вязкоупругих свойств полимеров**

Как было отмечено выше, для полимеров характерна вязкоупругость как комбинация двух основных механизмов деформации – упругости и вязкого течения. Для более подробного анализа вязкоупругости полимеров рассмотрим два основных метода исследования – релаксацию напряжения и релаксацию деформации (ползучести).

**Релаксация** – это процесс перехода физического тела или, в общем случае, системы из неравновесного в равновесное состояние. Для изучения релаксационного поведения строят зависимости того или иного физического или механического параметра релаксирующей системы от времени. Экспериментально

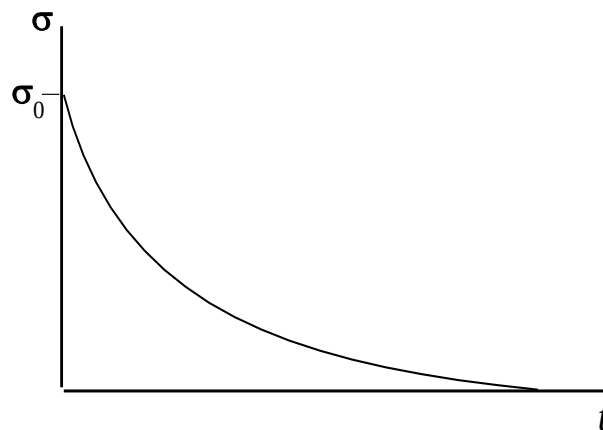
наблюдаемая, макроскопическая релаксация системы определяется перегруппировками составляющих систему кинетических структурных единиц.

В эксперименте по *релаксации напряжения* при данной температуре образец каучука мгновенно деформируют до заданной величины деформации  $\varepsilon$ , сохраняя ее постоянной в течение всего эксперимента. Регистрируют зависимость возникающего в полимере напряжения  $\sigma$  от времени. Для линейного, несшитого каучука с течением времени напряжение снижается до нуля (рис. 3.8).

В случае экспоненциальной релаксации текущее напряжение  $\sigma_t$  может быть выражено как

$$\sigma_t = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (3.3)$$

где  $\sigma_0$  – начальное напряжение, возникающее в результате мгновенной деформации полимера,  $\tau$  - время релаксации.



**Рис. 3.8.** Типичная кривая релаксации напряжения для линейного каучука.

Согласно выражению (3.3) полная макроскопическая релаксация системы наблюдается при условии  $t = \tau$ . Отсюда следует формальное определение времени релаксации как времени, в течение которого начальное напряжение уменьшается в  $e$  раз ( $\sigma_t = \frac{\sigma_0}{e}$ ).

Влияние температуры на *время релаксации* описывается выражением:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_a}{RT}}, \quad (3.4)$$

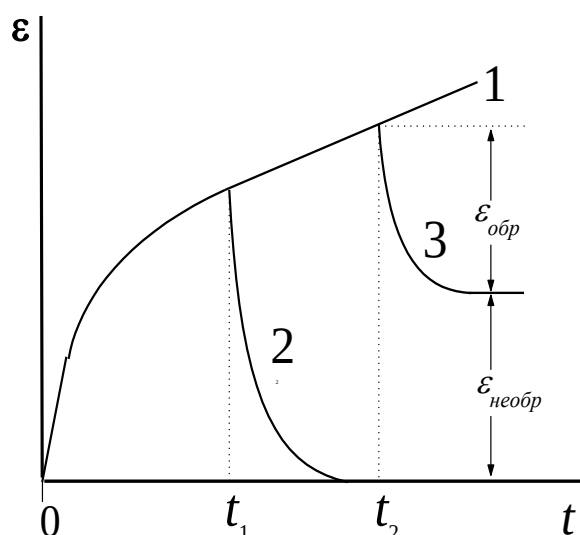
где  $E_a$  – энергия активации релаксации,  $\tau_0$  – предэкспонента. Таким образом, при увеличении температуры время релаксации понижается.

С молекулярно-кинетических позиций макроскопическая релаксация, экспериментально фиксируемая по понижению напряжения в образце каучука, обусловлена взаимными перемещениями микроскопических кинетических единиц – сегментов и макромолекулярных клубков. В условиях эксперимента каждый сегмент и каждый макромолекулярный клубок стремятся “отрелаксировать”, т.е. перейти в наиболее равновесное состояние. Для индивидуального сегмента или индивидуального макромолекулярного клубка эти переходы протекают не мгновенно, а требуют определенного времени, которое следует рассматривать как время релаксации данного сегмента и время релаксации данного макромолекулярного клубка –  $\tau_c$  и  $\tau_{mk}$ , соответственно.

В реальном материале каждый сегмент и каждый макромолекулярный клубок имеют разное окружение, что определяет наличие набора (спектра) времен релаксации сегментов и спектра времен релаксации макромолекулярных клубков. В связи с этим, экспериментальная зависимость напряжения от времени (Рис. 3.8) описывается не моноэкспонентой типа выражения (3.1), а непрерывным набором экспонент, каждая из которых соответствует релаксации той или иной кинетической единице.

В эксперименте по *ползучести* или *релаксации деформации* при данной температуре образец каучука мгновенно нагружают до заданной величины напряжения  $\sigma$ , сохраняя ее постоянной в течение всего эксперимента. Регистрируют зависимость возникающей в полимере деформации  $\varepsilon$  от времени. Для линейного, несшитого каучука типичная кривая ползучести показана на Рис. 3.9 (кривая 1). Начальная область кривой ползучести характеризуется линейной зависимостью деформации от времени. Далее наблюдается отклонение от линейности с последующим выходом опять на линейный участок.

Усложним эксперимент следующим образом. Продеформируем образец каучука в течение времени  $t_1$ , после чего снимем напряжение.



**Рис. 3.9.** Типичные кривые ползучести для линейного каучука.

Деформированный каучук стремится вернуться в исходное состояние, и заданная деформация постепенно снижается (рис. 3.9, кривая 2). В этом случае наблюдается полное и обратимое восстановление деформации до нулевого значения, однако, этот процесс требует определенного времени.

Увеличение времени нагружения до величины  $t_2$  коренным образом меняет картину восстановления деформации после разгрузки (рис. 3.9, кривая 3). В этом случае полного восстановления деформации не происходит, и заданная деформация включает две компоненты – обратимую ( $\epsilon_{обр}$ ) и необратимую ( $\epsilon_{необр}$ ). Дальнейшее увеличение времени нагружения и деформации сопровождается ростом вклада необратимой составляющей в общую деформацию.

Таким образом, в общем случае, в условиях эксперимента деформация  $\epsilon$  может быть представлена как сумма двух компонент:  $\epsilon = \epsilon_{обр} + \epsilon_{необр}$ , причем появление и рост необратимой компоненты определяется временем нагружения. Молекулярно-кинетическая картина наблюдаемого поведения может быть представлена следующим образом.

В каждый момент времени постоянно действующее напряжение “выводит” образец каучука из состояния равновесия, и в каждый момент времени полимер стремится перейти в равновесное состояние. Это достигается за счет последовательных переходов кинетических единиц из одной потенциальной ямы в другую с преодолением активационного барьера. В сумме данные поступательные перемещения микроскопических кинетических единиц определяют развитие

макроскопической деформации материала. Иными словами, макроскопическая деформация является результатом непрерывной последовательности элементарных релаксационных процессов с участием сегментов и макромолекулярных клубков, причем кинетика этих процессов определяется временами релаксации указанных кинетических единиц. Для простоты будем рассматривать усредненное время релаксации сегмента  $\bar{\tau}_c$  и усредненное время релаксации макромолекулярного клубка  $\bar{\tau}_{мк}$ . Очевидно, что  $\bar{\tau}_c \ll \bar{\tau}_{мк}$ . С этой точки зрения, физико-механическое поведение каучука определяется соотношением времени нагружения  $t$  и усредненных времен релаксации кинетических единиц.

В условиях эксперимента по ползучести за время  $t_1$  ( $\bar{\tau}_c < t_1 < \bar{\tau}_{мк}$ ) сегменты успевают переместиться относительно друг друга, определяя развитие высокоэластической деформации за счет разворачивания макромолекулярных клубков. При этом сами клубки остаются на месте, т.к. времени для их взаимного перемещения недостаточно. После снятия нагрузки деформированные клубки закономерно принимают исходные размеры, вызывая наблюдаемую обратимость деформации (рис. 3.9, кривая 2).

Если время нагружения  $t_2$  больше, чем  $\bar{\tau}_c$  и  $\bar{\tau}_{мк}$ , то за это время макромолекулярные клубки успевают и развернуться, и переместиться относительно друг друга. Как и в предыдущем случае, после снятия нагрузки наблюдается обратимая высокоэластическая составляющая деформации. Однако взаимное перемещение макромолекулярных клубков (или их течение) необратимо. Как результат, появляется необратимая компонента макроскопической деформации, вклад которой увеличивается по мере роста времени нагружения (рис. 3.9, кривая 3). Именно сосуществование обратимой (высокоэластичность или упругость) и необратимой (вязкое течение) составляющих деформации и определяет вязкоупругое поведение каучуков. Молекулярно-кинетический механизм вязкоупругости служит основой производства современных каучуков или эластомеров с требуемым комплексом свойств.

Неотъемлемой стадией технологического процесса является *сшивание* или *вулканизация*. В результате сшивания, макромолекулярные клубки теряют способность к перемещениям друг относительно друга, и деформация развивается

только за счет сегментальной подвижности участков макромолекул между узлами сшивки. Таким образом удастся полностью исключить вязкое течение макромолекулярных клубков, сохранив при этом высокоэластичность материала. В условиях эксперимента по релаксации напряжения сшитый каучук релаксирует лишь до определенной величины напряжения, а при испытании на ползучесть демонстрирует только высокоэластические обратимые деформации.

Для более детального понимания деформационных и релаксационных процессов, протекающих в каучуках, рассмотрим их поведение в условиях циклического деформирования. При циклических испытаниях образец каучука растягивают с постоянной скоростью до определенной величины деформации или напряжения, после чего с той же скоростью проводят разгрузку (сокращение) до достижения нулевой величины напряжения.

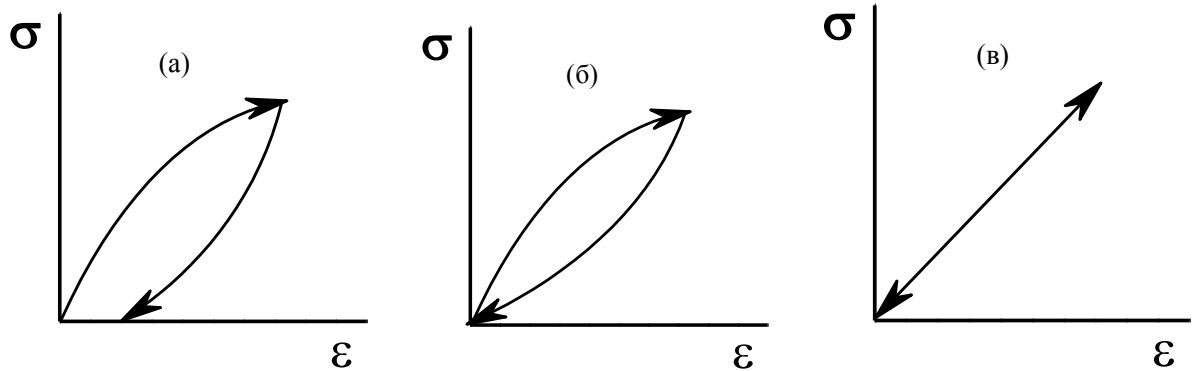
На рис. 3.10а показана типичная диаграмма “растяжение–сокращение” для линейного, несшитого каучука. При разгрузке до нулевого значения напряжения часть заданной деформации обратимо восстанавливается, однако, разгруженный образец характеризуется значительной величиной необратимой деформации. Как обсуждалось выше, обратимая составляющая деформации определяется высокоэластичностью каучука в результате сегментальной подвижности. Необратимая составляющая связана с вязким течением макромолекулярных клубков. При этом кривые растяжения и сокращения не совпадают, что приводит к появлению *петли гистерезиса*.

Сшивание каучука полностью предотвращает вязкое течение макромолекулярных клубков, в результате чего разгрузка сшитого полимера сопровождается “обнулением” заданной деформации и полным восстановлением исходного размера (рис. 3.10б). Однако, как и в предыдущем случае, циклическая деформация характеризуется заметным гистерезисом.

Для сравнения на рис. 3.10в приведена диаграмма “растяжение–сокращение” для идеально упругого гукковского тела. В этом случае гистерезис полностью отсутствует.

Таким образом, истинная упругость характеризуется и геометрической обратимостью деформации (полное восстановление исходного размера), и ее термодинамической обратимостью (прямой и обратный процессы проходят через

одни и те же промежуточные состояния). Сшитый же образец каучука демонстрирует лишь геометрическую обратимость деформации, т.е. он не является истинно упругим телом. Образцы линейного каучука не проявляют ни геометрической, ни термодинамической обратимости.



**Рис. 3.10.** Циклы “растяжение – сокращение” для линейного каучука (а), сшитого каучука (б) и идеально упругого тела (в).

Рассмотрим более подробно поведение сшитого каучука (рис. 3.10б). Площадь под кривой растяжения  $S$  может быть оценена как

$$S = \int_0^{\epsilon} \sigma d\epsilon, \quad (3.5)$$

при этом,  $\sigma d\epsilon = \frac{f}{S_{n.c.}} \frac{dl}{l_0} = \frac{f dl}{V} = \frac{A_d}{V}$ , где  $f$  – сила,  $S_{n.c.}$  – площадь поперечного сечения образца,  $V$  – начальный объем образца,  $A_d$  – работа деформации. Таким образом, с физической точки зрения площадь под кривой растяжения представляет собой работу растяжения на единицу объема образца.

Площадь под кривой сокращения характеризует часть затраченной работы  $A_{упр}$ , которую обратимо (упруго) возвращает физическое тело при разгрузке. В случае гуковского (истинного) упругого тела затраченная на деформацию работа полностью возвращается при сокращении (рис. 3.10в). При этом для сшитого каучука упруго возвращается лишь часть затраченной работы, а площадь петли гистерезиса характеризует часть затраченной работы, которая необратимо “потеряна” при циклическом испытании  $A_n$ . Подобные механические потери количественно оценивают по коэффициенту механических потерь  $\chi$ .

$$\chi = \frac{A_n}{A_0} \quad (3.6)$$

Природа механических потерь при циклическом испытании сшитого каучука связана с молекулярным механизмом его деформации. В сшитом каучуке кинетической единицей являются сегменты, и деформация развивается за счет их взаимного поступательного перемещения. При перемещении сегментов возникает внутреннее трение, в результате чего часть механической работы рассеивается в виде тепла. Этим и обусловлена потеря части затраченной механической работы. В противоположность этому, упругая деформация гумовского тела определяется отклонением кинетических единиц от положения равновесия без реализации поступательных перемещений. Как результат, внутреннего трения не возникает, механические потери не наблюдаются и гистерезис отсутствует.

Отметим, что наличие *гистерезиса* является признаком неравновесности процесса деформации, а площадь петли гистерезиса и величина коэффициента механических потерь служат количественной мерой неравновесности. В равновесных процессах, например, в случае деформации идеально упругого тела в каждый момент времени система достигает равновесия и гистерезис отсутствует.

Итак, в общем случае, затраченная на деформацию работа может быть представлена как сумма двух составляющих:  $A_0 = A_{упр} + A_n$ . При этом,  $A_{упр}$  характеризует упругую компоненту работы, а  $A_n$  – компоненту, связанную с поступательными перемещениями кинетических единиц или их вязким течением. Сосуществование этих компонент является отличительной чертой вязкоупругого тела. Иными словами, несмотря на геометрическую обратимость деформации, *сшитый каучук является вязкоупругим телом.*

Таким образом, *признаками вязкоупругости являются сосуществование обратимой и необратимой составляющих деформации и/или сосуществование упругой и вязкотекучей компонент механической работы*, причем последнее напрямую связано с гистерезисными явлениями при циклическом нагружении.

Рассмотренные особенности циклического нагружения, связанные с проявлением гистерезисных явлений, чрезвычайно важны и с практической точки зрения. В реальных условиях эксплуатации различные материалы, в том числе, и каучуки подвергаются периодическим или циклическим нагрузкам. Ярким

примером такой ситуации служит использование автомобильных покрышек, которые при движении автомобиля испытывают непрерывно повторяющиеся циклы “нагрузка – разгрузка”. В то же время принцип циклического нагружения лежит в основе динамического механического анализа, который широко используют для изучения вязкоупругого поведения и релаксационных свойств материалов.

