

54  
Я. 64



Аналитическая  
ХИМИЯ  
ПОЛИМЕРОВ

**ANALYTICAL CHEMISTRY  
OF POLYMERS**

**P a r t II**

**Analysis of Molecular Structure  
and Chemical Groups**

Edited by  
GORDON M. KLINE  
National Bureau of Standards  
Washington, D. C.

INTERSCIENCE PUBLISHERS  
A DIVISION OF JOHN WILEY AND SONS, NEW YORK — LONDON

54  
А.64

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Под редакцией Г. Клайна

ТОМ 2

Перевод с английского  
А. В. Гриба и канд. хим. наук В. А. Кронгауза

Под редакцией  
А. А. АРЕСТ-ЯКУБОВИЧА



ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва • 1965

543/545

Книга представляет собой второй том монографии, посвященной современным методам анализа полимерных материалов и исходных веществ для их синтеза (том 1 вышел в 1963 г.).

Книга содержит описание основных современных физико-химических методов, применяемых для анализа органических соединений, — спектроскопии в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой частях спектра, рентгенографии, хроматографии, масс-спектрометрии, полярографии, ЯМР- и ЭПР-спектроскопии и др. Изложены теоретические основы методов, описаны современная аппаратура и возможности применения методов для исследования структуры и состава полимеров. Приведено большое число методик анализа различных природных и синтетических высокомолекулярных веществ — пластиков, эластомеров, смол, белков, целлюлозы, волокон и т. д., а также ряда низкомолекулярных соединений, применяемых при получении и переработке полимеров.

Книга предназначена для широкого круга работников научно-исследовательских институтов и заводских лабораторий, занимающихся получением и переработкой полимерных материалов. Книга может также служить пособием для студентов старших курсов и аспирантов, изучающих химию и химическую технологию полимеров.



## ПРЕДИСЛОВИЕ

Конституция Соединенных Штатов предоставляет Конгрессу полномочия определять стандартные единицы мер и весов; исполнение этой функции, в свою очередь, возложено на Национальное бюро стандартов. В настоящее время эта задача стала значительно более сложной и широкой, чем в те дни, когда единственно важными были измерения веса, длины и объема. Теперь измерительные стандарты необходимы в любой области науки и техники, связанной с физическими или химическими измерениями. Поэтому совершенно ясно, что Национальное бюро стандартов, выполняя возложенную на него задачу, должно интенсивно изучать все важные процессы измерений и владеть точными методами измерений.

Кроме того, научно-исследовательские и промышленные лаборатории вправе ожидать от Лаборатории национальных стандартов точного определения свойств основных материалов. Обеспечение такими данными также является одной из функций, возложенных законом на Национальное бюро стандартов.

Для решения этих задач в применении к высокополимерам штатные сотрудники Отдела органических и волокнистых веществ НБС написали части 2 и 3 этой книги, чтобы собрать воедино современные сведения о методах измерений, используемых в настоящее время для определения структуры и состава макромолекул. Особое внимание уделено современным инструментальным методам анализа; многие из этих методов во время написания книги активно развивались и совершенствовались, поэтому авторам и редактору приходилось непрерывно пересматривать и пополнять публикуемые материалы.

В каждой главе части II изложены основные теоретические сведения, лежащие в основе применения инструментального метода анализа к исследованию структуры полимеров. Затем следует описание существующей аппаратуры и методических деталей. Приведены обширные данные по характеристикам полимеров, полученные с помощью различных методов анализа. Наконец, авторы дают обзор применения этих сведений для решения аналитических задач и для исследования процессов полимеризации, структуры полимеров, их стабильности и родственных проблем.

В первых трех главах части III приведены исчерпывающие сведения по идентификации полимеров с помощью систематического анализа, цветных реакций и исследований с помощью микроскопа. Две последние главы посвящены описанию важнейших достижений в применении радиохимического анализа и анализа концевых групп для расшифровки сложного состава макромолекул. Вопросы, рассматриваемые во всех главах, тесно связаны с опубликованной литературой, указанной в конце глав. Эти две части содержат широкий обзор последних достижений в современных методах анализа полимеров и дополняют приведенные в первой части книги

сведения о методах контроля, применяемых в заводских аналитических лабораториях.

Директор Национального бюро стандартов д-р А. В. Астин недавно сказал: «Пределы измерений — это пределы науки и техники, это пределы наших знаний о материальном мире и нашей способности творчески использовать эти знания». В этой книге авторы и редактор пытались определить эти пределы для науки о полимерах — области, которой во многих странах в настоящее время посвящается специальный новый журнал, а иногда и несколько журналов.

Редактор снова хочет выразить глубокую признательность и искреннюю благодарность своим коллегам за их увлеченную и кропотливую работу над соответствующими разделами II и III частей, редакционным работникам издательства за квалифицированную обработку этой трудной рукописи и своей жене Дороти за то терпение, с которым она поддерживала его в течение нескольких лет, пока готовилась эта книга.

Вашингтон, июнь 1961

*Г. М. Клайн*

# I. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЕСА И РАЗМЕРЫ МОЛЕКУЛ

*С. Г. Вайсберг, С. Ротман, М. Уэйлс*

S. G. Weissberg, S. Rothman, M. Wales (National Bureau of Standards)

## I. ВВЕДЕНИЕ

Полимеры являются типичным примером неоднородных систем как в отношении весов молекул, из которых они состоят, так и в отношении таких особенностей структуры отдельных молекул, как изомерия, разветвленность и последовательность мономерных звеньев. Следует отличать изомерию, связанную с самими мономерными звеньями (структурная изомерия), от изомерии, вызываемой различным пространственным расположением асимметричных мономерных звеньев в полимерной молекуле (стереоизомерия). Ориентация асимметричных мономерных звеньев может быть одинаковой (изотактической), чередующейся (синдиотактической) или неупорядоченной (атактической). В сополимере мономеры могут беспорядочно следовать друг за другом, группироваться в однородные блоки или располагаться так, что одни мономеры образуют главную цепь, а другие — боковые цепи (привитые сополимеры). Молекулы полимера могут быть линейными, разветвленными или сшитыми. В этой главе будет рассмотрена в основном неоднородность в отношении молекулярного веса (массы) и характеристического размера молекул.

## II. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

### 1. СРЕДНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЕСА

Для полного описания распределения по молекулярным весам химически однородного полимера необходимо указать для каждого  $i$ -го компонента число  $N_i$  молекул с молекулярным весом (массой)  $M_i$ .

На практике обычно приходится иметь дело лишь со средними молекулярными весами, а не с более детальным распределением по молекулярным весам. Вид усреднения, получаемого при измерении молекулярного веса полимера в целом, является обычно характеристикой метода измерения. Простое среднеарифметическое значение, или среднечисловой молекулярный вес, определяется следующим образом:

$$\bar{M}_n = \frac{\text{Вес молекул}}{\text{Число молекул}} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum n_i M_i, \quad (1)$$

где  $n_i = N_i / \sum N_i$  — доля молекул с молекулярным весом  $M_i$ .

Среднечисловое значение является результатом измерений, при которых вклад группы молекул, обладающих определенным молекулярным весом, в измеряемое свойство пропорционален числу молекул в этой группе; вклад каждой молекулы одинаков независимо от ее молекулярного веса. Например, среднечисловые значения получаются в результате измерения осмотического давления, подсчета числа концевых групп и измерения понижения температуры замерзания.

Средневесовой молекулярный вес является результатом измерений, при которых вклад каждой группы молекул, обладающих определенным молекулярным весом, пропорционален *весу* молекул этой группы, т. е.

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \sum \omega_i M_i, \quad (2)$$

где  $\omega_i = N_i M_i / \sum N_i M_i$  — весовая доля молекул группы  $M_i$ . Средневесовое значение получают, например, из данных по светорассеянию, по седиментационному равновесию в ультрацентрифуге и для некоторых систем из измерений вязкости.

Измерение радиального распределения градиента показателя преломления на равновесной ультрацентрифуге позволяет получить значение  $Z$ -среднего, которое определяется как

$$\bar{M}_Z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2}. \quad (3)$$

Приведем числовой пример, иллюстрирующий среднечисловое, средневесовое и  $Z$ -среднее значения. Если в полимере, содержащем две группы молекул с молекулярными весами 10 000 и 100 000, имеется одинаковое число молекул каждого типа, то при таком распределении среднечисловое значение будет равно 55 000, средневесовое — 91 818 и  $Z$ -среднее — 99 109. Если же равны *веса* обеих групп, то среднечисловое значение будет равно 18 181, средневесовое — 55 000 и  $Z$ -среднее — 91 818. Обычно  $M_n \ll M_w \ll M_Z$ ; знак равенства относится к строго однородному полимеру.

Если аддитивное свойство  $P_i$  раствора полимера, в котором концентрация  $i$ -й группы равна  $c_i$ , связано с молекулярным весом этой группы  $M_i$  посредством уравнения  $P_i = K M_i^a c_i$  ( $K$  и  $a$  — константы), то полное измеряемое значение этого свойства, полученное суммированием по всем группам, будет

$$P = \sum P_i = K \sum M_i^a c_i. \quad (4)$$

Средний молекулярный вес  $\bar{M}_p$  можно определить следующим образом. Если все молекулы обладают молекулярным весом  $\bar{M}_p$ , то полимер должен обладать свойством  $P$ , т. е.

$$P = K \bar{M}_p^a c = K \sum M_i^a c_i, \\ \bar{M}_p^a = \frac{\sum c_i M_i^a}{c} = \frac{\sum \omega_i M_i^a}{\sum \omega_i M_i^{1+a}} = \frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i}. \quad (5)$$

Сразу видно, что при  $a = 1$  получается средневесовое значение, определенное выше, а при  $a = -1$  — среднечисловое значение. (О средневязкостном молекулярном весе при других значениях  $a$  см. раздел IV-3.) Другие способы усреднения молекулярного веса и соотношения между средними значениями обсуждаются в разделе VII (методы ультрацентрифугирования).

## 2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВЕСАМ

Интегральная функция распределения по весу определяется выражением

$$W_x = \sum_{i=1}^x \omega_i, \quad (6)$$

где  $\omega_i$  — весовая доля молекул с длиной цепи  $i$ . Таким образом,  $W_x$  — весовая доля молекул с длиной цепи, равной или меньшей  $x$ . Дифференциальная

функция распределения по весу имеет вид

$$w_x = dW_x/dM_x. \quad (7)$$

Распределение по числу (распределение по частоте) определяется как

$$n_x = (1/M_x) (dW_x/dM_x). \quad (7a)$$

Если требуется получить кривую этого типа, необходимо точно определить среднечисловой молекулярный вес каждой фракции. Для многих практических целей при построении графика распределения вместо шкалы молекулярного веса часто применяют шкалу характеристической вязкости.

Построение кривой распределения по молекулярным весам можно осуществить несколькими способами. Если полимер разделен на фракции, достаточно гомогенные по отношению к молекулярному весу, то распределение по молекулярным весам можно получить следующим способом, описанным Холлом [91]. (Теория процесса фракционирования описана в разделе III.)

Для узких фракций отношение  $\bar{M}_w$  к  $\bar{M}_n$  близко к 1, поэтому способ определения молекулярного веса  $M$  не имеет существенного значения. Молекулярный вес можно определить любым способом, например по осмотическому давлению, по светорассеянию или даже по соотношению между характеристической вязкостью и молекулярным весом. Только при этом условии можно получить однозначную кривую распределения; если  $\bar{M}_w \neq \bar{M}_n$ , форма кривой будет зависеть от выбора метода исследования.

Результаты фракционирования низкомолекулярного полистирола представлены во второй и третьей колонках табл. 1. Молекулярные веса (четвертая колонка) вычислены по соответствующему соотношению между молекулярным весом и вязкостью. На рис. 1 каждая вертикальная ступенька представляет изменение веса фракций полимера (пятая колонка табл. 1), а соответствующая ей абсцисса — молекулярный вес фракции. Проводя плавную кривую по возможным серединам вертикальных отрезков, получают интегральную кривую распределения по весу (метод Марка и Рафа [132]).

Практически удобнее, особенно если проводится повторное фракционирование, рассчитывать положение средних точек вертикальных ступенек, а не вычерчивать ступенчатую кривую. На график наносят значения исправленного кумулятивного веса фракции —  $W_x - \frac{1}{2}(w_x)$  и соответствующие им значения  $M_x$ . Значения исправленного кумулятивного веса фракции приведены в шестой колонке табл. 1. Точки, обозначенные на рис. 1 светлыми кружками, вычислены именно таким методом; эти точки определяют интегральную кривую, соответствующую уравнению (6). При использовании описанного метода предполагается, что каждая фракция имеет симметричное распределение по молекулярному весу и не содержит молекул, молекулярный вес которых больше или меньше среднего молекулярного веса последующей или предыдущей фракции, т. е. фракции почти не перекрываются.

Кривую дифференциального распределения по весу [уравнение (7)] получают графическим дифференцированием интегральной кривой. Для этого строят график величин наклона касательных к этой кривой  $dW_x/dM_x$  при соответствующих значениях  $M_x$ , взятых через подходящие интервалы. Цифры в предпоследней колонке табл. 1 получены на основании интегральной кривой на рис. 1 и использованы при построении дифференциальной кривой распределения по весу, приведенной там же.

Если параметры распределения по весу разделить на соответствующие значения молекулярных весов, то получаются параметры распределения по числу (последняя колонка табл. 1). Зависимость этих величин от молекулярного веса выражается кривой распределения по числу, также приведенной на рис. 1.

Общий вес фракций, полученных из 5 г полимера, составил 4,58 г. Весьма заметная потеря вещества, вероятно, обусловлена неполнотой осаждения низкомолекулярной части. Это можно проверить, вычислив величину

$$\sum_{j=1}^{j=25} [\eta]_j w_j, \quad (8)$$

Таблица 1

## Экспериментальные данные по фракционированию [91]

Номер фракции	Вес фракции, мг	Характеристическая вязкость $[\eta]_j$ , дл/г	Молекулярный вес $M_p \cdot 10^{-3}$	Кумулятивный вес фракции	Исправленный кумулятивный вес фракции	Распределение по весу $\frac{dW_x}{dM_x} \cdot 10^6$	Распределение по числу $\frac{1}{M_x} \frac{dW_x}{dM_x} \cdot 10^{10}$
1	44,3	2,82	1750	1,000	0,995	—	—
2	136,7	2,29	1300	0,990	0,975	—	—
3	91,8	1,77	860	0,960	0,950	0,2	0,0023
4	100,0	1,62	780	0,940	0,929	—	—
5	104,4	1,48	680	0,919	0,907	0,3	0,0044
6	148,2	1,38	610	0,896	0,879	—	—
7	62,7	1,20	500	0,863	0,857	—	—
8	300,0	1,06	420	0,850	0,817	0,6	0,0143
9	141,5	0,923	345	0,784	0,768	0,8	0,0232
10	190,5	0,875	315	0,753	0,732	—	—
11	280,9	0,760	260	0,712	0,681	1,3	0,0500
12	223,1	0,673	219	0,650	0,626	1,6	0,0731
13	248,1	0,615	192	0,602	0,575	—	—
14	207,6	0,568	175	0,548	0,525	—	—
15	209,1	0,548	168	0,502	0,479	2,3	0,137
16	315,4	0,462	131	0,456	0,422	3,0	0,229
17	205,1	0,442	121	0,388	0,365	—	—
18	336,0	0,365	92	0,342	0,306	3,9	0,424
19	137,1	0,346	84	0,269	0,254	4,1	0,488
20	145,2	0,317	74	0,240	0,224	4,6	0,622
21	286,3	0,279	62	0,208	0,176	—	—
22	221,3	0,250	53	0,145	0,121	3,6	0,679
23	247,6	0,202	39	0,097	0,070	2,6	0,667
24	135,3	0,125	19	0,043	0,028	—	—
25	61,7	0,067	8	0,013	0,007	1,5	1,875

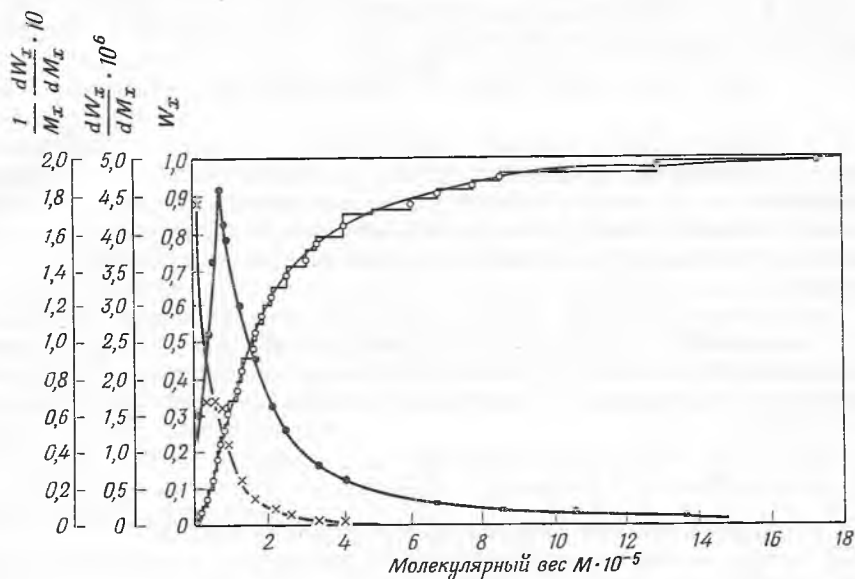
где  $[\eta]_j$  и  $w_j$  — характеристическая вязкость и весовая доля  $j$ -й фракции соответственно. Полученное значение 0,70 несколько больше характеристической вязкости исходного полимера ( $[\eta] = 0,64$ ). Таким образом, расхождение объясняется потерей низкомолекулярного вещества. Рекомендуется всегда производить такое суммирование при анализе результатов фракционирования. Если происходит деструкция полимера, то значение характеристической вязкости, вычисленное суммированием, будет существенно ниже ее исходного значения.

Анализ результатов фракционирования с помощью изложенного графического метода связан с двумя серьезными ограничениями: 1) *недостаточной объективностью* — неправильности в интегральной кривой возрастают при дифференцировании и могут вызвать появление ложных пиков (при получении сомнительных кривых с многими пиками следует проводить повторное независимое фракционирование); 2) *пренебрежением взаимным перекрыванием фракций*, что может весьма сильно влиять на оценку количеств полимера с очень большим или очень малым молекулярным весом.

Для перекрывающихся негомогенных фракций с искаженным распределением Билл [20] предложил способ построения функции распреде-



ления, учитывающий ширину и асимметричность каждой фракции. Метод Билла имеет то преимущество, что требует меньшего числа фракций (если они имеют мономодальное распределение). Поскольку, однако, этот метод



Р и с. 1. Кривые распределения по молекулярным весам, полученные на основании экспериментальных данных по фракционированию полистирола [91].

○ интегральное распределение по весу; ● дифференциальное распределение по весу;  
× распределение по числу.

связан с трудоемкими вычислениями, его можно рекомендовать для обычной работы только в том случае, если исследователь располагает быстродействующей вычислительной машиной (см. также [49]).

Другие функции распределения и их приложение к анализу распределения по молекулярному весу обсуждаются в работах Бута и Бизона [27].

### 3. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА

Коллигативными являются (по определению) свойства, зависящие только от числа частиц. По мере того как концентрация растворенного вещества в разбавленных растворах приближается к нулю, активность растворенного вещества становится пропорциональной его мольной доле. Поэтому в очень разбавленных растворах понижение активности *растворителя* равно мольной доле растворенного вещества. Следовательно, измерив понижение активности растворителя при известной весовой концентрации растворенного вещества, можно вычислить молекулярный вес последнего. В принципе можно непосредственно измерить активность растворителя по отношению  $p/p_0$ , где  $p$  — равновесное давление паров растворителя над раствором полимера, а  $p_0$  — равновесное давление паров над чистым растворителем при той же температуре. Такое прямое определение понижения активности обычно не отличается ни удобством, ни точностью [175, 206]. Предпочитают косвенные методы, а именно: эбуллиоскопию, криоскопию, изотермическую перегонку и осмометрию. Последний метод,

нашедший широкое применение, подробно рассмотрен в разделе V; детальное изложение первых трех методов дано в монографии Боннара, Димбата и Стросса [26].

Можно показать, что при бесконечном разбавлении изменение температуры  $\Delta T_b$ , необходимое для повышения давления паров от  $p$  до  $p_0$ , определяется следующим выражением [64]:

$$\lim_{c \rightarrow 0} (\Delta T_b/c) = (RT^2/qL_v) (1/M), \quad (9)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $q$  — плотность растворителя;  $L_v$  — скрытая теплота испарения, вычисленная на 1 г;  $c$  — концентрация растворенного вещества, г/мл;  $M$  — молекулярный вес растворенного вещества. Определение молекулярного веса по повышению температуры кипения методом Мензиса — Райта описано в т. 1, стр. 254.

При криоскопическом методе используют следующее соотношение между понижением температуры  $\Delta T_f$ , необходимым для того, чтобы активность растворителя стала равной активности чистого растворителя при температуре его плавления, и молекулярным весом растворенного вещества  $M$  [64]:

$$\lim_{c \rightarrow 0} (\Delta T_f/c) = (RT^2/qL_f) (1/M), \quad (10)$$

где  $L_f$  — скрытая теплота плавления, вычисленная на 1 г.

По методу изотермической перегонки понижение активности находят путем измерения скорости перегонки растворителя из сосуда с чистым растворителем в сосуд с исследуемым раствором и сравнения ее при прочих равных условиях со скоростью перегонки из чистого растворителя в сосуд с эталонным раствором [79, 175].

Во всех этих методах — эбуллиоскопии, криоскопии и изотермической перегонке — необходимо применять экстраполяцию к бесконечному разбавлению, а также чрезвычайно точно контролировать и измерять температуру. Например, 1%-ный раствор полимера с молекулярным весом 50 000 дает изменение температуры кипения или замерзания порядка 0,001°. Последние усовершенствования прецизионной дифференциальной термометрии позволяют определять разности температур, соответствующие кажущимся молекулярным весам порядка 30 000 [170, 175].

### III. ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ

Поскольку полимеры представляют собой, как правило, неоднородные системы, фракционирование, т. е. разделение на почти однородные части, приобретает большое значение для исследования распределения по молекулярным весам или для изучения соотношений между молекулярным весом и другими свойствами.

Ниже рассмотрен в основных чертах процесс фракционирования в соответствии с трактовкой, разработанной Флори [64]. Теоретические вопросы более подробно рассмотрели Томпа [206], Флори [64] и Шульц [186], а детальное обсуждение методов можно найти в обзорах Крэга и Хамершлага [45] и Холла [91].

Если при охлаждении растворимость полимера в каком-либо растворителе падает, то можно найти температуру, при которой раствор разделяется на две несмешивающиеся фазы, между которыми распределяется данный полимер. Обе эти фазы могут быть жидкими или одна из них — полу-

кристаллической. Теория и практика фракционирования лучше разработаны для первого случая.

Распределение полимера между двумя несмешивающимися фазами определяется требованием равенства в обеих фазах химических потенциалов растворителя и каждой гомогенной части разделяемого полимера. Химические потенциалы полимерных фракций зависят от молекулярного веса. Приложение критерия равенства химических потенциалов в обеих фазах к полимеру, растворенному в одном растворителе, дает

$$v_x = v_x e^{\sigma x}, \quad (11)$$

где  $v_x$  и  $v_x'$  — объемные доли полимера с относительным размером  $x$  в разбавленной и концентрированной фазах соответственно;  $\sigma$  — параметр, зависящий от относительных количеств всех разновидностей полимера в каждой фазе и от константы взаимодействия  $\chi_1$ ;  $x$  — отношение размера молекулы растворенного вещества к размеру молекулы растворителя;

$$\sigma = v_2(1 - 1/\bar{x}_n) - v_2'(1 - 1/\bar{x}_n') + \chi_1 - (1 - v_2)^2 - (1 - v_2')^2, \quad (12)$$

где  $\bar{x}_n$  и  $\bar{x}_n'$  — среднечисловые отношения размеров в обеих фазах;  $v_2$  и  $v_2'$  — объемные доли растворенного вещества в разбавленной и концентрированной фазах соответственно.

Если  $V$  и  $VR$  — объемы фаз при равновесии ( $R$  — отношение объемов обеих фаз), то доля  $f_x$  компонента с размером  $x$  в разбавленной фазе определяется выражением

$$f_x = 1/[1 + R(v_x'/v_x)] \quad (13)$$

или

$$f_x = 1/(1 + Re^{\sigma x}). \quad (14)$$

Тогда доля  $f_x'$  в концентрированной фазе определяется как

$$f_x' = Re^{\sigma x}/(1 + Re^{\sigma x}). \quad (15)$$

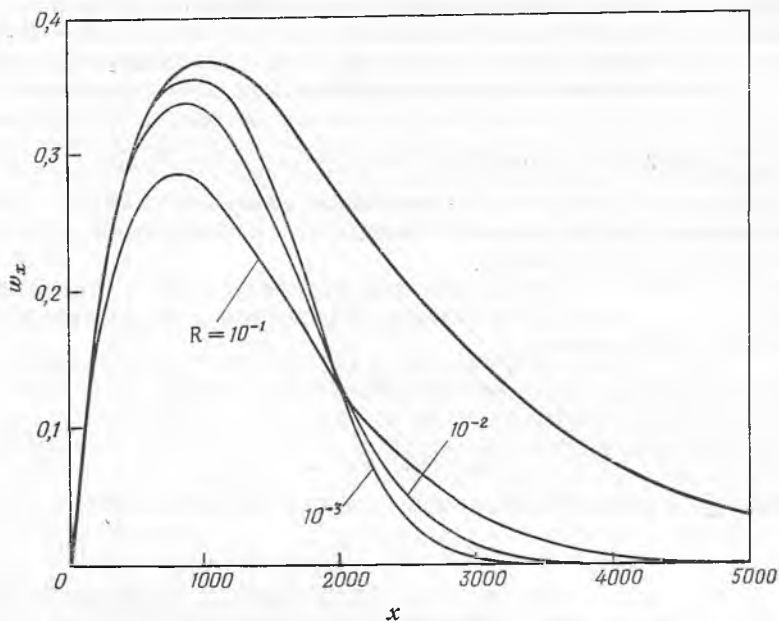
Если при охлаждении раствора неоднородного полимера в большом объеме плохого растворителя значение  $\chi_1$  превышает критическую величину, то происходит разделение фаз. Если начальная концентрация меньше той, при которой достигается максимальная температура осаждения [64, рис. 121], то  $R < 1$ , т. е. разбавленная фаза будет иметь больший объем. В этом случае все полимерные частицы более растворимы в осажденной фазе и отношение  $v_x'/v_x$  экспоненциально возрастает с увеличением  $x$ . Однако при  $R < 1$  более мелкие, хуже разделяющиеся частицы будут находиться преимущественно в разбавленной фазе, большей по объему, а более крупные частицы — в более концентрированной фазе. В этом и состоит сущность фракционирования с помощью осаждения.

Распределение полимера между двумя фазами при нескольких значениях  $R$  показано на рис. 2. Верхняя кривая показывает распределение по молекулярным весам полимера в целом. Значения  $R$  равны  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  и  $10^{-1}$ ;  $f_x$  выбрано равным  $1/2$  при  $x = 2000$  [64, стр. 561]. Максимум на кривой зависимости температуры осаждения от концентрации расположен около  $v_2 = 1/\sqrt{x}$ . Следовательно, для того чтобы при молекулярном весе  $10^6$  ( $x \approx 10^4$ ) быть уверенным в выполнении условия  $R < 1$ ,  $v_2$  должно быть меньше  $10^{-2}$ . Предпочтительнее производить фракционирование при значительно более низких концентрациях.

Все это относится к случаю однократного фракционирования. Можно получить более узкие фракции, применяя повторное осаждение и собирая

перекрывающиеся фракции. Однако существует предел целесообразности, определяемый стоимостью, потерей фракций и деструкцией в ходе обработки [194].

Следует подчеркнуть, что даже при оптимальных условиях молекулярный вес каждой фракции все-таки колеблется в некоторых пределах. Соответствующие расчеты были проделаны Шульцем [183] (рис. 3). Верхняя кривая отражает первоначальное распределение. Пунктирные кривые показывают распределение полимера в разбавленной фазе после каждого из осаджений, а нижние сплошные кривые — распределение в отдельных фракциях (в осадках). Отношение объемов  $R = 10^{-3}$ .



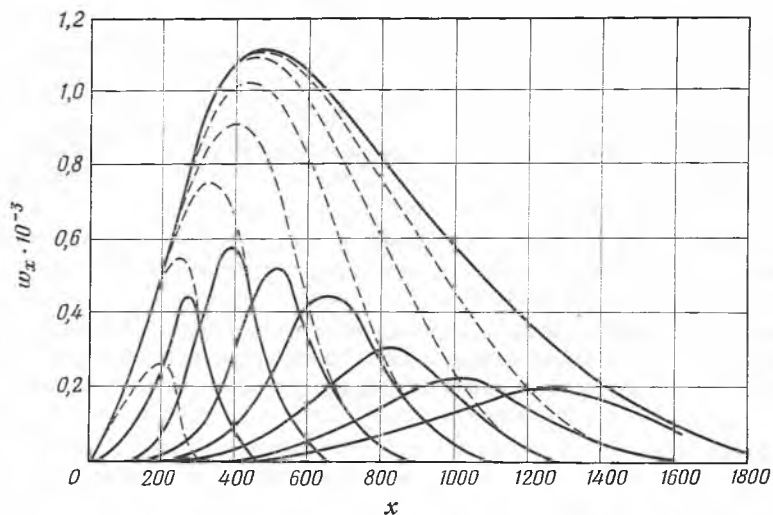
Р и с. 2. Расчетное разделение полимера, весовое распределение которого соответствует верхней кривой, путем осаднения при  $R=10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-1}$  [64].

Соответствующие значения  $\sigma$ , произвольно выбранные так, чтобы в каждом случае  $f_x = 1/2$  при  $x = 2000$ , равны  $3,456 \cdot 10^{-3}$ ,  $2,303 \cdot 10^{-3}$  и  $1,151 \cdot 10^{-3}$ .

Наряду с фракционированием, вызванным изменением растворимости при охлаждении, можно изменять растворимость за счет изменения состава раствора при постоянной температуре. Это можно осуществить либо добавлением осадителя, либо преимущественным испарением хорошего растворителя из его смеси с плохим растворителем. Однако трехкомпонентная система не является полным эквивалентом двухкомпонентной [64, стр. 553].

Процесс фракционирования можно проводить в обратном направлении, действуя смесями растворителей с последовательно возрастающей растворяющей способностью на твердый полимер или на его очень концентрированный раствор. Этот метод называют фракционным растворением. Вообще говоря, предполагается, что преимуществом этого метода является возможность выделения высокомолекулярных продуктов с меньшей вероятностью загрязнения их низкомолекулярными. Однако это не всегда удается осуществить на практике. Основной недостаток метода фракционного растворения состоит в трудности достижения равновесия

между твердым полимером и смесью растворителей. Эту трудность можно частично обойти, если наносить очень тонкую пленку полимера на металлическую фольгу или применять насадочную колонку.



Р и с. 3. Расчетное построение распределения для восьми фракций, выделенных при первоначальном распределении, соответствующем верхней кривой [64].

— — — распределение полимера, остающегося в разбавленной фазе после каждого последующего осаждения с  $R = 10^{-3}$  в каждом случае; — — — распределение в каждом осадке, полученное вычитанием соседних пунктирных кривых.

Перечисленные методы фракционирования позволяют выделить отдельные фракции как таковые\*. Молекулярные веса этих фракций следует затем определять методами осмометрии, светорассеяния, ультрацентрифугирования или вискозиметрии. Некоторые другие методы «фракционирования», позволяющие производить анализ распределения по молекулярным весам без выделения отдельных фракций, приведены в табл. 2. Материал для этой таблицы взят из обзора Холла [91], посвященного методам фракционирования.

Таблица 2

## Методы фракционирования [91]

Метод	Сущность метода	Литература
Препаративное фракционирование		
Осаждение добавлением осадителя	Преимущественное осаждение высокомолекулярной части из раствора полимера добавлением совместимого с раствором осадителя	3, 62
Осаждение испарением растворителя	Преимущественное осаждение высокомолекулярной части из раствора полимера в смеси растворитель — осадитель в результате испарения более летучего растворителя	8, 81

\* Фракционирование полимеров методом экстрагирования в колонке подробно описано в разделе X-V-1. — Прим. ред.

Метод	Сущность метода	Литература
Осаждение охлаждением	Преимущественное осаждение высокомолекулярной части из горячего раствора полимера в результате регулируемого охлаждения	225
Последовательное экстрагирование	Экстрагирование полимера жидкостями, растворяющая способность которых по отношению к данному полимеру последовательно возрастает	102
Экстрагирование коацервата	из Преимущественное экстрагирование низкомолекулярной части из жидкого коацервата (фаза, богатая полимером)	51, 77, 88, 128
Экстрагирование пленки	из Экстрагирование полимера, нанесенного тонким слоем на металлическую фольгу, смесями растворитель — осадитель, последовательно обогащаемыми растворителем	70
Экстрагирование в колонке	Экстрагирование полимера, распределенного в колонке на носителе, растворителями с последовательно возрастающей растворяющей способностью	49, 50, 69
Экстрагирование в колонке с градиентом температуры	Экстрагирование полимера из насадочной колонки, имеющей градиент температуры. В сочетании с градиентом растворяющей способности это обуславливает многократное растворение и осаждение в колонке	9
Распределение	Распределение макромолекул между двумя несмешивающимися растворителями в соответствии с их молекулярным весом	4, 182
Диффузия	Полимер приводят в соприкосновение с подходящим растворителем; короткие макромолекулы диффундируют в раствор быстрее, чем длинные	173
Диализ	Применение мембран с соответствующими размерами пор для контроля проникновения молекул различной длины	89
Хроматографическая адсорбция	Адсорбция молекул полимера носителем, зависящая от их молекулярного веса	18, 42, 113
<b>Аналитическое фракционирование</b>		
Ультрацентрифугирование	Измерение скорости седиментации, которая зависит от размера молекул, в сильном центробежном поле	115, 119
Турбидиметрическое титрование	Осаждение полимера из очень разбавленного раствора постепенным добавлением осадителя. В отсутствие коагуляции количество осажденного полимера можно измерить по увеличению оптической плотности раствора	92, 140, 156, 163
Метод объема геля	Аналогичен предыдущему, но с применением более высоких концентраций. Вес полимера определяют по объему геля, выделяющегося после каждого добавления осадителя	28



## IV. ВИСКОЗИМЕТРИЯ

## 1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Вязкость разбавленного раствора полимера может дать ценные сведения о гибкости полимерной молекулы, ее объеме и форме и о взаимодействии между молекулами полимера и растворителя. В данном разделе лишь кратко описаны измерения вязкости и их интерпретация. Исчерпывающее изложение этого вопроса можно найти в соответствующих монографиях [19, 165, 166].

Отношение напряжения сдвига к скорости сдвига (или к градиенту скорости) называют коэффициентом вязкости жидкости или, менее строго, вязкостью. Жидкости, для которых это отношение постоянно, называют ньютоновскими жидкостями, а все остальные — неньютоновскими.

Относительная вязкость раствора  $\eta_{отн}$  — это отношение вязкости раствора  $\eta$  к вязкости растворителя  $\eta_0$ . Она зависит от концентрации растворенного вещества. Зависимость относительной вязкости  $\eta_{отн}$  от концентрации  $c$  можно выразить в виде степенного ряда

$$\eta_{отн} = \eta/\eta_0 = 1 + A_0c + A_1c^2 + A_2c^3 + \dots \quad (16)$$

Инкремент вязкости ( $\eta_{отн} - 1$ ) называют удельной вязкостью ( $\eta_{уд}$ ). Удельную вязкость, отнесенную к единице концентрации, называют приведенной удельной вязкостью или просто приведенной вязкостью; она выражается в виде

$$\eta_{уд}/c = (\eta_{отн} - 1)/c = A_0 + A_1c + A_2c^2 + \dots \quad (17)$$

Для теории вязкости разбавленных растворов представляет интерес значение приведенной вязкости при бесконечном разбавлении. По определению

Таблица 3

## Существующая и предлагаемая терминология вискозиметрии

Употребляемое название	Употребляемое обозначение	Предлагаемое название	Предлагаемое обозначение <sup>а</sup>
Вязкость раствора	$\eta$	Вязкость раствора	$\eta$
Вязкость растворителя	$\eta_0$	Вязкость растворителя	$\eta_0$
Кинематическая вязкость	$\nu$	Отношение вязкости к плотности	$\eta/\rho$
Относительная вязкость	$\eta_{отн}$	Отношение вязкостей раствора и растворителя	$\eta/\eta_0$
Приведенная удельная вязкость	$\eta_{уд}/c$	Число вязкости	—
Логарифмическая приведенная вязкость	$(1/c) \ln \eta_{отн}$	Логарифмическое число вязкости	—
Характеристическая вязкость	$[\eta]$	Предельное число вязкости	—

<sup>а</sup> Предлагаемая единица концентрации — количество растворенного вещества в граммах на 1 мл раствора (обычно в вискозиметрии измеряют концентрации в граммах на 1 дл).