### 3.4. Динамический механический анализ

В этом методе механических испытаний образец подвергают действию синусоидально меняющихся деформации или напряжения.

Если синусоидально меняющаяся деформация, равная

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (3.7)$$

приложена к идеально упругому, гуковскому телу, то, согласно закону Гука, результирующее напряжение выражается как

$$\sigma = E\varepsilon = E\varepsilon_0 \sin \omega t = \sigma_0 \sin \omega t, \quad (3.8)$$

где  $\omega$  – частота воздействия силы.

Это означает отсутствие сдвига фаз между приложенной деформацией и результирующим напряжением. Иными словами, упругое тело мгновенно реагирует на внешнее воздействие.

Если синусоидально меняющееся напряжение

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \quad (3.9)$$

приложено к идеальной жидкости, то согласно закону Ньютона результирующая деформация выражается как

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \Rightarrow \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma_0 \sin \omega t}{\eta}, \quad (3.10)$$

где  $\eta$  – вязкость жидкости.

После интегрирования получаем

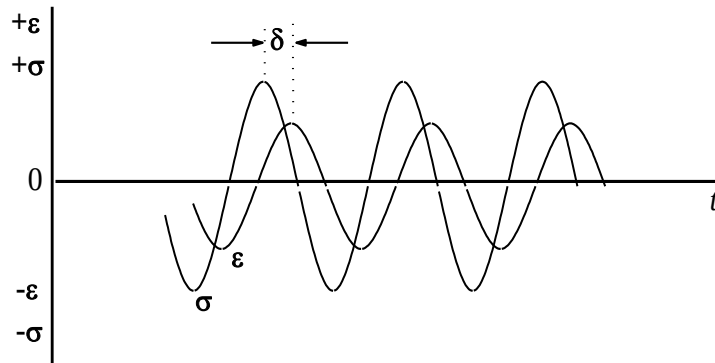
$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right), \text{ где } \varepsilon_0 = \sigma_0 / (\eta\omega) \quad (3.11)$$

Следовательно, для ньютоновской жидкости результирующая деформация отстает от приложенного напряжения на угол сдвига фаз, равный  $\pi/2$ .

Физико-механическое поведение вязкоупругого тела характеризуется комбинацией упругого и вязкотекучего откликов. Разумно предположить, что в случае приложения синусоидально меняющейся деформации (формула 3.7) результирующее напряжение будет отставать на угол сдвига  $0 < \delta < \pi/2$ :

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t - \delta) \quad (3.12)$$

Схематически эта ситуация представлена на рис. 3.11.

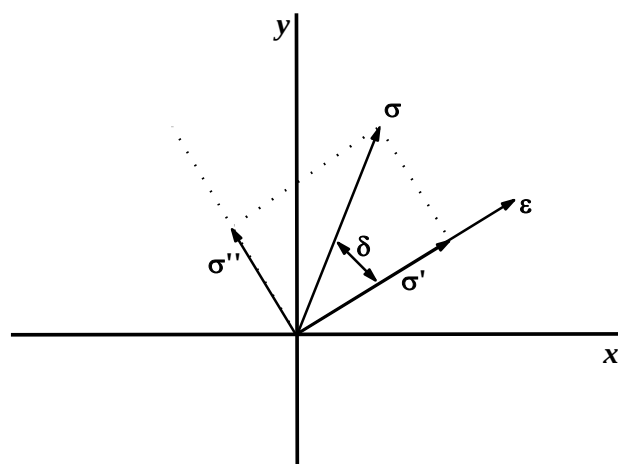


**Рис. 3.11.** Синусоиды напряжения и деформации для вязкоупругого тела при циклических испытаниях.

В декартовых координатах синусоидально меняющуюся деформацию можно представить как вращение вектора деформации вокруг нуля с угловой частотой  $\omega$  (рис. 3.12). В этом случае, сдвиг между приложенной деформацией и результирующим напряжением выражается как угол  $\delta$  между векторами деформации и напряжения. Разобьем вектор результирующего напряжения на две составляющие:  $\sigma'$ , которая находится в фазе с деформацией, и  $\sigma''$ , нормальной к деформации. Тогда результирующее напряжение может быть представлено как сумма действительной и мнимой компонент  $\sigma^* = \sigma' + \sigma''i$ . Нормируя напряжение на величину деформации, получаем

$$\frac{\sigma^*}{\varepsilon} = \frac{\sigma'}{\varepsilon} + \frac{\sigma''}{\varepsilon}i \Rightarrow E^* = E' + E''i \quad (3.13)$$

где  $E^*$  - комплексный модуль,  $E'$  – *модуль упругости* или модуль накопления,  $E''$  – *модуль потерь*.

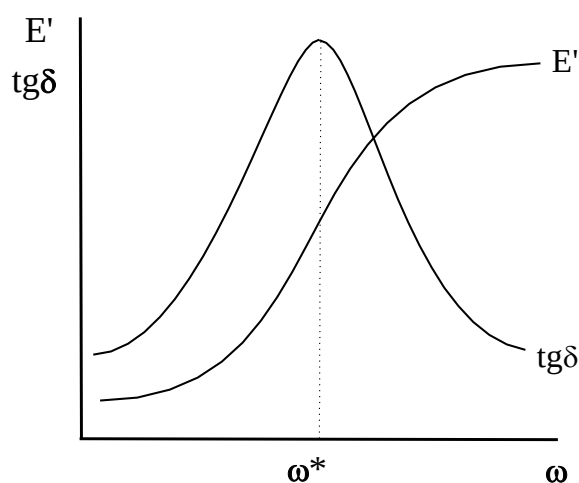


**Рис. 3.12.** Синусоидальное изменение приложенной деформации и результирующего напряжения в декартовых координатах.

Модуль упругости или модуль накопления  $E'$  характеризует часть механической работы, которая накапливается в образце в виде упругой энергии и обратимо возвращается при разгрузке. Модуль потерь  $E''$  описывает часть механической работы, которая необратимо рассеивается в каждом цикле в виде тепла. Их отношение носит название *тангенса угла механических потерь*

$$\operatorname{tg} \delta = \sigma'' / \sigma' = E'' / E' \quad (3.14)$$

На рис. 3.13 приведены типичные зависимости  $E'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  от частоты воздействия при постоянной температуре испытания сшитого каучука.



**Рис. 3.13.** Зависимость модуля упругости  $E'$  и тангенса угла механических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  от частоты воздействия.

По мере увеличения частоты наблюдается резкое увеличение модуля упругости, тогда как частотная зависимость тангенса угла механических потерь проходит через максимум. Иными словами, в окрестности определенной частоты  $\omega^*$  повышение упругости материала сопровождается максимальными потерями механической энергии за счет ее диссипации в виде тепла.

В рамках молекулярно-кинетической теории, кинетической единицей, отвечающей за деформацию сшитого каучука, является сегмент. Постоянство температуры испытания означает постоянство температурно-зависимого усредненного *времени релаксации* сегментов  $\overline{\tau_c}$ . Увеличение частоты воздействия  $\omega$  ведет к уменьшению времени воздействия  $t$ .

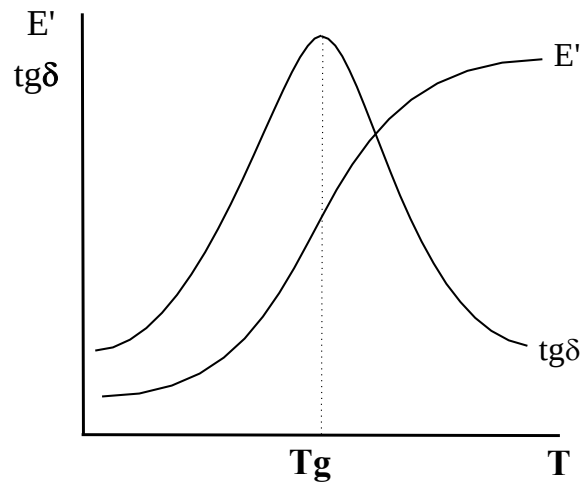
При малых частотах  $t \gg \overline{\tau_c}$ . В этих условиях сегменты успевают поступательно перемещаться друг относительно друга, и деформация развивается в соответствии с энтропийной природой высокоэластичности. В этом состоянии модуль упругости каучука имеет невысокие величины, внутреннее трение невелико, процесс деформации близок к равновесному, что определяет небольшие механические потери.

При больших частотах  $t \ll \overline{\tau_c}$ . В этом случае сегменты не успевают переместиться из одного положения в другое, и деформация обусловлена их небольшими смещениями около положения равновесия аналогично упругим деформациям гуковских тел. В результате, материал характеризуется высоким модулем упругости и низкими механическими потерями. Последнее связано с тем, что взаимное перемещение сегментов отсутствует, внутреннего трения не возникает, и процесс деформации носит равновесный характер.

В переходной области (в окрестности частоты  $\omega^*$ , рис. 3.13)  $t \sim \overline{\tau_c}$ . В этой области сегментальная подвижность сильно затруднена, процесс деформации является неравновесным, чем и обусловлены высокие величины механических потерь. При этом небольшой прирост частоты приводит к резкому росту модуля упругости.

При постоянной частоте воздействия температурные зависимости  $E'$  и  $tg\delta$  для сшитого каучука приведены на рис. 3.14. Постоянство частоты означает постоянство времени воздействия  $t$ . По мере увеличения температуры  $\overline{\tau_c}$

понижается, и, как и в предыдущем случае, меняется соотношение этих двух временных параметров. Это и обуславливает наблюдаемое поведение материала аналогично рассмотренному выше.

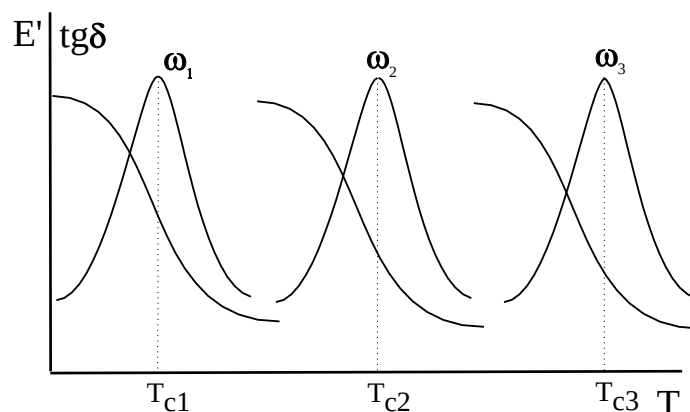


**Рис. 3.14.** Зависимость модуля упругости  $E'$  и тангенса угла механических потерь  $tg\delta$  от температуры.

Температура, при которой тангенс угла механических потерь проходит через максимум ( $t \sim \overline{\tau_c}$ ), имеет смысл температуры стеклования. Ниже этой температуры в условиях эксперимента сегментальная подвижность “заморожена”, и, собственно, высокоэластичность реализуется лишь при более высокой температуре.

При соотношении  $\overline{\tau_c}/t \sim 1$  для каучука реализуется переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние за счет появления в условиях эксперимента сегментальной подвижности. Релаксационный характер данного перехода легко продемонстрировать следующим образом. На рис. 3.15 приведены температурные зависимости  $E'$  и  $tg\delta$ , полученные при различных частотах воздействия. Увеличение частоты сопровождается сдвигом данных зависимостей в область более высоких температур и ростом экспериментально определяемой температуры стеклования  $T_g$ . Возрастание частоты означает уменьшение времени воздействия  $t$ . В связи с этим условие стеклования  $\overline{\tau_c} \sim t$  реализуется при меньших временах релаксации, т.е. при более высоких температурах. При понижении частоты воздействия значения температур стеклования, экспериментально

определяемые методом механического динамического анализа, стремятся к величинам, полученным методом ДСК и термомеханическим анализом.



**Рис. 3.15.** Температурные зависимости  $E'$  и  $\operatorname{tg} \delta$ , полученные при различных частотах воздействия  $\omega$ .

Таким образом, механический отклик материала определяется соотношением времени воздействия  $t$  и временем релаксации кинетической единицы, ответственной за развитие элементарного акта деформации,  $\overline{\tau_c}$ . Одного и того же механического отклика материала можно добиться либо изменением времени воздействия при постоянной температуре, т.е. при постоянном времени релаксации, либо изменением времени релаксации при изменении температуры при постоянном времени воздействия. Это наблюдение лежит в основе принципа *температурно-временной суперпозиции*.

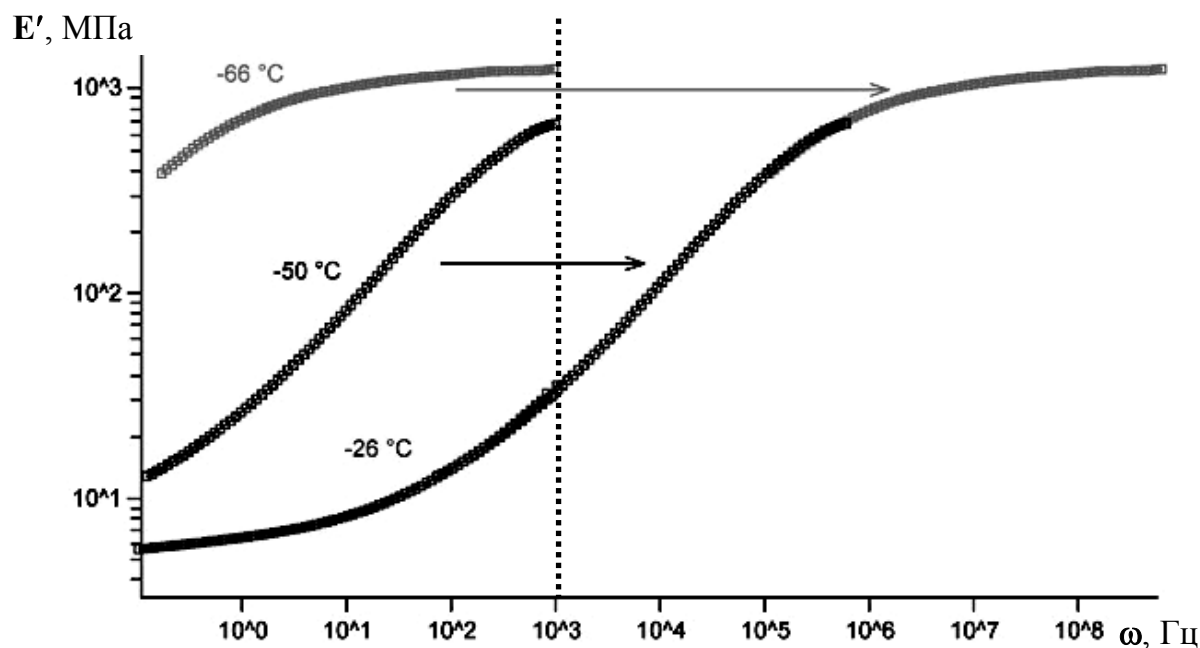
Для аморфных полимеров на рис. 3.16 показаны частотные зависимости модуля упругости каучука, полученные при различных температурах испытания. Хорошо видно, что при фиксированной частоте воздействия уменьшение температуры приводит к росту значения модуля упругости. Отметим, что современные динамометры позволяют проводить динамические механические испытания материалов в достаточно ограниченном интервале частот, составляющем в случае, показанном на рис. 3.16, четыре порядка. Для прогнозирования механического поведения материала в более широком частотном интервале, недоступном для прямого изучения, используют отмеченную выше эквивалентность температуры и времени (частоты) воздействия.

На частотной зависимости, полученной при заданной температуре

(температуре приведения  $T_{пр}$ ), например, при  $-26^{\circ}\text{C}$  (Рис. 3.16) выбирают определенную частоту воздействия (частоту приведения  $\omega_{пр}$ ). При данной выбранной паре параметров испытания механический отклик материала характеризуется строго определенной величиной модуля упругости. Для другой температуры испытания, например, для  $-50^{\circ}\text{C}$  (рис. 3.16) находят частоту  $\omega$ , при которой наблюдается то же самое значение модуля упругости. Наложение или суперпозицию указанных двух зависимостей осуществляют путем параллельного переноса кривой, полученной при  $-50^{\circ}\text{C}$ , вправо на величину  $(\log \omega_{пр} - \log \omega)$ . Величина параллельного переноса определяется фактором сдвига  $a_T$ :

$$\log a_T = \log \omega_{пр} - \log \omega = \log \left( \frac{\omega_{пр}}{\omega} \right) \quad (3.15)$$

Повторение этой процедуры для последующей пары кривых, полученных в нашем случае при  $-50^{\circ}\text{C}$  и при  $-66^{\circ}\text{C}$ , приводит к построению обобщенной кривой (рис. 3.16).



**Рис. 3.16.** Частотные зависимости модуля упругости  $E'$  бутадиенового каучука при различных температурах испытания и обобщенная частотная кривая. Пояснения в тексте.

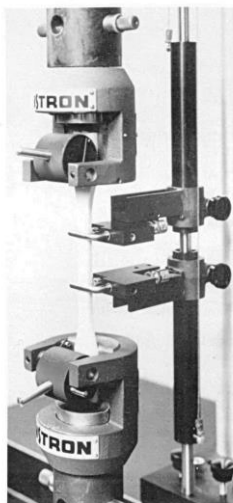
В общем случае, фактор сдвига зависит от температуры приведения. Для описания данной зависимости используют выражение Вильямса-Ландела-Ферри

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_{np})}{C_2 + (T - T_{np})}, \quad (3.16)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  – константы, а  $T$  – текущая температура.

### 3.5. Динамометрический метод исследования

Динамометрический метод исследования широко применяют для изучения деформационно-прочностных свойств полимеров. Наиболее распространенными, вследствие простоты экспериментального оформления и наглядности интерпретации получаемых результатов, являются режимы одноосного растяжения или одноосного сжатия при постоянной скорости деформирования  $d\varepsilon/dt$ , лежащей, обычно, в пределах единицы-десятки %/мин. Для проведения эксперимента в настоящее время используют универсальные испытательные машины, которые по традиции называют разрывными машинами или динамометрами (рис. 3.17).



**Рис. 3.17.** Универсальный динамометр для испытания полимерных материалов.

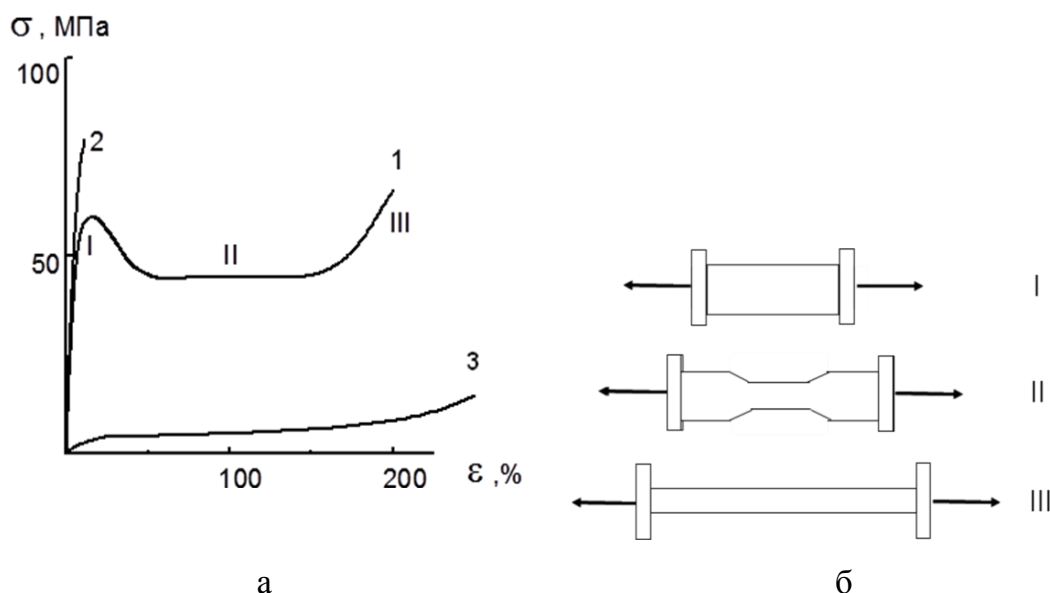
При испытании на растяжение образец закрепляется в зажимах разрывной машины и растягивается при постоянной скорости движения подвижного зажима. Экспериментально измеряют изменение нагрузки в зависимости от абсолютного удлинения образца. В результате получают динамометрическую кривую, представляющую собой зависимость напряжения от деформации  $\sigma = f(\varepsilon)$ . Используя эти кривые, по наклону начального прямолинейного участка кривой:  $E = \frac{d\sigma}{d\varepsilon}$  определяют модуль упругости (модуль Юнга), а также значения напряжения и относительного удлинения при разрушении образца.

Вид кривой растяжения зависит от температуры испытания, физического и фазового состояния полимера. Типичные зависимости для аморфного полимера, деформируемого при температурах ниже и выше температуры стеклования, приведены на рис. 3.18.

### 3.5.1. Динамометрический анализ стеклообразных полимеров

Важная особенность полимерных стекол заключается в их способности в определенном интервале температур ниже  $T_g$  при приложении больших напряжений деформироваться на десятки и сотни процентов. Такие деформации, развивающиеся в стеклообразных полимерах под действием больших напряжений, были названы *вынужденно-эластическими*, а само явление – *вынужденной эластичностью*. При вынужденно-эластической деформации не происходит смещения центров тяжести макромолекул друг относительно друга. Как и при высокоэластической деформации, изменение формы образца происходит за счет изменения конформаций макромолекул. Однако в отличие от высокоэластической деформации *этот процесс* при данной температуре *практически необратим*.

Динамометрическая кривая растяжения стеклообразного полимера приведена на рис. 3.18а (кривая 1).



**Рис. 3.18.** Кривые растяжения образца стеклообразного полимера выше (1) и ниже (2) температуры хрупкости, а также выше температуры стеклования (3) (а). Образование и распространение шейки при растяжении стеклообразного полимера (б).

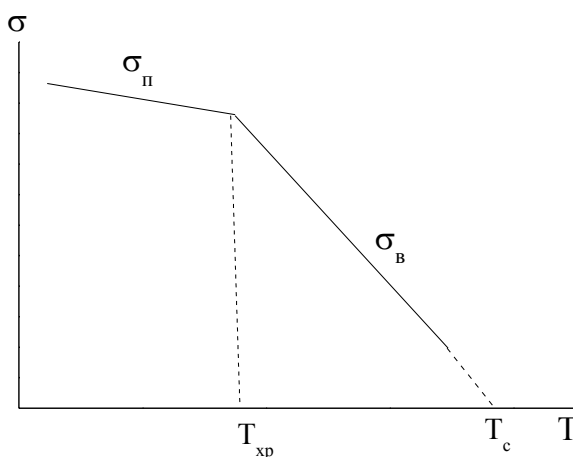
Условно ее можно разбить на несколько участков. На начальном участке кривой (участок I) соблюдается закон Гука (напряжение пропорционально удлинению). Возникновение упругих сил при деформации обусловлено изменением внутренней энергии, как и при упругой деформации обычных твердых тел. Деформация на первом участке невелика (несколько процентов), хотя и на порядок выше, чем у обычных твердых тел, и связана, главным образом, с изменением валентных углов и межмолекулярных расстояний. Значения модуля упругости полимерных стекол находятся в пределах примерно  $(2.5 - 5) \times 10^3$  МПа.

Уменьшение наклона кривой  $\sigma = f(\varepsilon)$  по мере увеличения степени растяжения связано с началом развития в образце вынужденно-эластической деформации. С возрастанием напряжения скорость вынужденно-эластической деформации быстро увеличивается. В точке максимума на кривой  $\sigma = f(\varepsilon)$  (кривая 1) скорость вынужденно-эластической деформации становится равной скорости растяжения задаваемой прибором. Напряжение, при котором это наблюдается, называют *пределом вынужденной эластичности* (иногда пределом текучести) ( $\sigma_v$ ). По достижении  $\sigma_v$  происходит резкое сужение образца – образование так называемой “шейки” (рис. 3.18б). При переходе в шейку полимер ориентируется, и его свойства существенно изменяются по сравнению со свойствами исходного материала. Ориентированный материал обладает в стеклообразном состоянии более высокими значениями модуля упругости и предела вынужденной эластичности в направлении ориентации, чем изотропный материал. Когда при образовании “шейки” достигается степень вытяжки, обеспечивающая заметное возрастание  $\sigma_v$ , развитие вынужденно-эластической деформации в шейке резко замедляется. Процесс деформации продолжается у границ шейки, где сечение образца уменьшено, т.е. там, где напряжение повышено, а упрочнение еще мало. На пологом участке кривой растяжения (участок II) напряжение при удлинении остается практически постоянным. Поперечное сечение шейки изменяется мало, и удлинение образца происходит, главным образом, за счет вынужденно-эластической деформации материала у границ шейки. Длина шейки при этом увеличивается.

Растяжение с образованием шейки и с дальнейшим ее распространением является особенностью твердых полимеров. После того, как границы

распространяющейся шейки подойдут к концам рабочей части образца, полимер снова, как и на начальном участке кривой, деформируется однородно, как единое целое (участок III). Напряжения при этом снова начинают возрастать с увеличением удлинения. Удлинения, возникающие на участке II кривой растяжения, после снятия нагрузки уменьшаются незначительно. Однако, при нагревании полимера выше  $T_c$ , когда подвижность участков макромолекул возрастает, вынужденно-эластическая деформация полностью релаксирует и образец принимает исходные размеры.

Температурная зависимость  $\sigma_v$  при постоянной скорости деформирования представлена на рис. 3.19. Прямая  $\sigma_v = f(T)$  пересекается с осью абсцисс в точке, соответствующей температуре стеклования полимера. При температуре стеклования значение  $\sigma_v$  близко к 0, и в образце уже при малых напряжениях развивается высокоэластическая деформация.



**Рис. 3.19.** Зависимость разрушающего напряжения ( $\sigma_n$ ) и предела вынужденной эластичности ( $\sigma_v$ ) при растяжении аморфного полимера от температуры.

По мере понижения температуры значение  $\sigma_v$  возрастает, поскольку для перегруппировок участков цепей требуются все большие напряжения, и  $\sigma_v$  становится выше прочности испытываемого полимера ( $\sigma_n$ ). Иными словами, при достаточно низкой температуре под действием приложенной силы нарушение целостности материала происходит раньше, чем успевает развиваться заметная вынужденно-эластическая деформация. Эта температура называется *температурой хрупкости* полимера ( $T_{хр}$ ). Дальнейшее понижение температуры

несколько увеличивает напряжение, необходимое для разрыва ( $\sigma_p$ ), но разрыву уже не предшествуют заметные вынужденно-эластические деформации материала. Кривая растяжения такого образца полимера показана на рис. 3.18а (кривая 2). Температура хрупкости соответствует точке пересечения температурных зависимостей  $\sigma_p$  и  $\sigma_v$  (рис. 3.19). Ниже температуры хрупкости  $\sigma_p < \sigma_v$  и образец хрупко разрушается.

В температурном интервале  $T_c - T_{xp}$  полимерные стекла чрезвычайно стойки к ударным воздействиям, т.к. протекание процессов вынужденно-эластической деформации обеспечивает поглощение энергии при ударе и хрупкое разрушение полимерного стекла либо предотвращается, либо, если оно происходит, то не приводит к появлению большого количества осколков образца.

### ***3.5.2. Динамометрический анализ полимеров в высокоэластическом состоянии***

В отличие от полимерных стекол каучук (т.е. полимер, находящийся в высокоэластическом состоянии) способен претерпевать очень большие нелинейные деформации (до сотен процентов и выше) при весьма умеренных нагрузках (рис. 3.18, кривая 3). При этом для слабосшитого каучука вплоть до разрыва деформации полностью обратимы, а для линейного каучука реализуется дополнительно необратимая пластическая деформация течения. Модуль упругости каучука в области небольших деформаций, в которой соблюдается закон Гука, составляет порядка 1 МПа. Для сравнения заметим, что типичные низкомолекулярные твердые тела имеют более высокие значения модуля упругости, достигающие примерно  $10^5$  МПа, а их наибольшая упругая (обратимая) деформация редко превышает 1 %.

Полимерные материалы, эксплуатируемые в высокоэластическом состоянии, обычно являются сетчатыми; для них при малых деформациях справедливо уравнение:

$$\frac{\sigma}{\varepsilon} = E = 3RT \frac{\rho}{M}, \quad (3.17)$$

где  $\rho$  – плотность полимера,  $M$  – молекулярная масса отрезка цепи, заключенного между двумя соседними узлами,  $E$  – равновесный модуль упругости каучука при растяжении.

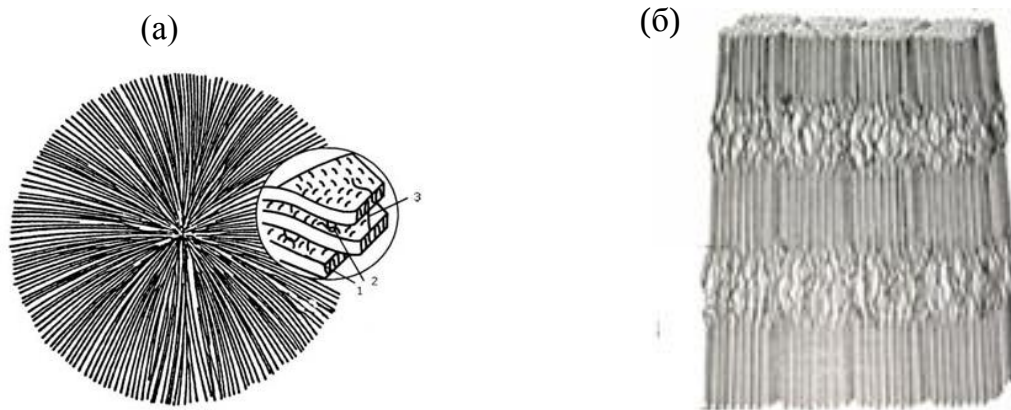
### 3.5.3. Динамометрический анализ частично-кристаллических полимеров

Если аморфный полимер переходит в кристаллическое состояние, то модуль упругости повышается на один–два десятичных порядка. Кристаллические полимеры обладают достаточно высокими модулями упругости вплоть до температуры плавления кристаллитов.

Вместе с тем известно, что полимеры не способны кристаллизоваться полностью. В таких полимерах области высокой упорядоченности (кристаллические области) всегда сосуществуют с областями меньшей упорядоченности, т.е. с аморфными областями. Последние играют важную роль при формировании всего комплекса физико-механических свойств кристаллического полимера.

Доля кристаллических областей для разных полимеров может колебаться в весьма широких пределах (чаще всего от 20 до 80 %). Из-за высокого содержания аморфных областей понятие “температура стеклования” сохраняет определенный физический смысл и для кристаллических полимеров.

Кристаллизация из расплава или концентрированного раствора приводит к образованию блочных образцов или пленок, имеющих микрокристаллическое строение. Наиболее распространенная и общая форма кристаллизации полимеров в этих условиях – сферолитная. Сферолиты – трехмерные поликристаллические образования, состоящие из направленных по радиусу ламелей (толщиной примерно 10–20 нм), разделенных аморфными прослойками. Схематически такая структура показана на рис. 3.20а.



**Рис. 3.20.** Модель сферолита: 1 – ламель, 2 – межламелярная прослойка, 3 – проходная цепь (а); микрофибриллярная модель строения ориентированного полимера (б).

Размер сферолитов зависит от величины переохлаждения при кристаллизации и составляет 0.1–100 мкм. Образованию сферолитов способствует высокая вязкость расплава или большое пересыщение раствора. В этих случаях возникает большое число зародышей кристаллизации и дальнейший их рост происходит в радиальном направлении.

Пластины (ламели), как правило, представляют собой кристаллические образования, в которых макромолекулы имеют складчатую конформацию. При этом одна и та же молекула проходит через аморфную и кристаллические области, т.е. может участвовать в образовании нескольких ламелей.