эта величина равна коэффициенту  $A_0$  уравнения (17); ее называют характеристической вязкостью  $[\eta]$ .

Все эти производные функции не имеют размерности вязкости. В частности, характеристическая вязкость имеет размерность обратной концентрации. Международный союз теоретической и прикладной химии предложил называть вязкостью только такие величины, которые имеют размерность вязкости [104]. В табл. 3 перечислены общепринятые термины и те названия, которые предложены взамен их.

## 2. КАПИЛЛЯРНЫЙ ВИСКОЗИМЕТР

### А. Устройство и калибровка

Хотя вязкость можно измерять многими способами, для этой цели, вероятно, чаще всего применяется очень простой прибор — капиллярный вискозиметр.

В капиллярном вискозиметре, в котором движущей силой является сила тяжести, вязкость  $\eta$  определяется соотношением

$$\eta/\rho = At - B/t, \quad (18)$$

где  $t$  — время истечения определенного объема жидкости  $V$ ;  $\rho$  — плотность жидкости;  $A$  и  $B$  — константы. Эти константы имеют следующее значение:

$$A = \pi r^4 h g / 8V(L + nr), \quad B = mV / 8\pi(L + nr), \quad (19)$$

где  $h$  — среднее расстояние по высоте между уровнями жидкости в верхнем и нижнем резервуаре;  $g$  — ускорение силы тяжести;  $L$  — длина капилляра;  $r$  — радиус капилляра;  $m$  и  $n$  — константы. Член  $nr$  — поправка на концевой эффект;  $B/t$  — поправка на кинетическую энергию. Можно показать, что относительная ошибка в том случае, если не вводят поправку на кинетическую энергию, определяется как

$$\Delta\eta/\eta = [ghr^4 m / 64(L + nr)^2] (\rho^2 / \eta). \quad (20)$$

Следовательно, для того чтобы эта ошибка была сведена к минимуму,  $h$ ,  $r$  и  $\rho/\eta$  должны быть малыми, а  $L$  — большой. В вискозиметрах с вертикальными капиллярами величины  $h$  и  $L$ , конечно, связаны друг с другом. Нижний предел для  $r$  определяется возможностью засорения капилляра. Другие детали вискозиметра описаны в работах Барра [19] и Филиппова [166].

На практике константы  $A$  и  $B$  уравнения (18) определяют экспериментально [122], измеряя время истечения жидкостей с известными вязкостью и плотностью и строя график зависимости  $\eta/\rho t$  от  $1/t^2$ . Отрезок, отсекаемый полученной прямой на оси ординат, дает  $A$ , а ее наклон равен  $-B$ . Для калибровки можно использовать либо набор жидкостей, охватывающий соответствующую область изучаемых свойств, либо одну и ту же жидкость при различных температурах.

### Б. Влияние градиента скорости

Измерения вязкости растворов полимеров осложняются тем, что вязкость зависит от градиента скорости (скорости сдвига). Этот эффект в большей степени проявляется в случае гибких молекул с большим молекулярным весом. В этом случае данные, полученные при определенном значении напряжения сдвига, необходимо экстраполировать к нулевому градиенту

скорости. Напряжение сдвига можно изменять, регулируя внешнее давление, наклон капилляра  $h$ , а также применяя различные резервуары или капилляры.

Напряжение сдвига меняется вдоль поперечного сечения капиллярной трубки. На оси трубки оно равно нулю, а у стенки достигает максимального значения  $\sigma_m = pr/2L$  ( $p$  — разность давлений,  $L$  — длина). Для ньютоновских жидкостей максимальный градиент скорости равен  $\sigma_m/\eta$ . Для неньютоновских жидкостей градиент скорости у стенки капилляра вискозиметра  $d\gamma/dt$  дается уравнением [166]

$$(d\gamma/dt)_m = 3D/4 + (\sigma_m/4)(dD/d\sigma), \quad (21)$$

где  $D = (4/\pi r^3)(V/t)$ .

Для очень точных работ при низких концентрациях можно рекомендовать вращательный вискозиметр Куэтта, который имеет приблизительно постоянный градиент скорости во всем рабочем пространстве [54, 166].

### В. Обработка результатов

Отношение вязкости к плотности  $\eta/\rho$  (кинематическую вязкость  $\nu$ ) можно получить из данных по времени истечения, применяя уравнение (18). Для относительной вязкости имеем

$$\eta_{отн} = \eta/\eta_0 = \rho\nu/\rho_0\nu_0, \quad (22)$$

где индекс 0 относится к растворителю. Характеристическую вязкость получают экстраполяцией функций  $(1/c)(\eta_{отн} - 1)$  или  $(1/c) \ln \eta_{отн}$  к нулевой концентрации. Если поправка на кинетическую энергию  $B/t$  пренебрежимо мала, то отношение времен истечения  $t/t_0$  равно  $\nu/\nu_0$ . Если плотность  $\rho$  выражается через концентрацию как

$$\rho = \rho_0 + a_1c, \quad (23)$$

то «кинематическая» характеристическая вязкость  $[\nu]$  будет связана с характеристической вязкостью соотношением

$$[\eta] = [\nu] + a_1. \quad (24)$$

Было найдено, что для очень многих систем полимер — растворитель коэффициент  $A_1$  в развернутом выражении для относительной вязкости [уравнение (16)] пропорционален  $A_0^2$ , причем константа пропорциональности  $k'$  характерна для данного сочетания полимер — растворитель и не зависит от молекулярного веса. Тогда выражение для приведенной вязкости принимает вид

$$\eta_{уд}/c = [\eta] + k'[\eta]^2c + A_2c^2 + \dots \quad (25)$$

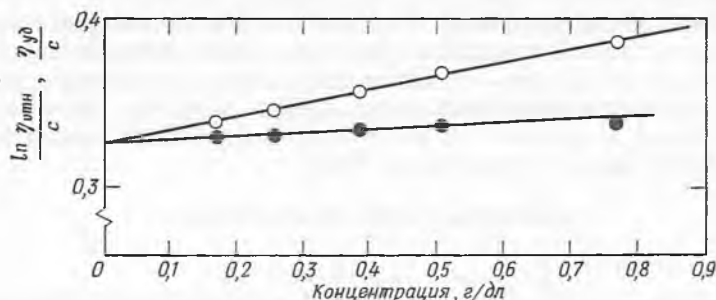
Первые два члена дают известное уравнение Хаггинса [103].

Функцию  $(1/c) \ln \eta_{отн}$  можно разложить в степенной ряд

$$(1/c) \ln \eta_{отн} = [\eta] + \beta[\eta]^2c + B_2c^2 + B_3c^3 + \dots, \quad (26)$$

причем легко показать, что  $k' = 1/2 + \beta$ . Это соотношение, а также тот факт, что прямые, соответствующие уравнениям (25) и (26), должны пересекать ось ординат в общей точке, являются полезными средствами проверки. На рис. 4 показаны функции  $\eta_{уд}/c$  и  $(1/c) \ln \eta_{отн}$  для фракций

полистирола. Исчерпывающее изложение графических методов вискозиметрии можно найти в статье Хеллера [95].



Р и с. 4. Изменение приведенной удельной вязкости и приведенной логарифмической вязкости раствора фракции А полистирола в циклогексане при 35° в зависимости от концентрации [147].

Вязкость определена на вискозиметре Уббелюде; введены поправки на кинетическую энергию; ○ приведенная удельная вязкость; ● приведенная логарифмическая вязкость

### 3. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ ПО ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ

Основная схема теории вязкости Флори — Фокса оказалась полезной для установления зависимости между характеристической вязкостью и параметрами молекулярной структуры и термодинамическими параметрами [64].

Характеристическую вязкость рассматривают как меру эффективного гидродинамического удельного объема, выражаемого следующим образом:

$$[\eta] = \Phi (\bar{r}^2)^{3/2} / M = \Phi (\bar{r}_0^2 / M)^{3/2} M^{1/2} \alpha^3 = KM^{1/2} \alpha^3, \quad (27)$$

где  $(\bar{r}^2)^{1/2}$  — среднеквадратичное расстояние между концами линейной (неразветвленной) молекулы;  $M$  — ее молекулярный вес;  $\Phi$  — универсальная константа. В реальных молекулах значение  $(\bar{r}^2)^{1/2}$  зависит от жесткости цепи, пространственных затруднений, а также от растворителя и температуры. Эталонное значение  $(\bar{r}_0^2)^{1/2}$  относится к идеальной молекуле полимера, размеры которой определяются статистикой беспорядочно свернутого клубка и зависят только от длин связей и фиксированных валентных углов, а не от каких бы то ни было внутримолекулярных возмущений. Реальные цепи сравнивают с невозмущенными при помощи «фактора растяжения»  $\alpha = (\bar{r}^2 / \bar{r}_0^2)^{1/2}$ . Можно показать, что  $\bar{r}_0^2 / M$  не зависит от молекулярного веса; отсюда следует постоянство значения  $K$ .

Согласно теории Флори, при температуре, при которой молекулы имеют невозмущенную конфигурацию,  $\alpha = 1$  и характеристическая вязкость строго пропорциональна  $M^{1/2}$ . Это было экспериментально установлено для самых разнообразных полимеров. Поэтому можно считать, что изменение  $[\eta]$  в зависимости от температуры  $T$  и растворителя обусловлено факторами, действующими на  $\alpha$ . Величина фактора растяжения связана с термодинамическими параметрами  $\bar{\Delta S}_1$  (парциальная мольная энтропия разбавления) и  $\bar{\Delta H}_1$  (парциальная мольная теплота разбавления) следующим соотношением [64]:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = (2C_m / RTv_2^2) (T\bar{\Delta S}_1 - \bar{\Delta H}_1) M^{1/2}, \quad (28)$$

где  $C_m$  — константа;  $v_2$  — объемная доля растворенного вещества; индексы 1 и 2 относятся к растворителю и растворенному веществу соответственно. В «хороших» растворителях величина  $\overline{\Delta H}_1$  отрицательна; в очень плохих растворителях эта величина может быть положительной. Величина  $\overline{\Delta S}_1$  всегда положительна. Следовательно, в хороших растворителях величина  $\alpha$  больше, чем в плохих. Значение  $\alpha = 1$  соответствует  $T_0 = \overline{\Delta H}_1 / \overline{\Delta S}_1$ .

Показано, что для многих систем полимер — растворитель справедливо эмпирическое соотношение между характеристической вязкостью и молекулярным весом  $[\eta] = KM^a$  [165]. Значения  $K$  и  $a$  зависят от полимера, растворителя, структуры полимера, неоднородности образца, температуры и других факторов. Для линейных полимеров показатель степени  $a$  колеблется от 0,5 до 1,0.

Таблица 4

Соотношение между характеристической вязкостью и молекулярным весом для некоторых систем полимер — растворитель при 30° по данным лаборатории фирмы «Ром и Хаас» [198]

$$\text{Уравнение: } [\eta] = KM_0^a \text{ (дл/г)}$$

Полимер <sup>а</sup>	Растворитель	$\alpha$	$K \cdot 10^5$	Метод <sup>б</sup>	Изученные полимеры	Изученные пределы молекулярных весов	Примечания
ПММА	Бензол	0,76	5,2	I	10 фракций	$4,6 \cdot 10^4 - 2,6 \cdot 10^6$	$M \geq 34\ 000$
	Бензол	0,43	166	I	5 »	$2,6 \cdot 10^3 - 3,4 \cdot 10^4$	$M \leq 34\ 000$
	Хлороформ	0,80	4,8	II	5 »	$1,2 \cdot 10^5 - 2,4 \cdot 10^6$	
	Дихлорэтан	0,77	5,3	II	8 »	$5,67 \cdot 10^4 - 2,4 \cdot 10^6$	
	Метилэтилкетон	0,72	6,7	II	3 »	$5,67 \cdot 10^4 - 1,7 \cdot 10^6$	
	Ацетон	0,71	6,4	II	5 »	$5,67 \cdot 10^4 - 2,4 \cdot 10^6$	
	Толуол	0,71	7,0	II	6 »	$1,65 \cdot 10^5 - 2,4 \cdot 10^6$	
	Метилметакрилат	0,71	7,5	II	3 »	$5,3 \cdot 10^5 - 1,55 \cdot 10^6$	
	Метилизобутират	0,67	9,9	II	6 »	$1,65 \cdot 10^5 - 2,4 \cdot 10^6$	
	Ацетоннитрил	0,50	39,3	II	5 »	$9,2 \cdot 10^4 - 2,4 \cdot 10^6$	
ПМА	Бензол	0,78	$(4,50 \pm \pm 0,03)$	I	7 фракций и 7 нефракционированных полимеров	$7 \cdot 10^4 - 1,6 \cdot 10^6$	Планируется дополнительная работа
ПБМА	Бензол	0,77	4,0	I	3 нефракционированных полимера	$8 \cdot 10^4 - 2,6 \cdot 10^6$	На основании минимального количества данных
ПОМА	Декалин	0,75	2,2	I	То же	$1,32 \cdot 10^5 - 1,5 \cdot 10^6$	То же

<sup>а</sup> ПММА — полиметилметакрилат; ПМА — полиметилакрилат; ПБМА — полибутилметакрилат; ПОМА — поли-*n*-октилметакрилат.

<sup>б</sup> I — молекулярный вес получен из данных по светорассеянию; II — молекулярный вес получен из измерений характеристической вязкости в бензоле с помощью приведенного здесь уравнения для  $M_0$ .

Если константы  $K$  и  $a$  найдены путем измерения  $[\eta]$  фракций с узким интервалом молекулярных весов, то характеристическая вязкость нефракционированного полимера дает средневязкостный молекулярный вес, определяемый уравнением

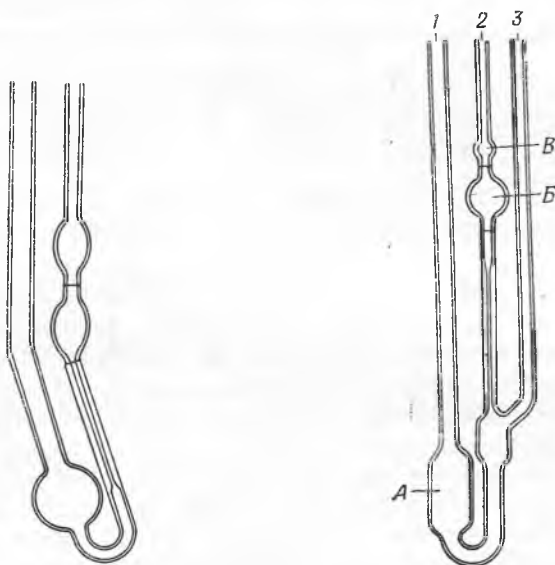
$$\bar{M}_v = [\sum w_i M_i^a]^{1/a}. \quad (29)$$

При  $a = 1$  выполняется уравнение Штаудингера, а именно  $[\eta] = KM$ , и средневязкостное значение совпадает со средневесовым.

Опубликованы таблицы значений  $K$  и  $a$  [143а, 165]. Эти таблицы полезны для ориентировочных расчетов, однако надежность значений  $K$  и  $a$  сильно колеблется. При употреблении определенного набора констант следует самому оценивать их надежность и область применимости. Табл. 4 иллюстрирует изменение  $K$  и  $a$  в зависимости от растворителя.

#### 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ

Для измерения вязкости растворов полимеров с целью определения их молекулярных весов обычно употребляют капиллярные вискозиметры двух конструкций: U-образный вискозиметр Оствальда, модифицированный



Р и с. 5. Капиллярный вискозиметр Оствальда, модифицированный по Кэннону — Фенске.

Р и с. 6. Вискозиметр Уббеллоде с подвешенным уровнем.

по Кэннону — Фенске [37] (рис. 5), и вискозиметр Уббеллоде [209], позволяющий производить разбавление (рис. 6). Последний прибор имеет фиксированный (подвешенный) нижний уровень, что позволяет измерять вязкости растворов с последовательно уменьшающейся концентрацией при разбавлении непосредственно в вискозиметре. Если к трубке 1 приложить давление, а трубку 3 закрыть, то жидкость из сосуда А переходит в шарик В. Если теперь открыть трубку 3 и сбросить давление в трубке 1, то у нижнего конца капилляра устанавливается «подвешенный уровень». Затем измеряют время, за которое мениск проходит расстояние от метки, сделанной над



шариком *Б*, до метки под *Б*. Разработаны различные модификации вискозиметра Уббелоде, которые позволяют работать при переменном градиенте скорости [188], с малыми количествами жидкости [93], в замкнутом объеме или в вакууме [16] и при высоких температурах [109]. Были также предложены различные приспособления, позволяющие применять летучие растворители [142] и производить фильтрование непосредственно в вискозиметре [174].

Табл. 5 и рис. 7 показывают, как можно вискозиметрически проследить изменение молекулярного веса полимера [1]. В контролируемых условиях полиамид подвергали действию тепла и ультрафиолетового излучения, а также выдерживали на открытом воздухе; степень деструкции полимерных цепей определяли путем измерения вязкости разбавленных растворов исходных и обработанных образцов в *м*-крезоле.

Таблица 5

Вязкость растворов полиамида в *м*-крезоле [1]

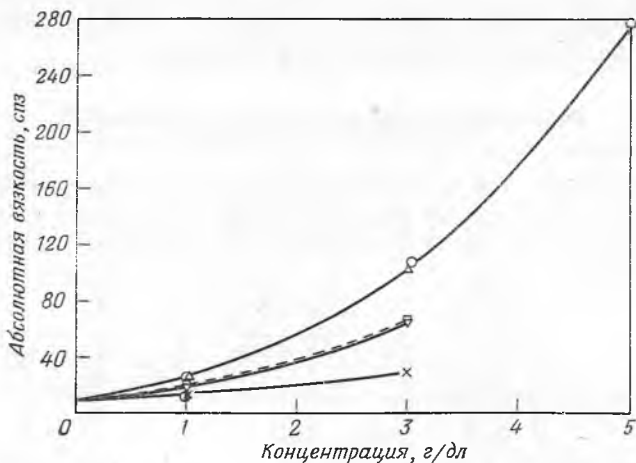
Обозначение образца	Метод обработки	Концентрация раствора, г/дл	Абсолютная вязкость $\eta$ , сПз	Относительная вязкость $\eta_{отн}$	Логарифмическая приведенная вязкость $(1/c) \ln \eta_{отн}$ , дЛ/г	Удельная вязкость $\eta_{уд}$	Приведенная удельная вязкость $\eta_{уд}/c$ , дЛ/г	Характеристическая вязкость $a$ , дЛ/г		Средневязкостный молекулярный вес $\bar{M}_v$
								$[\eta]$	среднее значение	
<i>м</i> -Крезол			8,67	1,00						
A-1	Не обрабатывался	1,032	26,8	3,10	1,09	2,10	2,03	1,33	}	
		3,009	103,0	11,8	0,821	10,8	3,60	1,28		
A-2	То же	0,998	26,5	3,06	1,12	2,06	2,06	1,32	}	1,31
		3,036	108,0	12,5	0,831	11,5	3,78	1,30		
	Ультрафиолет, 22 час	4,988	276,0	31,8	0,694	30,8	6,17	1,30	}	10 800
B		1,006	20,3	2,34	0,845	1,34	1,33	0,98		
	Ультрафиолет, 168 час	3,001	66,1	7,62	0,677	6,62	2,21	0,97	}	3 500
C		0,984	12,9	1,49	0,403	0,486	0,495	0,43		
D	Нагревание при 105°, 25 час	1,014	21,2	2,44	0,880	1,44	1,42	1,03	}	11 200
		3,005	67,6	7,80	0,683	6,80	2,26	0,98		
E	Нагревание при 105°, 169 час	1,020	14,8	1,71	0,527	0,711	0,698	0,58	}	5 000
		2,997	31,6	3,64	0,432	2,64	0,882	0,54		
F	Выдержка на воздухе, 2 месяца	1,011	21,2	2,44	0,884	1,44	1,43	1,03	}	11 400
		2,987	67,8	7,82	0,689	6,82	2,28	0,99		

<sup>a</sup> Характеристическая вязкость вычислена по формуле  $3(\eta_{отн}^{1/3} - 1)/c$ , где  $\eta_{отн}$  — относительная вязкость, а  $c$  — концентрация, г/дл.

<sup>б</sup> Определение средневязкостного молекулярного веса [81] основано на применимости уравнения Тейлора и на использовании другого растворителя, так как характеристическая вязкость зависит от растворителя [62]:  $\bar{M}_v = 13\,000 [\eta]^{1,39}$ ;  $0,9 [\eta]_{м-крезол} = [\eta]_{муравьиная\ кислота}$ .

Применяли вискозиметры Оствальда — Фенске — два вискозиметра ASTM № 200 для 1%-ных растворов, два вискозиметра № 300 для 3%-ных растворов и два вискозиметра № 400 для 5%-ных растворов. Вискозиметры были подобраны так, чтобы время истечения было больше 100 сек, но не слишком велико. Температуру водяного термостата поддерживали на уровне  $30,00 \pm 0,01^\circ$ .

Поскольку *m*-крезол токсичен и обладает коррозионными свойствами, применялись резиновые трубки и два трехходовых крана, с помощью которых капиллярное колено вискозиметра можно было сообщать с атмосферой, а другое колено — с резиновой грушей; таким образом, раствор можно было передавить в капиллярное колено. Манипулируя двумя трехходовыми запорными кранами, можно было соединять оба колена вискозиметра; при этом во время истечения раствора из капилляра система оказывалась изолированной от наружного воздуха [142]. Для осушки воздуха, подаваемого в вискозиметр, применяли хлоркальциевую трубку.



Р и с. 7. Изменение абсолютной вязкости растворов полиамида в *m*-крезоле в зависимости от концентрации после различных видов обработки исследуемого образца [1].

△ A-1, исходный образец № 1; ○ A-2, исходный образец № 2; ▽ B, УФ-облучение в течение 22 час; ⊙ C, УФ-облучение в течение 168 час; □ D, 25 час при  $105^\circ$ ; × E, 169 час при  $105^\circ$ ; □ F, 2 месяца на воздухе; кривые D и F совпадают.

Калибровку вискозиметров производили при  $30^\circ$  в том же термостате, в котором затем измеряли вязкость исследуемых растворов. В качестве стандартных жидкостей применяли смеси масел, рекомендованные Национальным бюро стандартов. Каждый вискозиметр калибровали по двум типам масел с соответствующей вязкостью. Сначала температуру масел доводили до  $30^\circ$ , выдерживая сосуды с маслом в термостате в течение не менее 30 мин. Затем с помощью калиброванной пипетки в вискозиметр вводили 10 мл масла. Для каждого масла в каждом вискозиметре делали пять отсчетов времени истечения; константы вычисляли по среднему значению из этих пяти измерений. Время истечения определяли с помощью секундомера с точностью до 0,1 сек. Построение графика зависимости  $\eta/qt$  от  $1/t^2$  позволяет определить константы *A* и *B* уравнения (18).

Вязкости растворов измеряли при  $30^\circ$ . Две порции по 10 мл каждого раствора, выдержанного при  $30^\circ$ , одновременно вводили в два вискозиметра с одинаковым номером ASTM. Для каждой порции в каждом вискозиметре делали пять отсчетов. На основании среднего значения из пяти измерений времени истечения вычисляли абсолютную вязкость раствора. Для дальнейших расчетов использовали среднее из двух значений абсолютной вязкости, полученных с помощью двух вискозиметров.

## 5. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ ВИСКОЗИМЕТРИИ

Наиболее существенными параметрами, которые необходимо контролировать для получения правильных значений вязкости, являются температура, время истечения и воспроизводимость вертикальной установки

капилляра. Вопросы конструирования термостатов подробно рассмотрены в работе [59]. Поддержание постоянства температуры во время измерений вязкости раствора и растворителя более важно, чем знание точной температуры. Для целей текущего контроля допустимы колебания  $\pm 0,1^\circ$ ; в случае особо точных измерений колебания не должны превышать  $\pm 0,01^\circ$ .

Опытный наблюдатель может производить измерения времени с воспроизводимостью до  $\pm 0,1$  сек, если он применяет электрический секундомер с ценой деления  $0,01$  сек; при этом частота переменного тока должна быть известной и постоянной. Можно употреблять ручные секундомеры с ценой деления  $0,1$ — $0,2$  сек. Точность их следует систематически проверять.

Вертикальная установка капилляра должна быть устойчивой и воспроизводимой. Для вискозиметра Кэннона — Фенске это не так важно, как для простого U-образного вискозиметра Оствальда.

Существенным фактором является также чистота аппаратуры. Стеклянные капиллярные вискозиметры необходимо промывать теплой хромовой смесью или другим подходящим раствором; все применяемые при вискозиметрии растворы должны быть профильтрованы или центрифугированы. Весь воздух, продуваемый через вискозиметр, необходимо фильтровать. В нерабочем состоянии вискозиметр следует тщательно защищать от попадания пыли.

## V. ОСМОМЕТРИЯ

### 1. ТЕОРИЯ

Осмомер — это прибор, имеющий камеры для раствора и растворителя, которые разделены мембраной, проницаемой только для растворителя. Если в обеих камерах жидкости находятся на одинаковом уровне, то растворитель будет переходить сквозь полупроницаемую мембрану из камеры с растворителем в камеру с раствором. Этот переход прекратится, когда избыточное давление станет равным осмотическому давлению разбавленного раствора  $\Pi$ , при котором активность растворителя одинакова по обе стороны мембраны.

При равновесии разность давлений  $\Pi$  связана с активностью растворителя  $a_1$  соотношением

$$\Pi V_1 = -RT \ln a_1, \quad (30)$$

где  $V_1$  — молярный объем растворителя. В достаточно разбавленных растворах  $a_1 \approx N_1 = 1 - N_2$ , где  $N_1$  и  $N_2$  — мольные доли растворителя и растворенного вещества соответственно. Применяя соотношение  $N_2 = (V_1/M)c$  и разлагая в ряд  $\ln a_1 \approx \ln(1 - N_2)$ , можно получить в случае малых концентраций формулу осмотического давления Вант-Гоффа. При переходе к пределу формула принимает вид

$$\lim_{c \rightarrow 0} (\Pi/c) = RT/M. \quad (31)$$

Для неоднородного растворенного вещества средним молекулярным весом, подходящим для методов, основанных на коллигативных свойствах, является среднечисловой молекулярный вес  $\bar{M}_n$ . Для такого вещества число молей растворенного вещества определяется выражением

$$N_2 = \sum N_i = V_1 \sum (c_i/M_i), \quad (32)$$

где  $N_i$  — число молей  $i$ -го вещества;  $c_i$  — концентрация  $i$ -го вещества, г/см<sup>3</sup>;  $M_i$  — молекулярный вес  $i$ -го вещества;  $V_1$  — молярный объем

растворителя. Эквивалентный молекулярный вес  $\bar{M}_n$ , который используют вместе с общей концентрацией всего полимера  $c$ , связан с числом молей растворенного вещества следующим соотношением:

$$N_2 = V_1 (c/\bar{M}_n), \quad (33)$$

где  $\bar{M}_n = c/\sum (c_i/M_i)$ .

В табл. 6 приведены значения  $\Delta T_b$ ,  $\Delta T_f$  и  $\Pi$  для растворов полимеров с молекулярным весом 10 000, 50 000 и 100 000 в бензоле. Ясно, что для проведения достоверных криоскопических или эбуллиоскопических измерений необходимо с высокой точностью измерять температуру. Изменению температуры замерзания на  $0,001^\circ$  соответствует изменение разности уровней в осмометре на 5 см. Если осмотическое давление измеряют с точностью до 0,01 см, а температуру — с точностью до  $0,001^\circ$ , то осмометрический метод имеет в 500 раз большую чувствительность.

Таблица 6

Сопоставление вычисленных значений повышения температуры кипения, понижения температуры замерзания и осмотического давления для растворов полимера в бензоле [64]

Молекулярный вес	$(\Delta T_b/c)_0$ , град/(г/д.л)	$(\Delta T_f/c)_0$ , град/(г/д.л)	$(\Pi/c)_0$ , (г/см <sup>2</sup> )/(г/д.л)
10 000	0,0031	0,0058	25
50 000	0,0006	0,0012	5
100 000	0,0003	0,0006	2,5

## 2. ЗАВИСИМОСТЬ ОСМОТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ

Выражение  $(\Pi/c)_0 = RT/M$  справедливо только при переходе к пределу, поэтому на практике приходится производить измерения при определенных концентрациях, а затем экстраполировать к бесконечному разбавлению. При этом, разумеется, можно использовать только равновесные значения давления. Их можно получить путем измерений при равновесии или соответствующим пересчетом динамических данных [99].

Для экстраполяции осмотического давления к бесконечному разбавлению можно применять любое из эквивалентных выражений:

$$\left. \begin{aligned} \Pi/c &= RT/M + B_2c + B_3c^2 + \dots, \\ \Pi/c &= RT(1/M + A_2c + A_3c^2 + \dots), \\ \Pi/c &= (\Pi/c)_0(1 + \Gamma_2c + \Gamma_3c^2 + \dots). \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

Это разложение называют вириальным по аналогии с тем разложением, которое применяют в теории реальных газов для выражения в виде степенного ряда зависимости давления газа от обратной величины объема. Коэффициенты  $B_2$ ,  $A_2$  и  $\Gamma_2$  — «вторые вириальные коэффициенты» — важны для оценки взаимодействия между растворителем и растворенным веществом. (Подробности см. в книге Томпа [206].)

Для экстраполяции к нулевой концентрации необходимо выбрать способ экстраполяции. Можно, например, просто провести плавную кривую через экспериментальные точки, не опираясь при этом ни на какую функциональную зависимость. Этот способ является произвольным и поэтому

может приводить к субъективным отклонениям. Если экстраполяцию производят, задаваясь каким-либо функциональным соотношением, то для достаточно малых значений  $c$  можно удовлетвориться линейной зависимостью; если же кривизна линии очевидна или выявлена с помощью объективного статистического метода (например, критерия Гаусса [231]), то следует учитывать и более высокие степени  $c$ . Можно также на основании того, что теория полимеров дает соотношение между вторым и более высокими вириальными коэффициентами, применять это соотношение в явном виде. В частности, Фокс, Флори и Бюхе [67] предложили соотношение  $\Gamma_3 = g\Gamma_2^2$ , причем  $g \leq 5/8$ . Штокмайер и Казасса [202] считают, что более реально  $g \approx 1/4$ . Это позволяет получить удобную для применения формулу

$$(\Pi/c)^{1/2} = (\Pi/c)_0^{1/2} (1 + 1/2\Gamma_2c). \quad (35)$$

Если значение  $g = 1/4$  не подходит, то можно применить способ построения кривой, предложенный Фоксом и соотр. [67].

Значение  $(\Pi/c)_0$  можно получить с большей надежностью и избежать ошибок, вызываемых нелинейной экстраполяцией, если удастся так подобрать растворитель и температуру, чтобы второй и последующие вириальные коэффициенты были равны нулю (тета-температура Флори).

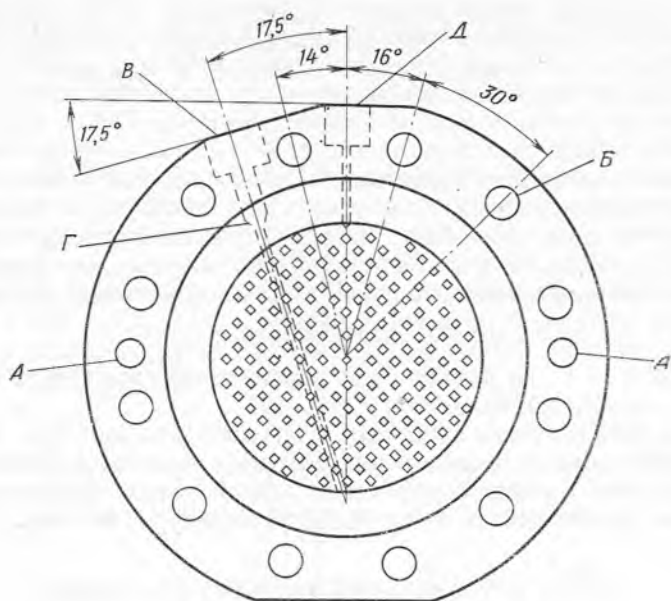
### 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСМОТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ

Конструкторы различных типов осмометров стремятся к тому, чтобы обеспечить возможно более удобное и простое измерение осмотического давления, не поступаясь в то же время точностью. Описание различных осмометров, предложенных для этой цели, выходит за рамки данной книги. Читатель может познакомиться с приборами и техникой измерений в детальных обзорах [26, 96, 99, 159, 175, 214]. Для иллюстрации техники измерений осмотического давления ниже описывается осмометр блочного типа, созданный в Национальном бюро стандартов [146], и приводятся типичные результаты, полученные с его помощью.

#### А. Конструкция осмометра блочного типа

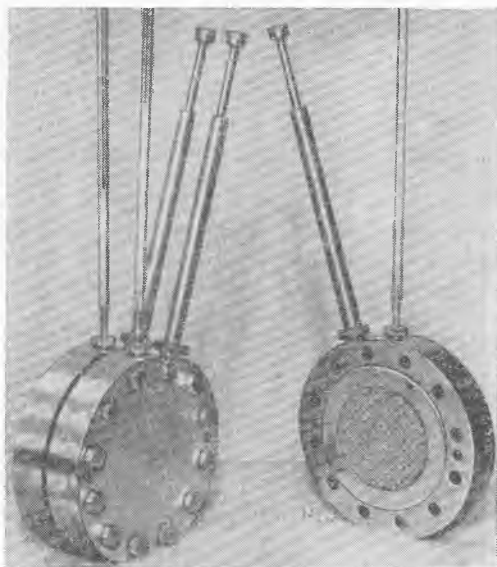
Осмометр должен состоять из двух камер, разделенных полупроницаемой мембраной. Если в одну камеру поместить растворитель, а в другую — раствор, содержащий не пропускаемое мембраной вещество, то для установления равновесия между обеими жидкими фазами к раствору, в котором химический потенциал растворителя понижен, необходимо приложить некоторое избыточное давление. Это давление, называемое осмотическим давлением, может быть создано либо переносом растворителя сквозь мембрану, вызывающим появление разности уровней жидкости в капиллярах, соединенных с камерами осмометра, либо приложением внешнего давления, измеряемого манометром. Осмометр Национального бюро стандартов можно применять для обоих методов. На рис. 8 приведена схема осмометра, а на рис. 9 — общий вид собранного прибора, а также одной его половины.

Раствор и растворитель вводят в соответствующие камеры осмометра через трубки для заполнения  $B$ , которые затем запирают игольчатыми вентилями  $\Gamma$ . Осмотическое давление измеряют по разности уровней жидкости в капиллярах, присоединенных к прибору в  $D$ . Рифленные блоки, между которыми зажата мембрана, изготовлены из закаленной нержавеющей стали марки 440С. Адаптер, муфта, игла и трубка для заполнения изготовлены из нержавеющей стали марки 303. Измерительный капилляр



Р и с. 8. Камера блочного осмометра [146].

*А* — направляющие штифты; *Б* — отверстия для болтов; *В* — ввод трубки для заполнения; *Г* — гнездо игольчатого вентиля; *Д* — ввод капилляра.



Р и с. 9. Осмометр в собранном виде (слева) и одна его половина (справа) [146].



постоянного диаметра припаян к втулке из сплава ковар, с помощью которой он присоединяется к адаптеру. Игольчатые вентили имеют иглу из мягкой нержавеющей стали, прижимающуюся к основанию из твердой нержавеющей стали.

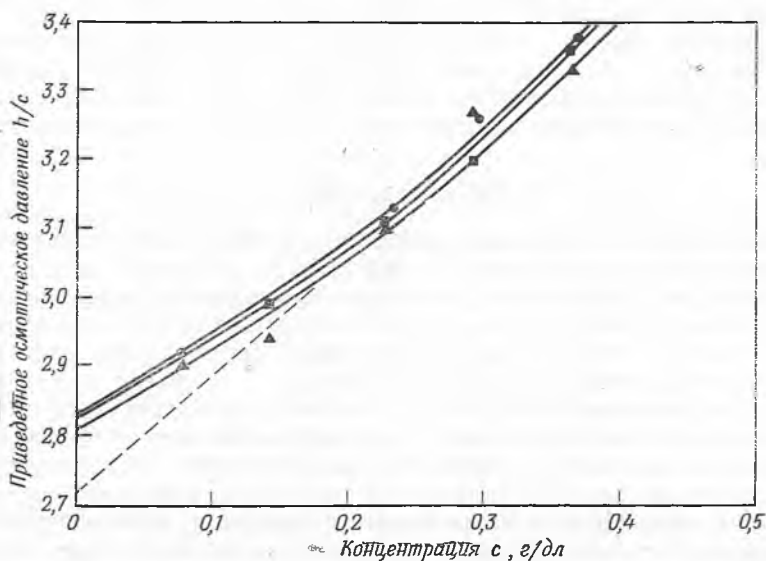
Чтобы жидкость не просачивалась у краев мембраны, внешний край мембраны окружен прокладкой из металлической фольги.

### Б. Метод измерений

Осмометр можно легко заполнить или опорожнить с помощью медицинского шприца, имеющего длинную иглу с затупленным концом. При таком способе заполнения пузырьки воздуха совсем не образуются. В каждую камеру осмометра входит около 7 мл жидкости; для заполнения капилляров требуется дополнительное количество жидкости. Всего на каждую сторону осмометра требуется около 13 мл жидкости; избыточное количество жидкости перед началом измерений удаляют через трубки для заполнения осмометра. Игольчатые вентили затягивают динамометрическим гаечным ключом до  $21 - 23 \cdot 10^3$  г·см. Чтобы заполнить или опорожнить осмометр, не нужно вынимать его из термостата; поэтому осмотическое давление можно измерять при температуре, которая отличается от комнатной, не испытывая трудностей, связанных с изменением объема. Температуру термостата поддерживают постоянной с точностью до  $\pm 0,002^\circ$ , чтобы исключить термометрический эффект в применяемых капиллярах, диаметры которых равны 0,5 и 1,0 мм. Осмотическое давление измеряют по разности уровней жидкости в вертикальных капиллярах, содержащих раствор и растворитель; определения проводят с помощью катетометра с точностью до  $\pm 0,02$  мм.

### В. Типичные результаты

На рис. 10 показано экспериментально определенное осмотическое давление растворов фракции полистирола в толуоле. На графике зависимости  $h/c$  от  $c$ , где  $h$  — давление, выраженное в сантиметрах столба толуола,

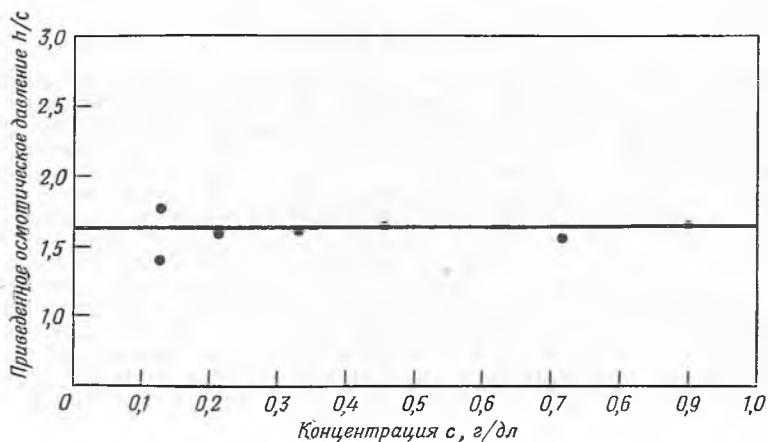


Р и с. 10. Приведенное осмотическое давление растворов полистирола (фракция А) в толуоле [144].

● блочный осмометр; ■ осмометр Стэбина № 1; ▲ осмометр Стэбина № 2.

кривизна появляется уже при концентрациях выше 0,3 г/дл, так что приходится принимать во внимание и третий вириальный коэффициент. Молекулярный вес исследуемой фракции равен примерно 120 000; экстраполяция от более высоких концентраций, как это видно по пунктирной линии,

дает значение молекулярного веса на 4% больше, чем кривая, проведенная в области низких концентраций. При увеличении молекулярного веса этот эффект возрастает, и, согласно Кригбауму и Флори [121], при молекулярном весе около 500 000 ошибка может быть порядка 30—40%.



Р и с. 11. Приведенное осмотическое давление растворов полистирола (фракция А) в циклогексане при  $35^\circ$  [144].

На рис. 11 показаны результаты, полученные с типичной фракцией полистирола, молекулярный вес которой определяли в тетра-растворителе — циклогексане — при  $35^\circ$ . Очевидно, что работа в таких идеальных условиях позволяет совершенно однозначно произвести экстраполяцию к бесконечному разбавлению. Разброс точек вызван только экспериментальными ошибками в измерениях осмотического давления и концентрации.

#### 4. ПОДБОР МЕМБРАНЫ

Самая большая трудность осмометрии состоит в приготовлении соответствующих полупроницаемых мембран. Проницаемость по отношению к растворителю должна быть достаточно высокой, чтобы равновесие устанавливалось не слишком долго, а по отношению к растворенному веществу — ничтожно малой. Это условие обязательно. Проникновение растворенного вещества сквозь мембрану приводит к большим ошибкам; кроме того, как подчеркнул Ставерман [199, 200], в осмометре с проницаемой мембраной (даже если осмотическое давление экстраполировать к нулевому времени) мембрана с самого начала ведет себя так, как будто присутствует только часть взятого количества растворенного вещества. Величина этой части определяется «коэффициентом разделения» мембраны, который равен нулю для полностью проницаемой мембраны и единице — для непроницаемой. Опыты, поставленные Альвонгом и Самуэльсоном [5], подтверждают теорию Ставермана.

При работе с нефракционированными полимерами требуется очень осторожно подходить к выбору мембран. Даже для отдельных фракций необходимо предварительно оценивать проницаемость применяемой мембраны по отношению к данному полимеру. Следует отметить ненадежность использования постоянства осмотического давления в качестве единственного критерия селективности мембраны [98]. Более того, даже линейность

и постоянный наклон кривой зависимости  $\Pi/c$  от  $c$  не могут служить критерием селективности мембраны [206, стр. 155]. Если нельзя высадить полимер из камеры с растворителем, то это еще не свидетельствует об отсутствии диффузии части растворенного вещества, так как диффундирующий компонент может растворяться в той смеси растворителей, которая осаждает фракции с более высоким молекулярным весом.

В исчерпывающей работе Мейергофа [136] рассмотрены употребляемые на практике мембраны, характеризующиеся различной проницаемостью. Полный обзор способов приготовления и определения свойств мембран опубликован Пататом [160].

## VI. РАССЕЯНИЕ СВЕТА

### 1. ТЕОРИЯ

Рассеяние света растворами полимеров — это, возможно, самый подходящий метод определения молекулярного веса и размера молекулы. Этот метод является абсолютным в том смысле, что требует только геометрических измерений и знания основных физических констант. Он был предложен Дебаем в 1944 г. [46], и с тех пор получено много сведений о полимерах, подробно изложенных в соответствующих обзорах [61, 197]. Последние усовершенствования в аппаратуре описаны Пикером [161] и Макинтайром [144, 145].

Данные, полученные методом светорассеяния, позволяют определить средневесовой молекулярный вес  $\bar{M}_w$ , размер и форму молекул, параметры, характеризующие взаимодействие между молекулами растворителя и полимера, а в некоторых случаях и распределение по молекулярным весам.

Принцип этого метода очень прост и состоит в измерении углового распределения излучения, рассеиваемого образцом, который облучают монохроматическим светом. Для успешного применения этого метода на практике необходимы соответствующее оборудование и тщательное исключение побочных факторов при проведении экспериментов.

Когда свет падает на небольшую молекулу, поляризуемость которой равна  $\alpha$ , индуцированный диполь сам становится источником излучения. Если падающий свет не поляризован, то интенсивность  $I_\theta$  света, рассеиваемого частицей под углом  $\theta$  к направлению падающего света, определяется выражением

$$I_\theta = (8\pi^4/r^2\lambda_0^4) \alpha^2 (1 + \cos^2 \theta) I_0, \quad (36)$$

где  $I_0$  — интенсивность падающего света;  $\lambda_0$  — длина волны падающего света в вакууме;  $r$  — расстояние от рассеивающей частицы. Если частицы имеют правильное расположение, как в кристалле, то возможна интерференция рассеянного света; в газе, где частицы расположены беспорядочно, интенсивность света, рассеянного в определенном направлении, равна сумме независимых вкладов, т. е. рассеяние света единицей объема пропорционально числу частиц в единице объема  $n/V$ . Следовательно, интегрирование  $I_\theta$  по всему интервалу  $\theta$  дает полную энергию, рассеянную единицей объема. Интенсивность проходящего света  $I_t$  в рассеивающей среде снижается в соответствии с законом

$$I_t = I_0 e^{-\tau x}, \quad (37)$$

где  $x$  — длина отрезка, пройденного светом в рассеивающей среде;  $\tau$  — мутность. Угловую зависимость  $I_\theta$  обычно характеризуют отношением  $R(\theta)$ ,

которое называют соотношением Рэлея или приведенной интенсивностью:

$$R(\theta) = r^2 I_0 / I_0. \quad (38)$$

Можно показать, что  $\tau$  и  $R(\theta)$  связаны следующей зависимостью:

$$R(\theta) = (3/16\pi) (1 + \cos^2 \theta) \tau, \quad (39)$$

$$\text{При } \theta = 90^\circ \quad R(90) = 3\tau/16\pi. \quad (40)$$

Интенсивность света, рассеянного жидкостью, не является простой суммой вкладов независимо рассеивающих элементов. Эйнштейн показал, что рассеяние света жидкостями связано со статистическими флуктуациями плотности элементов объема, малых по сравнению с длиной волны падающего света. Кроме того, в растворе наблюдаются также и статистические флуктуации концентрации растворенного вещества. При изучении полимеров только они и представляют интерес. Избыточная мутность связана со средней тепловой энергией, необходимой для того, чтобы вызвать изменение концентрации, и дается выражением

$$\tau = (32\pi^3/3\lambda^4 N) [RT/(\partial\Pi/\partial c)] n^2 (dn/dc)^2, \quad (41)$$

где  $N$  — число Авогадро;  $n$  — показатель преломления;  $c$  — концентрация;  $\Pi$  — осмотическое давление раствора;  $\lambda$  — длина волны света.

Для реального полимерного раствора осмотическое давление определяется выражением

$$\Pi = RTc/M + Bc^2 + \text{Высшие степени } c, \quad (42)$$

где  $M$  — молекулярный вес растворенного вещества. Тогда соотношение между мутностью и концентрацией принимает вид

$$Hc/\tau = 1/M + 2Bc/RT + \text{Высшие степени } c, \quad (43)$$

где

$$H = (32\pi^3 n^2 / 3\lambda^4 N) (dn/dc)^2.$$

Уравнение (43) можно переписать с использованием приведенной интенсивности:

$$Kc/R(\theta) = 1/M + 2Bc/RT + \dots, \quad (44)$$

где  $K = (2\pi^2 n^2 / \lambda^4 N) (dn/dc)^2$ . Величину  $Kc/R(\theta)$  при данном значении угла наносят на график в виде функции от  $c$  и экстраполируют к  $c = 0$ ; полученная прямая отсекает на оси ординат отрезок  $1/M$ .

Необходимо знать показатель преломления  $n$  и инкремент показателя преломления  $dn/dc$ . Эти измерения рассмотрены Пикером [161] и Стиси [197].

Метод светорассеяния дает средневесовой молекулярный вес. В разбавленных растворах вклады отдельных молекул растворенного вещества в  $R(\theta)$  аддитивны, т. е.

$$R(\theta) = \sum R_i(\theta), \quad (45)$$

где  $R_i$  — вклад всех молекул  $i$ -го вида, имеющих молекулярный вес  $M_i$  и концентрацию  $c_i$ . Если  $dn/dc$  не зависит от  $M_i$ , то

$$\sum_i R_i(\theta) = K \sum_i c_i M_i = Kc \sum_i (c_i/c) M_i = Kc \sum_i \omega_i M_i,$$

где  $\omega_i$  — весовая доля  $i$ -го вида. Поскольку

$$\bar{M}_w = \sum \omega_i M_i, \quad (46)$$

то

$$\lim_{c \rightarrow 0} [Kc/R(\theta)] = 1/\bar{M}_w. \quad (47)$$

Аналогично этому

$$\lim_{c \rightarrow 0} (Hc/\tau) = 1/\bar{M}_w. \quad (48)$$

Если частицы малы по сравнению с длиной волны падающего света ( $< \lambda/20$ ), то распределение рассеянного излучения, определяемое функцией  $R(\theta)$ , симметрично относительно  $\theta = 90^\circ$ . С другой стороны, если молекулы полимера сравнимы по размеру с длиной волны, то рассеяние несимметрично и его угловое распределение зависит от формы молекулы. Угловую зависимость  $R(\theta)$  можно получить на основе процесса суммирования, разработанного для рассеяния рентгеновских лучей и примененного Дебаем [47] для рассеяния света макромолекулами различной формы.

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦЫ

Коэффициентом рассеяния называют величину

$$P(\theta) = R(\theta)/R_0(\theta), \quad (49)$$

где  $R_0(\theta)$  — приведенная интенсивность рассеяния под углом  $\theta$  для малых молекул. Если распределение сегментов полимерной цепи вокруг центра тяжести подчиняется статистике Гаусса, то

$$P(\theta) = (2/u^2) [e^{-u} - (1-u)]; \quad (50)$$

здесь  $u = 2/3 (\bar{r}^2/\lambda'^2) [2\pi \sin(\theta/2)]^2$ , где  $\bar{r}^2$  — средний квадрат расстояния между концами полимерной цепи, а  $\lambda'$  — длина волны света в растворе ( $\lambda/n$ ). Если  $u$  мало, то разложение экспоненциального члена в ряд дает

$$P(\theta) = 1 - 1/3u + 1/12u^2 - \dots \quad (51)$$

Обычно предпочитают пользоваться разложением величины, обратной  $P(\theta)$ , а именно

$$1/P(\theta) = 1 + 1/3u + 1/36u^2 + \dots \quad (52)$$

Это разложение имеет более линейный характер, чем уравнение (51), поскольку здесь коэффициент при  $u^2$  втрое меньше.

Для жесткого стержня длиной  $L$  коэффициент рассеяния можно определить с помощью соотношения

$$P(\theta) = 1/x \int_0^{2x} (\sin x/x) dx - (\sin x/x)^2, \quad (53)$$

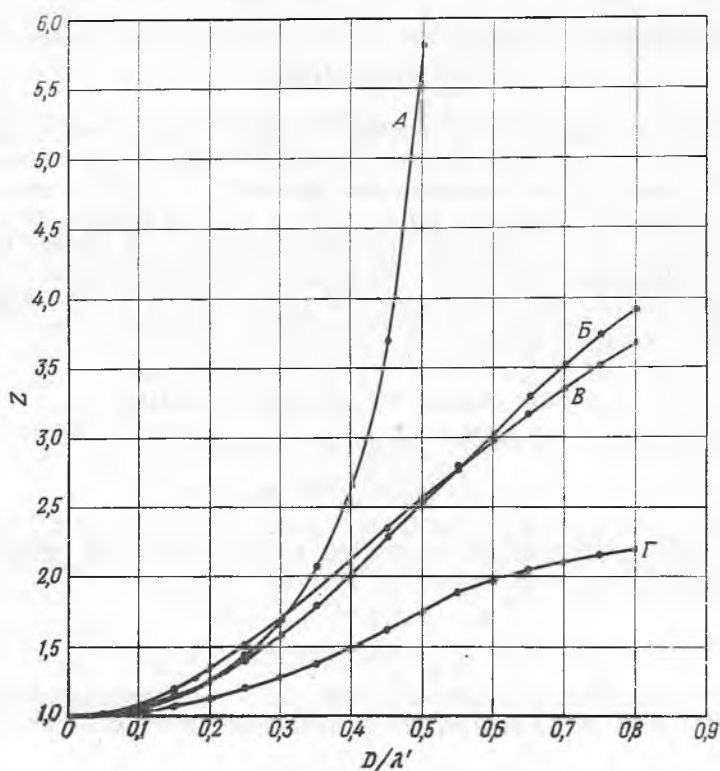
где  $x = (2\pi L/\lambda') \sin(\theta/2)$ , а для сферы диаметром  $D$  — соотношения

$$P(\theta) = [(3/x^3) (\sin x - x \cos x)]^2, \quad (54)$$

где  $x = (2\pi D/\lambda') \sin \theta/2$ . Во всех случаях предел  $P(\theta)$  при  $\theta = 0^\circ$  равен единице независимо от размера молекулы. Поскольку  $P(\theta) = R(\theta)/R_0(\theta)$ , в случае если размеры молекулы сравнимы с длиной волны света, уравнение (44) принимает вид

$$Kc/R(\theta) = 1/\bar{M}_w P(\theta) + 2Bc/RT + \dots \quad (55)$$

Уравнение (55) является основой для определения молекулярного веса из данных по рассеянию света, полученных при определенных концентрациях и отличных от нуля значениях  $\theta$ . Если при этих условиях



Р и с. 12. Зависимость коэффициента асимметрии  $Z$  ( $i_{45}/i_{135}$ ) от отношения  $D/\lambda'$  [197].

А — сферы; Б — монодисперсные клубки; Б' — полидисперсные клубки; Г — стержни.

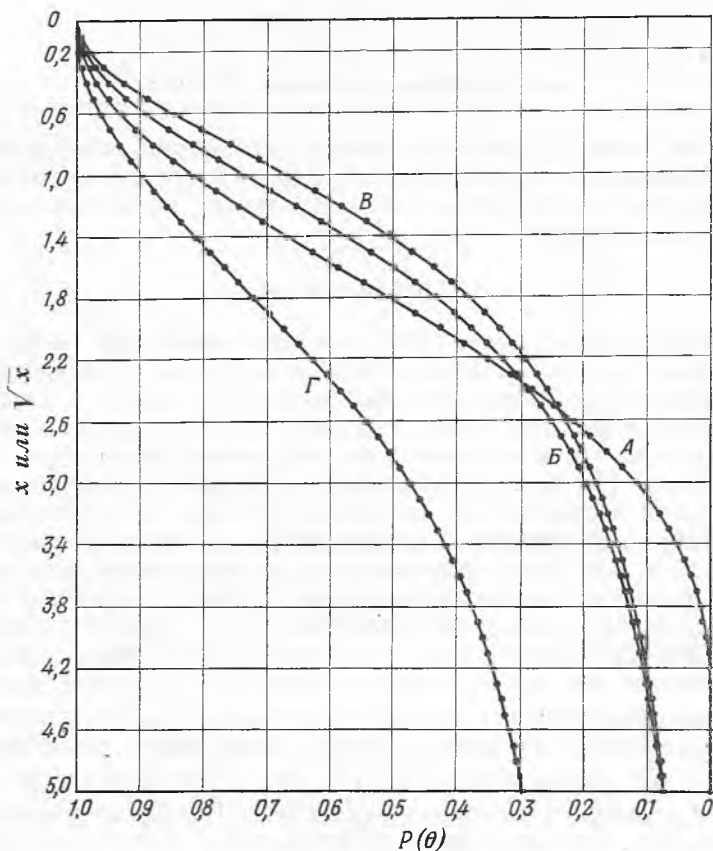
$P(\theta) \neq 1$ , то нужно либо знать значение  $P(\theta)$ , либо проводить измерения таким способом, чтобы можно было произвести экстраполяцию к  $P(\theta) = 1$ .

Существуют два метода обработки полученных данных: метод асимметрии и графический метод Цимма [234].

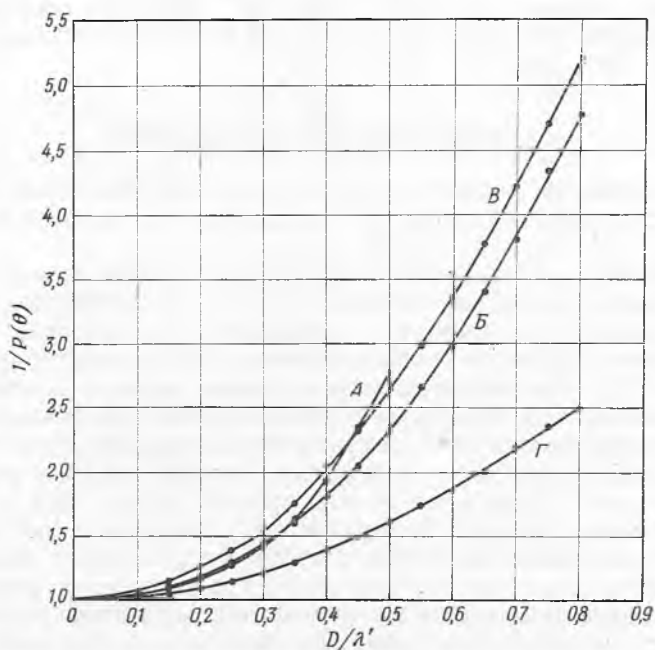
#### А. Метод асимметрии

Для малых молекул зависимость  $R(\theta)$  от  $\theta$  определяется фактором  $1 + \cos^2 \theta$ , симметричным относительно  $\theta = 90^\circ$ . Для больших молекул рассеянное излучение распределяется несимметрично. Асимметрия возрастает с увеличением размера молекулы; ее измеряют с помощью коэффициента асимметрии  $Z = I_\theta / I_{180-\theta}$ . Задаваясь моделью молекулы (стержень, сфера или беспорядочно свернутый клубок) и пользуясь графиком зависимости  $Z$  от  $D/\lambda'$ , построенным на основании расчетных значений  $P(\theta)/P(180-\theta)$ , можно найти характеристический размер  $D$ , соответствующий измеренному значению  $Z$  (рис. 12). С помощью этих характеристических размеров можно найти значения  $P(\theta)$  или  $1/P(\theta)$  (рис. 13 и 14). Результаты измерения интенсивности рассеяния при  $90^\circ$  можно затем исправить с помощью значения  $P(90)$ , полученного по графику рис. 13.

Таблицы данных, необходимых для построения зависимостей  $Z$  и  $P(\theta)$  от  $D/\lambda'$ , приведены Стиси [197], Доти и Эдсаллом [52], а также в работе [21].



Р и с. 13. Зависимость фактора рассеяния  $P(\theta)$  от  $x$  для стержней и сфер и от  $\sqrt{x}$  для клубков [197].  
Обозначения те же, что и на рис. 12.



Р и с. 14. Зависимость обратной величины фактора рассеяния  $1/P(\theta)$  от отношения  $D/\lambda'$  [197].  
Обозначения те же, что и на рис. 12.

Для того чтобы с помощью метода асимметрии определить размер частицы, необходимо знать ее форму. Кроме того, следует применять величину асимметрии при бесконечном разбавлении, поскольку асимметрия зависит от концентрации.

### Б. Графический метод

Графический метод Цимма [234] позволяет определить размер частицы без каких бы то ни было предположений о ее форме. Приведенную интенсивность рассеяния  $R(\theta)$  измеряют для нескольких углов  $\theta$  и концентраций  $c$  и полученные результаты наносят на график в виде зависимости  $Kc/R(\theta)$  от  $\sin^2(\theta/2) + kc$ , где  $k$  — произвольно выбранный для удобства масштабный множитель. На рис. 15 представлена типичная диаграмма Цимма. Черные кружки соответствуют значениям функции  $Kc/R(\theta)$  для данной пары значений  $(c, \theta)$ , светлые — значениям той же самой функции, экстраполированной к  $c = 0$  при постоянном  $\theta$ , и наполовину зачерненные — значениям функции, экстраполированной к  $\theta = 0^\circ$  при постоянной  $c$ . В результате экстраполяции получают две линии, соответствующие  $c = 0$  и  $\theta = 0^\circ$ . Согласно Цимму, точка пересечения этих линий лежит на оси  $Kc/R(\theta)$ . Отрезок оси ординат, определенный таким образом, равен обратной величине средневесового молекулярного веса  $\bar{M}_w$ . По наклону линии  $\theta = 0^\circ$  можно найти значение второго вириального коэффициента  $B$ . По кривой  $c = 0$  можно определить  $[\bar{M}_w P(\theta)]^{-1}$  в зависимости от  $\theta$ .

Зная  $\bar{M}_w$ , можно с помощью разложения  $1/P(\theta)$  по уравнению (52) найти значение  $u$ , а следовательно, и значение  $r$  — расстояния между концами цепи. Бенуа и Доти [23] показали, что, если известен первый, отличный от единицы член разложения  $1/P(\theta)$ , можно найти средний радиус рассеивающих центров, не делая никаких предположений о форме молекулы. Более детально методы обработки экспериментальных данных описаны в работах [161, 197]. Примеры можно найти в работах [24, 25, 41, 87, 139, 143, 181, 185, 189, 205, 230].

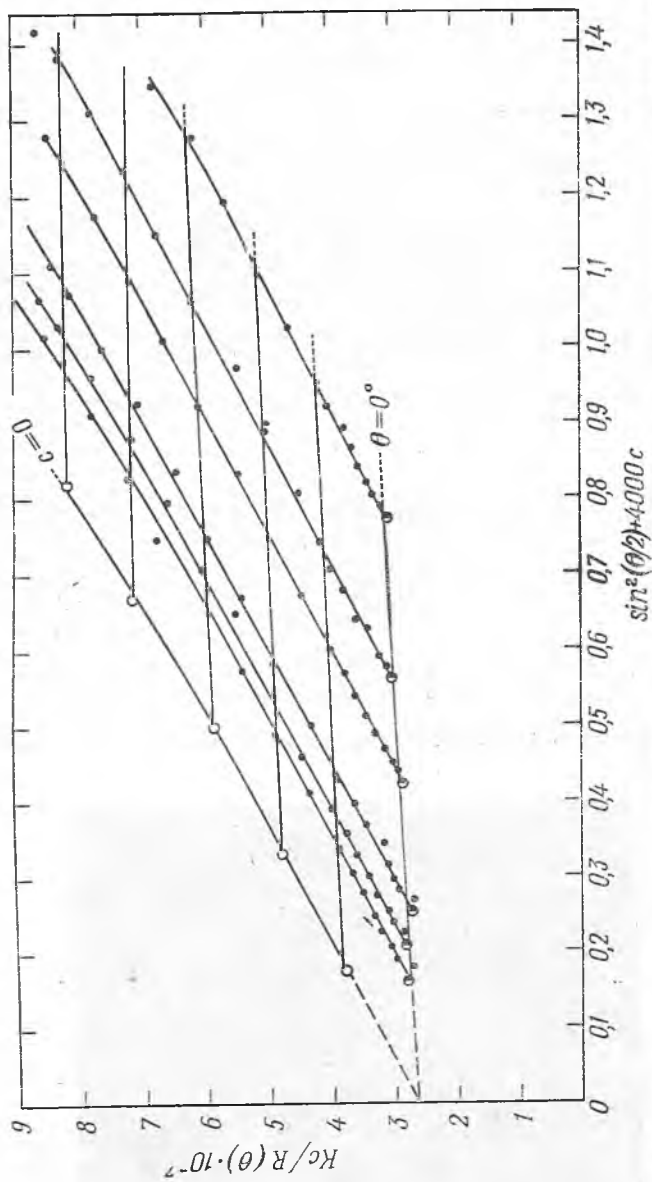
### 3. ИЗМЕРЕНИЕ РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Нижеследующее рассмотрение методических вопросов и проблем, связанных с измерениями рассеяния света, взято из превосходного обзора Макинтайра [144].

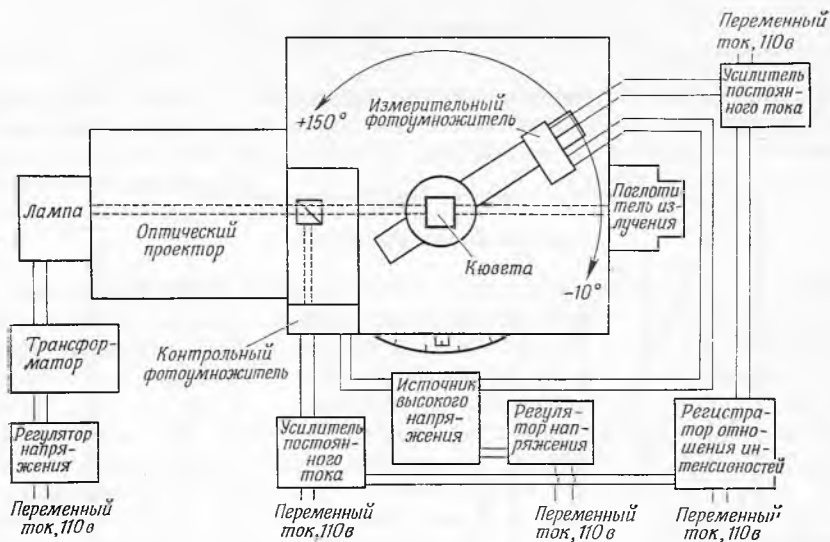
Абсолютное рассеяние света малыми молекулами можно определить двумя прямыми оптическими методами. Первый метод предполагает знание оптических констант и геометрии измерительного прибора, так что для малых молекул достаточно произвести измерение при одном значении угла (обычно при  $90^\circ$ ). При работе по второму методу определяют полную интенсивность рассеяния света по всем значениям углов. Ее можно определить, используя значения мутности, полученные измерением пропускания света при известной длине пути луча, или измеряя полную интенсивность рассеянного света с помощью интегрирующей сферы [40].

Первый метод, помимо геометрических измерений, требует введения нескольких оптических поправок. Второй метод требует усовершенствованной техники эксперимента. Например, для устранения вторичного рассеяния при большой мутности применяют экстраполяцию до бесконечного разбавления; с этой же целью даже при малой мутности нужно усовершенствовать приемные устройства фотометра. Несомненно, что для получения

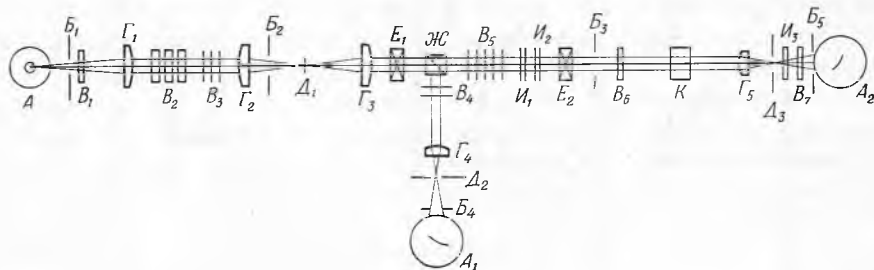




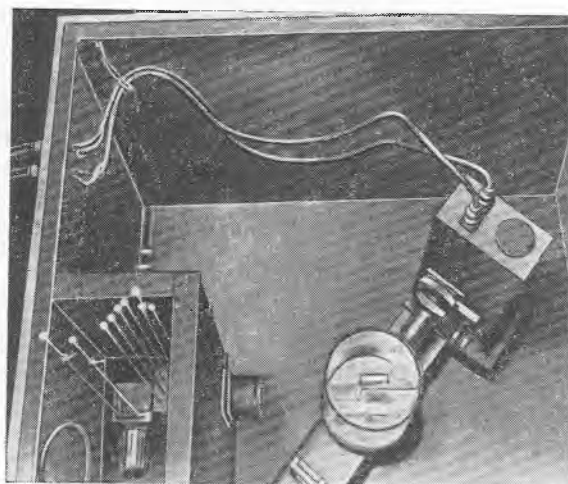
Р и с. 15. Диаграмма Цимма для полистирола (фракция В,  $M = 3\,700\,000$ ) в циклогексане при  $55^\circ$  [147].



Р и с. 16 Блок-схема фотометра для измерения рассеяния света [145].



Р и с. 17. Оптическая схема фотометра для измерения рассеяния света [145].



Р и с. 18. Камеры и воспринимающие устройства фотометра для измерения рассеяния света (вид сверху) [145].

хороших результатов по любому из этих двух методов требования, предъявляемые к точности фотометра, одинаково высоки.

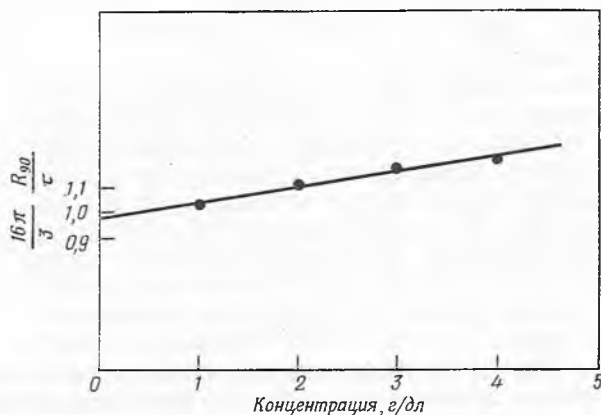
На рис. 16—18 показаны общий вид и схемы фотометра для измерения рассеяния света, сконструированного и изготовленного в Национальном бюро стандартов.

Наиболее существенные детали оптической схемы представлены на рис. 17. В качестве источников были испытаны две лампы: ртутная лампа мощностью 85 *вт* и ртутная лампа среднего давления с компактным разрядом мощностью 250 *вт*. В последней лампе разряд происходит между двумя электродами с заостренными концами и имеет высоту 3,75 *мм* и ширину 1,5 *мм*. Заостренные электроды расположены по направлению оптической оси, чтобы перемещения дуги происходили в основном вдоль, а не поперек оси.

Источник располагают в фокусе плоско-выпуклой собирающей линзы  $\Gamma_1$  с фокусным расстоянием 84,5 *мм*, перед которой свет проходит через широкую щель  $B_1$  и специальный тепловой фильтр  $B_1$  марки Корнинг 4600. Строго параллельный луч света из линзы  $\Gamma_1$  проходит через съемные фильтры  $B_2$  и  $B_3$ .  $B_2$  является комбинацией трех монохроматических фильтров: 1) фильтры марки Корнинг 3389 и 5113, пропускающие синюю линию ртути с длиной волны 436 *мкм*; 2) фильтры марки Корнинг 3484, 5120 и 4303, пропускающие зеленую линию ртути с длиной волны 546 *мкм*; 3) многослойный интерференционный фильтр, также пропускающий зеленую линию ртути.  $B_3$ ,  $B_4$  и  $B_5$  — оптически нейтральные стеклянные фильтры толщиной 1 *мм*.

Вторая собирающая линза  $\Gamma_2$ , подобная  $\Gamma_1$ , фокусирует изображение источника на апертуре  $D_1$ , которая расположена в фокусе линзы  $\Gamma_3$ . Апертура  $D_1$  укреплена в модуляторе, который имеет ряд прорезей и позволяет работать с переменной степенью коллимации. Размер щели — высота 3,4 *мм* и ширина 1 *мм*, т. е. она меньше, чем изображение источника. В положении  $B_2$  можно устанавливать диафрагмы, которые определяют размер и форму проходящего луча; их располагают на оптической оси так, чтобы ахроматическая коллимирующая линза  $\Gamma_3$  (фокусное расстояние 98,6 *мм*, диаметр 40 *мм*) фокусировала четкое изображение диафрагмы в центр кюветы  $K$ , содержащей исследуемый образец. Затвор  $E_1$  позволяет прекращать доступ света в главную камеру прибора.

Этот прибор позволяет применять вышеупомянутые методы для определения количества рассеянного света. Если в качестве растворимого



Р и с. 19. Отношение фактора Релея, определенного по интенсивности рассеянного света, к мутности, определенной по интенсивности проходящего света [144].

Данные для коллоидной суспензии двуокиси кремния.

вещества выбирают, например, полистирол, то получают очень хорошее совпадение. Рис. 19 представляет результаты калибровки прибора по коллоидной суспензии двуокиси кремния [83]. Вследствие вторичного рассеяния в этом очень мутном растворе кривая приобретает большой наклон.

Наклон, равный нулю, соответствует такому случаю, когда поперечное рассеяние и продольное рассеяние точно согласуются при всех концентрациях.

Нецелесообразно калибровать приборы только по чистым растворителям (например, по бензолу), пока не будут опубликованы дополнительные работы по экспериментальным проблемам, связанным с определением абсолютного светорассеяния «чистых» растворителей. Было найдено, например, что иногда даже хорошо очищенные растворители проявляют остаточную флуоресценцию. По тем же соображениям со всеми растворами желательно работать по возможности при наибольших длинах волн, так как ко многим полимерам примешаны небольшие количества низкомолекулярных флуоресцирующих веществ.

Перед тем как исследовать молекулярные свойства какой-либо новой полимерной системы даже на откалиброванном приборе, следует учитывать два дополнительных фактора: деполяризацию и флуоресценцию. Поправку на деполяризацию можно сделать с помощью множителя Кабанна [35, 233]. Флуоресценцию можно уменьшить либо применением еще одного монохроматического фильтра, либо работая при больших длинах волн. В целом оба эти эффекта приводят к увеличению побочного рассеяния света. Другой способ уменьшить их влияние состоит в применении вертикально поляризованного света.

Наконец, при определении молекулярного веса по методу светорассеяния можно встретиться еще с двумя практическими помехами: 1) с неточностями метода, с помощью которого определяют угловую зависимость рассеяния света большими молекулами; 2) с неточностями экспериментальных методов, применяемых для удаления из полимера посторонних рассеивающих веществ. Как известно, уравнение (55) содержит угловую функцию  $P(\theta)$ . Эта функция отражает тот факт, что на больших молекулах происходит внутренняя интерференция рассеянного света, благодаря чему его интенсивность возрастает при уменьшении угла рассеяния. Этот эффект можно исключить, если произвести экстраполяцию к нулевому углу (направление падающего луча); тогда  $P(\theta) = 1$  и отрезок, отсекаемый кривой на оси ординат, равен обратной величине действительного молекулярного веса. По форме этой кривой можно судить о наличии посторонних веществ или небольших количеств высокомолекулярного полимера. По наклону кривой можно определить средний размер молекулы в растворе.

Большинство авторов измеряют рассеяние света только под углами, превышающими примерно  $30^\circ$  (к падающему лучу). Этот предел вызван двумя факторами: 1) недостаточно совершенной оптикой применяемых приборов, что не позволяет охватить всю область изменения углов при соответствующей корректировке, и 2) трудностями, связанными с полной очисткой растворов от пыли. Для того чтобы производить измерения при малых углах, необходимо применять специальную очистку ультрацентрифугированием, в то время как для обычных измерений при больших углах подходит и фильтрование. Следует помнить, однако, что водные растворы гораздо труднее полностью освободить от пыли, чем неводные, и, наконец, что в процессе очистки состав образца может измениться.