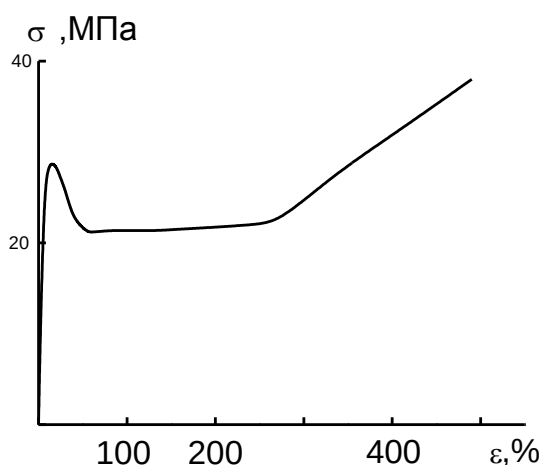
Межламелярное пространство в сферолитах представляет собой области с неупорядоченной аморфной структурой. Оно занято в основном складками молекул, образующими поверхность ламелей, концами цепей и сегментами молекул, проходящими из одних ламелей в другие (проходные молекулы). Аморфные области отличаются от кристаллических меньшей плотностью. В аморфных областях при температуре выше температуры стеклования начинаются интенсивные молекулярные движения, в то время как в кристаллических областях эти движения значительно слабее. Механические свойства полимеров в аморфно-кристаллическом состоянии во многом определяются тем, что в этом состоянии полимеры представляют собой своеобразные “микроструктуры”, состоящие из связанных между собой элементов (кристаллических и аморфных областей) с различными механическими характеристиками.

Ниже  $T_c$  кристаллический полимер, как правило, представляет собой более хрупкий материал, чем аналогичный полимер в аморфном стеклообразном состоянии. При температурах, превышающих  $T_c$ , аморфные области частично-кристаллического полимера находятся в высокоэластическом состоянии. Поэтому в области между  $T_n$  и  $T_c$  такие полимеры значительно более эластичны и менее хрупки по сравнению с обычными поликристаллическими материалами (например, металлическими), а также стеклообразными полимерами. В этом температурном интервале кристаллические полимеры при растяжении способны к развитию больших вынужденно-эластических деформаций. Типичная динамометрическая кривая кристаллического полимера представлена на рис. 3.21.

Деформация на первом участке является обратимой и составляет в зависимости от содержания аморфной фазы от нескольких процентов (высококristаллические полимеры) до нескольких десятков процентов (малая степень кристалличности)

Дальнейшее развитие деформации кристаллического полимера, так же как и развитие вынужденно-эластической деформации стеклообразного полимера происходит через образование шейки с постепенным переходом всего материала в шейку. При образовании шейки и в аморфных и в кристаллических полимерах происходит переход от изотропного к анизотропному ориентированному состоянию. Такой переход в кристаллическом полимере сопровождается плавлением (разрушением) исходных кристаллических областей под действием механических напряжений, переориентацией участков макромолекул, которые ориентируются в направлении растяжения, и рекристаллизацией. Вновь образующиеся кристаллиты в отличие от кристаллитов исходного материала располагаются анизотропно.

В области шейки формируется новая микрофибриллярная структура (размеры микрофибрилл в поперечном направлении около 10 нм, в продольном – 100 нм и более), характеризующаяся высокой степенью ориентации макромолекул (рис. 3.20б). Микрофибриллы по своему строению микрогетерогенны, кристаллиты располагаются вдоль оси микрофибриллы и разделены аморфными прослойками. (величина периодов повторяемости упорядоченных и неупорядоченных участков вдоль оси микрофибриллы составляет, как правило, несколько десятков ангстрем.



**Рис. 3.21.** Кривая растяжения кристаллического полимера.

Напряжение, соответствующее максимуму на кривой растяжения кристаллического полимера, называют *напряжением рекристаллизации*  $\sigma_p$  (иногда пределом вынужденной эластичности или пределом текучести). В табл. 3.1 приведены механические характеристики некоторых распространенных частично-кристаллических полимеров.

Отметим, что важным параметром, определяющим механические свойства частично-кристаллических полимеров в интервале  $T_{пл}$  и  $T_c$  является степень кристалличности. На примере образцов полиэтилена видно, что такие характеристики как модуль Юнга, напряжение рекристаллизации уменьшаются при понижении степени кристалличности полимера.

**Таблица 3.1.** Механические свойства частично-кристаллических полимеров

| Полимер                            | Степень кристалличности, % | Модуль Юнга, МПа | Напряжение рекристаллизации, МПа | Удлинение при разрыве, % |
|------------------------------------|----------------------------|------------------|----------------------------------|--------------------------|
| Изотактический полипропилен        | 50                         | 900              | 27–30                            | 300–400                  |
| Полиэтилен низкой плотности        | 35                         | 150              | 13                               | 500                      |
| Полиэтилен высокой плотности       | 70                         | 760              | 27                               | 800–1200                 |
| Сверхвысокомолекулярный полиэтилен | 50                         | 540              | 18–22                            | 350                      |
| Полиамид 6,6                       | 40                         | 1500             | 60                               | 70                       |

### 3.6. Термические методы анализа полимеров

#### 3.6.1. Введение

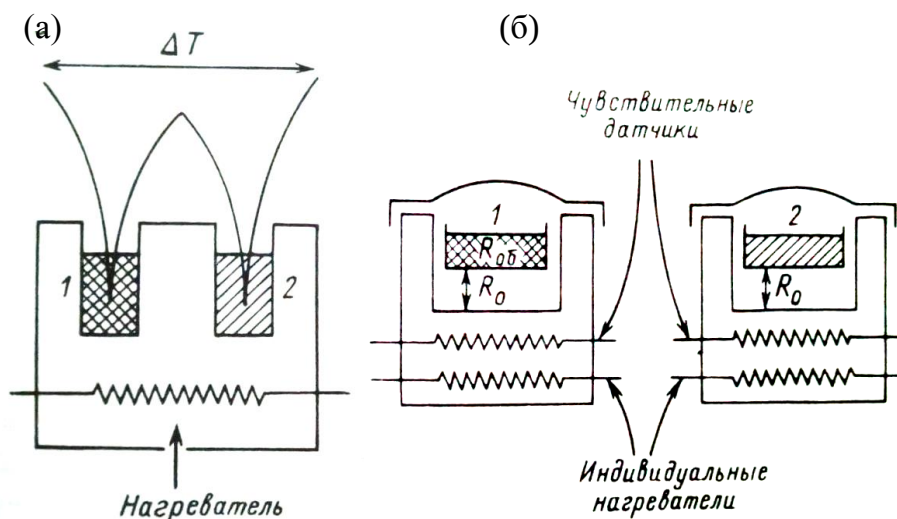
Методы термического анализа основаны на измерении температуры (термометрия), самопроизвольных или компенсирующих тепловых потоков. К

термометрии относится получивший широкое распространение метод **дифференциального термического анализа** (ДТА), основанный на сравнении температур переходов в исследуемом веществе и эталоне. Возможности метода для точных калориметрических измерений ограничены необходимостью использования упрощающих предположений об однородности распределения теплового поля (температура измеряется по термо-ЭДС термопары, касающейся образца в одной точке).

Калориметрия Кальве основана на измерении самопроизвольных тепловых потоков; в **дифференциальной калориметрии Кальве** сравниваются тепловые потоки эталона и исследуемого вещества, в котором происходит самопроизвольное выделение или поглощение энергии. Метод **дифференциальной сканирующей калориметрии** (ДСК) основан на нагревании или охлаждении образца и эталона с заданной скоростью при сохранении их температур одинаковыми и измерении компенсирующего теплового потока, поддерживающего температуру образца в пределах заданной программы. Так как любые изменения в материале связаны с выделением тепла (*экзотермические процессы*) или его поглощением (*эндотермические процессы*), то регистрация тепловых потоков позволяет качественно и количественно оценить свойства материала и происходящие в нем процессы. Различия тепловых потоков возникают вследствие поглощения или высвобождения теплоты в образце в результате таких тепловых эффектов, как плавление или кристаллизация, протекания химических реакций и др. Экспериментальные кривые ДСК представляют собой зависимости теплового потока (в мДж/с) или удельной теплоемкости  $C_p$  (Дж/г·К) от температуры (в изотермических условиях – от времени).

Наиболее общие черты, а также существенные различия ДТА и ДСК видны из схемы (рис. 3.22). В ДТА (рис. 3.22а) образец и эталон нагреваются одним источником тепла, а температуру измеряют введенными в них чувствительными датчиками. Измеряемой является разница между температурами образца ( $T_{об}$ ) и эталона ( $T_{эт}$ )  $\Delta T = T_{об} - T_{эт}$  как функции времени нагревания или температуры. Величина  $\Delta T$  пропорциональна изменению энтальпии, теплоемкости и общему термическому сопротивлению тепловому потоку. В ДСК калориметр состоит из введенных в электрическую цепь нагревателя двух контуров нагревания. Первый

обеспечивает изменение температуры образца и эталона с заданной постоянной скоростью, а второй – при возникновении в образце экзо- или эндотермических эффектов устраняет различие в температурах образца и эталона, поддерживая температуру ячейки с образцом всегда равной температуре ячейки, в которой находится эталон. Количество теплоты в единицу времени ( $dq/dt$ ) фиксируется как функция температуры.



**Рис. 3.22.** Схематическое изображение калориметрических ячеек для ДТА (а) и ДСК (б): 1 – образец, 2 – эталон;  $R_0$  – термосопротивление прибора,  $R_{об}$  – термосопротивление образца.

В настоящее время серийно выпускаются приборы, основанные на принципах ДТА и ДСК. При этом использование термина ДСК не всегда оказывается правомерным: некоторые приборы, являющиеся, по существу, приборами ДТА, также называют приборами ДСК.

Термические методы анализа, в частности, метод ДСК позволяют рассчитать основные термодинамические функции: теплоемкость и энтальпии физических превращений, а также температуры фазовых и релаксационных переходов.

Ниже мы рассмотрим применение метода ДСК для изучения фазовых и релаксационных переходов в полимерах.

### 3.6.2. Стеклование полимеров

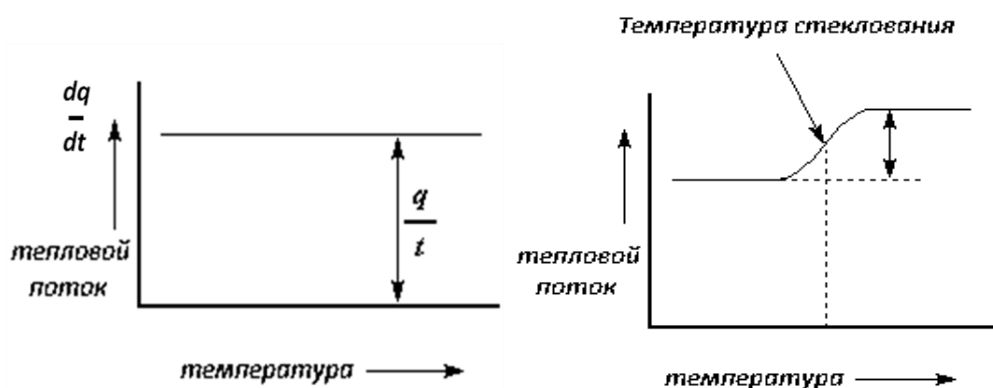
Стеклование полимеров не является фазовым переходом и имеет релаксационный характер; этот процесс можно проводить как в прямом, так и в

обратном направлении, однако он всегда протекает неравновесно. При стекловании энтальпия полимера, а также энтропия и объем (т.е. первые производные энергии Гиббса по температуре и давлению, соответственно) изменяются не скачкообразно, а постепенно. Напротив, теплоемкость, коэффициент теплового расширения и изотермическая сжимаемость (т.е. вторые производные энергии Гиббса) изменяются резко при расстекловывании, однако эти изменения происходят в температурной области и не представляют собой изотермических скачков – производных энергии Гиббса, наблюдающихся при фазовых переходах второго рода.

К параметрам стеклования, определяемым калориметрическим методом, относят интервал  $\Delta T_c$  и температуру стеклования  $T_c$ , изменение теплоемкости  $\Delta C_p(T_c)$ , изменение объема, коэффициента теплового расширения и ряд других величин. Благодаря высокой чувствительности калориметров удается точно фиксировать начало и конец расстекловывания по изменению теплоемкости:

$$\Delta C_p = \frac{q/t}{\Delta T/t} = \frac{q}{\Delta T} \quad (3.18)$$

Начальный участок экспериментальной кривой ДСК при нагревании аморфного или частично кристаллического полимера выглядит следующим образом (рис. 3.23а). В области температуры стеклования ( $T_c$ ) тепловой поток возрастает (рис. 3.23б), т.е. происходит увеличение теплоемкости образца.



**Рис. 3.23.** Зависимость теплового потока от температуры до (а) и в области температуры стеклования полимера (б).

Обычно принимают, что *середица изгиба на кривой ДСК соответствует  $T_c$* . Интервал расстекловывания полимеров обычно составляет 20 – 40°C. Температура

стеклования определяется химической природой полимера; в табл. 3.2 приведены значения  $T_c$  некоторых полимеров.

Анализ большого числа экспериментальных данных показывает, что увеличение теплоемкости полимера при расстекловывании определяется составом и структурой полимера, но при расчете на величину сегмента оно оказывается практически постоянным и составляет  $11.5 \pm 2.3$  Дж/(моль сегм.·К). Например, для полиэтиленimina в расчете на звено  $\Delta C_p(T_c) = 37.5$  Дж/(моль·К), а при расчете на сегмент, который состоит из трех звеньев,  $\Delta C_p(T_c) = 12.5$  Дж/(моль сегм.·К).

**Таблица 3.2.** Температуры стеклования некоторых полимеров

| Полимер              | $T_c$ , °C | Полимер             | $T_c$ , °C |
|----------------------|------------|---------------------|------------|
| Полидиметилсилоксан  | –122       | Полиэтилен          | –36        |
| 1,4-цис-Полибутадиен | –102       | Поливинилхлорид     | 82         |
| Политетрагидрофуран  | –87        | Полиакрилонитрил    | 97         |
| Полиизобутилен       | –75        | Полистирол          | 100        |
| Натуральный каучук   | –72        | Полиметилметакрилат | 105        |

Многие кристаллизующиеся полимеры при быстром охлаждении могут стекловаться. Между  $T_c$  и  $T_n$  существует простое эмпирическое соотношение, полученное из анализа экспериментальных данных:  $\gamma = T_c/T_n$ , которое изменяется от 0.25 до 0.97. Для симметричных полимеров (полиэтилен, поливинилиденфторид и др.)  $\gamma = 0.5$ , для несимметричных (изотактический полипропилен)  $\gamma = 0.67$ . Чаще всего  $0.5T_n < T_c < 0.67T_n$ .

### **3.6.3. Плавление и кристаллизация полимеров**

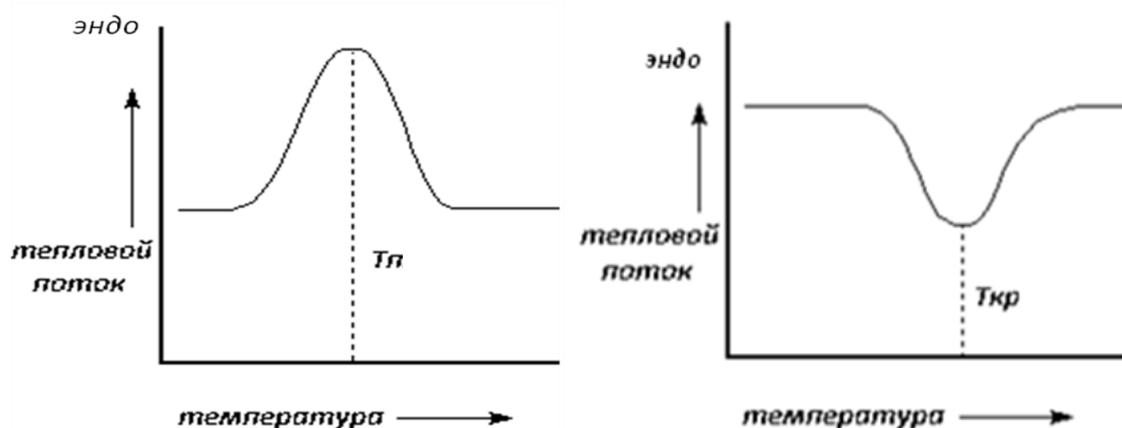
Большинство кристаллических полимеров на самом деле являются частично кристаллическими и находятся в состоянии метастабильного равновесия. Стабильное равновесие, которому соответствует образование совершенных макроскопических кристаллов одного определенного типа, химический потенциал которых зависит только от температуры и давления, при кристаллизации полимеров обычно не достигается; в результате образуется набор кристаллитов разных размеров, различающихся химическими потенциалами.

Ниже термодинамически равновесной температуры плавления выполняется соотношение  $G(\text{кр}) < G(\text{ж})$ , а при температуре плавления ( $T_{\text{п}}$ )  $\Delta G = 0$ . Это условие для кристаллитов разных размеров достигается при разных значениях  $T_{\text{п}}$ : чем меньше размер кристаллита, тем ниже  $T_{\text{п}}$ . В результате *поликристалличность полимеров* наряду со структурными различиями их кристаллических образований приводит к “*неизотермичности*” плавления, т.е. плавление происходит в достаточно широком интервале температур.