При исследовании свойств молекул методом светорассеяния применяют еще один вид измерений — измерение инкремента показателя преломления и его температурной зависимости. В табл. 7 приведены некоторые данные, полученные для системы полистирол — циклогексан. С многими другими системами работать труднее. Поскольку большое число работ проводится при температурах, значительно отличающихся от комнатной, трудно опре-

Таблица 7

Данные, полученные для системы  
полистирол — циклогексан

Исследователи	Инкремент показателя преломления $dn/dc$ при 546 мкк и 35°	Температурный коэффициент инкремента показателя преломления $(d/dT)(dn/dc)$
Кригбаум [124]	0,173	0
Кантоу [38]	0,172	—
Макинтайр [144]	0,170	$2 \cdot 10^{-4}$

делить эту константу с достаточной точностью. Нужно располагать не только достаточно совершенным прибором, но и подходящими кюветами. В Национальном бюро стандартов такие измерения проводились на интерферометре Хильгера — Релея, снабженном специальными кюветами для летучих жидкостей. Если же применять обычные кюветы, закрытые свободно прилегающей стеклянной пластинкой, то нужно принимать во внимание возможность ошибок вследствие поглощения атмосферной влаги, капиллярного подъема жидкости по стенкам или изотермической перегонки.

#### 4. ОСАДИТЕЛЬНАЯ ТУРБИДИМЕТРИЯ

Мори и Темблин [140] разработали метод определения распределения по молекулярным весам высокополимеров путем измерения рассеяния света молекулами или агрегатами, выделяющимися из раствора при добавлении осадителя. Они применяли свой метод для количественного исследования распределения по молекулярным весам ацетобутирата целлюлозы. Ос [156] применял этот метод для изучения нитрата целлюлозы, а Гаррис и Миллер [92] — для изучения полиметилметакрилата. Гаррис и Миллер следующим образом излагают основы метода Мори и Темблина.

Так называемое «уравнение осаждения» связывает точку осаждения однородного полимера с его концентрацией в этой точке и с молекулярным весом при постоянной температуре. Здесь точка осаждения обозначает минимальное количество осадителя, которое нужно добавить к раствору полимера, чтобы вызвать осаждение. В случае ацетобутирата целлюлозы эта величина определяется, как было найдено экспериментально, соотношением

$$v = k \log c + f(M), \quad (56)$$

где  $v$  — минимальный объем осадителя, необходимый для осаждения;  $c$  — концентрация полимера в точке осаждения;  $k$  — константа;  $f(M)$  — некоторая функция молекулярного веса. Если количество добавленного осадителя выражают в процентах от общего количества, то связь  $c$  с начальной концентрацией полимера  $c_0$  дается «уравнением разбавления»

$$c = c_0 (1 - v/100). \quad (57)$$

Можно произвести измерения значений  $v$  как точек, в которых становится заметной мутность раствора. Тогда построение графика зависимости  $\log c$  от  $v$  для фракции с известным молекулярным весом дает линию, по наклону которой определяют значение  $k$ , а отрезок, отсекаемый  $\epsilon_0$

на оси  $v$  при  $\log c = 0$ , дает числовое значение  $f(M)$  для данного  $M$ . Повторяя эту операцию для ряда фракций с различными молекулярными весами, можно получить значения  $f(M)$ , соответствующие каждому молекулярному весу. Распределение по молекулярным весам получают путем определения зависимости мутности  $T$  от количества добавленного осадителя  $v$ .  $T$  определяют как отношение количества поглощенного света к поглощению при полном осаждении. Таким образом, полное осаждение соответствует 100%-ной мутности. Если через  $\Delta T$  обозначить изменение мутности, вызванное добавлением объема  $\Delta v$  осадителя в точке на кривой мутности, соответствующей значению  $v$ , то полученное Мори и Темблином выражение для весовой доли  $\omega_r$ -го вида молекул можно записать в виде

$$\omega_r = \frac{\Delta T}{1 - 10^{\Delta v/h} [(100 - v)/(100 - v - \Delta v)]}. \quad (58)$$

Соответствующий молекулярный вес  $M_r$  получают из выражения

$$\omega_r (1 - v/100) = (1/c_0) \cdot 10^{1/h} [v - f(M_r)]. \quad (59)$$

По уравнению (59) можно найти значение  $f(M_r)$ , а соотношение между этой величиной и  $M_r$  уже известно из опытов с фракционированными полимерами. Таким путем можно получить любой желаемый средний молекулярный вес; например, среднечисловые и средневесовые молекулярные веса определяются соответственно уравнениями

$$\bar{M}_n = M_0 \sum_{r=1}^n \omega_r / \sum_{r=1}^n (\omega_r/r) \quad (60)$$

и

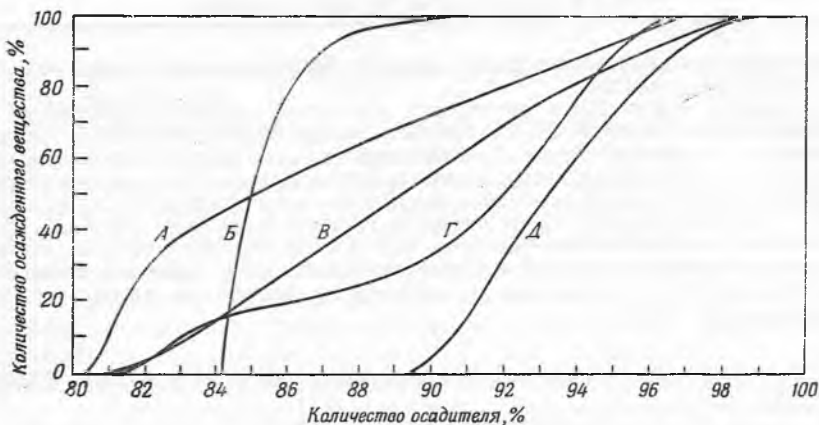
$$\bar{M}_w = M_0 \sum_{r=1}^n r \omega_r / \sum_{r=1}^n \omega_r, \quad (61)$$

где  $M_0$  — молекулярный вес мономерного звена.

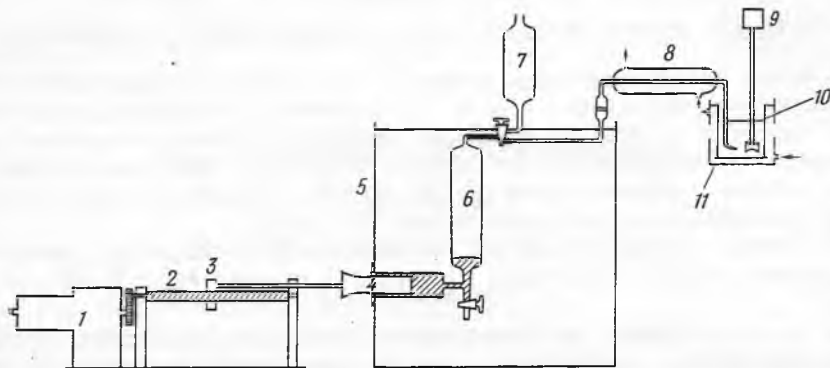
#### А. Описание типичного опыта

Мори и Темблин [140] описывают свой метод следующим образом.

Аппаратура располагается вокруг квадратной стеклянной кюветы, освещаемой параллельным пучком света. Горизонтальный луч света, непосредственно прошедший через кювету, воспринимается фотоэлементом с запирающим слоем; два других фотоэлемента улавливают свет, рассеиваемый перпендикулярно направлению падающего луча. Исследуемый полимер растворяют в подходящем растворителе и разбавляют до соответствующей концентрации. Наилучшие результаты оптических измерений получены для очень разбавленных растворов; стандартная концентрация ацетобутирата целлюлозы была 0,1786 г на 100 мл ацетона. Перед тем как начать непрерывное добавление осадителя раствор еще больше разбавляют осадителем (в описываемом случае смесь этанол — вода объемного состава 3 : 1) до концентрации 0,05 г на 100 мл, чтобы подвести раствор ближе к точке осаждения. В кювету заливают такое количество раствора (125 мл), чтобы весь исходный пучок света находился внутри раствора. Затем с помощью насоса к раствору медленно (18 мл/мин) добавляют осадитель при непрерывном энергичном перемешивании. Начало помутнения отмечают по уменьшению интенсивности проходящего света или по увеличению рассеяния под прямым углом; для этого выход каждого фотоэлемента соединен с регистрирующим гальванометром. Для получения воспроизводимых результатов раствор необходимо поддерживать при постоянной температуре. Теплота смешения вызывает изменение температуры; но если контролировать начальную температуру и поместить кювету в водяной термостат, снабженный окошками для падающего света и фотоэлементов, то можно получить сходящиеся результаты. Описанный способ позволяет получить

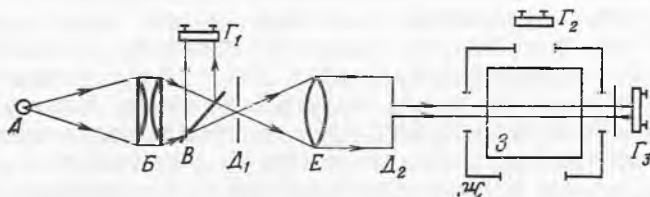


Р и с. 20. Кривые осаждения ацетобутирата целлюлозы [140].  
 А — фракция с  $M = 183\ 000$ ; Б — расчетная кривая для совершенно однородной фракции с  $M = 100\ 000$ ; В — нефракционированный полимер с  $M = 71\ 000$ ; Г — смесь 1 части фракции А с 2 частями фракции Д (по весу); Д — фракция с  $M = 33\ 000$ .



Р и с. 21. Схема прибора Мелвилла и Стэда для турбидиметрического титрования [134].

Поршень стеклянного шприца 4 с помощью гайки 3 связан с винтом 2, который приводится в движение мотором 1. Поршень с регулируемой скоростью входит в ртутный затвор (заштрихован) и вытесняет осадитель в прозрачную кювету 10, где он смешивается с раствором полимера с помощью мешалки 9. Термостат 5 обеспечивает постоянную температуру в резервуаре 6, рубашке 8 и пространстве 11 вокруг кюветы. Мутность раствора в кювете измеряется с помощью оптического устройства, схема которого изображена на рис. 22.



Р и с. 22. Схема оптического устройства в приборе Мелвилла и Стэда для турбидиметрического титрования [134].

Свет от источника А проходит через конденсор В и щель  $D_1$  и коллимуруется линзой Е. Параллельный пучок, размер которого определяется щелью  $D_2$ , пропускают через раствор полимера в кювете 3 и затем измеряют его интенсивность фотозлементом  $\Gamma_3$ . Интенсивность рассеянного света можно измерить фотозлементом  $\Gamma_2$ . Зеркало В отражает часть света, направляя его на контрольный фотозлемент  $\Gamma_1$ , что позволяет поддерживать постоянную интенсивность источника.

кривую зависимости интенсивности проходящего (или рассеянного) света от добавленного количества осадителя.

Поскольку целью таких оптических измерений является нахождение числа, пропорционального количеству осажденного вещества, полученные с самописцев диаграммы перестраивают таким образом, чтобы по оси абсцисс было отложено процентное содержание добавленного осадителя (обозначенное  $P$ ), а по оси ординат — выраженная в процентах доля максимальной оптической плотности, соответствующей полному осаждению растворенного вещества. По мере добавления осадителя осажденное вещество постепенно разбавляется, поэтому полученные значения оптической плотности необходимо приводить к некоторому постоянному значению концентрации. Это можно сделать на основании закона Беера, применимость которого проверяют дополнительными опытами.

Примеры кривых, полученных по вышеописанному методу, приведены на рис. 20.

В литературе описаны различные приборы, предназначенные специально для турбидиметрического титрования [92, 134, 140]. Для тех случаев, когда требуется проводить большое число измерений, рекомендуют [163] прибор, предложенный Мелвиллом и Стедом [134] (рис. 21 и 22).

### Б. Меры предосторожности при осадительной турбидиметрии

В своем недавнем обзоре, посвященном аппаратуре и методам турбидиметрического титрования, Пикер [163] отмечает, в частности, следующее:

1. Быстрые и воспроизводимые результаты можно получить путем медленного и непрерывного добавления осадителя; для кюветы емкостью 50 мл удобна скорость около 0,002 мл/сек. Осадитель можно вводить с помощью капилляра или микропипетки [91, 162].

2. Перед употреблением все растворители и осадители необходимо фильтровать через стеклянный фильтр с максимальным диаметром пор 40 мк.

3. Если скорость перемешивания ниже определенного предела, то перемешивание, по-видимому, не влияет на размер осажденных частиц; быстрое перемешивание обычно способствует коагуляции полимера, обесцвечивая тем самым полученные результаты. Склонность к агрегации меняется от системы к системе, так что нельзя сделать никаких обобщений; однако перемешивание следует проводить осторожно, но при этом должно быть обеспечено хорошее смешение. Мешалку можно поместить в пучке падающего света, и это не приведет ни к каким осложнениям, если только перемешивание не вызывает появления пузырьков воздуха в массе жидкости. Пневматическая турбина или электромотор с переменной скоростью позволяют осуществить требуемый контроль перемешивания.

4. Постоянную температуру системы можно поддерживать путем циркуляции воды в термостате. Когда при смешении растворителя и осадителя выделяется заметное количество тепла, термостатирование может оказаться трудным, если только осадитель не вводят непрерывно.

5. Нельзя беспредельно повышать максимальную оптическую плотность, а следовательно, и точность метода за счет увеличения концентрации раствора, так как при высоких концентрациях происходит коагуляция. Концентрации выше 10 мг на 100 мл исходного раствора можно применять только в редких случаях. Примерами подходящих систем растворитель — осадитель являются для полистирола бензол — метанол или толуол — бутанол, для смесей полистирола с метилметакрилатом бензол — метанол или метилэтилкетон и вода — метанол (75 : 25), для смесей полиметилметакрилата с поливинилацетатом ацетон — вода. Если система приме-



нима для смеси полимеров, она должна быть пригодной и для соответствующих сополимеров.

6. Увеличение мутности, т. е. уменьшение пропускания света, является мерой количества осажденного полимера только в том случае, если соблюдаются следующие три условия. Первое условие состоит в том, что к данной системе можно применить закон Беера, на основании которого вводят поправку на разбавление исходного раствора осадителем; применимость закона можно проверить экспериментально. Второе условие заключается в том, что частицы, из которых состоит осадок, имеют один и тот же размер и что свежесожденные порции вещества не прилипают к уже имеющимся в системе частицам, а образуют новые. Третье условие состоит в том, что набухание частиц, вызванное изменением количества растворителя в системе, не влияет на размер частиц. Известно, что набухание зависит от молекулярного веса и что растворитель поглощается обычно лучше осадителя. Показатели преломления этих двух жидкостей обычно различны, что приводит к изменению рассеивающей способности частицы вследствие изменения ее эффективного показателя преломления; это может отразиться на величине мутности. Этот эффект обуславливает монотонное возрастание или уменьшение мутности при введении осадителя после полного осаждения. Конечно, если можно подобрать растворитель и осадитель с одинаковыми показателями преломления, то это затруднение устраняется.

## VII. УЛЬТРАЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕ

*М. Уэйлс*

M. Wales (National Bureau of Standards)

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Ультрацентрифугирование полимеров иногда применяют и в аналитических целях. В частности, таким путем можно получить сведения об абсолютных молекулярных весах полимеров, о распределении по молекулярным весам, наличии химической реакции или ассоциации [79, 80, 169], распределении по химическому составу [135, 212], коэффициентах активности в бинарных системах [74, 106, 216] и об относительном сродстве различных растворенных веществ к растворителю [76].

На практике применение ультрацентрифуги несколько ограничено; во многих случаях, когда растворы полимеров бесцветны и легко могут быть освобождены от непрозрачных частиц, те же самые сведения легче получить путем измерений рассеяния света. В случае очень вязких растворов, которые трудно сделать достаточно чистыми для измерений рассеяния света, можно применять ультрацентрифугу [43, 216].

Автор имел целью изложить основы метода ультрацентрифугирования высокополимерных веществ, стараясь не повторять подробного изложения того же предмета, имеющегося в обзоре Болдуина и Ван-Холда [15]. Из-за недостатка места пришлось оставить в стороне очень большое число работ по белкам. Общий объем литературы, посвященной поведению макромолекул при седиментации, в последние годы настолько возрос, что некоторые работы могли непреднамеренно выпасть из поля зрения. Для того чтобы обзор рассматриваемого метода был достаточно полным, излагаются преимущественно общие вопросы, а детали опускаются. Обзор достижений в методах эксперимента, аппаратуре и в применении ультрацентрифугирования в биохимии имеется в монографии Шахмана [177].

## 2. ТЕОРИЯ

Перемещение растворенных молекул под действием гравитационного поля — кинетический процесс, который можно описать с помощью методов термодинамики неравновесных процессов [15, 100, 154, 155, 164, 228]. В несжимаемой  $(q + 1)$ -компонентной системе

$$J_i = - \sum_{k=1}^{q+1} L_{ik} (\partial \bar{\mu}_k / \partial r)_t, \quad (62)$$

где  $J_i$  — поток  $i$ -го компонента относительно ячейки;  $L_{ik}$  — феноменологические коэффициенты;  $r$  — расстояние от центра вращения и

$$\bar{\mu}_i = \mu_i - \omega^2 r^2 / 2, \quad (63)$$

где  $\omega$  — угловая скорость, а  $\mu_i$  — химический потенциал  $i$ -го компонента. Можно показать, что константа седиментации  $S_i$  выражается уравнением

$$S_i = \sum_{k=1}^q (L_{ik} / c_i) (1 - \bar{V}_k \rho), \quad (64)$$

где  $\rho$  — плотность раствора;  $c_i$  — концентрация;  $\bar{V}_k$  — парциальный удельный объем.

Для бинарной системы уравнение (64) сводится к виду

$$S = M(1 - \bar{V}_Q) / f, \quad (65)$$

где  $M$  — молекулярный вес осаждающегося компонента, а  $f$  — молярный коэффициент трения.

Подобным образом, если все  $J_i = 0$  (равновесие), мы получаем [90] условие

$$d\mu_i / dr - M_i \omega^2 r (1 - \bar{V}_i \rho) = 0, \quad (66)$$

причем  $\mu_i$  зависит как от  $c_i$ , так и от  $c_j$ .

Поскольку [53, 152]

$$\lim_{\substack{c_i \rightarrow 0 \\ c_k \rightarrow 0}} (L_{ik} / c_i) = 0, \quad (67)$$

при бесконечном разбавлении седиментацию в системе, содержащей много полимерных компонентов, можно описать с помощью независимых констант седиментации  $S_i$ . При этом каждому полимерному компоненту соответствует свое значение константы.

Приведенные соотношения представляют собой основу феноменологического описания большинства явлений, рассматриваемых в данном разделе.

## 3. СЕДИМЕНТАЦИЯ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА МЕЖДУ РАСТВОРОМ И РАСТВОРИТЕЛЕМ

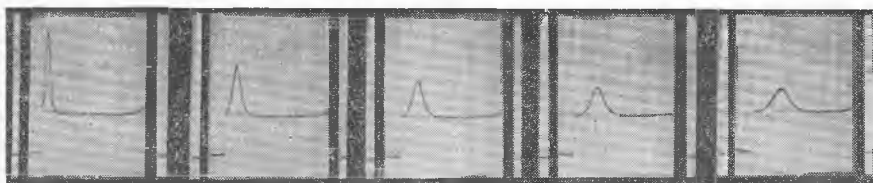
### А. Константа седиментации. Общие соображения

Если на столбик раствора полимера действует достаточно сильное центробежное поле, так что скорость движения молекул по направлению к дну столбика значительно больше средней скорости броуновского движения, то в верхней части столбика появляется слой чистого растворителя. (Для простоты предполагается, что раствор тяжелее растворителя.) Положение и скорость перемещения границы раздела можно определить

с помощью подходящих оптических систем. Обычно применяемые системы регистрируют градиент показателя преломления  $dn/dr$ .

В последнее время вошли в употребление интерференционные оптические устройства [107, 171, 196], работающие по принципу интерферометра Релея. В таком устройстве рабочая ячейка разделена на две части: одна содержит раствор, другая — чистый растворитель. Таким способом по смещению интерференционных полос можно получить зависимость концентрации от расстояния вместо обычной кривой производной концентрации. Этот метод позволяет достигнуть высокой точности в случае не слишком разбавленных растворов, где смещение интерференционных полос достаточно велико [171].

В связи с концентрационной зависимостью седиментации, рассматриваемой в разделе VII-3-Б, следует отметить, что могут быть крайне полезны усовершенствованные оптические системы [135], дающие возможность



Р и с. 23. Типичные кривые  $dn/dr$  при определении скорости седиментации [229].

Исследован 0,5%-ный раствор полистирола (фракция А.  $M = 145\ 000$ ) в циклогексане при  $37,5^\circ$ . Аппаратура — центрифуга Спинко, оборудованная шлiren-системой с дисковой диафрагмой. Снимки сделаны (соответственно слева направо) через 0, 16, 32, 48 и 64 мин после достижения полной скорости (42 055 об/мин).

снимать ультрафиолетовый спектр поглощения раствора. При этом растворитель не должен поглощать в данной области спектра, как, например в системе полистирол — циклогексан. Этот метод позволяет работать с очень малыми концентрациями полимеров, если только при этих концентрациях удается создать не искажаемый конвекцией градиент концентрации. Например, уже проводились работы с очень разбавленными растворами нуклеиновых кислот [135] и 0,01%-ным раствором полистиролсульфонокислоты [34]. Достаточно разбавленные растворы полимеров можно исследовать также, применяя ячейку с большой длиной оптического пути, снабженную оптической шлiren-системой [222].

Типичные кривые  $dn/dr$  для гомогенного раствора показаны на рис. 23. У дна ячейки происходит накопление осаждающегося растворенного вещества, что вызывает скачок градиента показателя преломления. Следует отметить, что в данном случае между границей и дном ячейки концентрация с изменением расстояния не меняется. Эту область называют «областью плато». Все молекулы одинаковым образом двигаются к дну ячейки, так что посередине не создается областей сгущения или разрежения. Поскольку молекулы перемещаются радиально, для предотвращения конвекции в данной работе применялись ячейки, имевшие форму сектора [204]. Концентрация в области плато непрерывно уменьшается во времени, согласно соотношению

$$c/c_0 = (r_0/r)^2 \quad (68)$$

(где  $r_0$  — положение мениска и  $c_0$  — начальная концентрация раствора), так как поперечное сечение ячейки возрастает с удалением от центра вра-

щения. Ясно, что в случае всплывания концентрация будет меняться в обратном направлении.

Это соотношение [114, 203, 207], имеющее очень общий характер, справедливо независимо от того, меняется ли скорость седиментации с изменением концентрации раствора или нет [207]. Однако оно становится не вполне точным, если константа седиментации заметно изменяется в зависимости от давления [55, 71, 157].

Скорость седиментации можно описать [204] с помощью константы седиментации  $S$ , соответствующей перемещению границы раздела между раствором и растворителем:

$$S = (dr/dt)/\omega^2 r = M(1 - \bar{V}_Q)/f. \quad (69)$$

Величину  $S$  измеряют в сведбергах ( $10^{-13}$  сек) [31]. Обозначения, принятые в уравнении (69), указаны при уравнениях (63) и (65).

При седиментации границы раздела всегда отмечаются некоторые вторичные эффекты; по мере прохождения седиментации кривая зависимости  $dc/dr$  от  $r$  становится все более плоской и широкой (рис. 23). Это может быть вызвано молекулярной неоднородностью растворенного вещества, т. е. наличием некоторого распределения констант седиментации, диффузией растворенного вещества или обоими факторами. В случае однородного растворенного вещества все его молекулы перемещаются к дну ячейки со скоростью, значительно превышающей среднюю скорость броуновского движения. Тем не менее вследствие броуновского движения молекулы перемещаются в области низких концентраций. Поэтому граница раздела по мере своего приближения к дну ячейки расширяется. В случае совершенно однородного растворенного вещества и при отсутствии диффузии граница раздела должна быть бесконечно узкой (скачок концентрации от нуля до некоторого конечного значения). Далее мы более подробно рассмотрим вопрос о размывании границы раздела.

Другой эффект, с которым всегда приходится считаться, — это обратный ток растворителя [57, 127, 176], вызванный повышением концентрации растворенного вещества у дна ячейки. Растворитель движется назад к границе раздела, так как его вытесняет концентрированный раствор. Поэтому при заметных концентрациях растворенного вещества константа седиментации, определенная по отношению к растворителю, отличается от значения, полученного в системе координат, связанной с ротором. Коэффициент трения [уравнение (63)] был определен для системы координат, связанной с ротором.

В органических растворителях на скорость седиментации всегда влияет также давление [55, 71, 157], поскольку от него зависят вязкость и плотность растворителя. В этом случае небольшой градиент может быть и в так называемой области плато [71].

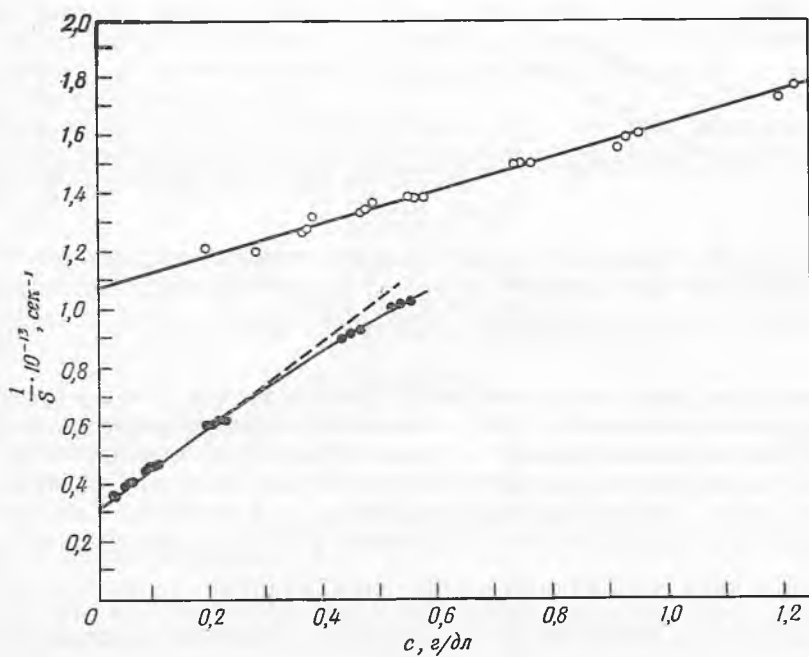
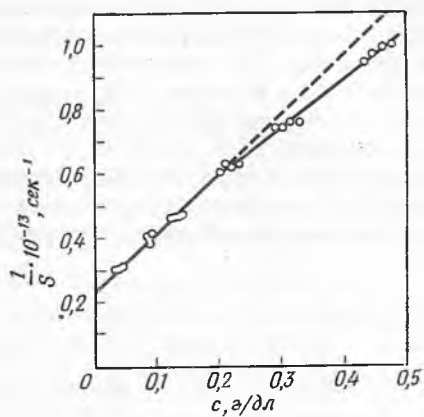
### Б. Константа седиментации. Поправочные коэффициенты

Константы седиментации всех линейных полимеров сильно зависят от концентрации растворенного вещества [22, 150, 190, 219] вследствие гидродинамического взаимодействия между полимерными цепями при низких концентрациях и гидродинамического сопротивления при высоких [191] (рис. 24—26).

Эмпирически коэффициент трения можно представить в виде

$$f = f_0(1 + k_1c + k_2c^2 + \dots), \quad (70)$$

Р и с. 24. Зависимость обратной величины исправленной константы седиментации для фракции F5-1 полиизобутилена (табл. 8) от концентрации [130].

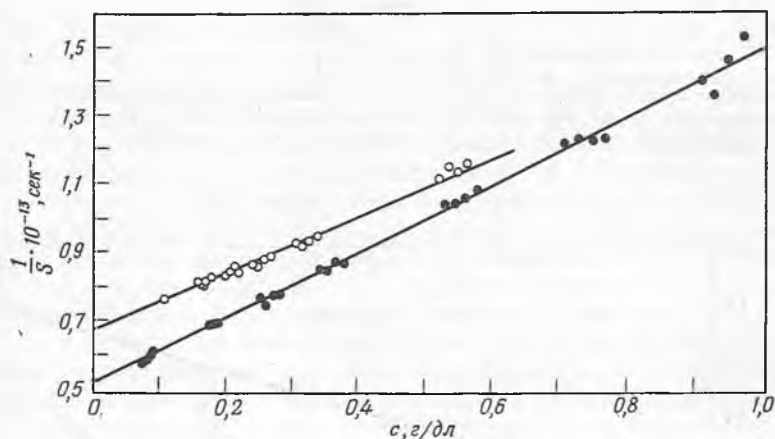


Р и с. 25. Зависимость обратной величины исправленной константы седиментации для фракций LD-5 и F-4 полиизобутилена (табл. 8) от концентрации [130].

○ фракция LD-5; ● фракция F-4.

причем для разбавленных растворов обычно достаточно линейной части уравнения. Если растворенное вещество — тяжелый компонент, то константа седиментации может возрасть во времени [2, 126] вследствие разбавления [уравнение (68)] при условии, что скорость седиментации не зависит от давления. При наличии влияния давления скорость седиментации обычно падает во времени. Эти эффекты могут взаимно компенсироваться. Можно построить зависимость константы седиментации от средней концентрации за определенное время [110] или, лучше, аналитически исследовать изменение полученных данных в зависимости от времени [2, 55, 220].

До 1952 г. в обычно применяемых центрифугах не было приспособлений для контроля температуры ротора. Даже в высоком вакууме температура



Р и с. 26. Зависимость обратной величины исправленной константы седиментации для фракций LC-2 и LA-2 полиизобутилена (табл. 8) от концентрации [130].

○ фракция LC-2; ● фракция LA-2.

ротора во время опыта возрастает из-за трения о воздух. В то же время при адиабатическом расширении ротор охлаждается, когда набирает скорость [223]. В настоящее время для контроля температуры повсеместно служит система, применяемая в ультрацентрифуге Спинко (модель E) [195].

Для учета температурной зависимости и приведения результатов к стандартной температуре было предложено [203] следующее соотношение:

$$S_1/S_2 = (\eta_2/\eta_1) [(1 - \bar{V}Q)_1 / (1 - \bar{V}Q)_2], \quad (71)$$

где  $\eta$  — вязкость растворителя, а индексы соответствуют двум разным температурам. Однако, вообще говоря, это уравнение непригодно для полимеров, имеющих форму клубка, как это будет показано ниже, поскольку коэффициент трения (при бесконечном разбавлении) зависит от конфигурации цепи, а также от вязкости растворителя. Лучше применять уравнение

$$S_1/S_2 = ([\eta]_2/[\eta]_1)^{1/3} (\eta_2/\eta_1) [(1 - \bar{V}Q)_1 / (1 - \bar{V}Q)_2], \quad (72)$$

где  $[\eta]$  — характеристическая вязкость. Если же применять ультрацентрифугу Спинко (модель E), снабженную системой внутреннего контроля за температурой ротора, то поправку на изменение температуры вообще не нужно вводить [195].

Для случая однородного растворенного вещества было также показано, что при идеальных условиях корень квадратный из второго момента граничной кривой (градиента) дает правильное положение границы для измерения скорости седиментации молекул в области плато [82, 207].

### В. Константа седиментации, молекулярный вес и конфигурация молекулы

Уравнение (69) — это уравнение Сведберга [204] для определения молекулярного веса на основании данных по седиментации и диффузии. При бесконечном разбавлении коэффициент диффузии выражается в виде

$$D_0 = RT/f_0. \quad (73)$$

Следовательно, комбинируя данные по седиментации и диффузии и экстраполируя их к  $c = 0$ , можно определить молекулярный вес:

$$M = RTS_0/D_0(1 - \bar{V}_Q). \quad (74)$$

Многочисленные данные [97, 151, 179, 184] показывают, что коэффициенты трения, входящие в уравнения седиментации и диффузии, совпадают. В зависимости от способа усреднения  $S$  и  $D$  можно получить много различных средних молекулярных весов для полидисперсных систем [85, 192]. Пока мы рассмотрим только те соотношения, которые связывают константу седиментации с молекулярными параметрами цепных молекул одинакового молекулярного веса [48].

Манделькерн и сотр. [68, 130] предположили, что при бесконечном разбавлении коэффициент трения можно выразить через вязкость растворителя и характеристический размер молекулы:

$$f_0 = \eta_s P (\bar{r}^2)^{1/2}, \quad (75)$$

где  $\bar{r}^2$  — средний квадрат расстояния между концами молекулы;  $P$  — универсальная константа. Согласно Фоксу и Флори [63, 120], характеристическую вязкость можно выразить также через характеристический объем:

$$[\eta] = \Phi (r^2)^{3/2}/M, \quad (76)$$

где  $\Phi$  — универсальная константа. Для линейных полимеров отсюда вытекает соотношение между характеристической вязкостью, константой седиментации при бесконечном разбавлении и молекулярным весом:

$$S_0 [\eta]^{1/3} = M^{2/3} (1 - \bar{V}_Q) \Phi^{1/3} P^{-1} / \eta_0 N, \quad (77)$$

где  $N$  — число Авогадро.

В пределах ошибки опыта это соотношение справедливо для многих систем, хотя оно непригодно для низкомолекулярного нитрата целлюлозы [65]. Возможно, что низкомолекулярные молекулы нитрата целлюлозы недостаточно свернуты и не ведут себя как непроницаемые сферы. Данные, полученные Манделькерном и сотр. [130], представлены в табл. 8. Полимеры акрилонитрила также подчиняются приведенным выше соотношениям [210]. Следует отметить, что даже если считать такой подход чисто формальным, он позволяет предсказать многие свойства полимеров, имеющих форму клубка, на основании измерения одного из них. Например, по данным о плотности и зависимости  $[\eta]$  от  $M$  в данном растворителе можно рассчитать зависимость  $D_0$  или  $S_0$  от  $M$ . Комбинируя  $[\eta]$  и  $S_0$ , можно определить  $M$ , хотя в случае неоднородных образцов могут встретиться трудности при усреднении.

Таблица 8

Молекулярный вес, характеристическая вязкость и параметры седиментации для различных фракций полиизобутилена [130]

Фракция	Молекулярный вес	$[\eta]_{20^\circ}$ , дл/г	$(S_0)_{20^\circ}$ , сведберги	$(K_S)_{20^\circ}$ , дл/г	$S_0 [\eta]^{1/3} / M^{2/3} \cdot 10^4$
F5-1	1 420 000 ± 70 000	4,89	4,45 ± 0,20	8,36	6,0 ± 0,3
F-4	672 000 ± 20 000	2,87	3,33 ± 0,11	5,10	6,2 ± 0,2
LA-2	172 000 ± 3 500	1,12	1,94 ± 0,04	1,91	6,5 ± 0,2
LC-2	86 700 ± 1 700	0,706	1,49 ± 0,02	1,28	6,8 ± 0,1
LD-5	30 900 ± 1 500	0,342	0,925 ± 0,013	0,54	6,6 ± 0,2
					6,4 ± 0,3

Далее, было показано [149, 219], что для многих виниловых полимеров (но не для производных целлюлозы) константа  $K_S$  в уравнении

$$1/S = (1/S_0) (1 + K_S c) \quad (78)$$

пропорциональна характеристической вязкости. Хорошим приближением является

$$K_S = 1,6 [\eta]. \quad (79)$$

Расчет показывает [219], что если заменить молекулы полимера эквивалентными сферами и применить уравнение Бургерса [32], то константа пропорциональности должна быть равна 1,66. Таким образом, можно вычислить  $M$  по  $S_0$  и  $K_S$  с помощью уравнения

$$M = 9,19 \cdot 10^{25} ([S_0 \eta_0] / (1 - \bar{V} \rho))^{3/2} K_S^{1/2}. \quad (80)$$

Результаты для фракций виниловых полимеров [219] хорошо согласуются с независимыми определениями молекулярного веса. Однако имеются указания, что для системы полистирол — циклогексан константа  $K_S$  даже при тета-температуре значительно меньше теоретической [118, 222]. Для линейных виниловых полимеров по характеристической вязкости можно предсказать также зависимость коэффициента диффузии от концентрации, если только известны осмометрические данные для этих систем [219]. Птицын [168] рассмотрел разветвленные полимеры (см. также работу Граната [87]).

### Г. Седиментация смесей полимер-гомологов

Молекулярные веса всех синтетических полимеров составляют непрерывный набор, распределяющийся вокруг некоторого наиболее вероятного значения. Следовательно, нефракционированный образец полимера будет иметь непрерывное распределение констант седиментации\*; низкомолекулярная часть вещества не будет двигаться с той же скоростью, что и высокомолекулярная. В принципе это обстоятельство можно использовать и по расширению границы раздела между растворителем и раствором во времени

\* Грален и Лагермалм [86] нашли, что при ультрацентрифугировании разбавленных растворов полистирола на границе раздела образуется несколько пиков. При исследовании одного из их образцов с помощью ультрацентрифуги Спинко обнаружен только один пик [221]. При этом, однако, резкое торможение ротора в конце опыта действительно приводит к расщеплению границы на несколько «пиков».