К термодинамическим параметрам плавления относят температуру, энтальпию и энтропию плавления, а также увеличение теплоемкости, изменение объема и ряд других параметров.

Различают температуру плавления конкретного образца полимера  $T_{\text{п}}$  и термодинамически равновесную температуру плавления  $T_{\text{п}}^{\infty}$  кристаллов этого полимера в отсутствие дефектов, образованных макромолекулами очень большой молекулярной массы, которая позволяет пренебречь влиянием концевых групп на температуру плавления полимера.

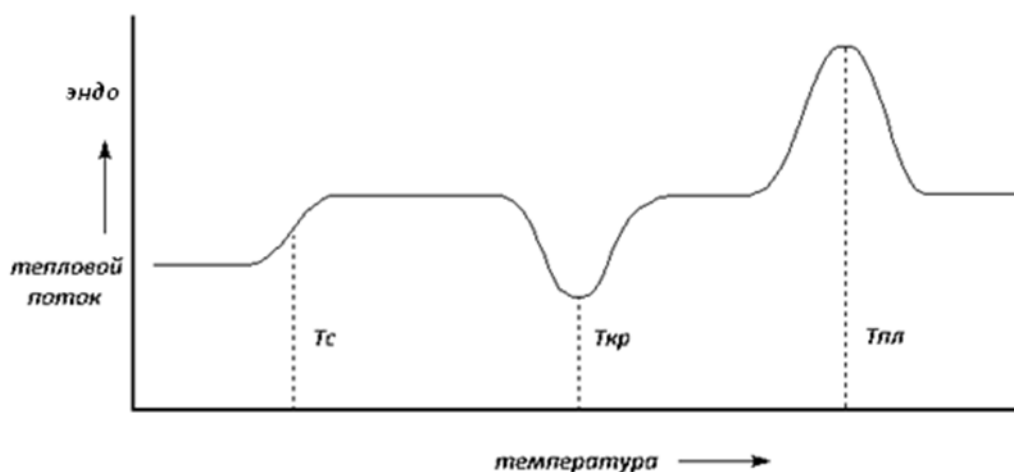
**Плавление** – это фазовый переход первого рода, при котором полимер переходит из упорядоченного кристаллического состояния в состояние жидкого расплава. Это *эндотермический* процесс, сопровождающийся поглощением тепла. **Кристаллизация** – это также фазовый переход первого рода, при котором полимер переходит из неупорядоченного состояния в упорядоченное (кристаллическое состояние). Этот процесс является *экзотермическим*, т.е. сопровождается выделением тепла. На кривых ДСК, отвечающих процессам плавления и кристаллизации, наблюдаются достаточно широкие пики (рис. 3.24).



**Рис 3.24.** Зависимость теплового потока от температуры в области плавления (а) и кристаллизации полимера (б).

Температуры, отвечающие экстремумам – максимуму и минимуму на кривой ДСК, обычно принято считать температурой плавления  $T_n$  и кристаллизации  $T_{кр}$  полимера. По площади пика можно оценить теплоту (и энтальпию) плавления или кристаллизации полимера.

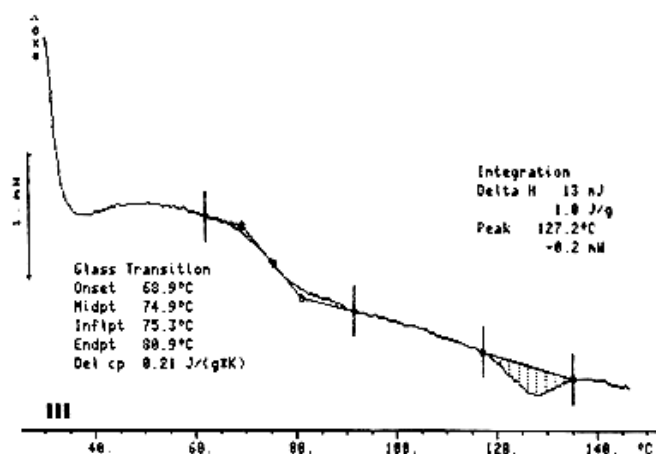
Рассмотрим типичную кривую ДСК для полукристаллического полимера (рис. 3.25). При его нагревании на кривой ДСК в области температуры стеклования наблюдается излом, отвечающий плавному изменению теплоемкости в образце. При дальнейшем повышении температуры происходит кристаллизация, сопровождающаяся экзотермическим тепловым эффектом, и наконец, при плавлении закристаллизовавшегося полимера на кривой ДСК наблюдается эндотермический тепловой эффект.



**Рис 3.25.** Типичная экспериментальная кривая ДСК для полукристаллического полимера.

Конечно, не для всех полимеров на кривой ДСК будут регистрироваться все эти переходы. Для аморфных полимеров на кривой ДСК можно наблюдать только релаксационные переходы, например, стеклование. Для высоко-кристаллических полимеров будут наблюдаться тепловые эффекты, связанные с плавлением кристаллитов, а полукристаллические полимеры будут характеризоваться всеми выше рассмотренными переходами.

На рис. 3.26 приведена экспериментальная кривая ДСК поливинилхлорида (ПВХ). Видно, что в интервале температур 60 – 90°C происходит расстекловывание, при этом  $T_c$  ПВХ приблизительно равна 75°C. При дальнейшем нагревании в интервале температур 115 – 135°C наблюдается малоинтенсивный эндотермический пик, отвечающий плавлению полимера;  $T_n$  равна 127.2 °C.



**Рис.3.26.** Кривая ДСК для поливинилхлорида.

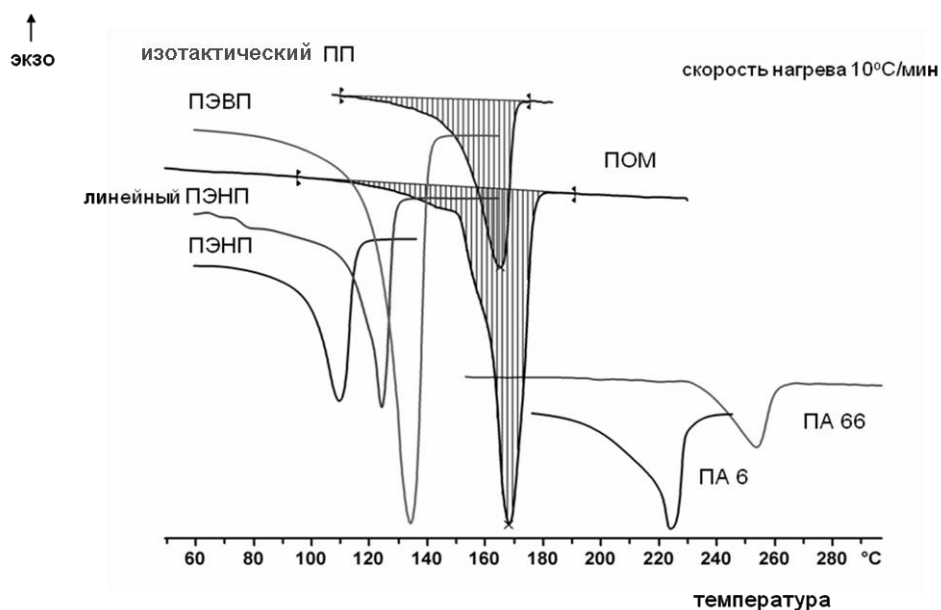
Как уже упоминалось выше, в отличие от низкомолекулярных соединений, степень кристалличности полимеров оказывается значительно ниже 100% и зависит от молекулярной структуры вещества. Помимо кристаллитов, в таких материалах существуют и аморфные области. С помощью метода ДСК можно не только оценить температуры фазовых переходов, но и получить информацию о доле закристаллизовавшегося полимера. Для определения *степени кристалличности* образца (СК) необходимо измерить его энтальпию ( $\Delta H$ ) и сравнить с энтальпией плавления для полностью кристаллического полимера  $\Delta H_{100\%}$  (ее определяют в независимом эксперименте с использованием вакуумных адиабатических калориметров). Степень кристалличности затем определяется из соотношения:

$$СК = (\Delta H / \Delta H_{100\%}) \times 100\% \quad (3.19)$$

Условия проведения эксперимента влияют на определяемые величины температурных переходов. Увеличение скорости нагрева приводит к повышению температур переходов. Например, температура стеклования полистирола составляет 89.8°C, 91.6°C, 93.2°C и 95.3°C при скорости нагрева 2, 5, 10 и 20 град/мин соответственно.

Метод ДСК широко применяется для анализа и исследования полимеров, включая термопластичные и термореактивные материалы, эластомеры и клеевые основы, а также продуктов питания, медикаментов, химических реагентов и композитных материалов. Его можно использовать для идентификации пластмасс,

основываясь на измерении температур стеклования и плавления. Например, на рисунке 3.27 показаны кривые ДСК различных кристаллических полимеров.



**Рис 3.27.** Использование метода ДСК для идентификации полимеров.

Пики плавления четко различаются по размерам и положению относительно оси температур. На рисунке представлены характерные кривые нескольких распространенных полиолефинов: полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), изотактический полипропилен (ПП), линейный полиэтилен низкой плотности (линейный ПЭНП), полиоксиметилен (ПОМ). При более высокой температуре плавятся полиамид-6 (ПА 6) и полиамид-66 (ПА 66). Температуры плавления исследуемых полимеров приведены в табл. 3.3.

**Таблица 3.3.** Температуры плавления полимеров, определенные методом ДСК

| Полимер                                              | Температура плавления $T_{пл}$ , °C |
|------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП)                   | 110                                 |
| Линейный полиэтилен низкой плотности (линейный ПЭНП) | 125                                 |
| Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП)                  | 134                                 |
| Изотактический полипропилен (ПП)                     | 164                                 |
| Полиоксиметилен (ПОМ)                                | 168                                 |
| Полиамид-6 (ПА 6)                                    | 223                                 |
| Полиамид-66 (ПА 66)                                  | 254                                 |

Для того чтобы правильным образом идентифицировать полимер методом ДСК, необходимо не только определить его температуру плавления, но и получить информацию об энтальпии плавления. Сравним кривые ДСК полипропилена и полиоксиметилена (рис.3.27, пики плавления заштрихованы). Температуры плавления ПП и ПОМ близки (164 и 168 °С соответственно), однако их энтальпии плавления существенно отличаются: для ПП энтальпия плавления равна 80.6 Дж/г, а для ПОМ – 158.9 Дж/г.

В табл. 3.4 приведены термодинамические параметры плавления полимеров разных классов. Видно, что химическая природа полимера и его структура определяет значения этих параметров.

**Таблица 3.4.** Термодинамические параметры плавления некоторых полимеров

| Полимер             | $T_p, ^\circ\text{C}$ | $\Delta H_p,$<br>кДж/моль | $\Delta S,$<br>Дж/(моль·К) |
|---------------------|-----------------------|---------------------------|----------------------------|
| Полибутен-1         |                       |                           |                            |
| изотактический      | 135                   | 7.1                       | 17.5                       |
| синдиотактический   | 87                    | 6.6                       | 18.4                       |
| Полиизопрен         |                       |                           |                            |
| натуральный каучук  | 28                    | 4.4                       | 14.6                       |
| гуттаперча          |                       |                           |                            |
| моноклиная решетка  | 80                    | 8.0                       | 22.3                       |
| ромбическая решетка | 83                    | 10.5                      | 22.5                       |
| Поливинилиденфторид |                       |                           |                            |
| моноклиная решетка  | 197                   | 6.4                       | 13.6                       |
| ромбическая решетка | 187                   | 6.7                       | 14.5                       |
| Политетрафторэтилен | 327                   | 6.1                       | 10.2                       |
| Поли-ε-капролактон  | 69                    | 19.0                      | 55.5                       |
| Полиакрилонитрил    | 317                   | 50.0                      | 8.5                        |
| Полиоксиметилен     | 190                   | 7.3                       | 15.7                       |

Таким образом, как объекты калориметрических исследований полимеры имеют ряд особенностей по сравнению с низкомолекулярными веществами. Они метастабильны; в большинстве случаев при комнатной температуре они находятся в стеклообразном или частично кристаллическом состоянии. Полимеры

полимолекулярны и представляют собой смесь макромолекул разной молекулярной массы. Мономерные звенья в них могут быть соединены разным образом. Это приводит к тому, что 1) полимеры плавятся в широком температурном интервале; 2) при изучении их кристаллизации может происходить рекристаллизация и т.д. Все это необходимо учитывать при проведении калориметрических исследований. Тем не менее, термические методы анализа, и в частности, ДСК позволяют получать важную информацию о фазовом и физическом состоянии полимера, и активно используются как при изучении физико-механических свойств уже известных полимеров, так и для характеристики новых.

## **Раздел 4. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ В ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ**

Метод *электронного парамагнитного резонанса* (ЭПР) широко используется для обнаружения радикалов, изучения их превращений, исследования реакций с участием радикалов, например, деструкции полимеров. Подавляющая часть структурной и кинетической информации об этих процессах, происходящих в полимерах, полимерах получена именно этим методом.

Методом ЭПР идентифицированы растущие радикалы различной химической природы в жидкой и твердой фазах, разработаны методики определения их концентраций, констант скоростей реакций роста и обрыва цепи, скорости инициирования и эффективности инициаторов с использованием стабильных радикалов. Метод ЭПР позволил обнаружить образование парамагнитных комплексов при исследовании полимеризации на катализаторах Циглера-Натта, что способствовало развитию теоретических представлений о механизме этого процесса. Метод ЭПР оказался незаменимым при изучении термической, термоокислительной, радиационной, механохимической и фотохимической деструкции. По спектрам ЭПР для большинства полимеров удалось определить структуру возникающих при деструкции радикалов и, соответственно, установить ее механизм. В процессах термоокислительной деструкции полимеров в присутствии ингибиторов – источников стабильных радикалов – обнаружены радикалы ингибиторов, образующиеся при обрыве кинетических цепей окисления. Метод ЭПР нашел применение для исследования химической природы и распределения парамагнитных центров в полимерах с системой сопряжения.

Таким образом, значение этого метода исследования для химии высокомолекулярных соединений весьма значительно. Ниже мы рассмотрим основы метода ЭПР и его применение при исследовании полимеризационных процессов.

### **4.1. Основные понятия**

*Парамагнитными* называются вещества, частицы которых (молекулы, ионы, атомы) имеют собственный магнитный момент. В отсутствие внешнего магнитного

поля магнитные моменты частиц ориентированы хаотично и все вещество магнитного момента не имеет. Но при внесении такого вещества в магнитное поле элементарные магнитные моменты частиц стремятся ориентироваться в направлении внешнего поля; при этом все вещество как целое приобретает магнитный момент, который направлен по направлению приложенного внешнего поля, и оно будет втягиваться в неоднородное магнитное поле. Тепловое движение частиц противодействует ориентирующему действию поля. Окончательный (равновесный) результат определяется противоборством ориентирующего действия поля и дезориентирующего действия теплового движения. При снятии внешнего магнитного поля тепловое движение приводит к разориентации магнитных моментов частиц парамагнитного вещества, и его суммарный магнитный момент исчезает.

Наличие собственного магнитного момента частиц вещества связано с существованием спина – магнитного момента электрона. Обычная химическая связь образуется парой электронов с противоположно направленными спинами; суммарный магнитный момент такой пары электронов равен нулю. Поэтому частицы большинства химических соединений не имеют магнитного момента и не являются парамагнитными. Для появления нескомпенсированного магнитного момента необходимо, чтобы в структуре вещества присутствовали неспаренные электроны. Такими веществами являются все свободные радикалы и ион-радикалы, атомы многих элементов ( $\text{H}^\bullet$ ,  $\text{Cl}^\bullet$ ,  $\text{Na}^\bullet$ ,  $\text{N}^\bullet$  и др.), а также ионы металлов переменной валентности ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и т.д.). Парамагнетизм вещества, связанный с наличием в его структуре неспаренных электронов, называют также *атомным парамагнетизмом*.

Если в структуре вещества нет частиц, несущих неспаренный электрон, то в таком веществе при внесении его в магнитное поле, также возникает наведенный магнитный момент, но его направление противоположно приложенному полю. Такие вещества называют *диамагнитными*. Они прямо не участвуют в процессах, происходящих при наблюдении ЭПР, но косвенно оказывают существенное влияние на парамагнитные частицы, если они включены в структуру диамагнитных тел (простейший пример – жидкие и твердые растворы парамагнитных веществ).

Таким образом, прилагательные “электронный парамагнитный”, входящие в название явления ЭПР, отражают тот факт, что объектами исследования являются только парамагнитные вещества, магнитный момент которых связан с наличием неспаренных электронов.

Для того чтобы объяснить термин “резонанс”, необходимо рассмотреть физику этого явления. В отсутствие внешнего магнитного поля спины неспаренных электронов направлены хаотически. При наложении магнитного поля они ориентируются по полю и против поля в соответствии со значением спина электрона  $s=1/2$ . *Магнитные (спиновые) квантовые числа*, относящиеся к этим двум ориентациям  $m_s = -1/2$  (спин направлен по полю) и  $m_s = +1/2$  (против поля). Энергии спина в магнитном поле с напряженностью  $H$  на верхнем ( $E_V$ ) и нижнем ( $E_H$ ) уровнях равны:

$$E_V = +\frac{1}{2}g\beta H \quad (4.1a)$$

$$E_H = -\frac{1}{2}g\beta H, \quad (4.1b)$$

где  $\beta$  – магнетон Бора (единица измерения магнитного момента в атомной физике),  $g$  – константа, близкая к 2 (так называемый  $g$ -фактор, см. ниже).

Разность  $\Delta E$  энергий этих уровней выражается уравнением

$$\Delta E = E_H - E_V = g\beta H \quad (4.2)$$

Введем в рассмотрение новый фактор – *электромагнитное поле*. Если в системе есть несколько энергетических уровней, то электромагнитное излучение с энергией кванта  $h\nu$ , равной расстоянию между какими-то из этих уровней, может вызывать квантовые переходы между ними. Направим на парамагнетик, находящийся в магнитном поле напряженностью  $H_0$ , электромагнитное излучение, квант которого  $h\nu_0$  равен расстоянию между двумя магнитными уровнями:

$$\Delta E = E_H - E_V = g\beta H_0 = h\nu_0 \quad (4.3)$$

Такое воздействие должно вызвать переходы между уровнями. При этом *вероятность перехода для каждого отдельного спина с одного уровня на другой не зависит от того, на каком уровне он находится*. Но, так как в равновесии на нижнем уровне частиц больше, то и суммарно переходы снизу вверх будут преобладать; система при этом будет *поглощать* энергию электромагнитного излучения. Когда разность населенностей (число частиц) на верхнем и нижнем

уровнях будет равна нулю, поглощение энергии прекратится. Такое состояние называется *насыщением*. Поглощение парамагнитным веществом энергии электромагнитного излучения при совпадении энергии кванта этого излучения и энергетического расстояния между уровнями, возникшими в постоянном магнитном поле, называют *резонансным поглощением*; уравнение (4.3) является *основным уравнением, описывающим ЭПР-поглощение*.

Таким образом, слово “резонанс” в названии явления ЭПР означает, что частота  $\nu_0$  кванта электромагнитного излучения совпадает с частотой, которая определяет величину кванта энергии, соответствующую расстоянию между магнитными уровнями парамагнетика в магнитном поле.

При использовании метода ЭПР измеряют энергию, поглощенную парамагнитным веществом. При этом всегда стремятся увести систему как можно дальше от насыщения, т.к. только в условиях, близких к равновесным, разность населенностей уровней и, соответственно, поглощенная веществом энергия электромагнитного излучения, пропорциональна количеству парамагнитных частиц, а чувствительность прибора – максимальна.

Коэффициент  $g$ , входящий в основное уравнение (4.3), определяет положение центра линии ЭПР-поглощения по шкале  $H$ , т.е. играет ту же роль, которую в оптической спектроскопии играет величина  $\lambda_{\max}$  – длина волны максимума оптического поглощения. Значение  $g$ -фактора является одной из характеристик спектра ЭПР наряду со значениями констант сверхтонкой структуры спектра, числом и шириной индивидуальных линий.

Заметим, что  $g$ -факторы разных радикалов достаточно близки; это означает, что сигналы ЭПР этих радикалов лежат в одной и той же области значений магнитного поля и при совместном присутствии в одном образце соответствующих радикалов их спектры накладывались бы друг на друга. Нетрудно подсчитать, что изменение  $g$ -фактора на 0.001 для радиоспектрометра, работающего на длине волны 3 см, соответствует смещению центра спектра на 1.5 Э, т.е. на величину порядка нескольких процентов от полной ширины спектра.

Сам по себе факт незначительного различия в величинах  $g$ -факторов разных парамагнитных веществ и, в особенности, радикалов имеет глубокую физическую причину. В общем случае магнитный момент молекулярной орбитали, на которой

находится неспаренный электрон, определяется сложением спиновой и орбитальной составляющих. Для свободного спина  $g = 2$  (точнее  $g = 2.0023$ ), для орбитального момента  $g = 1$  и, следовательно, для реальных систем значение  $g$  должно составлять от 1 до 2 в зависимости от электронного строения соответствующей орбитали.

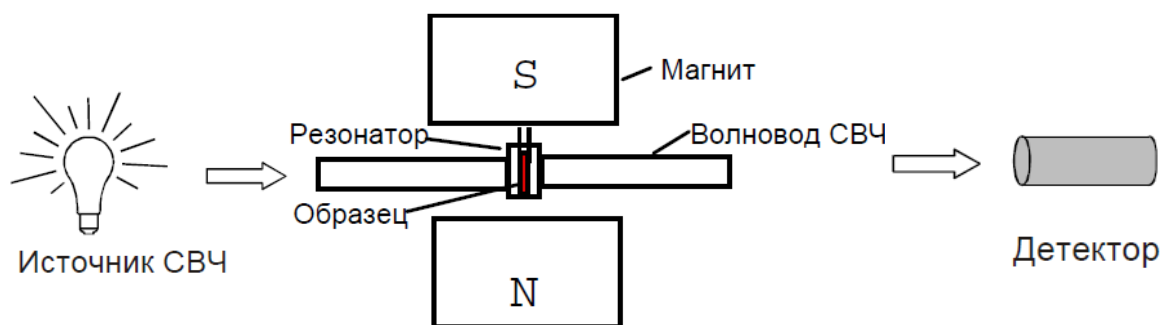
#### **4.2. Принцип работы ЭПР-спектрометра, форма и ширина линии спектра ЭПР, сверхтонкая структура спектра ЭПР**

Из сказанного выше ясно, что для наблюдения ЭПР-поглощения необходимо, чтобы парамагнитное вещество находилось в постоянном магнитном поле  $H_0$  (при этом образуются два магнитных уровня  $E_B$  и  $E_H$ ) и в поле электромагнитного излучения с энергией кванта  $h\nu_0$ . При выполнении условия

$$E_H - E_B = \Delta E = g\beta H_0 = h\nu_0 \quad (4.4)$$

будут происходить переходы между уровнями с преобладанием переходов снизу вверх ( $E_H \rightarrow E_B$ ), т.е. с поглощением квантов энергии излучения. Релаксационные процессы будут “работать” на возвращение системы к равновесию, т.е. переводить поглощенную системой спинов магнитную энергию в тепло решетки, превращая процесс поглощения в непрерывный.

Источником постоянного магнитного поля является электромагнит (рис. 4.1).



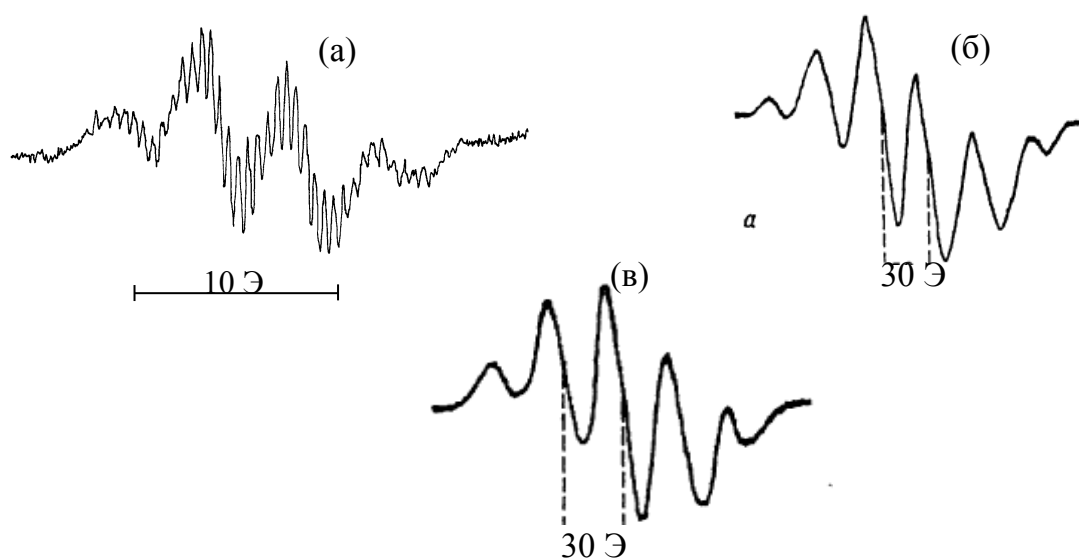
**Рис. 4.1.** Схема простейшего ЭПР-спектрометра.

Электромагнитное излучение создается генератором (источник СВЧ); электромагнитные колебания передаются через волновод в резонатор, который помещен между полюсами магнита и в который помещена ампула с веществом. Конструкция резонатора диктует форму и размер образцов. Частично электромагнитное излучение поглощается веществом; непоглощенная часть излучения проходит через волновод дальше и попадает на детектор, через который течет ток, тем больший, чем выше падающая на него из волновода мощность

электромагнитного излучения; ток детектора регистрируется сложной электронной схемой.

Чтобы наблюдать ЭПР-поглощение необходимо, чтобы выполнялось условие  $H_0 = h\nu_0/g\beta$ . В правой части этого уравнения присутствуют только постоянные величины. Отсюда ясно, что поглощение может наблюдаться при любых значениях  $\nu_0$  и  $H_0$ , но лишь бы отношение между ними было бы постоянным и равным  $2.80 \times 10^6 \text{ Э}^{-1}\text{с}^{-1}$ . В реальных приборах используют генераторы с частотой 9 ГГц (длина волны 3 см) и магнитное поле около 3000 Э (0.3 Тл). Частота 9 ГГц относится к области сверхвысоких частот (СВЧ) и поэтому аббревиатура СВЧ часто используется в описании ЭПР.

Рассмотрим процесс получения кривой ЭПР поглощения, т.е. получение спектра ЭПР. По техническим причинам радиоспектрометр фиксирует не саму линию поглощения, а ее первую производную. Форма и ширина линии спектра ЭПР является важным источником информации о взаимодействиях в парамагнитном веществе или о его взаимодействии с диамагнитным окружением<sup>3</sup>. Спектр ЭПР часто содержит не одну, а много – в некоторых случаях десятки и даже сотни – линий (рис. 4.2).



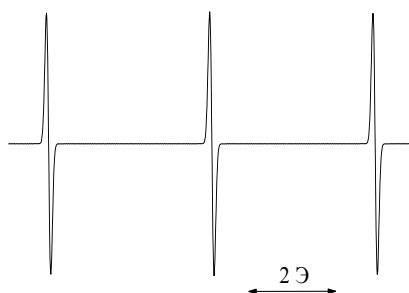
**Рис. 4.2.** Спектры ЭПР (а) радикала возникающего через 30 мин при нагревании при 80°C реакционной смеси, содержащей стирол, ДАК и *трет*-бутилдитиобензоат; (б) срединный  $\sim\text{CH}_2\text{--}\dot{\text{C}}\text{H--}\text{CH}_2\sim$  и (в) концевой  $\sim\text{CH}_2\text{--}\dot{\text{C}}\text{H}_2$  радикалы полиэтилена.

<sup>3</sup> Подробнее об этом см. в книге “Экспериментальные методы химической кинетики” под ред. Н.М. Эммануэля и Г.Б. Сергеева, М.: “Высшая школа”, 1980, с. 224.

Это обстоятельство является самым важным источником информации о строении парамагнитных частиц.

Рассмотрим конкретный пример – спектр ЭПР атомов азота. Атомы азота можно получить в электрическом разряде и наблюдать их либо непосредственно в газовой фазе, либо выморозить их на поверхности, охлажденной до температуры жидкого гелия. Свободный атом азота имеет один неспаренный электрон на  $p$ -орбитали и поэтому парамагнитен. Ядро атома азота  $^{14}\text{N}$  имеет ядерный спин, равный 1. В соответствии с правилами отбора значение проекции ядерного магнитного момента на направление поля может меняться на 1 ( $\Delta m = \pm 1$ ), т.е. возможные ее значения должны быть 1, 0,  $-1$  (по внешнему полю, перпендикулярно полю и против поля, соответственно). Поэтому условия резонанса возникнут при трех разных значениях напряженности внешнего поля. Медленно меняя напряженность внешнего поля, мы должны последовательно увидеть три линии спектра ЭПР атомарного азота (рис. 4.3). Напомним, что линии спектра записаны в виде первой производной.

Расщепление линий спектра, связанное с взаимодействием неспаренного электрона с магнитными моментами ядер атомов называется сверхтонким расщеплением или сверхтонкой структурой (СТС) спектра.

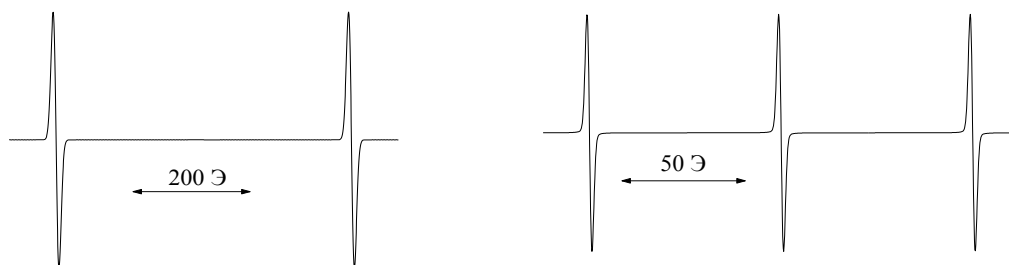


**Рис. 4.3.** Спектр ЭПР атомарного азота.

Расстояние между центрами линий, выраженное в магнитных единицах (эрстедах, Э), называется константой СТС. Три линии СТС (триплет) спектра атомарного азота находятся на равном расстоянии друг от друга, которое определяется одним и тем же магнитным моментом ядра, и создаваемая им напряженность дополнительного поля складывается с напряженностью внешнего поля или вычитается из нее. В случае атома азота значение константы СТС  $A=3.74$

Э. Кроме того, все линии триплета имеют одинаковую интенсивность, т.к. три разных ориентации ядерного магнитного момента практически равновероятны.

Опираясь на аналогичные рассуждения, легко предсказать, как будет выглядеть спектр ЭПР атомарного водорода. Спин ядра атома водорода  $^1\text{H}$  равен  $\frac{1}{2}$ . Значит, для ядерного момента возможны две ориентации (как и для электрона, в обоих случаях спин  $\frac{1}{2}$ ) и два возможных варианта напряженности внутреннего поля, а значит и две линии – дублет (рис. 4.4а). Константа СТС в этом случае равна  $A = 505$  Э. Для атома дейтерия  $^2\text{D}$  спин ядра равен 1, как и у азота. Отсюда – три линии,  $A = 77.4$  Э (рис. 4.4б).



**Рис. 4.4.** Спектр ЭПР атомарного водорода (а) и атома дейтерия  $^2\text{D}$ .

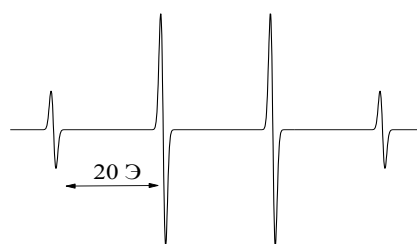
Если неспаренный электрон находится не на атомной, а на молекулярной орбитали и может взаимодействовать с ядрами нескольких атомов, то картина СТС осложняется, т.к. ядро каждого атома, имеющего магнитный момент, отличный от нуля, будет давать свой вклад в общую картину. Величина этого вклада (т.е. величина соответствующей константы СТС) будет зависеть от магнитного момента ядра, доли s-состояния в гибридной волновой функции, описывающей орбиталь неспаренного электрона у данного атома, и общей электронной плотности неспаренного электрона на данном центре молекулы. Напомним, что атомы углерода  $^{12}\text{C}$  и кислорода  $^{16}\text{O}$  магнитного момента не имеют.