судить о молекулярновесовой неоднородности исследуемого полимера. Это было осуществлено рядом авторов, которые интерпретировали полученные данные различными способами [11, 29, 36, 87, 138, 153, 227]. См. также обширную библиографию, составленную Болдуином и Ван-Холдом [15]. К сожалению, этот экспериментальный метод связан с многочисленными осложнениями, указанными ниже, которые необходимо иметь в виду.

1. Неизбежность проведения опытов при определенных концентрациях полимера. Концентрационная зависимость  $S_i$  различна для каждого  $i$ , а также зависит от положения на границе раздела. Кривые градиента, полученные в различные моменты времени, следует экстраполировать к бесконечному разбавлению или подвергать эквивалентной обработке.

2. Необходимость исключения влияния диффузии растворенного вещества на наблюдаемое расширение границы раздела. Это было сделано путем экстраполяции кривых границы раздела к бесконечному времени [84, 226]. На график наносили положение точек на кривой градиента в зависимости от  $1/t$ ; величина диффузионного расширения возрастает как  $t^{1/2}$ , а расширение вследствие неоднородности меняется как  $t$ .

3. Зависимость константы седиментации от молекулярного веса. В общем случае константа седиментации зависит от молекулярного веса в степени, равной или меньшей  $1/2$  [130]. Например, если характеристическая вязкость пропорциональна  $M^{0.7}$ , то константа седиментации при бесконечном разбавлении должна быть пропорциональна  $M^{0.43}$ . Это означает, что константа седиментации даже при бесконечном разбавлении не очень чувствительна к изменению молекулярного веса. До некоторой степени это компенсируется тем, что в полидисперсных системах концентрационная зависимость различных констант седиментации изменяется несколько медленнее, чем общая характеристическая вязкость [190]. Все же было показано, что смесь двух высокомолекулярных фракций полистирола в хороших растворителях разделяется очень слабо [190]. Лучше всего проводить опыты по расширению границы раздела в тета-растворителях [63]. В этом случае  $S$  должно зависеть от  $M^{1/2}$  [120] и, кроме того, характеристическая вязкость и концентрационная зависимость  $S$  минимальны.

#### Д. Истолкование данных о расширении границы раздела для смесей полимер-гомологов

Болдуин [12, 13, 226] предложил метод расчета, который учитывает диффузию и зависимость константы седиментации от концентрации. Если диффузия отсутствует и  $S$  не зависит от  $c$ , то распределение константы седиментации дается уравнением [190]

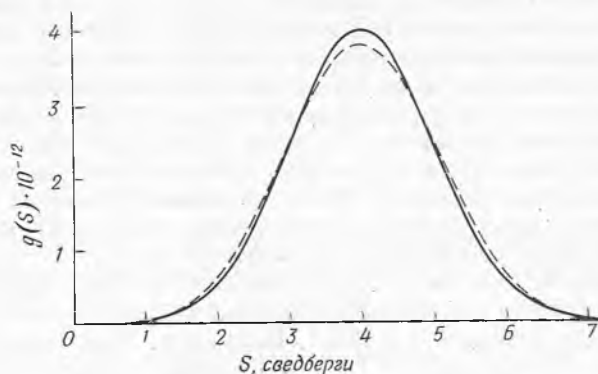
$$g(S) = (dc/dr) (\omega^2 t r^3 / c_0 r_0^2). \quad (81)$$

Здесь  $g(S)$  — дифференциальное (весовое) распределение константы седиментации;  $dc/dr$  — наблюдаемый градиент концентрации;  $r$  — расстояние от центра вращения;  $t$  — время. Любому значению  $r$  на диаграмме соответствует константа седиментации  $S$ , определяемая уравнением

$$r = r_0 e^{\omega^2 S t}. \quad (82)$$

При отсутствии влияния диффузии и давления преобразование по уравнениям (81) и (82) должно свести все кривые градиента в одну кривую, независимую от времени. Если  $S$  зависит от  $c$ , то нельзя получить точного совпадения кривых. Функцию  $g^*(S)$  экстраполируют к бесконечному разба-

влению и бесконечному времени; зависимость  $g(S)$  от скорости седиментации показана на рис. 27. Гостинг [84] показал правильность экстраполяции к бесконечному времени. Болдуин [12] пытался построить идеальную кривую функции  $g(S)$ , опираясь на предполагаемую зависимость констант седиментации  $S_i$  отдельных компонентов от общей концентрации. Этот метод, в математическом отношении очень громоздкий, был проверен на примере декстрана. По сравнению с некоторыми из линейных синтетических полимеров



Р и с. 27. Зависимость  $g(S)$  от скорости седиментации  $S$  [13].

Пунктирная кривая представляет  $g(S)$ , экстраполированную к бесконечному времени. Величины  $g(S)$  выражены в единицах системы СГС.

[219] разветвленная молекула декстрана обладает относительно слабой зависимостью [12]  $S$  от  $c$  в исследованной области молекулярных весов (75 000).

Для измерений скорости седиментации с целью исследования распределения по молекулярным весам рекомендуют следующее:

1. Употреблять тета-растворители [39]. Болдуин и Ван-Холд [15] перечисляют большое количество идеальных систем.

2. Оценивать влияние давления [71], измеряя среднюю константу седиментации полимерной фракции в зависимости от угловой скорости при постоянных  $r_0$ ,  $y = (r/r_0)^2$  и  $\Delta y$ .

3. Перед экстраполяцией  $g^*(S)$  к бесконечному разбавлению при бесконечном времени вводить в константу седиментации поправку на давление [220]. Иногда влияние давления может проявиться в виде ложного диффузионного эффекта.

4. Полезно преобразовать кривую  $g^*(S)$  в кривую  $G(z)$ , где  $z = S/S_{\text{макс}}$ ,  $G = g^*(S)/g_{\text{макс}}(S)$ ,  $S_{\text{макс}}$  — константа седиментации при максимальном градиенте концентрации [222]. На  $G(z)$  не отражаются возможные колебания температуры и скорости; эта функция также меньше зависит от концентрации. В частности, если все  $S$  одинаково меняются с изменением концентрации, то функция  $G(z)$  будет независимой от нее. Для узких границ раздела  $G(z)$  нечувствительна также и к влиянию давления. Кроме того,  $G(z)$  зависит только от *распределения* по молекулярным весам. Легко показать, например, что в тета-растворителях при бесконечном разбавлении

$$G_0(z) = z^3 e^{1,5(1-z^2)} \quad (83)$$

для любого экспоненциального распределения по молекулярным весам с  $M_w/M_n = 2$  [222].

5. В свое время многие исследователи для преобразования распределения констант седиментации в распределение по молекулярным весам считали необходимым калибровать  $S$  по молекулярному весу для ряда фракций. Без этого, по крайней мере в тета-растворителях, можно обойтись, так как при  $c = 0$

$$S = KM^{1/2}. \quad (84)$$

Далее можно обойтись и без константы  $K$ , поскольку средний молекулярный вес  $M_{S\eta}$  можно найти по уравнению (77), зная  $[\eta]$  и  $S_{\max}$  исследуемого образца. Легко показать [222], что в тета-растворителях

$$M = z^2 M_{S\eta} \left[ \int G_0(z) dz / \int z G_0(z) dz \right]^{1/2} \quad (85)$$

и

$$f(M) = \frac{1}{2} \frac{G_0(z)}{z M_{S\eta}} \frac{\left[ \int z G_0(z) dz \right]^{1/2}}{\left[ \int G_0(z) dz \right]^{3/2}}, \quad (86)$$

где  $f(M)$  — дифференциальная весовая функция распределения. Все вычисления, кроме экстраполяции  $G(z)$ , удобно производить на цифровых вычислительных машинах.

6. После получения необходимой степени расширения границы раздела не рекомендуется добиваться ее дальнейшего перемещения внутрь ячейки как вследствие влияния давления, так и потому, что в середине ячейки константа седиментации, соответствующая максимуму градиента, может быть примерно на 5% меньше константы седиментации при максимальной  $g(S)$ . Следует, разумеется, работать на максимальной угловой скорости, чтобы свести влияние диффузии к минимуму. (См. также работы Шумахера [187], Эрикссона [58], Маккормика [141] и Мейергофа [137].)

### Е. Седиментация искусственной границы раздела

В обычной ячейке нельзя определить константу седиментации меньше 1 сведберга, так как граница раздела или не образуется вообще, или хотя и образуется, но область плато быстро размывается веществом, диффундирующим со дна камеры.

Пиккельс, Харрингтон и Шахман [167], а также Кегелс [111] сконструировали ячейки, в которых на заливаемый сначала исследуемый раствор наслаивается более легкая жидкость либо из специальной полости, имеющейся в ячейке, либо из узкого отверстия, преодолевая капиллярные силы во время разгона ротора. Когда второй слой состоит из растворителя, образуется граница раздела раствор — растворитель. Если молекулы растворенного вещества малы, то эта граница движется очень медленно и очень быстро расширяется; однако этим методом была определена даже константа седиментации сахарозы (0,23 сведберга) [167]. Этим методом можно определить также константу седиментации раствора с концентрацией  $c_1$  относительно раствора с концентрацией  $c_2$ . (Представляет интерес и вопрос о поведении различных двухфазных систем, содержащих два взаимно несовместимых полимера в одном растворителе.)

Совершенно очевидна возможность применения метода седиментации искусственной границы раздела для определения молекулярных весов в тех случаях, когда они слишком велики для точных криоскопических измерений и слишком малы для других употребляемых методов определения молекулярных весов полимеров. В этой связи следует, однако, отметить, что

молекулярный вес, например, сахарозы [133] или дибензила [158] с хорошей степенью точности был определен также с помощью метода светорассеяния.

Ячейки с искусственной границей раздела применяли также для предварительного изучения обратного тока растворителя в ходе осаждения [176]. Кроме того, очень малые константы седиментации можно определять путем подсчета материального баланса даже без четкой границы раздела, если только имеется область плато [10, 117, 213].

### Ж. Скорость седиментации в концентрированных растворах

Сигнер и Эгли [191] измерили константы седиментации в умеренно концентрированных растворах полистирола в хлороформе и метилцеллюлозы в воде. Эти авторы нашли, что при концентрации полимера не меньше 1 г на 100 мл скорость седиментации уже не зависит от молекулярного веса. Такое поведение концентрированных растворов они объяснили образованием сплошной сетки из переплетенных между собой цепных молекул. В этом случае седиментацию можно представить себе как движение растворителя через отверстия сетки по мере ее опускания к дну ячейки. Движение жидкости через пористую среду можно описать с помощью константы проницаемости  $\kappa$  («константа Дарси»), вводимой уравнением

$$\kappa = Q_1 L / FtP; \quad (87)$$

здесь  $Q$  — объем жидкости, прошедший через слой с площадью  $F$  и толщиной  $L$  в течение  $t$  секунд при перепаде давления  $P$ . Для двух сред с одинаковой плотностью упаковки, но состоящих из элементов с разными размерами  $d_1$  и  $d_2$ , константы проницаемости находятся в следующем соотношении:

$$\kappa_1 / \kappa_2 = d_1^2 / d_2^2. \quad (88)$$

Используя это соотношение и уравнение

$$\kappa = S\eta / c(1 - \bar{V}_0), \quad (89)$$

где  $\eta$  — вязкость растворителя,  $c$  — концентрация растворенного вещества и  $S$  — константа седиментации, а также данные о течении воды через хлопок, шерсть и т. п., Сигнер и Эгли смогли считать разумные значения для диаметров цепей различных полимеров. Эти авторы также показали, что течение воды через колонку со сшитой метилцеллюлозой дает то же значение  $\kappa$ , что и скорость седиментации в растворе несшитой метилцеллюлозы при равном содержании твердого вещества.

Сигнер и Эгли предполагали однородное распределение растворенного вещества в растворе. Однако кажущийся диаметр полистирола в бутаноне («плохой» растворитель) больше, чем в толуоле («хороший» растворитель), как это было найдено из данных по седиментации в концентрированных растворах [221]. Это значит, что в плохих растворителях полимерные сегменты стремятся в среднем располагаться ближе друг к другу (образование роев) и что однородное распределение сегментов может существовать только в энергетически выгодных растворителях.

Эмерслебен [56] рассмотрел некоторые аспекты течения жидкостей, связанные со скоростью седиментации в концентрированных растворах полимеров. Кленин, Бенуа и Дон [118] показали, что константа седиментации в концентрированных растворах полимеров может зависеть от угловой скорости, даже если предполагается, что поправка на давление уже сделана. Для полимеров с очень высоким молекулярным весом такая зависимость

имеет место и при сравнительно малых концентрациях; при приближении к бесконечному разбавлению наблюдается нормальное поведение. Клэсон и Брун [43] исследовали седиментацию концентрированных растворов ксантогената целлюлозы.

### 3. Седиментация полиэлектролитов

Скорости седиментации синтетических полиэлектролитов, несущих большой заряд, исследованы далеко не так подробно, как скорости седиментации белков. Как и следовало предположить, константа седиментации существенно зависит от концентрации постороннего электролита вследствие хорошо известной зависимости эффективного объема от полного заряда [66, 108].

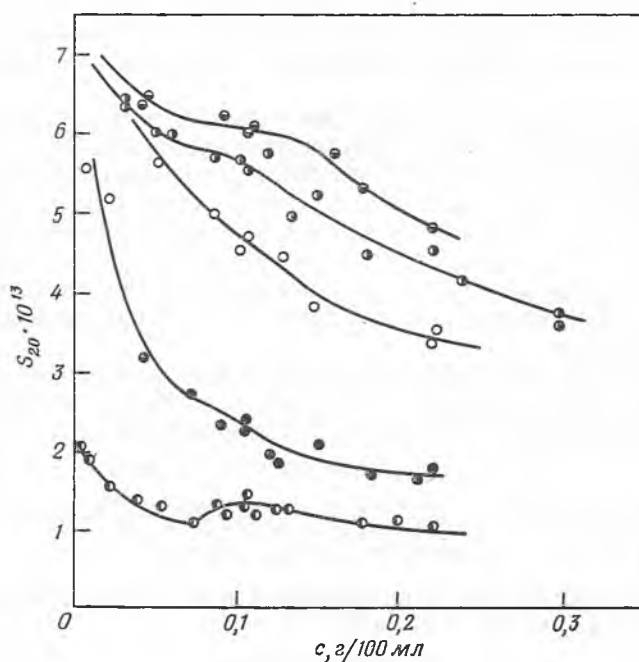


Рис. 28. Изменение константы седиментации  $S_{20}$  в зависимости от концентрации для полиметакрилата натрия [101].

Концентрация выражена в граммах полиметакриловой кислоты на 100 мл раствора;  $\ominus$  в воде;  $\bullet$  в 0,0125 M растворе NaCl;  $\circ$  в 0,10 M растворе NaCl;  $\oplus$  в 0,20 M растворе NaCl;  $\omin�$  в 0,30 M растворе NaCl.

В присутствии большого избытка постороннего электролита наблюдается типичное «нейтральное» поведение раствора (рис. 28), подобное описанному в предыдущих разделах. При малой ионной силе раствора для полиметакрилата натрия [101] и поливинилпиридинийбромида [172] наблюдали разрывы непрерывности в функциональной зависимости  $S$  от  $c$ .

Вообще при отсутствии постороннего электролита кажущийся молекулярный вес полимера с зарядом  $Z$  будет  $M/(Z + 1)$  [105, 125]. Это соотношение справедливо для измерений как седиментационного равновесия, так и скорости седиментации и диффузии. Даже при большой ионной силе раствора поведение заряженных молекул отнюдь не является таким простым, как это предполагают [105, 180].

#### 4. СЕДИМЕНТАЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ В СМЕСИ ПОЛИМЕР-ГОМОЛОГОВ

Если раствор полимера долго находится в слабом центробежном поле, то между седиментацией и диффузией устанавливается равновесие [уравнение (66)]. Полученная кривая зависимости концентрации (или ее градиента) от расстояния поднимается приблизительно экспоненциально по мере приближения к дну ячейки. Обработывая эту кривую и ее производные, можно получить любое желаемое число моментов распределения по молекулярным весам, а следовательно, и само распределение [17, 215]. К сожалению, на практике эту возможность ограничивает ряд факторов:

1. Экспериментальные ошибки. Для определения каждого из последовательности моментов нужно получать производное экспериментальной кривой более высокого порядка. Таким образом, чтобы получить первый момент, нужно интегрировать кривую градиента, для второго — взять саму экспериментальную кривую, для третьего — произвести ее дифференцирование и т. д.

2. Неидеальность раствора. Очень трудно экстраполировать молекулярные веса к  $c = 0$ . Можно избежать этой экстраполяции [74, 131], если проводить опыты при тета-температуре Флори, где система ведет себя идеально [63]. При этом необходимо использовать только чистые растворители, а не их смеси [217]. Например, для полистирола использовали циклогексан при  $34,5^\circ$  [123, 144]. Значения тета-температур Флори для других систем и перечень большинства опубликованных работ по ультрацентрифугированию приведены в литературе [15]. Поэтому далее приводятся выкладки для идеального раствора.

Рассмотрим систему полимер-гомологов при равновесии и предположим, что зависимостью парциального удельного объема от молекулярного веса можно пренебречь [94]. Тогда из уравнения (66) следует

$$(RT/c_{ir}) (dc_{ir}/dr) - M_i \omega^2 r (1 - \bar{V}_{iQ}) = 0, \quad (90)$$

где  $c_{ir}$  — концентрация  $i$ -го компонента на уровне  $r$ . Положив

$$\omega^2 (1 - \bar{V}_{iQ})/RT = 2A \quad (91)$$

и введя обозначение  $M_{wr}$  для средневесового молекулярного веса растворенного вещества на уровне  $r$  в виде

$$M_{wr} = \Sigma M_i c_{ir} / \Sigma c_{ir}, \quad (92)$$

а также функцию  $\theta$ , определяемую как

$$\theta = Ar^2, \quad (93)$$

получим

$$d \ln \Sigma c_{ir} / d\theta \equiv d \ln c_r / d\theta \equiv M_{wr}. \quad (94)$$

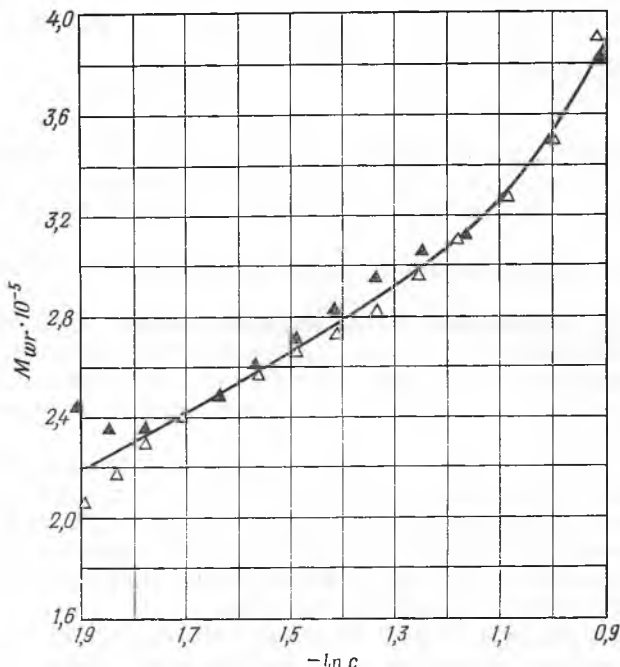
На рис. 29 показана зависимость  $M_{wr}$  от концентрации (расстояния) для нефракционированного полистирола. Для ячейки, имеющей форму сектора,

$$M_w = 2 \int_{r=a}^{r=b} r c_r M_{wr} dr / c_0 (b^2 - a^2), \quad (95)$$

где  $M_w$  — средневесовой молекулярный вес исследуемого образца в целом;  $c_0$  — начальная концентрация раствора;  $a$  и  $b$  — минимальный и максимальный размеры ячейки. Тогда

$$M_w = \frac{c_b - c_a}{A c_0 (b^2 - a^2)} = \frac{\int_a^b (dc/dr) dr}{A c_0 (b^2 - a^2)} = \frac{K \int_a^b Z dr}{A c_0 (b^2 - a^2)}, \quad (96)$$

где  $Z$  — «смещение линий шкалы». В оптической системе [204], которая позволяет фотографировать стандартную шкалу сквозь исследуемый раствор, это смещение пропорционально градиенту концентрации.  $Z$  может быть также смещением шпирен-картины. Результаты дальнейших вычислений будут



Р и с. 29. Изменение средневесового молекулярного веса  $M_w$  в зависимости от концентрации (расстояния) для нефракционированного полистирола [215а].

выражены через соответствующие смещения. Введем ряд средних молекулярных весов:

$$M_{Zr} = \Sigma c_{ir} M_i^2 / \Sigma c_{ir} M_i, \tag{97a}$$

$$M_{(Z+1)r} = \Sigma c_{ir} M_i^3 / \Sigma c_{ir} M_i^2, \tag{97б}$$

$$M_{kr} = \Sigma c_{ir} M_i^k / \Sigma c_{ir} M_i^{k-1}. \tag{97в}$$

Каждое из этих средних можно получить из предыдущего значения с помощью переходного соотношения [82, 215]

$$M_{kr} = M_{(k-1)r} + M_{wr} [d \ln M_{(k-1)r} / d \ln c_r]. \tag{98}$$

Кроме того, для образца в целом

$$M_k = \int_a^b c_r \prod_{s=1}^k M_{sr} d\theta / \int_a^b c_r \prod_{s=1}^{k-1} M_{sr} d\theta. \tag{99}$$

Используя эти соотношения, можно получить следующие общие результаты:

$$M_k = \frac{\frac{d^{k-1}c_r}{d\theta^{k-1}} \Big|_b - \frac{d^{k-1}c_r}{d\theta^{k-1}} \Big|_a}{\frac{d^{k-2}c_r}{d\theta^{k-2}} \Big|_b - \frac{d^{k-2}c_r}{d\theta^{k-2}} \Big|_a}, \tag{100}$$

$$M_Z = \frac{\left. \frac{dc_r}{d\theta} \right|_b - \left. \frac{dc_r}{d\theta} \right|_a}{c_b - c_a} = \frac{\frac{Z_b}{b} - \frac{Z_a}{a}}{2A \int_a^b Z dr}, \quad (101)$$

$$M_{Z+1} = \frac{\left. \frac{d^2c_r}{d\theta^2} \right|_b - \left. \frac{d^2c_r}{d\theta^2} \right|_a}{\left. \frac{dc_r}{d\theta} \right|_b - \left. \frac{dc_r}{d\theta} \right|_a} = \frac{\frac{1}{b^2} \left. \frac{dZ}{dr} \right|_b - \frac{1}{a^2} \left. \frac{dZ}{dr} \right|_a - \left( \frac{Z_b}{b^3} - \frac{Z_a}{a^3} \right)}{2A \left( \frac{Z_b}{b} - \frac{Z_a}{a} \right)}. \quad (102)$$

Для практических расчетов можно построить зависимость  $Z$  от  $r^2$  на полупологарифмической бумаге, а затем найти желаемые величины путем экстраполяции к концам ячейки, применяя хорошо известные численные методы анализа [193]. Величину  $\int_a^b Z dr$  вычисляют по правилу Симпсона.

Видно, что для нахождения более высоких средних молекулярных весов необходимы исключительно точные экспериментальные данные. Полагают, однако, что изложенные здесь методы расчета в отношении «ошибки, связанной с концами ячейки», не менее надежны, чем методы, о которых упоминалось раньше.

Недавно Фудзита [75] предложил схему, с помощью которой можно получить распределение по молекулярным весам на основании определения седиментационного равновесия при разных скоростях вращения и длины ячеек. Результаты этого метода должны позволить определить среднечисловой молекулярный вес. Это представляет значительный практический интерес, так как не требует применения мембран.

Ван-Холд и Болдуин [211] показали, что если укоротить столб раствора, то равновесие устанавливается значительно быстрее. С другой стороны, при очень короткой ячейке теряется большая часть информации о широте распределения. Однако если использовать тета-растворитель, интерференционную оптику и многокамерный ротор [196, 218], то этот метод можно применять для обычных текущих определений  $M_w$ , особенно в тех случаях, когда измерения рассеяния света затруднены.

С помощью метода равновесия определяли также свободную энергию разбавления концентрированных растворов полимеров [216]. Значения вириальных коэффициентов для концентрированных растворов поливинилацетата и полистирола, найденные этим методом, отлично согласуются со значениями, найденными по измерениям осмотического давления (рис. 30).

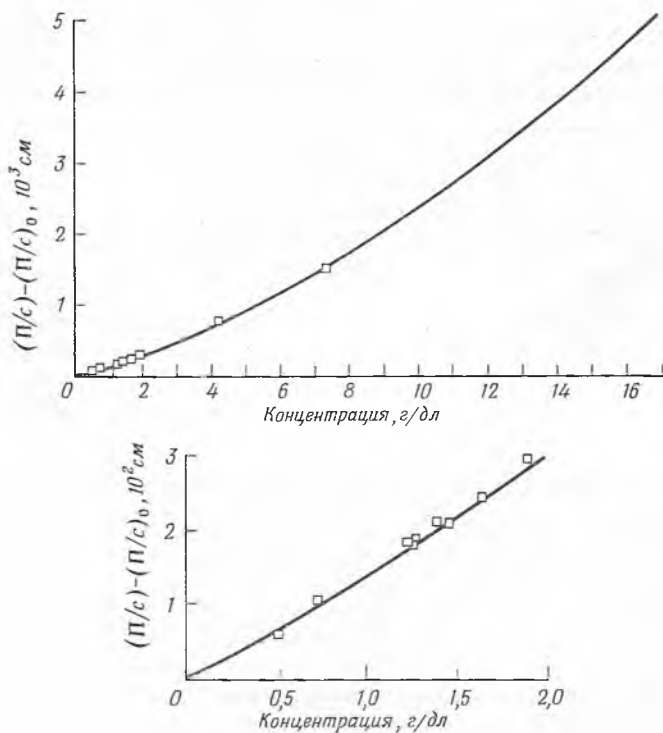
По измерениям седиментационного равновесия, как и в случае светорассеяния, можно установить, какой растворитель лучше адсорбируется полимером, растворенным в смеси растворителей. Было показано, что если измерять кажущийся градиент концентрации по показателю преломления, то при бесконечном разбавлении кажущийся средневесовой молекулярный вес связан с его действительным значением следующим образом [217]:

$$M_{\text{каж}} = M_{\text{действ}} + \alpha_w M_B \left\{ \left. \frac{\partial \eta}{\partial c} \right|_B + (1 - \bar{V}_B \varrho) / (1 - \bar{V}_B \varrho) \right\}, \quad (103)$$

где  $\alpha_w$  — средневесовое значение молярного коэффициента адсорбции растворителя  $B$  на полимере (по отношению к растворителю  $A$ );  $\bar{V}_B$  — парциальный удельный объем растворителя  $B$ ;  $\left. \frac{\partial \eta}{\partial c} \right|_B$  — удельный инкремент пока-



зателя преломления растворителя  $B$ ;  $M_B$  — молекулярный вес растворителя  $B$ ;  $\left. \frac{\partial \eta}{\partial c} \right|_p$  — удельный инкремент показателя преломления полимера;  $\bar{V}$  — парциальный удельный объем полимера. Параметр  $\alpha$  хорошо известен из термодинамики тройных систем [116, 201]. Однако те же самые сведения, как правило, проще получить в опытах по рассеянию света.



Р и с. 30. Зависимость  $(\Pi/c) - (\Pi/c)_0$  от концентрации для растворов поливинилацетата [216].

□ осмометрические данные Броунинга и Ферри; — результаты измерений седиментационного равновесия.

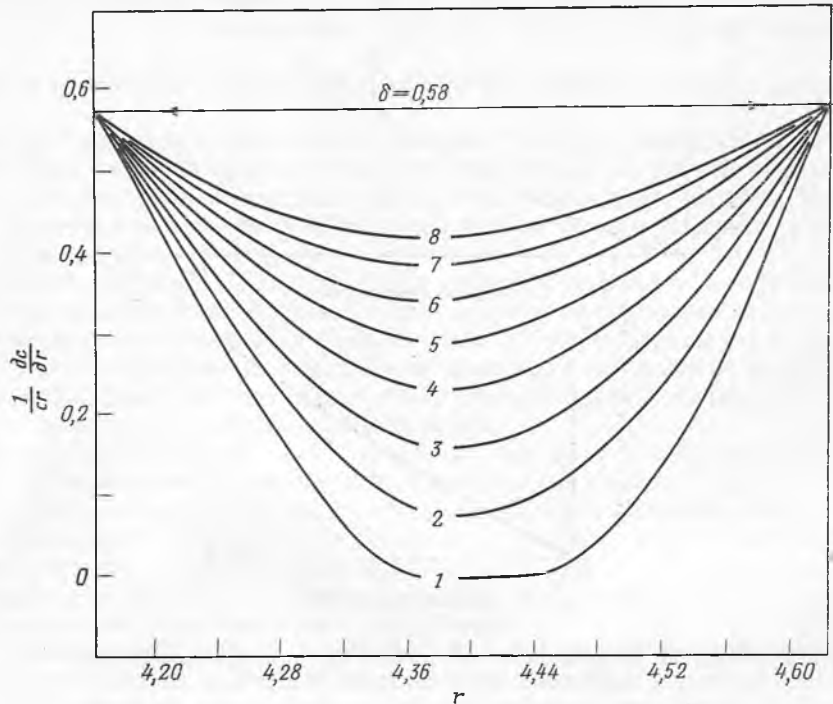
Особым случаем равновесного центрифугирования является седиментация при градиенте плотности [14, 76, 135], для которой применяют двухкомпонентные системы растворителей. Градиент плотности возникает вследствие седиментационного разделения составных частей растворителя; вещества с различной плотностью распределяются в различных точках, где их эффективная плотность равна плотности окружающей среды. Вследствие диффузии в этих «полосах» накопления зависимость  $c$  от  $r$  в идеальном случае подчиняется закону Гаусса. Чаще всего этот метод применяли для исследования нуклеиновых кислот, но можно получить распределение в градиенте плотности и для полимеров умеренного молекулярного веса, если в качестве растворителей брать смеси 1,2-дибром-1,2-дифторэтана с циклогексаном и использовать оптическую шпирен-систему [221]. Другая система описана Бреслером и сотр. [30]. Сведения о распределении сополимеров по составу можно получить также путем измерения рассеяния света [33].

## 5. ПРОМЕЖУТОЧНОЕ СОСТОЯНИЕ

Если предположить, что коэффициенты седиментации и диффузии не зависят от концентрации растворенного вещества, то изменение концентрации по мере приближения к седиментационному равновесию подчиняется следующему соотношению [60]:

$$\partial c / \partial t = (1/r) (\partial / \partial r) [(D \partial c / \partial r - \omega^2 r S c) r]. \quad (104)$$

Арчибальд [6] и Фудзита [72] решили это уравнение для случая, когда  $S$  линейно зависит от  $c$ . Арчибальд [7] предложил также методы, по которым можно найти средневесовой молекулярный вес, измеряя  $\partial c / \partial r$  до дости-



Р и с. 31.  $(1/cr)(\partial c / \partial r)$  как функция  $r$  [7].

жения равновесия. Вероятно, самый лучший из этих методов состоит в построении графика зависимости  $(1/cr)(\partial c / \partial r)$  от  $r$  и последующей экстраполяции к дну ячейки и к положению мениска. Для монодисперсного образца (рис. 31) величина ординаты  $\delta$ , соответствующая дну и вершине, не зависит от времени и равна

$$\delta = M_{\text{т}} (1 - \bar{V}_0) \omega^2 / RT = \omega^2 S / D. \quad (105)$$

Для полидисперсного образца эти две ординаты непрерывно меняются со временем. (См. работы Кегелса и сотр. [112] и Ифантиса [232]).

Общее решение уравнения (104), предложенное Арчибальдом, справедливо только для таких систем, в которых  $S$  и  $D$  не зависят от концентрации. В действительности такая зависимость существует даже при температуре Флори. Однако при этих условиях

$$D = RT / f, \quad (106)$$

и в уравнении Онзагера — Фуосса исчезает член, содержащий активность. Хотя  $f$  зависит от концентрации, это та же самая величина  $f$ , которая определяет константу седиментации. Таким образом, полученное Арчибальдом уравнение (105), которое является граничным условием и содержит только отношение  $S/D$ , должно быть справедливо для любой системы при температуре Флори в отличие от общего решения уравнения (104) того же автора.

Для обработки экспериментальных данных, полученных по Арчибальду, Тротмен [208] предложил методы расчета, особенно полезные для полидисперсных веществ.

Во и Ифантис [224] применили полученное Арчибальдом решение уравнения (104) для расчета распределения концентрации однородных растворенных веществ в зависимости от времени при  $M = 1000, 2000$  и  $3000$ . Эти авторы обсуждают также вопрос о том, как пользоваться их таблицами при других значениях  $M$ . К сожалению, они сочли необходимым учесть «гидратацию» при рассмотрении зависимости  $S$  от  $D$ . В данном случае это излишне, поскольку рассматривается макроскопическое описание системы (ср. работу Шераги и Манделькерна [178]; см. также работы Фудзиты [72] и Назаряна [148]).

Для определения небольших молекулярных весов методом ультрацентрифугирования было бы очень полезно расширить таблицы Во и Ифантиса. Обычно разбавленные растворы веществ с малым молекулярным весом ведут себя почти идеально. (См. работу Фудзиты [73].)

## 6. ТИПИЧНЫЕ ПРИМЕРЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА

Существует несколько выпускаемых промышленностью приборов, с помощью которых можно определять молекулярные веса полимеров путем исследования равновесного распределения молекул в центробежном поле. Для иллюстрации рассматриваемого метода будут описаны типичные результаты, полученные в Национальном бюро стандартов [131] на модифицированной равновесной ультрацентрифуге Сведберга. Этот прибор снабжен оптической системой Лэмма, которая позволяет непосредственно измерять радиальный градиент показателя преломления. В любой точке ячейки смещение линии шкалы пропорционально градиенту концентрации в этой точке.

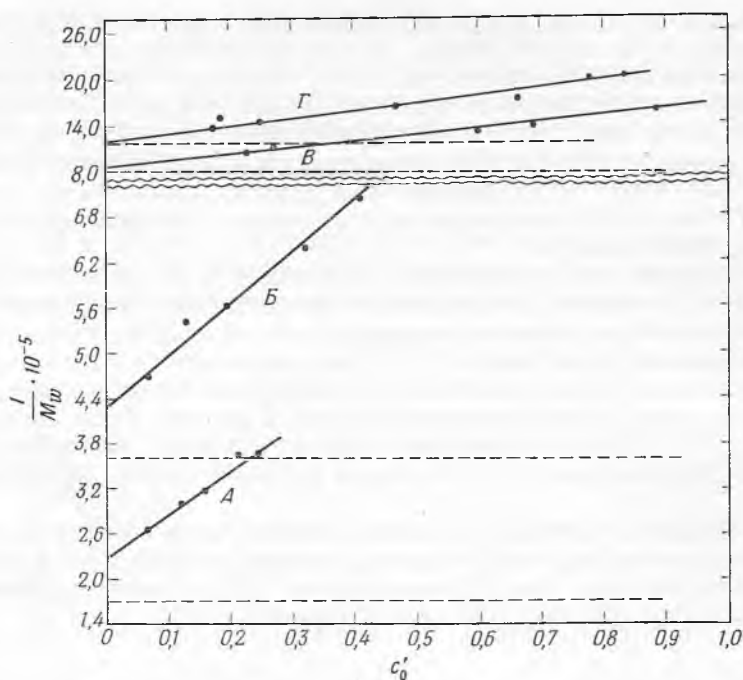
На рис. 32 приведены результаты, полученные для четырех фракций полиизобутилена в изооктане (хороший растворитель) и в этиловом эфире *n*-гептановой кислоты (тета-растворитель при  $34^\circ$ ) [131]. Следует отметить, что для наиболее высокомолекулярных фракций при неидеальных условиях измерения могут дать ошибку до 25%.

Одновременно исследовали четыре раствора. Ротор был погружен в термостат, температуру в котором поддерживали с точностью до  $\pm 0,007^\circ$ . Для установления равновесия требовалось от 4 до 14 суток в зависимости от концентрации, молекулярного веса и растворителя. Использовали метод смещения линий шкалы. Для каждой ячейки и каждой скорости вращения проводили эталонные опыты с чистым растворителем. Смещение линий шкалы  $Z$  по отношению к этим эталонным значениям измеряли с помощью компаратора Мэнна, имеющего точность  $\pm 1$  мк. В качестве источника света применяли синхрочастотную лампу «строболюкс» с фильтром, выделяющим линию  $5460 \text{ \AA}$ .