В образовании СТС спектра ЭПР парамагнитных молекул участвуют: атомы, которые охвачены молекулярной орбиталью неспаренного электрона; атомы, орбитали которых могут перекрываться с орбиталью неспаренного электрона пространственно (сверхсопряжение); атомы, которые не охвачены орбиталью неспаренного электрона в основном состоянии, но которые могут оказаться

включенными в эту орбиталь в возбужденном состоянии (конфигурационное взаимодействие).

Рассмотрим несколько примеров. Каждую линию спектра ЭПР на схеме мы будем условно изображать узкой линией, высота которой пропорциональна ее интенсивности.

**Метильный радикал** может быть получен разными путями, например, фотолизом  $\text{CH}_3\text{I}$  при температуре жидкого гелия. Это – плоская молекула, три атома водорода лежат в плоскости, ось орбитали неспаренного р-электрона перпендикулярна к ней. Плотность неспаренного электрона в этой плоскости равна 0, и, казалось бы, должна быть равна 0 вероятность взаимодействия неспаренного электрона с ядрами  $^1\text{H}$ . Вместе с тем спектр (рис. 4.5) представляет собой квартет с соотношением интенсивностей 1:3:3:1 и константой СТС от 24 до 27 Э для различных способов фиксации  $\text{CH}_3^\bullet$ .

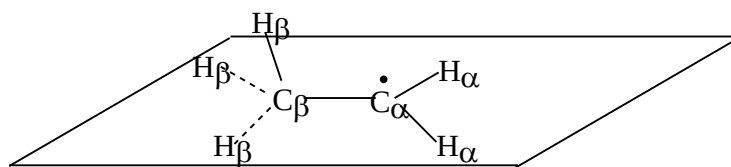


**Рис. 4.5.** Спектр ЭПР метильного радикала.

В отсутствие сверхтонкого взаимодействия с протонами и, учитывая, что  $^{12}\text{C}$  ядерного спина не имеет, мы должны получить одну линию поглощения. Теперь будем последовательно вводить в рассмотрение протоны метильного радикала.

Первый протон расщепит исходную линию на 2 линии половинной (от исходной) интенсивности – получится дублет 1:1. Второй протон каждую из этих линий снова расщепит на 2 с той же константой расщепления  $A$ ; ясно, что структурно все протоны  $\text{CH}_3^\bullet$  эквивалентны. Получится триплет, при этом центральная линия будет иметь удвоенную интенсивность. Наконец, третий протон снова расщепит линии триплета и даст квартет эквивалентных линий с относительной интенсивностью линий 1:3:3:1 и расщеплением 22.5 Э.

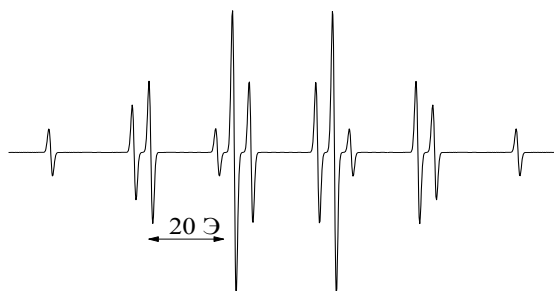
Перейдем теперь к рассмотрению более сложных радикалов. Так, например, Фессенден и Шулер получили **этильные радикалы** бомбардировкой жидкого этана быстрыми электронами (рис. 4.6).



**Рис. 4.6.** Геометрия этильного радикала.

Радикальный центр этильного радикала находится в состоянии  $sp_2$ -гибридизации и является плоским (рис. 4.6). Связи  $C_\alpha-C_\beta$ ,  $C_\alpha-H_{\alpha 1}$  и  $C-H_{\alpha 2}$  лежат в одной плоскости, а ось  $p$ -орбитали неспаренного электрона перпендикулярна этой плоскости. Метильная группа имеет тетраэдрическую структуру и  $\beta$ -атомы водорода в общем случае не находятся в этой плоскости и пространственно их орбитали могут перекрываться с орбиталью неспаренного электрона. В этом случае возможна реализация состояния, когда неспаренный электрон может оказаться на орбитали, имеющей  $s$ -составляющую и, следовательно, может появиться вклад в СТС за счет контактного взаимодействия. Такой механизм образования СТС за счет пространственного перекрывания орбиталей называется сверхсопряжением.

Если вращение метильной группы вокруг связи  $C_\alpha-C_\beta$  заторможено, то каждый из  $\beta$ -протонов по-разному перекрывается с орбиталью неспаренного электрона и вклад его в СТС будет разным. В данном случае метильная группа свободно вращается и вклад всех трех протонов во взаимодействие  $\beta$ -протонов с  $p$ -орбиталью усредняется и они становятся эквивалентными. По данным Фессендена и Шулера спектр этильного радикала состоит из 12 компонент: квартета  $A = 26.9$  Э и триплета  $A = 22.4$  Э (рис. 4.7).

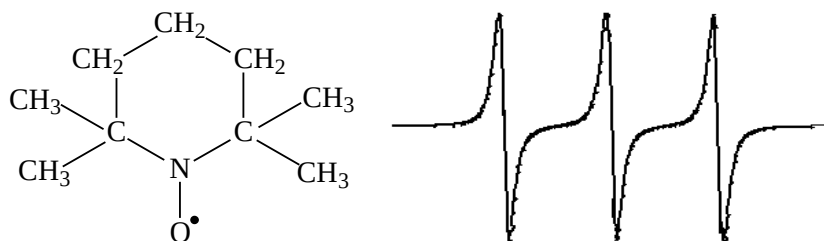


**Рис. 4.7.** Спектр ЭПР этильного радикала.

При расшифровке (в особенности сложных спектров) обычно идут не от спектра к структуре, а от структуры к спектру. Пойдем в данном случае по этому пути. Два  $\alpha$ -протона находятся в плоскости, как и в случае метильного радикала, они, по-видимому, эквивалентны и по механизму конфигурационного взаимодействия должны дать триплет с соотношением интенсивностей 1:2:1. Константа СТС таких протонов по Мак-Конеллу – около 22.5 Э. Метильные  $\beta$ -протоны тоже эквивалентны (из-за вращения  $\text{CH}_3$ -группы) и должны каждую из линий триплета расщепить в квинтет 1:3:3:1 (см. спектр метильного радикала, рис. 4.4), но константа СТС должна, естественно, быть другой, т.к. вклад  $\beta$ -протонов в СТС возникает по совершенно другому механизму ( $A = 26.9$  Э).

В заключение приведем еще несколько примеров спектров ЭПР стабильных радикалов. Стабильные радикалы активно используются для изучения элементарных стадий процессов полимеризации, а также деструкции полимеров.

В радикале *тетраметилпиперидин-N-оксида* (ТЕМПО, рис. 4.8) формально неспаренный электрон делокализован между атомами азота и кислорода, при этом около 70% его плотности приходится на азот. Поэтому в нитроксильных радикалах положение азота считается  $\alpha$ -положением.

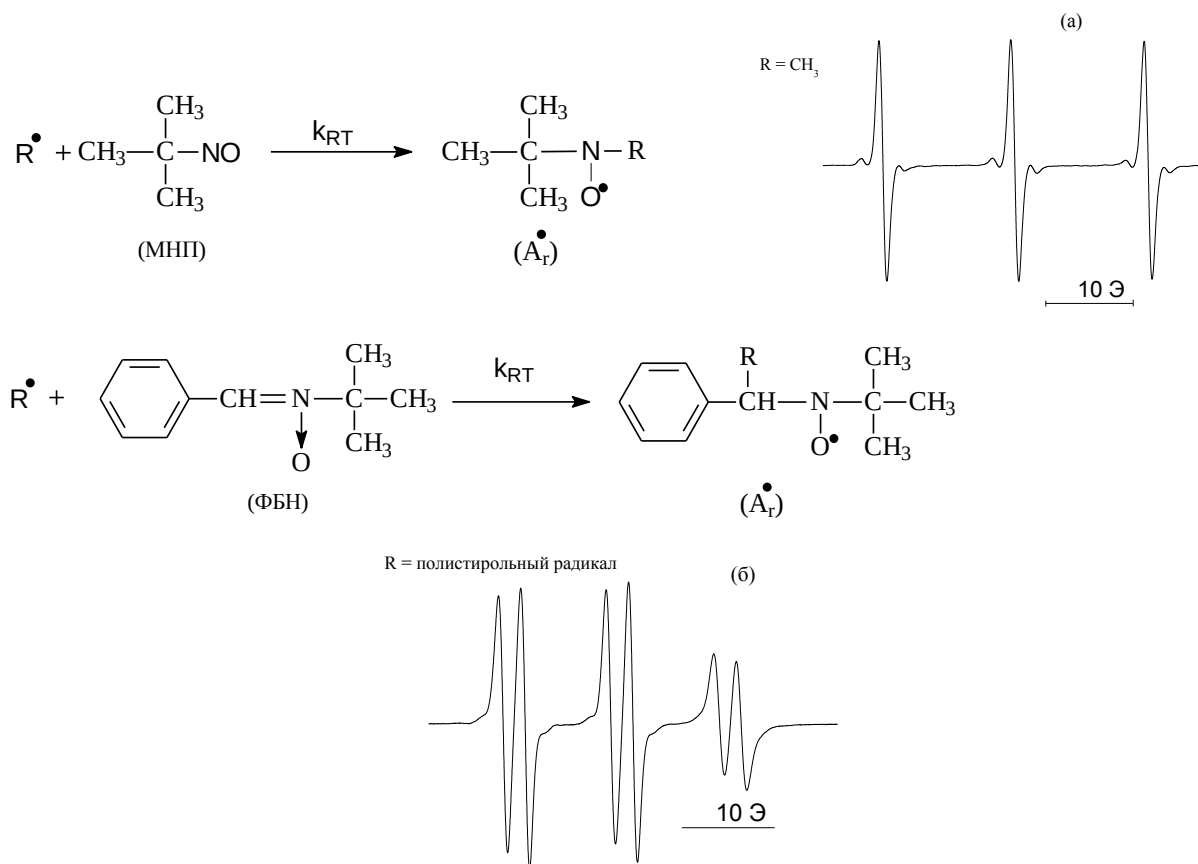


**Рис. 4.8.** Структура и спектр ЭПР радикала ТЕМПО.

Взаимодействие неспаренного электрона с ядром атома азота (спин равен 1) дает триплет линий равной интенсивности с  $A = 15$  Э. Ядро атома кислорода  $^{16}\text{O}$  ядерного спина не имеет, также как находящиеся в  $\beta$ -положении ядра  $\beta$ -углеродных атомов. Поэтому вклада в СТС они не дают. Ближайшие к радикальному центру протоны четырех  $\text{CH}_3$ -групп, имеющие ядерные спины, являются  $\gamma$ -протонами и реального вклада в СТС они не вносят. Если бы у углеродного атома вместо  $\text{CH}_3$ -группы стояли протоны, они должны были бы дать вклад в СТС по механизму сверхсопряжения. Напомним, что в атоме азота константа расщепления была  $A = 3.74$  Э, т.е. меньше, чем в ТЕМПО, хотя доля

плотности неспаренного электрона на азоте в ТЕМПО меньше (в атомарном азоте она составила 100%). Но в атоме азота неспаренный электрон был практически чистым р-электроном, а в ТЕМПО он находится на гибридной орбитали с бóльшей долей s-состояния.

При исследовании полимеризационных процессов очень часто используются **спиновые ловушки** – соединения, способные взаимодействовать с активными радикалами и образовывать относительно стабильные и малоактивные спиновые аддукты. Главное достоинство метода спиновых ловушек в том, что короткоживущие частицы с неспаренным электроном, которые трудно обнаружить другими способами, переходят в более устойчивое состояние, в котором их легко зарегистрировать и охарактеризовать с помощью ЭПР-спектроскопии. Существуют два основных типа спиновых ловушек: нитрозосоединения (например, 2-метил-2-нитропропан, МНП) и нитроны (например, С-фенил-N-трет-бутилнитрон, ФБН), которые являются сильными акцепторами радикалов и быстро взаимодействуют с последними, образуя нитроксилы с характерными спектрами ЭПР (рис. 4.9).



**Рис. 4.9.** Структура спиновых ловушек МНП (а) и ФБН (б) и спектры ЭПР их спиновых аддуктов.

#### **4.3. Применение метода ЭПР при исследовании радикальной полимеризации**

##### *Прямые наблюдения радикалов роста цепи*

Хотя чувствительность метода ЭПР очень велика – она у современных радиоспектрометров составляет до  $10^{-8}$  моль/л – ее в большинстве случаев недостаточно, чтобы непосредственно наблюдать радикалы в жидкой фазе, в частности и в полимеризационных процессах.

Естественным путем увеличения концентрации радикалов в системе является повышение скорости инициирования. Первые прямые наблюдения радикалов в полимеризующейся системе были сделаны в работе Фессендена и Шулера, которые ввели в резонатор мощный пучок быстрых электронов и получили спектры радикалов роста многих мономеров. Фишер для этих же целей применил проточную систему: водный раствор акриловой кислоты, содержащий  $TiCl_3$ , непосредственно перед резонатором смешивали с раствором перекиси водорода; реакционная смесь продавливалась через тонкий капилляр, проходящий через резонатор. При смешении  $TiCl_3$  с  $H_2O_2$  мгновенно возникает стехиометрическое количество радикалов  $OH^\bullet$ :



Радикал  $OH^\bullet$  очень активен, он, играя роль иницирующего радикала, реагирует с мономером и начинает полимеризационную цепь. Перемещая капилляр в резонаторе, можно проследить за актами инициирования, роста и гибели радикалов и получить значения соответствующих кинетических констант.

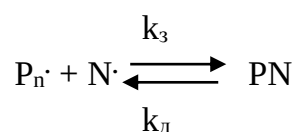
Другая возможность накопления достаточно большого количества радикалов в полимеризующейся системе состоит в уменьшении константы скорости обрыва. Естественным путем это происходит при резком повышении вязкости реакционной среды (т.е. на глубоких конверсиях при полимеризации в массе или в концентрированном растворе мономера, например при полимеризации ММА), при образовании твердой фазы в ходе осадительной полимеризации, если полимер нерастворим в мономере (акрилонитрил, метакрилонитрил) или полимеризацию проводят в присутствии осадителя, или при образовании сшитого полимера (сополимеризация ММА с диметилакрилатом этиленгликоля). В этих случаях концентрация радикалов может достигать  $10^{-2}$  моль/л.

Еще один метод исследования в условиях низкой скорости обрыва связан с полимеризацией при низких температурах; инициирующие радикалы в этом случае получают облучением стеклообразного (при  $-196^{\circ}\text{C}$ ) мономера УФ-, рентгеновскими или  $\gamma$ -лучами. При последующем медленном разогреве удастся следить за началом и развитием процесса полимеризации. Таким методом были получены данные о механизме элементарных реакций при образовании сополимеров со строгим чередованием мономерных звеньев в цепи (например, сополимеров  $\text{SO}_2$  с диметилбутадиеном).

#### *Метод ЭПР в исследовании псевдоживой радикальной полимеризации*

В настоящее время проблема управляемого синтеза полимеров при радикальной полимеризации активно решается методами псевдоживой радикальной полимеризации, в которой реакции необратимого обрыва радикалов роста заменяются процессами обратимого обрыва или обратимой передачи цепи. Метод ЭПР оказался неоценимым помощником при исследовании механизма этих процессов.

Метод обратимого ингибирования (обрыва) основан на введении в полимеризующуюся систему стабильных нитроксильных радикалов, например, ТЕМПО (спектр ЭПР приведен на рис. 8). Концентрация этих радикалов в начальный момент времени полимеризации составляет  $10^{-1}$ – $10^{-3}$  моль/л, и обрыв радикалов роста  $\text{P}_n\cdot$  происходит на нитроксильных радикалах  $\text{N}\cdot$ :



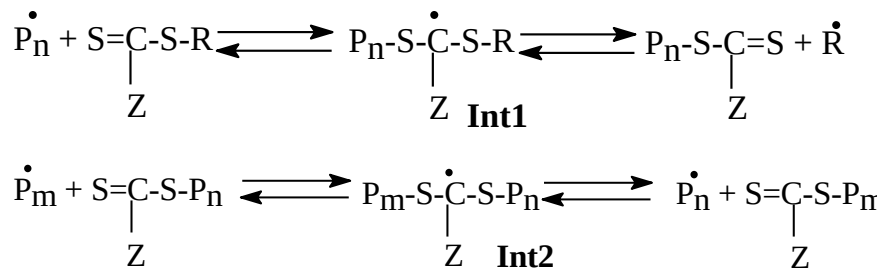
Основной количественной характеристикой процесса обратимого ингибирования является величина константы равновесия  $K$ :

$$K = \frac{[\text{P}_n\cdot][\text{N}\cdot]}{[\text{PN}]} = \frac{k_d}{k_3} \quad (4.5)$$

Чтобы найти значение  $K$ , надо знать концентрацию нитроксила, что нельзя сделать без данных, полученных методом ЭПР. Таким образом, в исследовании механизма и кинетики полимеризации в условиях обратимого ингибирования метод ЭПР является одним из основных.