Градиент показателя преломления света вдоль ячейки  $dn/dr$  связан со смещением линии шкалы следующим образом:

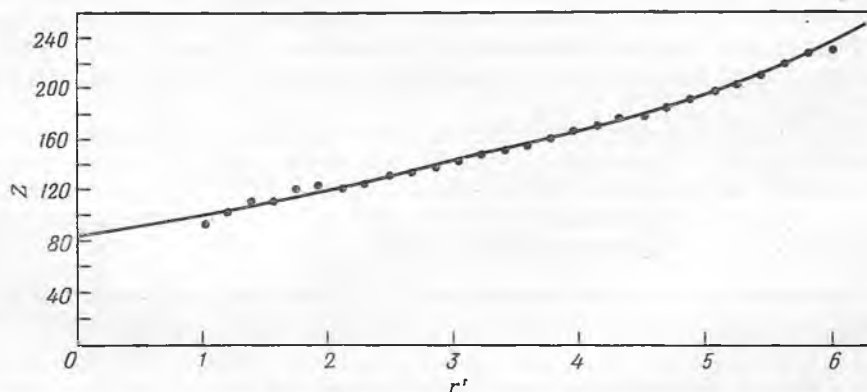
$$Z = Gab (dn/dr), \quad (107)$$

где  $G$  — масштабный множитель, значение которого получают из непосредственных измерений шкалы и ее фотографии;  $a$  — длина оптического пути луча через раствор



Р и с. 32. Зависимость обратной величины средневесового молекулярного веса, вычисленного в предположении идеальности раствора, от концентрационной переменной  $c'_0$  [131].

— данные для растворов четырех фракций полиизобутилена в изооктане при 25°; — — — данные для растворов тех же фракций в этиловом эфире *n*-гептановой кислоты (тета-растворитель) при 34°.



Р и с. 33. Экспериментальная кривая для фракции А полистирола в циклогексане [144].

Кривая построена по данным, полученным с помощью равновесной ультрацентрифуги;  $r' = 0$  соответствует верхней границе раствора,  $r' = 6,25$  — дну ячейки.

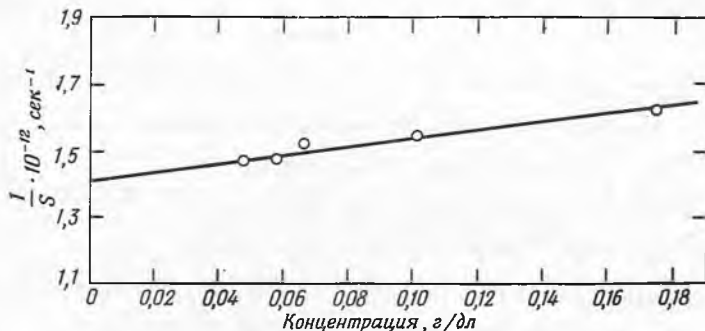
в данной ячейке;  $b$  — оптическое расстояние от шкалы до центра ячейки. Градиент показателя преломления связан с градиентом концентрации растворенного вещества в ячейке соотношением

$$dc/dr = (dn/dr)/(dn/dc). \quad (108)$$

Для разбавленных растворов полиизобутилена в изооктане было найдено  $dn/dc = 1,42 \cdot 10^{-3} (г/дл)^{-1}$ . Для полиизобутилена в этиловом эфире  $n$ -гептановой кислоты та же величина, измеренная на дифференциальном рефрактометре «Феникс» при  $34^\circ$  составляет  $1,04 \cdot 10^{-3} (г/дл)^{-1}$ . Для определения парциального удельного объема измеряли плотность разбавленных растворов полиизобутилена в этиловом эфире  $n$ -гептановой кислоты при  $34^\circ$  с помощью калиброванного пикнометра и полумикровесов. Парциальный удельный объем, вычисленный из этих данных по методу отрезков, описанному Люисом и Рендаллом [129], равен  $1,106 \text{ см}^3/г$ . Плотность растворителя при этой температуре составляла  $0,8563 \text{ г/см}^3$ . Для растворов полиизобутилена в изооктане при  $25^\circ$  необходимая для расчетов величина  $(1 - \bar{V}_Q)$  равна  $0,272$ .

В каждом опыте снимали смещение линий шкалы для 20—30 значений  $r$ . Затем строили график зависимости смещения от  $r$  и через полученные точки проводили плавную кривую от мениска до дна ячейки. Интегрирование кривых зависимости  $Z$  от  $r$ , необходимое для получения молекулярных весов, выполняли аналитически по правилу Симпсона.

На рис. 33 представлены результаты, полученные методом равновесной седиментации для той же фракции полистирола, о которой упоминалось



Р и с. 34. Изменение констант седиментации растворов полистирола (фракция А) в циклогексане при  $37^\circ$  в зависимости от концентрации [147].

Константы седиментации определены на ультрацентрифуге Спинко (модель Е) при скорости вращения  $51\,000 \text{ об/мин}$ ; введены поправки на давление.

в разделах V и VI. Чтобы найти молекулярный вес, нужно графически или аналитически определить площадь под кривой [144]. На рис. 34 показана зависимость константы седиментации от концентрации для той же фракции [147].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Achhammer B. G., Reinhart F. W., Kline G. M., J. Res. Nat. Bur. Stand., **46**, 391 (1951).
2. Alberty R. A., J. Am. Chem. Soc., **76**, 3733 (1954).
3. Alfrey T., Bartovics A., Mark H., J. Am. Chem. Soc., **65**, 2319 (1943).
4. Almin K. E., Steenberg B., Acta Chem. Scand., **11**, 936 (1957).
5. Alvång F., Samuelson O., J. Polymer Sci., **24**, 353 (1957).
6. Archibald W. J., Ann. N. Y. Acad. Sci., **43**, 173 (1942).
7. Archibald W. J., J. Phys. and Coll. Chem., **51**, 1204 (1947).
8. Badgley W., Friette V. J., Mark H., Ind. Eng. Chem., **37**, 227 (1945).
9. Baker C. A., Williams R. J. P., J. Chem. Soc., **1956**, 2352.
10. Baldwin R. L., Biochem. J., **55**, 644 (1953).

11. Baldwin R. L., Brit. J. Exptl. Pathol., **34**, 217 (1953).
12. Baldwin R. L., J. Am. Chem. Soc., **76**, 402 (1954).
13. Baldwin R. L., J. Phys. Chem., **58**, 1081 (1954).
14. Baldwin R. L., Proc. Nat. Acad. Sci. U. S., **45**, 939 (1959).
15. Baldwin R. L., Van Holde K. E., Adv. Polymer Sci., **1**, 451 (1960).
16. Bamford C. H., Dewar M. J. S., Proc. Roy. Soc., **A197**, 356 (1949).
17. Bamford C. H., Tompa H., J. Polymer Sci., **10**, 345; **11**, 558 (1953).
18. Bannister D. W., Philips G. S. G., Williams R. J. P., Anal. Chem., **26**, 1451 (1954).
19. Барр Г., Вискозиметрия, ГОНТИ, Ленинград — Москва, 1938.
20. Beall G., J. Polymer Sci., **4**, 483 (1949).
21. Beattie W. H., Booth C., J. Polymer Sci., **44**, 81 (1960).
22. Beckmann C. O., Rosenberg J. L., Ann. N. Y. Acad. Sci., **46**, 329 (1945).
23. Benoit H., Doty P., J. Phys. Chem., **57**, 9581 (1953).
24. Benoit H., Holtzer A. M., Doty P. M., J. Phys. Chem., **58**, 635 (1954).
25. Blomback B., Laurent C., Arkiv Kemi, **12**, 137 (1958).
26. Bonnar R. V., Dimbat M., Stross F. H., Number-Average Molecular Weights, Interscience Publishers, New York, 1958.
27. Booth C., Beason L. R., J. Polymer Sci., **42**, 81; **42**, 93 (1960).
28. Boyer R. F., J. Polymer Sci., **8**, 73; **9**, 197 (1952).
29. Бреслер С. Е. и др., ЖТФ, **38**, 114, 2282 (1958).
30. Бреслер С. Е., Пырков Л. М., Френкель С. Я., Высокомолекулярные соединения, **2**, 216 (1960).
31. Bridgman W. B., Williams J. W., Ann. N. Y. Acad. Sci., **43**, 195 (1943).
32. Burgers J. M., Proc. Acad. Sci., Amsterdam, **45**, 9 (1942).
33. Bushuk W., Benoit H., Canad. J. Chem., **36**, 1616 (1958).
34. Butler J. A. V., Rokins A. B., Shooter K. V., Proc. Roy. Soc., **A241**, 299 (1957).
35. Cabannes J., La Diffusion Moleculaire de la Lumiere, Univ. France, Paris, 1929.
36. Cann J. R., J. Am. Chem. Soc., **75**, 4213 (1953).
37. Cannon M. R., Fenske M. R., Oil Gas J., **33**, 52 (1935); **34**, 45 (1936).
38. Cantow H. J., Z. Electrochem., **60**, 209 (1956).
39. Cantow H. J., Makromol. Chem., **30**, 169 (1959).
40. Carr C. I., Zimm B. H., J. Chem. Phys., **18**, 1616 (1950).
41. Chinai S. N., J. Polymer Sci., **17**, 391 (1955); **19**, 462; **21**, 417; **22**, 555 (1956); **25**, 413 (1957).
42. Claesson S., Arkiv Kemi Mineral. Geol., **26A**, № 24 (1949).
43. Claesson S., Bruun H. H., Svensk Papperstidn., **60**, 336 (1957).
44. Cleverdon D., Laker D., Smith P. G., Trans. Faraday Soc., **47**, 908 (1951).
45. Cragg L. H., Hammerschlag H., Chem. Revs., **39**, 79 (1946).
46. Debye P., J. Appl. Phys., **15**, 338 (1944).
47. Debye P., J. Phys. Chem., **51**, 18 (1947).
48. Debye P., Bueche A. M., J. Chem. Phys., **16**, 573 (1948).
49. Desreux V., Rec. trav. chim., **68**, 789 (1949).
50. Desreux V., Spiegels M. C., Bull. soc. chim. Belges, **59**, 476 (1950).
51. Dobry A., J. chim. phys., **42**, 109 (1945).
52. Doty P., Edsall J. T., Advances in Protein Chemistry, Vol. VI. Academic Press, New York, 1951.
53. Dunlop P. J., J. Phys. Chem., **61**, 994 (1957).
54. Eisenberg H., Frei E. H., J. Polymer Sci., **14**, 417 (1954).
55. Elias G., Makromol. Chem., **29**, 30 (1959).
56. Emersleben O., Wissenschaft. Ann., **3**, 242 (1954).
57. Enoksson B., Nature, **161**, 934 (1948).
58. Eriksson A. F. V., Acta Chem. Scand., **10**, 360 (1956).
59. Fairchild C. O., in Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry, Chapter 7, Reinhold Publishers Corp., New York, 1941.
60. Faxen H., Ark. Mat. Astron. Fysik, **21B**, № 3 (1929).
61. Fishman M. M., Light Scattering by Colloidal Systems, An Annotated Bibliography, Technical Service Laboratories, River Edge, New Jersey, 1957.
62. Flory P. J., J. Am. Chem. Soc., **65**, 372 (1943).
63. Flory P. J., Fox T. G., J. Am. Chem. Soc., **73**, 1904 (1951).
64. Flory P. J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, 1953.

65. Flory P. J., Newman S., *J. Polymer Sci.*, **10**, 121 (1953).
66. Flory P. J., Osterheld J. E., *J. Phys. Chem.*, **58**, 653 (1954).
67. Fox T. G., Flory P. J., Bueche A. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 285 (1951).
68. Fox T. G., Mandelkern L., *J. Chem. Phys.*, **21**, 187 (1953).
69. Francis P. S., Cooke R. C., Jr., Elliot J. H., Paper Presented at the 130th National Meeting of the American Chemical Society, Atlantic City, New Jersey, September 19, 1956.
70. Fuchs O., *Z. Electrochem.*, **60**, 229 (1956).
71. Fujita H., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3598 (1956).
72. Fujita H., *J. Chem. Phys.*, **24**, 1084 (1956).
73. Fujita H., MacCosham V. J., *J. Chem. Phys.*, **30**, 291 (1959).
74. Fujita H., Linklater A. M., Williams J. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 379 (1960).
75. Fujita H., *J. Chem. Phys.*, **32**, 1739 (1960).
76. Fujita H., *J. Phys. Soc. Japan*, **15**, 336 (1960).
77. Gavoret C., Duclaux N., *J. chim. phys.*, **42**, 41 (1945).
78. Gee G., Treloar L. R. G., *Trans. Faraday Soc.*, **38**, 147 (1942).
79. Gilbert G. A., *Disc. Faraday Soc.*, **20**, 68 (1955); *Proc. Roy. Soc.*, **A250**, 377 (1959).
80. Gilbert G. A., Jenkins R., *Trans. Roy. Soc.*, **A253**, 420 (1959).
81. Goldberg A. I., Hohenstein W. P., Mark H., *J. Polymer Sci.*, **2**, 504 (1947).
82. Goldberg R. J., *J. Phys. Chem.*, **57**, 194 (1953).
83. Goring D. A. I., Senez M., Melanson B., Huque M. M., *J. Coll. Sci.*, **12**, 412 (1957).
84. Gosting L. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1548 (1952).
85. Gralén N., Inaugural Dissertation, Uppsala, 1944.
86. Gralén N., Lagermalm G., *J. Phys. Chem.*, **56**, 514 (1952).
87. Granath K. A., *J. Coll. Sci.*, **13**, 308 (1958).
88. Green J. H. S., Vaughan M. F., *Chem. and Ind.*, **1958**, 829.
89. Green J. H. S., Hookway H. T., Vaughan M. F., *Chem. and Ind.*, **1958**, 862.
90. Гугенгейм Е. А., Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса, Госхимиздат, Москва — Ленинград, 1941.
91. Холл Р., в книге «Методы исследования полимеров» (Аллен П., ред.), Издательство, Москва, 1961.
92. Harris I., Miller R. G. J., *J. Polymer Sci.*, **7**, 377 (1951).
93. Hart V. E., *J. Polymer Sci.*, **17**, 207 (1955).
94. Heller W., Thompson A. C., *J. Coll. Sci.*, **6**, 57 (1951).
95. Heller W., *J. Coll. Sci.*, **9**, 547 (1954).
96. Hellfritz H., Kramer H., *Kunststoffe*, **46**, 450 (1956).
97. Hengstenberg J., Schulz G. V., *Makromol. Chem.*, **2**, 5 (1948).
98. Hookway H. T., Townsend R., *J. Chem. Soc.*, **1952**, 3190.
99. Хукуэй Г., в книге «Методы исследования полимеров» (Аллен П., ред.), Издательство, Москва, 1961.
100. Нооупман Г. Дж., *Physica*, **22**, 761 (1956).
101. Howard G. J., Jordan D. O., *J. Polymer Sci.*, **12**, 209 (1954).
102. Howlett F., Urquhart A. R., *J. Textile Inst.*, **37T**, 89 (1946).
103. Huggins M. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2716 (1942).
104. *J. Polymer Sci.*, **8**, 257 (1952).
105. Johnson J. S., Kraus K. A., Scatchard G., *J. Phys. Chem.*, **58**, 1034 (1954).
106. Johnson J. S., Kraus K. A., Young T. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1346 (1954).
107. Johnson J. S., Scatchard G., Kraus K. A., *J. Phys. Chem.*, **63**, 787 (1959).
108. Katchalsky A., *J. Polymer Sci.*, **12**, 159 (1954).
109. Kaufman H. S., Solomon E., *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1779 (1953).
110. Kegeles G., Gutter F. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3770 (1951).
111. Kegeles G., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5532 (1952).
112. Kegeles G., Klainer S. M., Salem W. J., *J. Phys. Chem.*, **61**, 1268 (1957).
113. Kern W., Schmidt H., Steinwehr H. E., *Makromol. Chem.*, **16**, 74 (1955).
114. Kinell P. O., *J. chim. phys.*, **44**, 53 (1947).
115. Kinell P. O., Rånby B. G., *Adv. Coll. Sci.*, **3**, 161 (1953).

116. Kirkwood J. G., Goldberg R. J., *J. Chem. Phys.*, **18**, 54 (1950).
117. Klainer S. M., Kegeles G., *J. Phys. Chem.*, **59**, 952 (1955).
118. Klenine S., Benoit H., Daune M., *C. R.*, **250**, 3174 (1960).
119. Краемер Е. О., *J. Franklin Inst.*, **231**, 1 (1941).
120. Krigbaum W. R., Mandelkern L., Flory P. J., *J. Polymer Sci.*, **9**, 381 (1952).
121. Krigbaum W. R., Flory P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1775 (1953).
122. Krigbaum W. R., Flory P. J., *J. Polymer Sci.*, **11**, 37 (1953).
123. Krigbaum W. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3758 (1954).
124. Krigbaum W. R., Carpenter D. K., *J. Phys. Chem.*, **59**, 1166 (1955).
125. Lamm O., *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.*, **17A**, № 25 (1944).
126. Lauffer M. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1195 (1944).
127. Lauffer M. A., Taylor N. W., *Arch. Biochem. and Biophys.*, **37**, 457 (1952).
128. Léger A. E., Giguère P. A., *Canad. J. Res.*, **27**, 387 (1949).
129. Люис Г., Рендалл М., *Химическая термодинамика*, Химтеорет, Ленинград, 1936.
130. Mandelkern L., Scheraga H. A., Krigbaum W. R., Flory P. J., *J. Chem. Phys.*, **20**, 1392 (1952).
131. Mandelkern L., Williams L. C., Weissberg S. G., *J. Phys. Chem.*, **61**, 271 (1957).
132. Mark H., Raff R., *High Polymeric Reactions*, Interscience Publishers, New York, 1941.
133. Maron S. H., Lou R. L. H., *J. Polymer Sci.*, **14**, 29 (1954); *J. Phys. Chem.*, **59**, 231 (1955).
134. Melville H. W., Stead B. R., *J. Polymer Sci.*, **16**, 505 (1955).
135. Meselson M., Stahl F. W., Vinograd J., *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, **43**, 581 (1957).
136. Meyerhoff G., *Z. Elektrochem.*, **61**, 325 (1957).
137. Meyerhoff G., *Z. Elektrochem.*, **61**, 1249 (1957).
138. Miller L. E., Hamm F. A., *J. Phys. Chem.*, **57**, 110 (1953).
139. Moore L. D., *J. Polymer Sci.*, **20**, 137 (1956).
140. Morey D. R., Tamblын J. W., *J. Appl. Phys.*, **16**, 419 (1945); *J. Phys. Chem.*, **50**, 12 (1946).
141. McCormick H. W., *J. Polymer Sci.*, **36**, 341 (1959).
142. McElwain J. W., *Anal. Chem.*, **21**, 194 (1949).
143. McFarlane P. B., Yearsley F., Hawkins S. W., *Plastics Progress*, Iliffe and Sons, Ltd., London, 1958, p. 33.
- 143a. McGoury T. E., Mark H., *Determination of Viscosity*, in A. Weissberger, ed., *Physical Methods of Organic Chemistry (Technique of Organic Chemistry, Vol. 1)*, 2nd ed., Interscience, New York, 1949, Part I, p. 351.
144. McIntyre D., *Special Technical Publication № 247*, American Society for Testing Materials, 1948, p. 207.
145. McIntyre D., Doderer G. C., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **62**, 153 (1959).
146. McIntyre D., Doderer G. C., O'Mara J. H., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **62**, 63 (1959).
147. McIntyre D., неопубликованные данные.
148. Nazarian G. M., *J. Phys. Chem.*, **62**, 1607 (1958).
149. Newman S., Eirich F., *J. Coll. Sci.*, **5**, 541 (1946).
150. Newman S., Riseman J., Eirich F., *Rev. trav. chim.*, **68**, 921 (1949).
151. Newman S., Loeb L., Conrad C. M., *J. Polymer Sci.*, **10**, 463 (1953).
152. O'Donnell I. J., Gosting L. J., Hamer W., Eds., *The Structure of Electrolytic Solutions*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1959, p. 160.
153. Ogston A. G., Woods E. F., *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 635 (1954).
154. Onsager L., Fuoss R. M., *J. Phys. Chem.*, **36**, 2689 (1932).
155. Onsager L., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **46**, 241 (1945).
156. Oth A., *Bull. soc. chim. Belges*, **58**, 285 (1949).
157. Oth J., Desreux V., *Bull. soc. chim. Belges*, **63**, 133 (1954).
158. Outer P., Carr C. I., Zimm B. H., *J. Chem. Phys.*, **18**, 830 (1950).
159. Pals D. T. F., Staverman A. J., *J. Polymer Sci.*, **23**, 69 (1957).
160. Patat F., *Z. Elektrochem.*, **60**, 208 (1956).
161. Пикер Ф., в книге «Методы исследования полимеров» (Аллен П., ред.), Издательство «Индит», Москва, 1961.
162. Peaker F. W., Robb J. C., *Nature*, **182**, 1591 (1958).
163. Peaker F. W., *Analyst*, **85**, 235 (1960).
164. Peller L., *J. Chem. Phys.*, **29**, 415 (1958).



165. Peterlin A., in *Das Makromolekül in Lösungen, Die Physik der Hochpolymeren*, Vol. II (Stuart H. A., Red.), Springer-Ferlag, Berlin, 1953, S. 305—309.
166. Philippoff W., *Viscosität der Kolloide*, Steinkopff, Dresden, 1942.
167. Pickels E. G., Harrington W. F., Schachman H. K., *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, **38**, 943 (1952).
168. Птицын О. Б., *ЖТФ*, **4**, 65 (1959).
169. Rao M. S. N., Kegeles G., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5721, 5724 (1958).
170. Ray N. H., *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 809 (1952).
171. Richards E. G., Schachman H. K., *J. Phys. Chem.*, **63**, 1578 (1959).
172. Rosen B., Kasnath P., Eirich F., *Disc. Faraday Soc.*, **11**, 135 (1951).
173. Rosenberg J. L., Beckmann C. O., *J. Coll. Sci.*, **3**, 483 (1948).
174. Rothman S., *Anal. Chem.*, **22**, 367 (1950).
175. Рашман Д., в книге «Методы исследования полимеров» (Аллен П., ред.), Издатинлит, Москва, 1961.
176. Schachman H. K., Harrington W. F., *J. Polymer Sci.*, **12**, 379 (1954).
177. Schachman H. K., *Ultracentrifugation on Biochemistry*, Academic Press, New York, 1959.
178. Scheraga H. A., Mandelkern L., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 179 (1953).
179. Schick A. F., Singer S. J., *J. Phys. and Coll. Chem.*, **54**, 1028 (1950).
180. Schonert H., *J. Phys. Chem.*, **64**, 733 (1960).
181. Schultz A. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3422 (1954).
182. Schulz G. V., Nordt E., *J. prakt. Chem.*, **155**, 115 (1940).
183. Schulz G. V., *Z. physik. Chem.*, **B46**, 137; **B47**, 155 (1940).
184. Schulz G. V., Meyerhoff G., *Z. Elektrochem.*, **56**, 545 (1952).
185. Schulz G. V., Cantow H. J., Meyerhoff G., *J. Polymer Sci.*, **10**, 79 (1953).
186. Schulz G. V., in *Das Makromolekül in Lösungen, Die Physik der Hochpolymeren*, B. II (Stuart H. A., Red.), Springer-Ferlag, Berlin, 1953, Kap. 17.
187. Schumaker V. N., *J. Polymer Sci.*, **38**, 343 (1959).
188. Schurz J., Immergut E. H., *J. Polymer Sci.*, **9**, 279 (1952).
189. Senti F. R., Lamberts B. L., Hellman N. N., Ludwig H. H., Babcock G. E., Tobin R., Glass C. A., *J. Polymer Sci.*, **17**, 527 (1955).
190. Signer R., Gross H., *Helv. Chim. Acta*, **17**, 59, 335, 726 (1934).
191. Signer R., Egli H., *Rec. trav. chim.*, **69**, 45 (1950).
192. Singer S. J., *Polymer Bull.*, **1**, 79 (1945).
193. Sokolnikoff I. S., Sokolnikoff E. S., *Higher Mathematics for Engineers and Physicists*, McGraw-Hill Co., New York, 1945, Chap. XIV.
194. Sookne A. M., Rutherford H. A., Mark H., Harris M., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **29**, 123 (1942).
195. Spinco Division, Beckman Instrument Company, *Technical Bulletin 6017a*, Palo Alto, California.
196. Spinco Division, Beckman Instrument Company, *Technical Manual, Part IX*, Palo Alto, California.
197. Stacey K., *Light Scattering in Physical Chemistry*, Academic Press, New York, 1956.
198. Стенли Э., в книге «Аналитическая химия полимеров», т. 1 (Клайн Г. М., ред.), Издатинлит, Москва, 1963.
199. Staverman A. J., *Rec. trav. chim.*, **70**, 344 (1951).
200. Staverman A. J., Pals D. T. F., Kruissink C. A., *J. Polymer Sci.*, **23**, 57 (1957).
201. Stockmayer W. H., *J. Chem. Phys.*, **18**, 58 (1950).
202. Stockmayer W. H., Casassa E. F., *J. Chem. Phys.*, **20**, 1560 (1952).
203. Svedberg T., Rinde H., *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 2677 (1924).
204. Svedberg T., Pedersen K. O., *The Ultracentrifuge*, Oxford, 1940.
205. Thurmond C. C., Zimm B. H., *J. Polymer Sci.*, **8**, 477 (1952).
206. Томпа Н., *Polymer Solutions*, Academic Press, New York, 1956.
207. Trautman R., Schumaker V. N., *J. Chem. Phys.*, **22**, 551 (1954).
208. Trautman R., *J. Phys. Chem.*, **60**, 1211 (1956).
209. Ubbelohde L., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **9**, 85 (1937).
210. Van Holde K. E., частное сообщение.
211. Van Holde K. E., Baldwin R. L., *J. Phys. Chem.*, **62**, 734 (1958).
212. Van Holde K. E., Shashoua V. E., *J. Polymer Sci.*, **28**, 395 (1958).
213. Van Holde K. E., *J. Phys. Chem.*, **63**, 1574 (1959).

214. W a g n e r P. H., in A. Weissberger, ed., Physical Methods of Organic Chemistry, 2nd ed., Interscience, New York, 1949, Part I, p. 487.
215. W a l e s M., J. Phys. and Coll. Chem., 52, 236 (1948).
- 215a. W a l e s M., W i l l i a m s J. W., T h o m p s o n J. O., E w a r t R. H., J. Phys. and Coll. Chem., 52, 983 (1948).
216. W a l e s M., J. Appl. Phys., 22, 735 (1951).
217. W a l e s M., W i l l i a m s J. W., J. Polymer Sci., 8, 449 (1952); 13, 460 (1954).
218. W a l e s M., S u l z e r P. G., W i l l i a m s L. C., J. Res. Nat. Bur. Stand., 50, 69 (1953).
219. W a l e s M., V a n H o l d e K. E., J. Polymer Sci., 14, 81 (1954).
220. W a l e s M., J. Am. Chem. Soc., 81, 4758 (1959).
221. W a l e s M., неопубликованные данные.
222. W a l e s M., R e h f e l d S. J., неопубликованные данные.
223. W a u g h D. F., Y p h a n t i s D. A., Rev. Sci. Instr., 23, 609 (1952).
224. W a u g h D. F., Y p h a n t i s D. A., J. Phys. Chem., 57, 312 (1953).
225. W e s s l a u H., Makromol. Chem., 20, 111 (1956).
226. W i l l i a m s J. W., B a l d w i n R. L., S a u n d e r s W. M., S q u i r e P. G., J. Am. Chem. Soc., 74, 1542 (1952).
227. W i l l i a m s J. W., S a u n d e r s W. M., C i c i r e l l i J. S., J. Phys. Chem., 58, 774 (1954); W i l l i a m s J. W., S a u n d e r s W. M., J. Phys. Chem., 58, 854 (1954).
228. W i l l i a m s J. W., V a n H o l d e K. E., B a l d w i n R. L., F u j i t a H., Chem. Revs., 58, 715 (1958).
229. W i l l i a m s L. C. частное сообщение.
230. W i t n a u e r L. P., S e n t i F. R., S t e r n M. D., J. Polymer Sci., 14, 1 (1955).
231. W o r t h i n g A. G., G e f f n e r J., Treatment of Experimental Data, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1943, p. 261; см. также [64].
232. Y p h a n t i s D. A., J. Phys. Chem., 63, 1742 (1959).
233. Z i m m B. H., S t e i n R. S., D o t y P. M., Polymer Bull., 1, 90 (1945).
234. Z i m m B. H., J. Chem. Phys., 16, 1093, 1099 (1948).

# II. ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

А. С. Познер

Aaron S. Posner (National Bureau of Standards)

## I. ВВЕДЕНИЕ

Эта глава написана для читателя, который имеет научную подготовку, но не знаком с деталями метода дифракции рентгеновских лучей. Она не является ни исчерпывающим обзором, ни описанием современного состояния рентгенографического исследования полимеров. Глава содержит основные теоретические положения метода, его практическую методологию и некоторые приложения.

По мере развития наука о полимерах использует все новые физические и химические методы. Цель данной главы, посвященной дифракции рентгеновских лучей,—помочь химику, занимающемуся полимерами, ориентироваться в этой области и интерпретировать данные по дифракции рентгеновских лучей, опубликованные для интересующих его соединений.

## II. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

### 1. КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

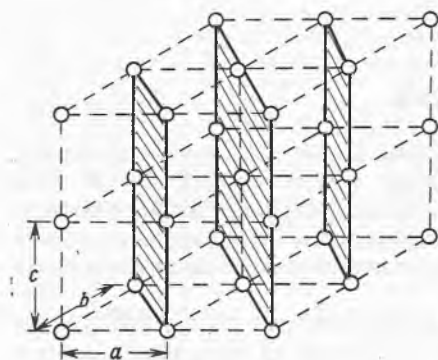
Кристалл — твердое вещество, состоящее из упорядоченного множества некоторых химических групп, которые периодически повторяются в трех измерениях. Представим себе, что повторяющуюся группу ионов, атомов или молекул ограничивает параллелепипед, называемый элементарной ячейкой. Кристалл состоит из множества элементарных ячеек, плотно прилегающих друг к другу со всех сторон и заполняющих весь объем кристалла. Размер и форма элементарной ячейки определяются размером, формой и взаимным пространственным расположением групп, из которых она состоит.

Геометрию кристалла можно описать, указав размеры элементарной ячейки, т. е. длины трех непараллельных ребер ( $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$ ) в ангстремах ( $10^{-8}$  см) и углы между ними ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ).

Совокупность точек можно расположить в пространстве с помощью различных операций симметрии. Аналогично этому было найдено, что положения атомов в кристалле связаны между собой характеристическими соотношениями симметрии. По симметрии все кристаллы разделяются на следующие семь классов: *кубические*, *тетрагональные*, *ромбические*, *триклинные*, *моноклинные*, *ромбоэдрические* и *гексагональные*. Для каждой кристаллической системы характерна своя форма элементарной ячейки, зависящая от симметрии кристалла.

Любое кристаллическое вещество характеризуется размером и составом элементарной ячейки. Цель рентгенографического исследования заключается в установлении размера и формы элементарной ячейки и распределения химических групп в ее объеме. Элементарная ячейка кристалла может содержать только один *атом*, как, например, у полония. У других веществ

элементарная ячейка состоит из группы ионов, например у фторапатита, в котором повторяющейся единицей является  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ . В элементарную ячейку вещества могут входить одна молекула (октадекан  $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$  при низкой температуре) или несколько молекул (кристаллический бензол, элементарная ячейка которого содержит четыре молекулы). В элементарной ячейке кристаллических полимеров, например каучука, может находиться и часть молекулы. Таким образом, состав элементарной ячейки не всегда соответствует



Р и с. 35. Диаграмма, иллюстрирующая применение индексов Миллера. Заштрихованы плоскости (110) кристалла; кружками изображены атомы; слева внизу указаны длины осей элементарной ячейки.

простейшей химической формуле: он является той основной химической единицей, которая, повторяясь в трех измерениях, образует кристалл. Для математической обработки кристаллографических задач нужно определить направление воображаемых плоскостей, которые проходят через элементарную ячейку в заданном направлении. Поскольку элементарная ячейка — это лишь часть трехмерной сетки, или решетки, одна плоскость, проведенная через любую из элементарных ячеек, превращается в набор параллельных плоскостей, проходящих через кристалл. Набор параллельных плоскостей, проходящих через кристалл, описывают с помощью индексов Миллера, которые определяются как обратные величины отрезков, отсекаемых плоскостью на осях  $a$ ,  $b$  и  $c$  элементарной ячейки. В общем случае, если плоскость отсекает на оси  $a$  отрезок  $a/h$ , на оси  $b$  отрезок  $b/k$  и на оси  $c$  отрезок  $c/l$ , то набор параллельных плоскостей, к которому принадлежит эта плоскость, имеет индекс Миллера  $hkl$ . Такие индексы всегда выражаются рациональными целыми числами. Расстояние между параллельными плоскостями по нормали называют межплоскостным расстоянием и обозначают через  $d_{hkl}$ . Если плоскость параллельна оси кристалла, то отрезок, отсекаемый ею на этой оси, бесконечно велик, а его обратная величина равна нулю. Такова основная плоскость кубической элементарной ячейки, которая параллельна осям  $x$  и  $y$ , а на оси  $z$  отсекает отрезок, равный единице. Эту плоскость и параллельные ей плоскости в кристалле обозначают индексом  $001$ . Применение индексов Миллера поясняется на рис. 35.

## 2. ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

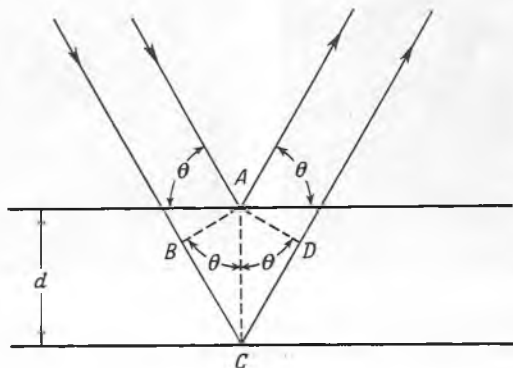
При прохождении монохроматического пучка рентгеновских лучей через кристалл электронное облако каждого атома становится источником вторичного излучения, имеющего ту же длину волны. Рентгеновское излучение этой трехмерной совокупности источников (атомных электронных облаков) вследствие интерференции суммируется в некоторых направлениях, удовлетворяющих определенным соотношениям между длиной волны и межатомными расстояниями данного твердого вещества, и погашается по всем остальным направлениям. Количественная теория этого явления, предложенная Брэггом [4], является одним из основных законов дифракции рентгеновских лучей.

Вместо того чтобы считать каждый атом особым источником, Брэгг рассмотрел отражение рентгеновских лучей от плоскостей, проведенных в кри-

сталле через атомы (эти плоскости можно обозначить соответствующими индексами Миллера). Он показал, что каждый набор параллельных плоскостей ( $hkl$ ) будет вести себя как зеркало, отражающее падающий однородный пучок рентгеновских лучей, если угол падения удовлетворяет определенному соотношению, которое можно выразить в следующем виде:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}, \quad (1)$$

где  $\lambda$  — длина волны рентгеновских лучей;  $d_{hkl}$  — расстояние между плоскостями;  $\theta_{hkl}$  — «угол отражения» рентгеновских лучей (рис. 36).



Р и с. 36. Схема, иллюстрирующая закон Брэгга для дифракции рентгеновских лучей.  
 А, В, С и D — произвольные точки, указывающие длину пути лучей.

Для каждой кристаллической системы существует математическое соотношение между расстоянием  $d$ , индексами Миллера и размерами осей элементарной ячейки. Если известно, с какой системой имеют дело (что часто довольно трудно установить), то из данных по дифракции рентгеновских лучей можно определить константы элементарной ячейки. Например, для ромбической системы

$$d_{hkl} = \frac{1}{(h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2)^{1/2}}, \quad (2)$$

где ( $hkl$ ) — индексы плоскостей, расстояние между которыми равно  $d_{hkl}$ ;  $a$ ,  $b$  и  $c$  — длины ортогональных осей элементарной ячейки. Таким образом мы получаем систему уравнений, по одному на каждый дифракционный максимум, которая может быть решена относительно констант элементарной ячейки  $a$ ,  $b$  и  $c$ .

### III. РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

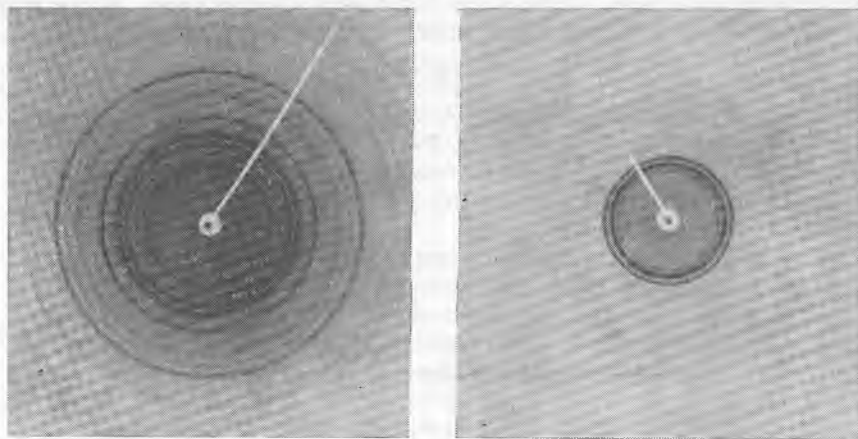
#### 1. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

##### А. Исследование поликристаллических образцов

###### (1) Методы

Если параллельный монохроматический пучок рентгеновских лучей пропускать через данный кристалл, то выходящие из образца лучи будут иметь дифракционные максимумы при величинах углов, определяемых урав-

нением Брэгга [уравнение (1)]. Если образец состоит из множества беспорядочно ориентированных кристаллов, то для некоторых из них выполняется



Р и с. 37. Рентгенограммы замороженного масла из печени трески (справа) и воценой бумаги (слева), полученные на плоской пленке.