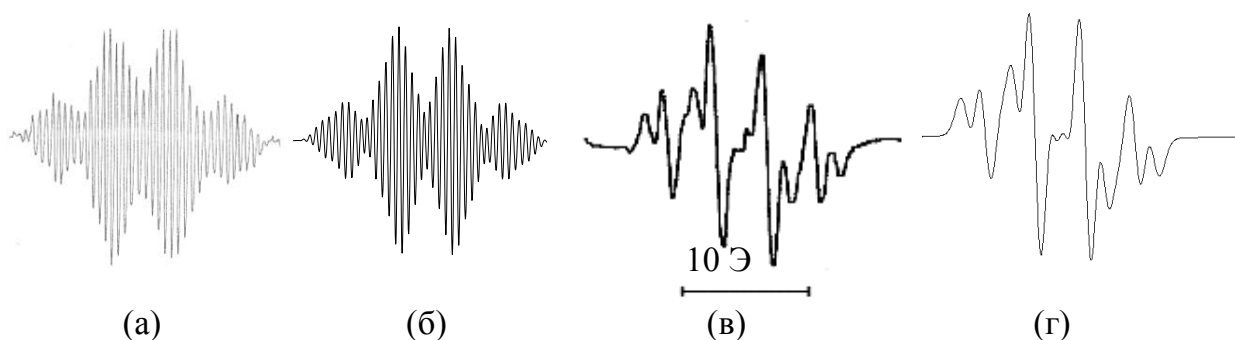
Полимеризация по механизму обратимой передачи цепи происходит в присутствии ряда серосодержащих соединений, таких как дитиобензоаты,

тритиокарбонаты и ксантаты. Механизм ОПЦ-полимеризации, предложенный австралийскими учеными, наряду с обычными для радикальной полимеризации элементарными реакциями инициирования и роста цепи содержит специфические для ОПЦ-процесса обратимые реакции передачи цепи:



В соответствии с механизмом процесса в реакциях передачи цепи образуются промежуточные радикальные интермедиаты (Int1 и Int2); их реакционная способность в значительной степени определяет кинетические закономерности процесса полимеризации. Полное описание процесса включает более 30 элементарных реакций и, очевидно, что возможность прямого наблюдения хотя бы некоторых из промежуточных продуктов существенно бы упростила анализ общего механизма процесса.

Применение метода ЭПР позволило обнаружить образование радикальных интермедиатов, что послужило прямым и решающим доказательством правильности предложенной схемы реакции (рис. 4.10).

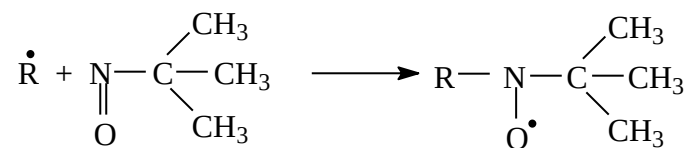


**Рис. 4.10.** Экспериментальные (а, в) и теоретические спектры ЭПР радикальных интермедиатов Int1 (а, б) и Int2 (в, г), наблюдаемых при полимеризации *n*-бутилакрилата в присутствии ДАК и *трет*-бутилдитиобензоата.

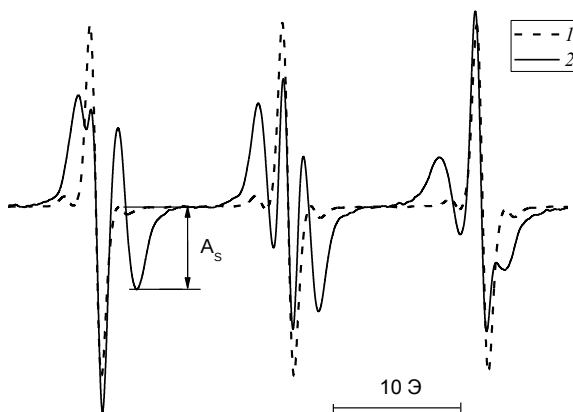
Исследование химической природы, кинетики образования и гибели радикальных интермедиатов методом ЭПР существенно продвинуло изучение сложного механизма полимеризации в присутствии ОПЦ-агентов.

*Применение метода спиновой ловушки в исследовании механизма жидкофазных радикальных реакций*

В 70–80 годы прошлого века для исследования радикальных жидкофазных реакций стал применяться метод спиновой ловушки, предложенный Ивамура и Инамото. Суть метода состоит в следующем. В систему, где происходит реакция с участием активных радикалов  $R^\bullet$ , вводятся соединения, способные к быстрому захвату этих радикалов с образованием стабильных, например, нитроксильных, радикалов. Такими веществами могут быть нитрозосоединения и нитроны:



В данном примере активный радикал  $R^\bullet$  реагирует со спиновой ловушкой 2-метил-2-нитропропаном (МНП) с образованием нитроксильного радикала – спинового аддукта. Спектр ЭПР такого нитроксила зависит от природы присоединившегося к ловушке радикала  $R^\bullet$  и может служить для качественной идентификации природы радикалов, образующихся в реакционной системе (рис. 4.11).



**Рис. 4.11.** Спектры ЭПР аддуктов МНП с *трет*-бутильным радикалом (1) и смесь аддуктов МНП с *трет*-бутильным и полистирольным радикалами (2)

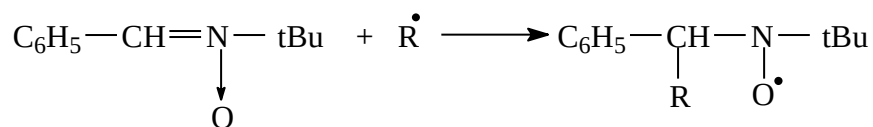
На рис. 4.11 приведены спектры ЭПР аддуктов МНП с *трет*-бутильным радикалом (1) и смесь аддуктов МНП с *трет*-бутильным и полистирольным

радикалами (2). Первый спектр представляет собой триплет, а второй регистрируемый сигнал – наложение того же триплета с триплетом дублетов<sup>4</sup>.

Таким образом, применение метода спиновой ловушки позволяет превратить короткоживущий активный радикал в другой – существенно более стабильный, но сохранить при этом информацию о природе активного радикала. Стабильность аддуктов зависит как от природы спиновой ловушки, так и от природы присоединившегося радикала R•.

При использовании в качестве спиновой ловушки МНП аддукты с радикалами, несущими неспаренный электрон на третичном (например, трет-бутильном) или вторичном (радикалы роста многих виниловых мономеров, например, стирола) углеродном атоме, оказываются стабильными даже при повышенных температурах (50–70°C). Аддукты с радикалами на первичном атоме углерода (например, бензильный радикал) менее стабильны; они наблюдаются при комнатной температуре в течение нескольких часов. Радикалы с неспаренным электроном на электроотрицательных атомах (–O•, –S•, >N•) или атомы водорода образуют аддукт, нестабильный при комнатной температуре, и для их наблюдения температуру понижают до –10°C ÷ –30°C.

Аддукты с С-фенил-N-трет-бутилнитроном (ФБН) в качестве спиновой ловушки, как правило, стабильны, но информативность их спектров существенно ниже, т.к. все радикалы дают один и тот же спектр – триплет дублетов, связанный со сверхтонким расщеплением на ядре азота и β-протоне:



Однако значение константы расщепления на β-протоне (A<sub>Hβ</sub>) и ширина линии ΔH в зависимости от природы радикала R• колеблется в достаточно широких интервалах (A<sub>Hβ</sub> = 2.5 – 3.7 Э, ΔH = 0.5 – 1.4 Э).

Приведенные примеры наглядно показывают возможности применения метода спиновой ловушки для исследования механизма и кинетики радикальных процессов, протекающих вообще с участием свободных радикалов, и радикальной

---

<sup>4</sup> Сигнал в виде триплета дублетов отвечает спиновому аддукту МНП с полистирольным радикалом

полимеризации в частности. Но при этом он остается все-таки косвенным методом. В отдельных случаях удастся проводить прямое наблюдение радикалов в полимеризующейся системе в обычных условиях при вещественном инициировании. Такие работы дают очень ценную и прямую информацию о механизме гомо- и сополимеризации, но пока они остаются единичными.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

### *Раздел 1*

1. Беленький Б.Г., Виленчик Л.З. «Хроматография полимеров». М.: 1978.
2. Нефедов П.П., Лавренко П.Н. «Транспортные методы в аналитической химии полимеров». Л.: 1979.
3. Yau W.W., Kirkland J., Bly D. «Modern size-exclusion liquid chromatography». N.Y.: 1979.
4. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин. С. Я. Френкель. Структура макромолекул в растворе. М.: Наука. 1964. 720 с.
5. П.Д. Жен. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир. 1982. 368с.

### *Раздел 2*

1. Инфракрасная спектроскопия полимеров, под ред. И. Деханта, ГДР. 1972. Пер. с нем. под ред. Э.Ф. Олейника. М.: Химия, 1976, с. 174.
2. Основы аналитической химии. Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. М.: Высшая школа. 2002.

### *Раздел 3*

1. В.А. Каргин, Г.Л. Слонимский. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия. 1967
2. В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнева. Химия и физика полимеров. М.: Высш. шк. , 1988.
3. А.А. Аскадский, А.Р. Хохлов. Введение в физико-химию полимеров. М.: Научный мир. 2009
4. В.Е. Гуль, В.Н. Кулезнев. Структура и механические свойства полимеров. М.: Высшая школа. 1972
5. С. Л. Баженов, А. А. Берлин, А. А. Кульков, В. Г. Ошмян. Полимерные композиционные материалы. Долгопрудный: Интеллект. 2010.
6. И.Нарисава. Прочность полимерных материалов, М.: Химия, 1987
7. В.А. Берштейн, В.М. Егоров. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия. 1990.
8. Ю.К. Годовский. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия. 1976.

#### *Раздел 4*

1. Дж. Вертц, Дж. Болтон. Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975. 550 с.
2. P.H. Rieger. Electron Spin Resonance. Analysis and Interpretation. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2007. 186 p.
8. M. Brustolon, E. Giamello. Electron Paramagnetic Resonance. A Practitioner's Toolkit. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2009. 553 p.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

|                                                 |            |
|-------------------------------------------------|------------|
| g-фактор                                        | стр.<br>92 |
| анализ                                          |            |
| динамический механический анализ (ДМА)          | 63         |
| дифференциальный термический анализ (ДТА)       | 78         |
| вещество                                        |            |
| диамагнитное вещество                           | 90         |
| парамагнитное вещество                          | 89         |
| волновое число                                  | 27, 38     |
| время                                           |            |
| время релаксации                                | 56         |
| время удерживания                               | 12         |
| второй вириальный коэффициент                   | 19, 24     |
| вынужденная эластичность                        | 71         |
| вязкоупругость                                  | 46         |
| гистерезис                                      | 60         |
| петля гистерезиса                               | 60         |
| десорбция                                       | 8, 9       |
| деформация                                      | 46         |
| диаграмма Зимма                                 | 24         |
| закон Бугера–Ламберта–Бера                      | 33         |
| идеальная жидкость                              | 46         |
| идеально упругое тело                           | 46         |
| индикатриса рассеяния                           | 20, 22     |
| калориметрия                                    |            |
| дифференциальная калориметрия Кальве            | 79         |
| дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) | 79         |
| колебания                                       |            |
| валентные колебания                             | 37         |
| деформационные колебания                        | 37         |
| константа СТС                                   | 95         |
| коэффициент                                     |            |
| коэффициент диффузии                            | 19, 25     |
| коэффициент механических потерь                 | 61         |
| коэффициент полидисперсности                    | 16         |
| коэффициент рассеяния                           | 19         |

|                                                    |                |
|----------------------------------------------------|----------------|
| кристаллизация                                     | 83             |
| магнитное квантовое число                          | 110            |
| метод исследования                                 |                |
| динамометрический метод исследования               | 71             |
| термомеханический метод исследования               | 47             |
| модель «пространственного запрета»                 | 9              |
| модуль                                             |                |
| модуль потерь                                      | 64             |
| модуль упругости                                   | 64             |
| молекулярная масса                                 | 14, 21         |
| средневесовая молекулярная масса                   | 14,15,21,23    |
| среднечисленная молекулярная масса                 | 14,15          |
| z-средняя молекулярная масса                       | 15             |
| молекулярно-массовое распределение (ММР)           | 14, 16         |
| нормальное логарифмическое распределение           | 16             |
| распределение Пуассона                             | 16             |
| распределение Шульца                               | 16             |
| напряжение                                         |                |
| напряжение рекристаллизации                        | 77             |
| предел вынужденной эластичности (предел текучести) | 72, 73         |
| нарушенное полное внутреннее отражение             | 40             |
| оптическая плотность                               | 34             |
| плавление                                          | 82             |
| поглощение                                         | 28, 32, 79, 91 |
| резонансное поглощение                             | 91             |
| полимерные стандарты                               | 12             |
| пропускание                                        | 33             |
| радиус                                             |                |
| гидродинамический радиус                           | 19, 25         |
| радиус инерции                                     | 17, 19, 24     |
| релаксация                                         | 55             |
| релаксация деформации (ползучесть)                 | 57             |
| релаксация напряжения                              | 56             |
| сверхтонкая структура спектра (СТС)                | 95             |
| светорассеяние                                     |                |
| динамическое (квазиупругое) светорассеяние         | 19             |
| статическое светорассеяние                         | 19             |
| сетчатые полимеры                                  | 51             |
| состояние полимера                                 |                |
| фазовое                                            |                |

|                                         |        |
|-----------------------------------------|--------|
| аморфное состояние полимера             | 46     |
| кристаллическое состояние полимера      | 46     |
| физическое                              |        |
| высокоэластическое состояние            | 46     |
| вязкотекучее состояние                  | 46     |
| стеклообразное состояние                | 46     |
| сорбция                                 | 8, 9   |
| спектр                                  |        |
| ИК-спектр                               | 28     |
| УФ-спектр                               | 29     |
| спектр ЭПР                              | 94     |
| атома азота                             | 95     |
| атома водорода                          | 96     |
| атома дейтерия                          | 96     |
| метильного радикала                     | 97     |
| радикала ТЕМПО                          | 99     |
| этильного радикала                      | 98     |
| спектроскопия                           |        |
| ИК-спектроскопия                        | 35     |
| УФ-спектроскопия (спектрофотометрия)    | 32     |
| ЭПР-спектроскопия                       | 89     |
| спиновая ловушка                        | 100    |
| степень кристалличности                 | 85     |
| стеклование                             | 80     |
| тангенс угла механических потерь        | 65     |
| температура                             |        |
| температура плавления                   | 53, 54 |
| температура стеклования                 | 48     |
| температура текучести                   | 50     |
| температура хрупкости                   | 73     |
| температурно-временная суперпозиция     | 68     |
| транспортные методы                     | 6      |
| теория Рэлея                            | 19, 22 |
| удерживаемый объем                      | 12     |
| универсальная калибровочная зависимость | 12     |
| уравнение                               |        |
| уравнение Вильямса-Ландела-Ферри        | 69     |
| уравнение Дебая                         | 21     |
| уравнением Эйнштейна-Стокса             | 25, 26 |
| уровень                                 |        |
| вращательный уровень                    | 32     |
| колебательный уровень                   | 32     |
| электронный уровень                     | 30     |

|                                          |       |
|------------------------------------------|-------|
| фаза                                     |       |
| неподвижная фаза                         | 8     |
| подвижная фаза                           | 8     |
| характеристическая частота               | 38    |
| хроматография                            |       |
| адсорбционная хроматография              | 9, 11 |
| гель-проникающая хроматография (ГПХ)     | 6, 11 |
| эксклюзионная хроматография              | 6     |
| хроматографическая система               | 8     |
| электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) | 89    |
| ЭПР-поглощение                           | 91    |