условие Брэгга, и тогда дифракция (отражение) происходит во всех возможных направлениях, лежащих под соответствующим углом к падающему пучку. Таким образом, в поликристаллическом образце с беспорядочной ориентацией кристаллов каждый набор атомных плоскостей ( $hkl$ ) кристаллической структуры дифрагирует конус рентгеновских лучей, в котором угол между образующей и осью,  $2\theta$ , зависит от величины межплоскостного расстояния в данном наборе плоскостей.



Р и с. 38. Стандартная камера Дебая—Шерера.

Слева — типичная рентгенограмма, полученная с помощью этой камеры методом порошка.

Если перпендикулярно направлению неотклоненного пучка поместить плоскую фотопленку, то после соответствующей экспозиции и проявления на ней появляется изображение концентрических колец (рис. 37) в результате пересечения плоскости пленки с конусами отраженных лучей. Рентгенограмму поликристаллической системы можно сфотографировать и другим, обычным для этих систем способом — по методу Дебая — Шерера [12]. При этом фотопленку помещают не в плоскую кассету, а располагают вокруг образца в виде цилиндрической полоски (рис. 38). По этому методу изображение на фотопленке представляет собой не замкнутые окружности, как на плоской пленке, а семейство дуг. Работая по методу порошка с помощью камеры Дебая — Шерера, можно получить полный набор значений углов рассеяния  $2\theta$ . Обычный прибор с плоской пленкой позволяет изучать только некоторый средний интервал  $2\theta$ , зависящий от расстояния

сти, как на плоской пленке, а семейство дуг. Работая по методу порошка с помощью камеры Дебая — Шерера, можно получить полный набор значений углов рассеяния  $2\theta$ . Обычный прибор с плоской пленкой позволяет изучать только некоторый средний интервал  $2\theta$ , зависящий от расстояния

между пленкой и образцом и длины волны рентгеновских лучей. Для большинства неорганических веществ необходимо иметь полный диапазон углов рассеяния. Для органических веществ, в том числе и для полимеров, большей частью достаточно тех данных, которые можно получить с помощью обычной камеры со средним диапазоном углов.

На многих современных приборах вместо фотопленки применяются электронные детекторы рентгеновского излучения (например, счетчики Гейгера, пропорциональные счетчики и сцинтилляционные счетчики). Для порошковых образцов электронный прибор автоматически записывает результаты в виде графика зависимости относительной интенсивности (ордината) от угла  $\theta$  или  $2\theta$  (абсцисса). (Пример см. на рис. 46.) В книге Клага и Александра [31] содержится превосходное обсуждение применения электронных детекторов в исследованиях, связанных с дифракцией рентгеновских лучей. Поскольку в принципе не важно, применяют ли фотопленку или электронный счетчик, в дальнейшем изложении для простоты рассматривается лишь метод пленки.

Рентгенограммы, полученные тремя упомянутыми методами, по форме отличаются друг от друга. Однако межплоскостные расстояния характеризуют данное вещество и не зависят от того, каким методом получена рентгенограмма. Поэтому таблица, содержащая значения межплоскостных расстояний и соответствующих относительных интенсивностей отраженного излучения, является основой для сравнения рентгенограмм, полученных любыми методами.

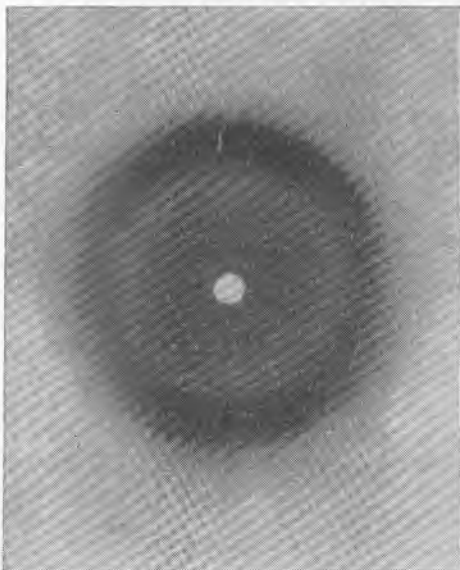
Каждому кристаллическому веществу соответствует своя собственная дифракционная картина, характеризующаяся межплоскостными расстояниями и относительной интенсивностью рентгеновских максимумов. Каталог известных рентгенограмм опубликован Американским обществом по испытанию материалов. В этом каталоге очень мало полимерных веществ, так как хорошо разрешенные рентгенограммы полимеров являются большой редкостью.

Метод порошка (поликристаллический метод) можно использовать не только для идентификации, но и для точного определения констант элементарной ячейки хорошо кристаллизующихся веществ. Если известна кристаллическая система, то по рентгенографическим данным можно получить ряд значений межплоскостных расстояний ( $d_{hkl}$ ), соответствующих определенным плоскостям ( $hkl$ ). Параметры элементарной ячейки можно затем найти путем решения соответствующего уравнения, связывающего эти параметры, значения  $hkl$  и величины  $d$  [см., например, уравнение (2)].

## (2) Отклонения от идеальной рентгенограммы поликристалла

Полимеры по большей части не являются высококристаллическими веществами, и их рентгенограммы обычно нечеткие. В предельном случае, когда молекулы твердого вещества ориентированы произвольно, на плоской пленке получают изображение, состоящее из нескольких широких размытых концентрических окружностей (рис. 39). Очевидно, что рентгенограмма, полученная от аморфного вещества, дает меньше сведений для идентификации или интерпретации, чем рентгенограмма кристаллического порошка, содержащая много четко разрешенных максимумов. Но в некоторых случаях даже размытые рентгенограммы можно расшифровать и использовать для того, чтобы отличить два некристаллических полимера друг от друга. Например, можно различить полиметилметакрилат и полистирол, сравнивая значения  $\theta$  и относительной интенсивности, полученные по размытым рентгенограммам этих полимеров.

Полимер обычно состоит из кристаллических областей, распределенных в массе почти аморфного вещества. Рентгенограммы таких образцов представляют собой рентгенограмму кристаллического вещества, которая налагается на широкий размытый фон. Анализируя такую рентгенограмму, можно найти процентное содержание кристаллической фазы. По мере того как содержание кристаллической фазы возрастает, размытый фон постепенно исчезает, а линии, соответствующие кристаллам, проявляются более резко, благодаря чему рентгенограмма становится четкой. Наконец, порошок



Р и с. 39. Рентгенограмма нейлоновой нити, полученная на плоской пленке. Это размытая рентгенограмма с небольшой степенью ориентации в направлении волокна.

полностью кристаллического вещества дает рентгенограмму, содержащую резкие окружности, если кристаллы ориентированы произвольно, или резко очерченные дуги, если кристаллы предпочтительно ориентированы в каком-то определенном направлении.

Порошковая рентгенограмма поликристаллического вещества может отклоняться от идеальной также при слишком малом среднем диаметре кристаллов (меньше 1000 Å, или 0,1 мк). В этом случае дифракционные максимумы расширяются в прямом соответствии с уменьшением размера кристалла [6, 29, 53].

Размер кристаллитов, входящих в состав высокополимерных веществ, обычно не превышает 1000 Å, что ведет к соответствующему уширению рентгеновских линий. Поэтому рентгенограммы кристаллических полимеров, как правило, содержат расширенные максимумы. Другие факторы, например искажения и дефекты кристаллов или погрешности аппаратуры, также приводят к расширению максимумов дифракции [38, 53]. По мере уменьшения кристаллических областей рентгенограмма становится менее резкой и в конце концов переходит в широкие кольца, соответствующие аморфному веществу. Таким образом, можно получить полезные сведения не только по угловому расположению линий рентгенограммы, но и по их виду [25].

По расширению максимумов рентгеновской дифракции можно судить о среднем размере  $D$  кристаллитов, входящих в состав полимера. Согласно Шереру [45],  $D$  следующим образом связано с длиной волны рентгеновских лучей  $\lambda$ , расширением максимума с поправкой на используемый для измерений прибор  $\beta$  и соответствующим углом дифракции  $\theta$ :

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta, \quad (3)$$

где  $K$  — константа, характеризующая форму кристалла (ее значение обычно близко к 1). За величину расширения обычно принимают выраженную в радианах ширину пика, соответствующую половине максимальной интенсивности; длину волны измеряют в ангстремах, так что  $D$  выражается тоже в ангстремах.



Этот упрощенный анализ основан на предположении, что расширение рентгеновских линий происходит только из-за малых размеров кристалла. Влияние деформации, т. е. неправильностей во взаимном расположении атомов, и других подобных факторов — это очень сложная проблема; она довольно подробно рассмотрена в работах [38, 53].

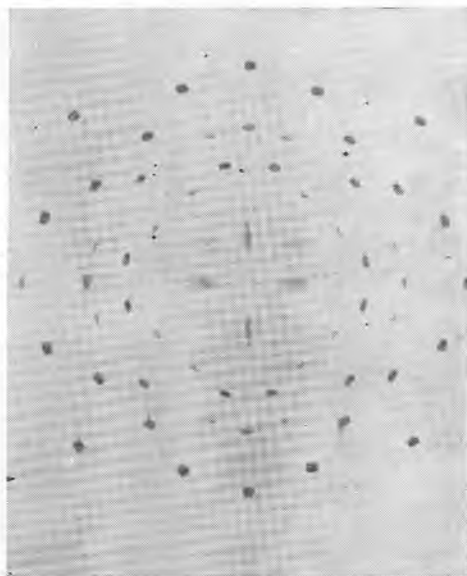
### Б. Монокристаллы

В идеальном случае при рентгенографии порошков имеют дело с множеством кристаллов, имеющих все возможные ориентации. Когда через такой образец проходит монохроматический пучок рентгеновских лучей, все плоскости Брэгга находятся под таким углом к падающим лучам, который необходим для появления дифракции. Если параллельный монохроматический пучок рентгеновских лучей падает на *монокристалл*, то только случайно набор плоскостей Брэгга может оказаться расположенным под таким углом, что будет происходить дифракция. Однако можно привести плоскости в необходимое положение, изменяя ориентацию кристалла.

Единственная геометрическая величина, которую можно измерить при работе по методу порошка, это угол  $2\theta$ . При использовании одного метода порошка лишь в самых простых случаях данный максимум можно отнести к определенным индексам ( $hkl$ ). Работая с монокристаллами, можно получить всю геометрическую информацию, которая касается ориентации кристалла в процессе измерения, и таким образом идентифицировать каждый максимум рентгенограммы монокристалла.

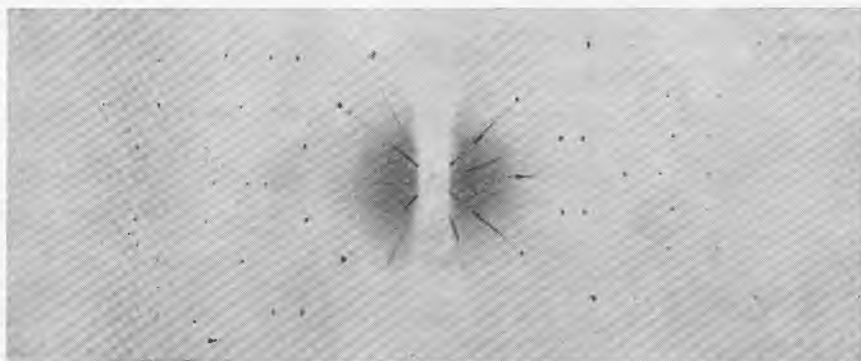
Если кристалл установлен так, что одна из его главных осей перпендикулярна падающим рентгеновским лучам, и вращается вокруг этой оси, то получается набор дифракционных максимумов, который фиксируется на фотопленке в виде правильно расположенных точек. Для регистрации максимумов можно применять плоскую (рис. 40) или, лучше, цилиндрическую пленку. Ось цилиндрической пленки должна совпадать с осью вращения кристалла. Если развернуть цилиндрическую пленку, то можно заметить, что дифракционные максимумы располагаются вдоль ряда горизонтальных прямых линий, называемых обычно слоевыми линиями (рис. 41). На плоской пленке слоевые линии имеют форму гипербол и только экваториальная плоская линия прямая. Рис. 42 иллюстрирует этот метод фотографирования дифракции рентгеновских лучей.

Существуют также другие фотографические методы регистрации рентгенограмм монокристаллов, основанные на вышеуказанном методе. Такие усовершенствованные методы, например метод движущейся пленки, служат



Р и с. 40. Рентгенограмма хлористого натрия, полученная на плоской пленке методом монокристалла.

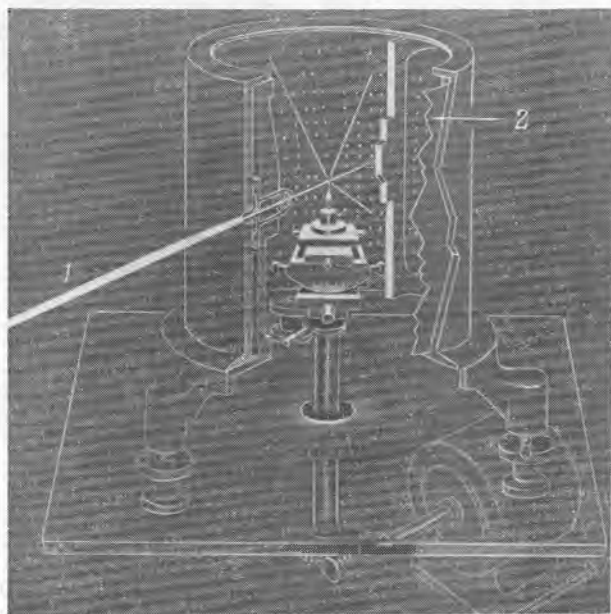
для развертки точек данной слоевой линии в двухмерную сетку. Благодаря этому можно легче и с большей точностью отнести каждую точку



Р и с. 41. Рентгенограмма, полученная вращением монокристалла комплекса гексаметилентетрамин—хлорное олово.

к определенным значениям  $(hkl)$  и измерить относительную интенсивность различных дифракционных точек.

Одной из задач рентгенографического исследования монокристаллов является однозначное определение размера и формы элементарной ячейки



Р и с. 42. Камера для исследования по методу вращающегося монокристалла.

1 — рентгеновские лучи; 2 — фотопленка.

и получение системы идентифицированных точек и соответствующих относительных интенсивностей, позволяющей осуществить анализ кристаллической структуры.

## В. Применение рентгенографических данных

### (1) Молекулярный вес, вес мономерного звена и плотность

Элементарная ячейка так называемых молекулярных кристаллов, состоящих из целых молекул, связанных между собой далекодействующими силами, может содержать одну или несколько молекул, а также часть молекулы. В случае кристаллических полимеров с длинной цепью элементарная ячейка содержит не целые молекулы, а определенное число мономерных звеньев. Число повторяющихся структурных единиц (молекул или мономерных звеньев), а также объем элементарной ячейки можно определить по рентгенографическим данным. Комбинируя их с результатами экспериментального определения плотности, можно вычислить молекулярный вес (или вес мономерного звена) по следующему уравнению:

$$M = V \rho N / n, \quad (4)$$

где  $V$  — объем элементарной ячейки,  $\text{см}^3$ ;  $\rho$  — плотность,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;  $N$  — число Авогадро;  $n$  — число повторяющихся структурных единиц с молекулярным весом  $M$ , приходящееся на элементарную ячейку.

Очевидно, это уравнение можно использовать разными способами. Зная любые три переменные, можно определить четвертую. Истинную плотность кристаллов большинства полимеров трудно измерить, так как в твердом веществе содержатся некристаллические области. Если мы знаем объем элементарной ячейки и вес мономера и можем приблизительно определить плотность кристалла, то по уравнению (4) можно получить примерное значение  $n$ . Округляя значение  $n$  до ближайшего целого числа, можно вычислить точное значение плотности кристаллической области.

### 2) Структура

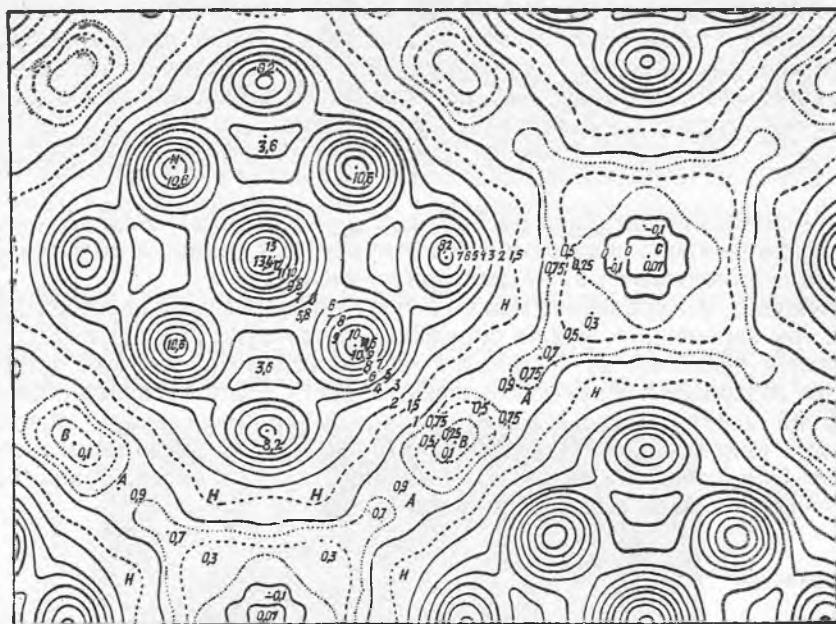
До сих пор рассматривалась только геометрия отражения рентгеновских лучей от кристаллизующихся веществ. Теперь мы должны рассмотреть также и соотношение интенсивностей рентгеновских максимумов, для того чтобы найти взаимное расположение атомов в элементарной ячейке. Это расположение, в свою очередь, позволяет узнать точную конфигурацию атомов в молекуле, а также расположение молекул в массе кристаллического вещества.

Интенсивности дифракционных максимумов непосредственно связаны с порядковыми номерами атомов, образующих кристаллическую структуру, и с их расположением в трех измерениях. Для предполагаемой структуры можно вычислить теоретическое распределение интенсивностей. Сравнивая вычисленные значения интенсивности (или некоторую функцию этих величин) с результатами измерений, можно определить, насколько предполагаемая структура соответствует истинной, и подобрать предполагаемую модель так, чтобы вычисленные данные совпадали с экспериментальными.

Кристаллическое вещество редко изучают только рентгенографическими методами. Например, если кристалл обладает сильно выраженным двойным лучепреломлением (т. е. коэффициент преломления меняется в зависимости от оси), то следует предполагать такое взаимное расположение атомов, которое может вызвать появление этого направленного свойства. Направленность свойств, или анизотропия, свойственна всем кристаллам, кроме кристаллов простейшей кубической системы. Электропроводность, диэлектри-

ческая проницаемость, плотность, поглощение инфракрасного излучения [43] — это лишь некоторые свойства, которые помогают истолковать рентгенографические данные.

Очень часто кристалл является членом изоморфного ряда, в котором одни ионы замещаются другими в соответствующих структурных положениях без изменения общей структуры. Это позволяет исследователю расшифровать новую структуру, зная расположение атомов в изоморфной структуре. Так, К-пенициллин и Rb-пенициллин — изоструктурные вещества.



Р и с. 43. Карта электронной плотности структуры гексаметилен-тетрамина [6a].

Подробно эта карта рассмотрена в работе [36a].

В обоих этих веществах взаимное расположение атомов и ионов металла одинаково. Другой пример — это свободный фталоцианин и фталоцианин никеля, органические группы которых одинаково расположены в пространстве.

Если структура кристалла известна, то с помощью рентгенографических данных можно вычислить электронную плотность в любой точке. Построив график распределения электронной плотности, можно получить картину изучаемой структуры. Построение трехмерного распределения электронной плотности в элементарной ячейке представляет собой очень трудоемкую задачу; таких работ почти не было до тех пор, пока не появились электронные вычислительные машины. Расчет можно упростить, если свести задачу к двум измерениям и вычислить проекцию электронной плотности элементарной ячейки на плоскость, перпендикулярную ребру ячейки. Такая проекция изображена на рис. 43. Подробности методов определения структуры кристаллов можно найти в посвященных этому вопросу работах [7, 16, 28, 34—36].

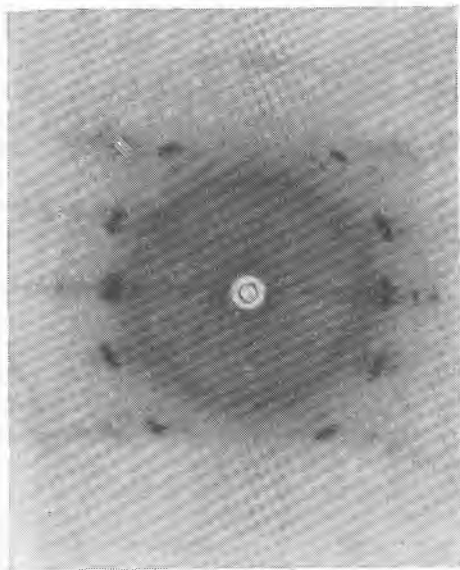
## 2. ВОЛОКНИСТЫЕ И АМОРФНЫЕ ВЕЩЕСТВА

## А. Рентгенограммы волокон

Пучок рентгеновских лучей, падающих перпендикулярно оси волокна кристаллического полимера, ориентированного вдоль этой оси, дает дифракционную картину, подобную полученной от монокристалла, вращающегося вокруг главной оси (рис. 44). Одна из осей кристаллических компонентов такого волокна параллельна или почти параллельна оси волокна, в то время как другие оси ориентированы по отношению к ней беспорядочно. Таким образом, когда пучок рентгеновских лучей пересекает неподвижное волокно перпендикулярно его оси, получается та же картина, что и при вращении монокристалла вокруг оси. Естественная ориентация в таких кристаллических полимерах, как целлюлоза и кератин, хорошо известна. Другие полимеры кристаллизуются и ориентируются только при растяжении. Особенно примечательны в этом отношении полиэферы, полиамиды и некоторые каучукоподобные вещества.

На рентгенограмме волокна точки проявляются обычно не так резко, как на рентгенограмме монокристалла. Это можно объяснить, принимая во внимание несовершенство ориентации, размер кристаллита и его деформацию. Направление осей многих кристаллов не совпадает с направлением оси волокна, отклоняясь от него на несколько градусов. В результате каждая дифракционная точка вытягивается в дугу, напоминающая рентгенограмму ориентированного порошка (раздел III-1-А). Точки расширяются также вследствие малого размера кристаллических областей в большинстве полимерных волокон. Кроме того, максимумы дифракции рентгеновских лучей могут расширяться из-за отклонений в расположении атомов, т. е. деформации.

Несмотря на расплывчатость, точки на рентгенограммах соответствующим образом ориентированных волокон все же в общем укладываются на слоевые линии. По этой рентгенограмме можно рассчитать длину ребра элементарной ячейки, параллельной оси волокна. Полученная величина эквивалентна длине отрезка полимера, повторяющегося вдоль оси волокна. Чтобы найти размеры остальных осей элементарной ячейки, нужно идентифицировать дифракционные максимумы, т. е. определить значение  $(hkl)$  для каждого максимума. После этого можно определить и другие параметры кристалла полимера, если известна кристаллическая система, к которой он относится. Полное описание элементарной ячейки позволяет найти расстояние между ориентированными цепными молекулами. В некоторых случаях по распределению интенсивности вдоль дифракционных дуг можно вычислить истинную ориентацию кристаллитов в массе волокна.



Р и с. 44. Рентгенограмма волокна растянутого натурального каучука.

### Б. Рентгенограммы аморфных веществ

Полимеры, которые характеризуются размытыми рентгенограммами, называют аморфными. Аморфность указывает на отсутствие упорядоченного расположения молекул в твердом веществе; это обусловлено способом, которым вещество переводят в твердое состояние, или физическими и химическими неправильностями в молекулах, образующих полимер. Так, полимер, атомы углеродной цепи которого связаны с двумя разными заместителями (полистирол, полиметилметакрилат, поливинилацетат и т. д.), как правило, не кристаллизуется из-за неправильностей структуры.

Размытая рентгенограмма дает довольно ограниченные сведения об аморфном веществе. Почти для всех полимеров положения дифракционных максимумов настолько совпадают, что, принимая во внимание малую точность определения значений  $2\theta$  по размытым дифракционным максимумам, в данном случае невозможно так классифицировать рентгенограммы, как это было сделано для большинства хорошо кристаллизующихся веществ. Конечно, два вещества различны, если различны их рентгенограммы. Например, полиметилметакрилат и полистирол имеют настолько разные рентгенограммы, что по ним можно отличить эти два вещества друг от друга, даже несмотря на размытость рентгенограмм. Если же рентгенограммы двух полимеров сходны, то из этого факта нельзя сделать никакого заключения, так как слишком часто различным аморфным полимерам соответствуют одинаковые рентгенограммы.

Каждое кольцо (максимум) рентгенограммы аморфного вещества соответствует некоторому часто встречающемуся расстоянию между молекулами, атомами или ионами в исследуемой структуре. Величина этого периодически повторяющегося расстояния лишь приблизительно соответствует уравнению Брэгга [уравнение (1)]. В аморфном полимере обычно имеется много повторяющихся групп (молекул, атомов или ионов), расстояние между которыми близко к некоторому среднему значению  $R$ , и большое число групп, расстояние между которыми точно равно этому значению  $R$ . Угол дифракции  $\theta$ , полученный от пары молекул, находящихся на расстоянии  $R$  и произвольно ориентированных относительно падающего пучка рентгеновских лучей, определяется соотношением

$$1,22\lambda = 2R \sin \theta \quad (5)$$

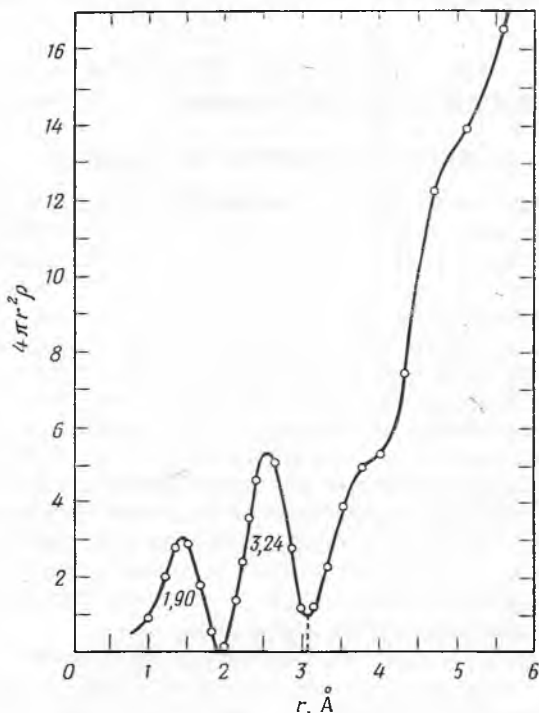
[31, стр. 631 и сл.]. Расстояния между повторяющимися группами полимера отличаются от обычных расстояний Брэгга в кристалле ( $d_{hkl}$ ) на множитель 1,22, т. е.  $R = 1,22 d_{hkl}$ . Этим соотношением нужно пользоваться осторожно, так как оно не учитывает влияния значений  $R$ , отличающихся от среднего, на интенсивность и угол дифракции, соответствующие максимуму. Поэтому в статьях, посвященных определению межатомных и межмолекулярных расстояний в аморфных системах, следует указывать использованный метод расчета.

Классический пример применения размытых рентгенограмм для химических исследований дают работы Морроу и Стюарта [40, 50, 51], посвященные нормальным спиртам. Эти авторы получили дифракционные кривые, соответствующие нормальным спиртам  $C_nH_{2n+1}OH$  при  $n = 1 \div 11$ . На рентгенограммах обнаружены два максимума; с увеличением длины углеродной цепи максимум, соответствующий большему углу рассеяния, не изменяется, в то время как значение угла  $2\theta$ , соответствующее другому максимуму, с меньшим углом рассеяния, монотонно убывает с увеличением  $n$ . Первый максимум (соответствующий меньшим расстояниям) характеризует

среднее расстояние между двумя соседними молекулами спирта для всех членов этого ряда. Второй максимум (большие расстояния) связан с длиной цепи, увеличение которой и отражается на рентгенограмме.

### В. Изучение радиального распределения

Полное распределение интенсивности на размытой рентгенограмме с помощью гармонического анализа можно преобразовать в распределение межатомных векторов. Результаты анализа представляют в виде графика



Р и с. 45. График плотности атомов углерода в полиизопрене, выраженный в виде функции радиального распределения  $4\pi r^2\rho$  при различных расстояниях  $r$  от определенного атома углерода [46].

Площади пиков 1,90 и 3,24 (в тексте округлены до 2 и 3 соответственно) представляют собой число соседних атомов углерода, находящихся на расстоянии  $r$ .

зависимости атомной или электронной плотности от радиального расстояния, отсчитываемого от некоторой точки. Хотя функция радиального распределения и не позволяет однозначно определить структуру, она дает сведения о расстояниях между соседними атомами и о числе атомов, находящихся на данном расстоянии друг от друга.

На рис. 45 показана функция радиального распределения атомов синтетического полиизопрена [46]. Первые два пика на этом графике показывают, что рассматриваемый атом углерода имеет два ближайших соседних атома углерода на расстоянии 1,5 Å и еще около трех атомов на расстоянии 2,55 Å. Межатомные расстояния отложены по оси абсцисс, а число атомов определяется площадью под кривой, как это указано на графике.



Функцию радиального распределения, найденную экспериментально, можно сравнить с функцией, вычисленной для заданной модели структуры. Проверка правильности предполагаемой структуры таким методом менее точна, чем проверка обычным методом монокристалла. Однако при работе с аморфными полимерами нет другого выхода, кроме наиболее полного использования имеющихся размытых рентгенограмм. Точное описание рассматриваемого метода дано в работах Клага и Александра [31], а также Симарда и Уоррена [46]. Этот метод применяли для исследования неорганических веществ — борного [39] и кремниевого [55] стекол, ромбической серы [54] и таких жидкостей, как этанол [18] и четыреххлористый углерод [5].

#### IV. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ, СВЯЗАННЫЕ С ИССЛЕДОВАНИЕМ ПОЛИМЕРОВ

##### 1. КРИСТАЛЛИЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

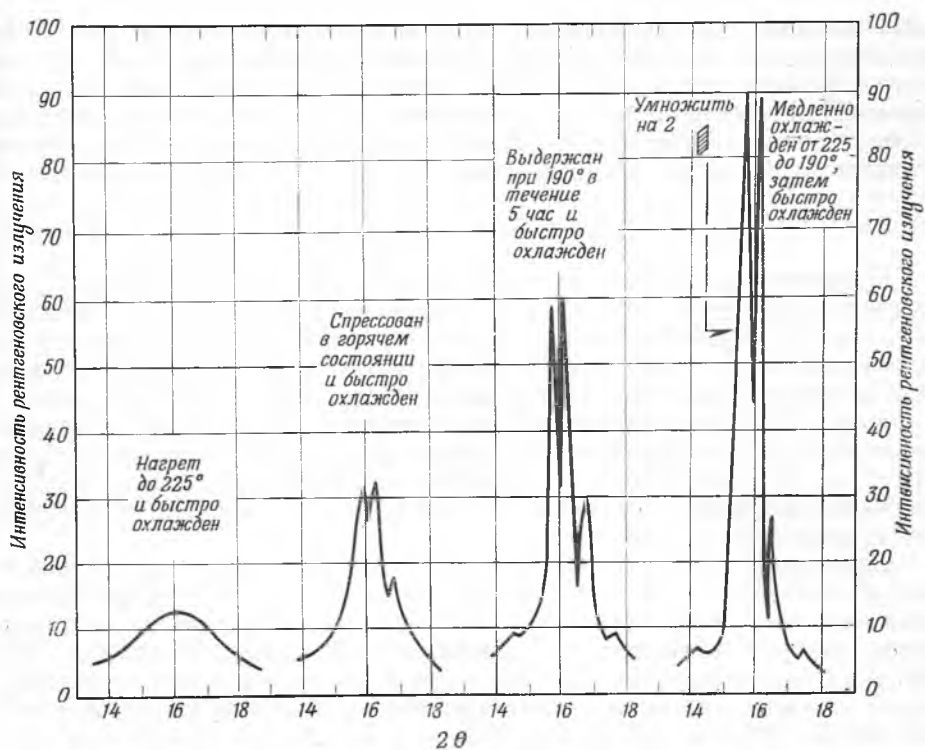
Почему некоторые полимеры кристаллизуются, а другие остаются аморфными? Полиэтилен всегда содержит кристаллические области независимо от того, насколько быстро охлаждается его расплав. Полиэтилентерефталат, быстро переведенный из расплавленного состояния в твердое, всегда образует совершенно аморфную массу. Обычно полимеры содержат и аморфные, и кристаллические области. Несомненно, главным фактором, обуславливающим способность полимера к кристаллизации, является регулярность строения его цепи [10, 11, 49, 52].

Типично кристаллическими являются те полимеры, молекулы которых упорядочены в химическом и геометрическом смысле. Некристаллические полимеры характеризуются обычно некоторой степенью неупорядоченности. Даже если цепь полимера химически упорядочена, полимер может плохо кристаллизоваться, если заместители беспорядочно располагаются вдоль цепи в виде правых и левых оптических изомеров. Наилучшим примером этого является поливиниловый спирт, в котором гидроксильные группы произвольно располагаются вдоль цепи [9].

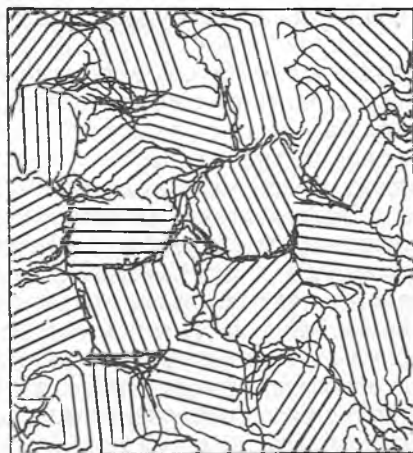
Сополимеры представляют интересный пример влияния на кристалличность химических и геометрических факторов. Если мономеры, входящие в состав сополимера, содержат заместители одинакового размера, то наблюдается то же, что и в случае гомополимеров, где кристалличность определяется геометрической упорядоченностью. Если же мономерные группы сополимера пространственно различны, то сополимер может быть некристаллическим, так как молекулы не будут располагаться правильным образом. Кристаллизация сополимеров аналогична образованию неорганических смешанных кристаллов, в которых ионы одинакового размера и заряда могут замещать друг друга в соответствующих структурных положениях. Примерами полимерных «смешанных кристаллов» являются сополимер этилена и окиси углерода (в котором  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  близки по размеру), а также сополимеры этилена и тетрафторэтилена, в которых  $\text{F}$  может заменять  $\text{H}$  без нарушения упорядоченной упаковки кристалла [10].

Наиболее непосредственное доказательство одновременного присутствия кристаллических и аморфных областей в полимерах было получено с помощью дифракции рентгеновских лучей [23, 24]. На рис. 46 приведены рентгенограммы вещества, содержащего как кристаллиты (резкие максимумы), так и аморфные области (широкие гало). Размер кристаллических областей в полимерах, как правило, очень мал. Это видно по тому, как сильно размыты максимумы на обычных рентгенограммах волокон. Расширение





Р и с. 46. Рентгенограммы вблизи  $5,5 \text{ \AA}$  полимера КЕЛ-Ф (политрифторхлорэтилена), содержащего кристаллические и аморфные области. Рентгенограммы получены на рентгеновском дифрактометре марки Норелко;  $\theta$  — угол Брэгга.



Р и с. 47. Схема расположения кристаллических и аморфных областей в длинноцепочечном полимере.

дифракционных максимумов означает, что поперечные размеры кристаллов равны десяткам или сотням ангстрем. С другой стороны, обычная длина полимерных молекул, если их вытянуть, составляет не менее 1000 Å. Таким образом, данную молекулу можно обнаружить и в кристаллической и в аморфной областях исследуемого вещества. Схематические кристаллические и аморфные области в длинноцепочечном полимере изображены на рис. 47.

## 2. УСТАНОВЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ

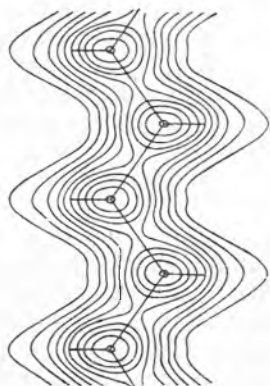
Применение рентгенографического анализа при исследовании структуры полимеров ограничено главным образом тем, что монокристаллы полимеров до сих пор не были получены. Однако, используя метод растяжения полимерного образца, в некоторых случаях можно добиться высокой степени ориентации кристаллитов и получить четкую рентгенограмму волокна. С помощью таких рентгенограмм было получено много сведений о структуре ориентированных полимеров, а в отдельных случаях — полное описание структуры. Хорошей иллюстрацией общего метода установления структуры кристаллов полимеров служит работа Банна [8], посвященная определению конфигурации полиэтилена.

Структура полиэтилена родственна структуре нормальных насыщенных углеводородов; поэтому неудивительно, что и их рентгенограммы очень похожи. Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности, которые соответствуют кристаллографическим плоскостям ( $h00$ ,  $0k0$ ,  $hk0$ ), параллельным длинным осям молекул насыщенных углеводородов, почти не изменяются с увеличением числа атомов углерода  $n$  от 20 до 3000 [8]. Рентгенограммы насыщенных углеводородов, полученные методом порошка, отличаются друг от друга только за счет дифракционных плоскостей, не параллельных длинным осям молекул ( $00l$ ,  $h0l$ ,  $0kl$ ,  $hkl$ ). Расстояния между этими плоскостями постепенно изменяются с увеличением  $n$  до 130, а после этого остаются постоянными. Таким образом, «концевые эффекты» в полиэтилене не играют существенной роли, и можно считать, что в отличие от углеводородов с  $n = 20$ —130 при установлении структуры кристаллов молекул полиэтилена не нужно учитывать упаковку типа «хвост к хвосту».

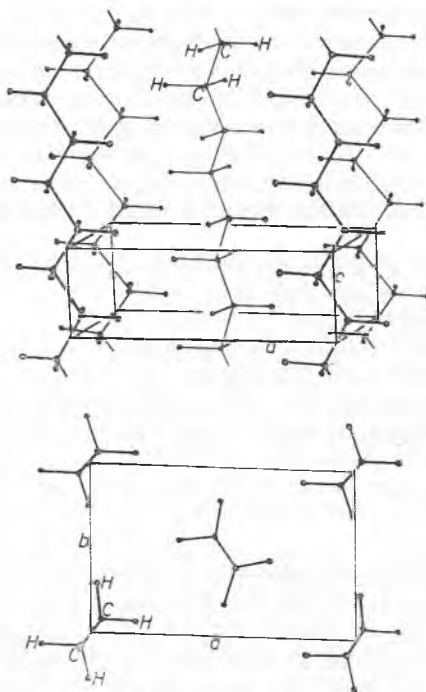
Структурный анализ какого-либо соединения редко проводят, не имея никаких предварительных данных об изучаемом веществе. Работая с полиэтиленом, Банн опирался на предыдущие исследования, посвященные предельным углеводородам с нормальной цепью. Применяя метод монокристалла, Мюллер [41] нашел, что в кристаллическом углеводороде  $n$ - $C_{29}H_{60}$  атомы углерода расположены в виде плоской зигзагообразной цепи. Такое же зигзагообразное расположение атомов углерода обнаружено в углеводороде  $n$ - $C_{60}H_{122}$  Хенгштенбергом [19] и в  $n$ - $C_{30}H_{62}$  Колхаасом и Сорембой [32]. Ни один из этих авторов не получил достаточно полных рентгенографических данных, необходимых для построения распределения электронной плотности цепной молекулы нормального предельного углеводорода и для определения точного положения каждого атома в структуре. Однако предположенные ими конфигурации углеводородов дают исходную точку для определения структуры полиэтилена.

Банн получил рентгенограмму ориентированного волокна полиэтилена с помощью образца, который был предварительно прокатан на холоду. Расположение исследуемого образца в рентгеновской камере он подобрал так, чтобы получить все максимумы, соответствующие плоскостям ( $hk0$ ); рентгенограмма, снятая методом порошка, позволяет найти максимумы,

соответствующие общим значениям ( $hkl$ ). Приняв структуру, ранее предложенную для углеводородов, и сравнив найденные значения интенсивности с вычисленными, Банну удалось проверить их совпадение. Затем, превратив найденные интенсивности в структурные факторы (знаки фаз были вычислены из предполагаемой структуры, т. е.  $+F$  и  $-F$ ) и обработав их с помощью гармонического анализа, он получил карты электронной плотности молекулы полиэтилена. На рис. 48 показана карта электронной плотности по сечению молекулы, параллельному оси волокна. На рис. 49 представлена схема полученной структуры. Этот расчет показывает, что кристаллические области полиэтилена имеют ромбическую ячейку с параметрами  $a = 7,40 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,93 \text{ \AA}$ ,  $c$  (ось волокна)  $= 2,53 \text{ \AA}$ , расстояние между алифатическими атомами углерода  $1,53 \text{ \AA}$ , угол между  $C - C$ -связями главной цепи  $112^\circ$ .



Р и с. 48. Сечение молекулы полиэтилена, показывающее линии одинаковой электронной плотности [10].



Р и с. 49. Структура кристаллов полиэтилена [10].

Вверху — общий вид; внизу — проекция на плоскость  $ab$ .

Карта электронной плотности молекулы полиэтилена (рис. 48) позволяет обнаружить одну интересную подробность. Группы  $CH_2$  не шарообразны, как это можно было бы предположить, а вытянуты в плоскости связей  $C - H$ , перпендикулярной оси цепи [37]. Несомненно, это отчасти обусловлено анизотропными термическими колебаниями в кристалле. Магнитные свойства кристаллов других цепных соединений указывают на искажение  $CH_2$ -групп в направлении, перпендикулярном оси цепи. Таким образом, мы видим, что совместное применение рентгенографических методов и гармонического анализа может дать сведения о поляризации в молекулярных системах, которые невозможно получить более простыми рентгенографическими методами.

Приведенный пример определения структуры — это скорее исключение, чем правило, в рентгенографическом анализе полимеров. Полное описание структуры дано лишь для немногих соединений вследствие трудности получения монокристаллов. Для многих веществ можно получить рентгенограм-

му волокна, но этого обычно недостаточно для однозначного установления структуры кристалла, более сложного, чем кристалл полиэтилена. За последние несколько лет возобновились работы по рентгенографическому исследованию структуры природных полимеров — белков. Такие работы можно было провести благодаря относительной легкости получения монокристаллов многих белков. В Кембридже (Англия) были проведены наиболее сенсационные исследования, посвященные выяснению структуры миоглобина (Кендрью и сотр. [30]) и гемоглобина (Перутц и сотр. [44]). Кендрью достиг разрешения структуры  $2 \text{ \AA}$ , Перутц —  $5,5 \text{ \AA}$ . Такое разрешение не позволяет еще найти положение отдельных атомов, как это делается при обычных определениях структуры низкомолекулярных веществ. Таким образом, ясно, что структурный анализ как природных, так и синтетических высокомолекулярных веществ требует еще очень большой работы.

### 3. СМЕСИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ ОБЛАСТЕЙ

Если известны плотности кристаллических ( $d_k$ ) и аморфных ( $d_a$ ) областей, то общая плотность полимера  $d$  может служить мерой соотношения кристаллической и аморфной частей. Если известны параметры элементарной ячейки и молекулярный вес (или вес звена, соответствующего элементарной ячейке), по уравнению (4) можно определить значение  $d_k$ . Имея в распоряжении образец чисто аморфного вещества, можно найти значение  $d_a$ ; в некоторых случаях это можно сделать путем экстраполяции кривой плотность — температура, снятой для расплавленного полимера. Весовое содержание кристаллической составной части ( $X$ ) дается [10] уравнением

$$X = d_k(d - d_a) / d(d_k - d_a). \quad (6)$$

Такой метод не находит широкого применения, так как он требует определения  $d_k$  и  $d_a$ , а обе эти величины с трудом поддаются измерению. Однако этот метод и любой другой метод определения степени кристалличности полимера наиболее уязвимы в том отношении, что они основаны на представлении о полимере как о смеси чисто кристаллических и чисто аморфных областей. На самом деле существуют постепенные переходы текстуры от упорядоченных областей к неупорядоченным. С учетом этих ограничений метод плотностей представляет интерес, и с его помощью были определены степени кристалличности полиэтилена [27] и различных каучуков [1].

Степень кристалличности можно измерить непосредственно по рентгенограмме полимера. На первый взгляд кажется, что рентгенограмма такого довольно кристаллического полимера, как растянутый каучук или нейлон, содержит только интенсивные резкие максимумы, соответствующие кристаллическим областям. В действительности же по всей пленке распределено почернение, вызываемое дифракцией от аморфных областей. Для того чтобы установить степень кристалличности, нужно определить количественное соотношение между рассеянием от кристаллических областей и рассеянием от аморфных областей. Этот метод оказывается наиболее простым тогда, когда рассеяние от аморфных областей проявляется в виде хорошо различимой широкой полосы, налагающейся на резкую рентгенограмму, которая соответствует кристаллической области. В принципе, однако, общую интенсивность фонового рассеяния от аморфных областей можно измерить и в том случае, если оно не проявляется в виде отчетливой полосы. На рис. 46 изображена рентгенограмма, являющаяся результатом дифракции как от кристаллических, так и от аморфных областей. Измеряя площади

под соответствующими кривыми, можно оценить весовое соотношение аморфных и кристаллических областей исследуемого вещества [13].

Степень кристалличности полимера важна не только с точки зрения его механических свойств, но и процесса набухания, способности адсорбировать красители и общей химической реакционной способности. Указанные свойства целлюлозы привлекли большое внимание исследователей. Херманс и сотр. [21], изучая различные образцы целлюлозы, показали, что определение степени кристалличности рентгенографическим методом и на основании плотности дает совпадающие результаты. Они показали также, что кристалличность природных волокон, например хлопка, льна, рами и пеньки, достигает 75%, в то время как степень кристалличности синтетических волокон — вискозы и целлофана — составляет 25—40%.

Изменение кристалличности полиэтилена в зависимости от температуры тщательно изучалось рентгенографическими методами [2, 33, 37, 52]. Все эти исследования показывают, что, как и следовало ожидать, аморфная часть увеличивается с ростом температуры и резко увеличивается при достижении температуры плавления.

Рентгенографические методы, применяемые для определения кристалличности полимеров, еще нуждаются в усовершенствовании. Самая большая трудность заключается в разделении дифракционных картин аморфных и кристаллических областей. Эту проблему можно отчасти решить, применяя метод Гопшеля [13, 14]. Но даже в то время, когда писались эти строки, требовалось еще очень многое сделать в направлении количественного измерения кристалличности полимеров рентгенографическим методом.

#### 4. ОРИЕНТАЦИЯ КРИСТАЛЛИТОВ В ПОЛИМЕРАХ

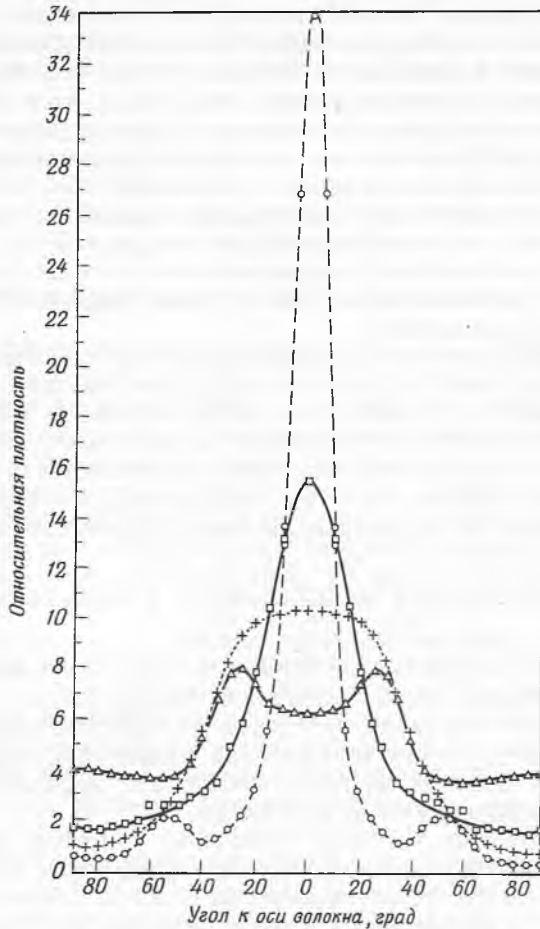
Механические свойства полимера зависят не только от степени кристалличности, но и от ориентации его кристаллов. Например, волокно рами вследствие ориентации *c*-осей кристаллов целлюлозы почти параллельно оси волокна имеет высокую прочность при растяжении, но заметную хрупкость. В данном случае совершенная ориентация приводит к тому, что в направлении волокна материал становится твердым и прочным, но в поперечном направлении — неустойчивым.

Рентгенографические методы позволяют количественно измерить ориентацию кристаллов. Если кристаллы исследуемого образца ориентированы произвольно, то проявляющаяся на плоской пленке дифракционная картина состоит из непрерывных концентрических кругов; если же кристаллы имеют предпочтительную ориентацию, то круги вырождаются в дуги, которые укорачиваются по мере увеличения степени ориентации. Фотометрируя круги или дуги, можно снять зависимость интенсивности рентгеновского излучения от угла, который отсчитывается от оси, проведенной перпендикулярно изображению через его центр (ось волокна). График этой зависимости представляет статистическое распределение кристаллографических плоскостей относительно оси волокна.

Сиссон и Кларк [48] получили такие кривые распределения для нескольких волокнистых полимеров. Они наблюдали только дифракционные кольца с индексом (002), которые соответствуют кристаллографическим плоскостям, перпендикулярным направлению волокна. Некоторые из полученных ими результатов приведены на рис. 50. Позднее Херманс [20] использовал максимумы, соответствующие кристаллографическим плоскостям, параллельным оси волокна [т. е. максимумы ( $hk0$ )], для изучения ориентации кристаллитов целлюлозы. Метод Херманса лучше предыду-

щего, так как максимумы ( $hk0$ ) целлюлозы, как правило, сильнее максимумов, соответствующих плоскостям, перпендикулярным оси волокна ( $00l$ ).

Рентгенограммы волокон позволяют определить усредненный фактор ориентации  $f$ , который можно использовать как физическую константу



Р и с. 50. Кривые распределения плотности, измеренные для некоторых природных волокон около дифракционного кольца с индексом (002) [26].

График показывает влияние закручивания фибрилл вокруг оси волокна и влияние ориентации кристаллитов относительно осей фибрилл;  $\phi$  — угол спирали между осью волокна и фибриллами;  $\circ$  лен,  $\phi = 5^\circ$ ;  $\square$  сизаль,  $\phi = 18^\circ$ ;  $+$  хлопок,  $\phi = 25^\circ$ ;  $\triangle$  древесина, обработанная давлением,  $\phi = 27^\circ$ .

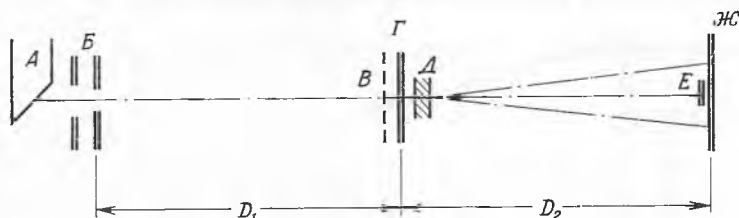
полимера. Показано, что для некоторых кристаллических полимеров существует взаимосвязь между фактором  $f$  и прочностью при растяжении [22, 47].

Результаты определения ориентации можно представить также в виде «полюсных фигур», которые строятся для каждой отражающей плоскости. Этот метод довольно редко применяют при изучении полимеров, но при определении ориентации в металлических структурах он используется как стан-

дартный. В некоторых последних работах, посвященных исследованию кристаллической ориентации в затвердевшем каучуке, метод полюсных фигур дал хорошие результаты [42]. Подробное обсуждение интерпретации можно найти в книге Бэррета [3], посвященной металлам. Ориентация кристаллов полимеров подробно рассматривается Хаусменом и Сиссоном [26].

### 5. РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ПОД МАЛЫМИ УГЛАМИ

Еще одним интересным методом, который применяется при работе с полимерами, является измерение рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами, что позволяет найти размеры субмикроскопических частиц вещества [17]. Определение размера кристалла по расширению дифракционных максимумов поликристаллического образца было описано в разделе III-1-А. Величины, полученные из данных по расширению линий, относятся к таким областям, в которых атомы объединены в кристаллы, т. е.



Р и с. 51. Схема прибора для измерения рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами.

А — источник рентгеновского излучения; Б — щели источника; В — фильтр; Г — щель образца; Д — исследуемый образец; Е — свинцовый поглотитель; Ж — фотопленка.

расположены упорядоченно. Рассеяние под малыми углами зависит только от размеров частицы, а не от взаимного расположения входящих в ее состав элементов. Следовательно, таким способом можно измерять частицы, имеющие любую структуру от кристаллической до аморфной. Сэтой точки зрения мы определяем частицу как непрерывную массу гомогенного вещества, окруженного иной фазой с другим значением средней электронной плотности (например, водой, воздухом, другим твердым веществом и т. д.), безотносительно к расположению входящих в ее состав атомов и молекул. Таким образом, частица может состоять из одного или нескольких кристаллов.

Принцип, лежащий в основе измерения рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами, очень прост, как это видно из рис. 51. Узкий монохроматический пучок рентгеновских лучей пересекает очень тонкий образец, содержащий мельчайшие частицы. За исследуемым образцом располагается фотопленка или прибор типа счетчика Гейгера, регистрирующего рассеянное излучение. Перед пленкой помещают небольшой свинцовый поглотитель для предотвращения образования вуали под действием прямых, нерассеянных лучей. Рентгеновские лучи, рассеянные под малыми углами, образуют на фотопленке почернение, интенсивность которого уменьшается при удалении от центра.

Гинье [15] показал, что интенсивность излучения, рассеянного под углом  $\varepsilon$  системой, состоящей из беспорядочно распределенных неинтерферирующих частиц с гироскопическим радиусом  $q$ , определяется соотношением

$$I = MN^2 \exp(-4\pi^2 q^2 \varepsilon^2 / 3\lambda^2), \quad (7)$$

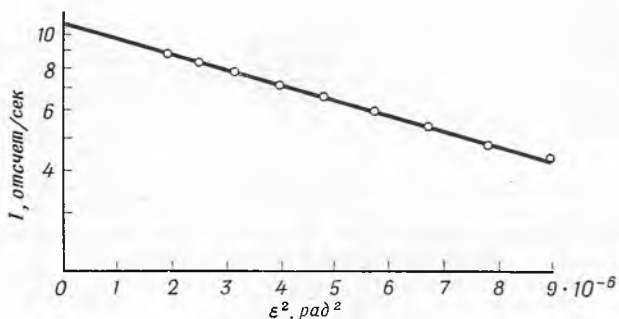
где  $M$  — число частиц;  $I$  — интенсивность рассеянного излучения;  $\varepsilon$  — угол рассеяния;  $\varrho$  — гироскопический радиус;  $N$  — число электронов, приходящееся на одну частицу;  $\lambda$  — длина волны рентгеновских лучей. Предположим, что все частицы представляют собой сферы одинакового радиуса  $R$ ; при этом их гироскопический радиус определяется выражением

$$\varrho = \left(\frac{3}{5}\right)^{1/2} R. \quad (8)$$

После подстановки этого значения  $\varrho$  в уравнение (7) и логарифмирования обеих частей уравнения мы получим (при переходе к десятичным логарифмам) уравнение

$$\lg I = \lg MN^2 - 4\pi^2 R^2 \varepsilon^2 / 11,5 \lambda^2. \quad (9)$$

Это уравнение прямой линии вида  $y = b - mx$ . Если размеры всех частиц одинаковы, то зависимость  $\lg I$  от  $\varepsilon^2$  (или от некоторой функции  $\varepsilon^2$ ) представляет собой прямую линию, наклон которой равен величине  $4\pi^2 R^2 / 11,5 \lambda^2$ . По этому наклону можно найти значение  $R$ . В общем



Р и с. 52. Зависимость  $\lg I$  при малых углах рассеяния для 0,46%-ного раствора вируса карликовой кустистости томата.

случае, когда существует некоторое распределение размеров частиц, зависимость  $\lg I$  от  $\varepsilon^2$  представляет собой кривую, которая служит качественной мерой этого распределения. На рис. 52 показана такая зависимость для белка. По описанному методу можно измерять частицы радиусом от 20 до 500 Å. Верхний предел измерения определяется шириной центрального рентгеновского луча; минимально определяемый размер частиц ограничен малой интенсивностью внешних максимумов.

В некоторых особых случаях рассеяние под малыми углами позволяет изучать как малые частицы, так и частицы большего размера. Если исследуемый образец состоит из одинаковых сферических частиц, распределенных беспорядочно, так что они не интерферируют друг с другом, то на кривой рассеяния обнаруживается вторичный максимум. Положение вторичных максимумов можно связать с радиусами сфер с помощью модифицированного уравнения Гинье [уравнение (7)]. Такие вторичные максимумы наблюдались для некоторых коллоидных растворов золота [56] (радиусы порядка 100 Å) и для латекса полистирола [57] (радиусы порядка 1500 Å). Этот метод называется анализом пиков в противоположность обычному анализу наклона кривой рассеяния под малыми углами, описанному выше.

Рассеяние под малыми углами можно применять также и для исследования дифракции рентгеновских лучей теми веществами, которые имеют боль-



шой период идентичности в молекулярном масштабе. В отличие от предыдущего метода здесь источником информации служат не изменения формы главного луча, а настоящие дифракционные максимумы (соответствующие большим повторяющимся группам исследуемой структуры), которые появляются около центра изображения. Многие синтетические и природные полимеры были исследованы этим очень специфическим методом. Его техника и приложения описаны в работе [31, стр. 634 и сл.].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Arlman J. J., Appl. Sci. Res., A1, 347 (1949).
2. Baker W. O., Fuller C. S., Ind. Eng. Chem., 38, 272 (1946).
3. Berrett C. S., Structure of Metals, McGraw-Hill Book Co., New York, 1943.
4. Bragg W. L., Proc. Cambridge Phil. Soc., 17, 43 (1912).
5. Bray E. E., Gingrich N. S., J. Chem. Phys., 11, 351 (1943).
6. Bertaut M. F., C. R., 228, 492 (1949).
- 6a. Brill R., Grim H. G., Hermann C., Peters C., Ann. Physik, [5], 34, 393 (1939).
7. Бургер М. Дж., Рентгеновая кристаллография, Издатинлит, Москва, 1948.
8. Bunn C. W., Trans. Faraday Soc., 35, 482 (1939).
9. Bunn C. W., Nature, 161, 929 (1949).
10. Bunn C. W., Fibers From Synthetic Polymers (Hill R., Ed.), Elsevier Publ., New York, 1953, Chap. 10, p. 277.
11. Bunn C. W., Peiser H. S., Nature, 159, 161 (1947).
12. Debye P., Scherrer P., Physik. Z., 17, 277 (1916).
13. Goppel J. M., Appl. Sci. Res., A1, 3 (1947).
14. Goppel J. M., Appl. Sci. Res., A1, 18 (1947).
15. Guinier A., Ann. phys., 12, 161 (1939).
16. Guinier A., X-Ray Crystallographic Technology, Hilger and Watts Ltd., London, 1952, p. 253.
17. Guinier A., J. Polymer Sci., 9, 557 (1952).
18. Harvey G. G., J. Chem. Phys., 7, 878 (1939).
19. Hengstenberg J., Z. Krist., 67, 583 (1928).
20. Hermans P. H., Contribution to the Physics of Cellulose Fibres, Elsevier Publ., Amsterdam, 1946.
21. Hermans P. H., Physics and Chemistry of Cellulose Fibres, Elsevier Publ., Amsterdam, 1949, p. 262.
22. Hermans P. H., Vermaas D., Weidinger A., Rec. trav. chim., 65, 427 (1947).
23. Hermans P. H., Weidinger A., J. Polymer Sci., 4, 709 (1949).
24. Hermans P. H., Weidinger A., J. Polymer Sci., 5, 269 (1950).
25. Hosemann R., Bonart R., Koll.-Z., 152, 53 (1957).
26. Howsman J. A., Sisson W. A., Cellulose and Cellulose Derivatives (Ott E., Spurlin H. M., Grafflin M. W., Eds.), 2nd. ed., Interscience Publishers, New York, 1954, p. 291ff.
27. Hunter E., Oakes W. G., Trans. Faraday Soc., 41, 49 (1945).
28. International Tables for the Determination of Crystal Structures, Bell, London, 1935; Edwards, Ann Arbor, Mich., 1944.
29. Jones F. W., Proc. Roy. Soc., A166, 16 (1938).
30. Kendrew J. C., Dickerson R. E., Strandberg B. E., Hart R. G., Davies D. R., Nature, 185, 422 (1960).
31. Klug H. P., Alexander L. E., X-Ray Diffraction Procedures, John. Wiley and Sons, Inc., New York, 1954.
32. Kohlhaas R., Soremba K. H., Z. Krist., 100, 47 (1938).
33. Krimm S., Tobolsky A. V., J. Polymer Sci., 7, 57 (1951).
34. Lipson H., Cochran W., The Crystalline State, Vol. III of the Determination of Crystal Structures, Bell, London, 1953.
35. Lonsdale K., Crystal and X-Rays, D. Van Nostrand Co., New York, 1949.
36. Lonsdale K., Proc. Roy. Soc., A171, 541 (1939).
- 36a. Mark H., Tobolsky A. V., Physical Chemistry of High Polymer Systems, Vol. II of High Polymers, Interscience Publishers, New York, 1950, p. 173—174.
37. Matthews J. L., Peiser H. S., Richards R. B., Acta Cryst., 2, 85 (1949).

38. Mc Keehan M., Warren B. E., J. Appl. Phys., 24, 52 (1953).
39. Milberg M. E., Meiler F., J. Chem. Phys., 31, 126 (1959).
40. Morrow R. M., Phys. Rev., 31, 10 (1928).
41. Müller A., Proc. Roy. Soc., A120, 437 (1928).
42. Newton C. J., Mandelkern L., Roberts D. E., J. Res. Nat. Bur. Stand., 55, 143 (1955).
43. Nielsen J. R., Woollett A. H., J. Chem. Phys., 26, 1391 (1957).
44. Perutz M. F., Rossman M. G., Cullis A. F., Muirhead H., Will G., Nature, 185, 146 (1960).
45. Scherrer P., Göttingen Nachrichten, 2, 98 (1918).
46. Simard G. L., Warren B. E., J. Am. Chem. Soc., 58, 507 (1936).
47. Sisson W. A., Textile Res. J., 7, 425 (1937).
48. Sisson W. A., Clark G. L., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 5, 296 (1933).
49. Staudinger H., Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Springer-Verlag, Berlin, 1932.
50. Stewart G. W., Phys. Rev., 30, 232 (1927).
51. Stewart G. W., Morrow M., Rev. Modern Phys., 2, 116 (1930).
52. Trillat J. J., Barbezat S., Delalandre A., J. recherches centre natl. recherche sci., Labs. Bellevue (Paris), 13, 176 (1950).
53. Warren B. E., Averbach B. L., J. Appl. Phys., 24, 52 (1953).
54. Warren B. E., Gingrich N. S., Phys. Rev., 46, 368 (1934).
55. Warren B. E., Krutter H., Morningstar O., J. Am. Ceram. Soc., 19, 202 (1936).
56. Yudowitch K. L., J. Appl. Phys., 20, 174 (1949).
57. Yudowitch K. L., J. Appl. Phys., 22, 214 (1951).

# III. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

А. Ф. Форзиати

A. F. Forziati (National Bureau of Standards)

## I. ВВЕДЕНИЕ

Оптические методы идентификации полимеров особенно удобны, поскольку они, как правило, требуют лишь небольшого количества вещества и не ведут к его деструкции. Для этой цели обычно используют следующие оптические свойства: поглощение света в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях, спектры комбинационного рассеяния, рассеяние света и показатель преломления. Плеохроизм, т. е. различное поглощение по разным направлениям, имеет значение главным образом в инфракрасной области. Вращение плоскости поляризации было обнаружено только в нескольких случаях.

В настоящей главе детально обсуждается вопрос об определении показателя преломления и связанных с ним свойств, дисперсии и двойного лучепреломления. Определения плеохроизма (дихроизма), вращения плоскости поляризации, мутности и прозрачности излагаются более кратко.

## II. ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

### 1. ТЕОРИЯ

#### А. Преломление

Когда луч монохроматического света проходит перпендикулярно поверхности раздела из одной среды в другую, *более* плотную среду, его направление на этой поверхности не изменяется. [Небольшая часть излучения, однако, отражается обратно по направлению падающего луча; см. уравнение (15).] Если же падающий луч образует с перпендикуляром угол  $i$ , то при прохождении через поверхность раздела он отклоняется (преломляется), приближаясь к перпендикуляру. Угол между перпендикуляром и преломленным лучем, называемый углом преломления  $r$ , меньше угла падения  $i$ . Угол падения и угол преломления связаны между собой законом Снелла:

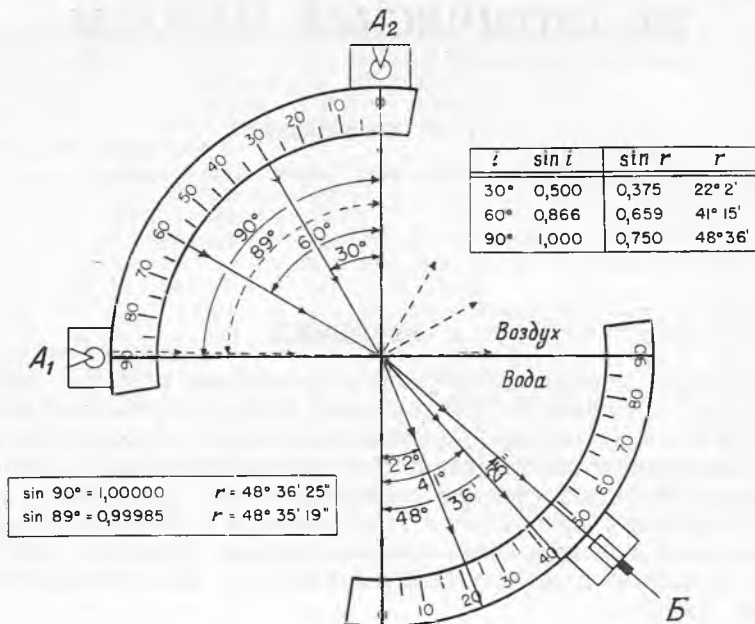
$$n_2/n_1 = \sin i_1/\sin r_2, \quad (1)$$

где  $i_1$  — угол падения в среде 1;  $r_2$  — угол преломления в среде 2;  $n_1$  и  $n_2$  — показатели преломления сред 1 и 2 соответственно.

Преломление светового луча на границе раздела воздух — вода схематически показано на рис. 53. Поскольку показатель преломления воздуха почти равен единице, закон Снелла упрощается и принимает вид

$$n = \sin i/\sin r, \quad (2)$$

и в данном случае величина  $n$  будет показателем преломления воды (или другой среды) по отношению к воздуху.

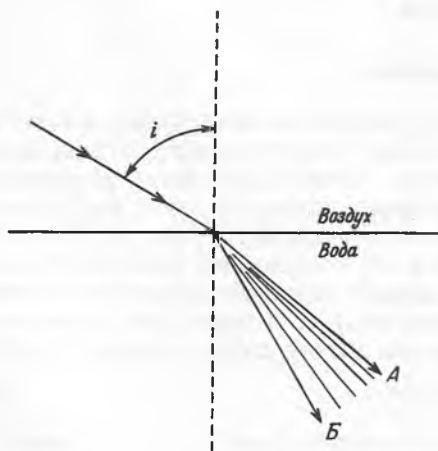


Р и с. 53. Преломление светового луча на границе раздела между воздухом и водой.

$A_1, A_2$  — источники света;  $B$  — зрительная труба.

### Б. Дисперсия

Луч полихроматического света, наклонно падающий на поверхность раздела воздух — вода, разбивается на входящие в его состав цветные лучи.



Р и с. 54. Дисперсия полихроматического луча, косо падающего на границу раздела между воздухом и водой.

$A$  — красное изображение щели;  $B$  — фиолетовое изображение щели.

Фиолетовый луч отклоняется сильнее, чем красный (рис. 54). Это явление называют дисперсией. Согласно уравнению (2), показатель преломления воды для фиолетового света будет больше, чем для красного; разность между этими величинами является характеристическим свойством воды. Для описания зависимости между показателем преломления и длиной волны предложен ряд уравнений, называемых формулами дисперсии. Все эти формулы содержат эмпирические константы, которые нужно определять для каждого данного вещества. Для грубых приближений удовлетворительна упрощенная формула Коши

$$n = A + B/\lambda^2, \quad (3)$$

где  $\lambda$  — длина волны;  $A$  и  $B$  — константы. Она становится точнее, если добавить слагаемое  $C/\lambda^4$ .

Уравнение Хартмана, содержащее четыре константы,

$$n = A + B/(\lambda - C)^D \quad (4)$$

часто позволяет описать зависимость от длины волны для показателей преломления, найденных с точностью до пятого десятичного знака. В работе [48], посвященной рефрактометрическому исследованию углеводов нефти, показано, что с помощью модифицированного уравнения Хартмана можно воспроизвести наблюдаемые величины со среднеквадратичным отклонением  $3 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-6}$ .

В стекольной и нефтяной промышленности за меру дисперсионной способности вещества обычно принимают удельную дисперсию, равную  $10^4(n_F - n_C)/d$ , где  $n_F$  и  $n_C$  — показатели преломления, соответствующие длинам волн  $H_\beta$  и  $H_\alpha$ , а  $d$  — плотность, измеренная при той же температуре, что и показатели преломления. Дисперсию полимеров (табл. 9) определяют обычно как  $n_F - n_C$  или  $(n_D - 1)/(n_F - n_C)$ .

Таблица 9

Дисперсия некоторых полимерных материалов [64]

Полимер	Дисперсия	
	$n_F - n_C$	$(n_D - 1)/(n_F - n_C)$
Полиаллильная смола	0,0166	34,6
Ацетицеллюлоза	0,0085	56,2
Этилцеллюлоза	0,0080	59,2
Пропионат целлюлозы	0,0068	69,8
Полиметилметакрилат	0,0086	57,4
Полистирол	0,0190	31,0

## В. Источники света

Для большинства обычных стандартных измерений показателя преломления можно использовать обыкновенный белый свет; для более точных определений показателя преломления или дисперсии необходимо монохроматическое излучение. Некоторые характеристики четырех простых и дешевых источников монохроматического излучения перечислены в табл. 10. Для того чтобы выделить требуемую спектральную линию, все эти источники, за исключением натриевой дуги, нужно снабжать светофильтрами.

Эмиссию газоразрядных трубок, излучающих спектр атомарного водорода, очень трудно поддерживать на постоянном уровне. Поэтому некоторые исследователи применяют для измерений дисперсии очень стабильные  $g$ -линию ртути и  $D$ -линию натрия. Удельная дисперсия в этом случае определяется как  $10^4(n_g - n_D)/d$ . Во многих областях это определение постепенно вытесняет предшествующие.

## 2. ПРИБОРЫ

### А. Гониометр (спектрометр)

Приборы, которые непосредственно измеряют  $i$  и  $r$ , называют гониометрами (рис. 55). Такой прибор состоит из регулируемой щели, собирающей

Таблица 10

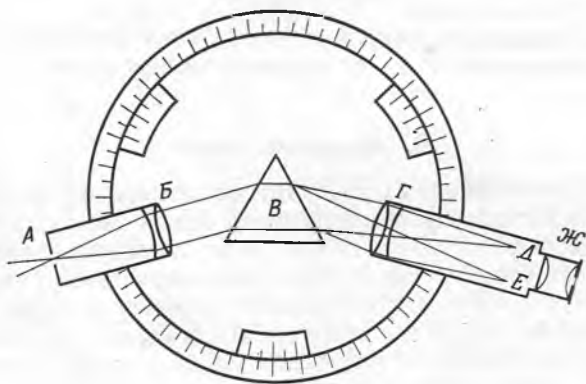
## Монохроматическое излучение, применяемое обычно в рефрактометрии

Источник излучения	Светофильтр <sup>а</sup>	Длина волны, Å	Обозначение	Цвет
Водород (газоразрядная трубка низкого давления)	W 45	4861,3	H <sub>F</sub> или H <sub>β</sub>	Голубой
	C 2-59	6562,8	H <sub>C</sub> или H <sub>α</sub>	Красный
Гелий (газоразрядная трубка низкого давления)	W 45	5015,7	He <sub>g</sub>	Сине-зеленый
	C 2-59	6678,1	He <sub>r</sub>	Красный
Ртуть (ртутная лампа типа H4)	W 50 или C 7-59 и C 3-73	4358,3	Hg <sub>g</sub>	Сине-фиолетовый
	W 77 или W 77A	5460,7	Hg <sub>e</sub>	Зеленый
	W 22 {	5769,6	Hg <sub>y1</sub>	} Желтый
		5790,7	Hg <sub>y2</sub>	
Натрий (пары)	Без фильтра	5892,6 <sup>б</sup>	Na <sub>D</sub>	»

<sup>а</sup> W относится к фильтрам Раттен, выпускаемым фирмой «Истмен» [41], C — к фильтрам «Корнинг-глас» [31].

<sup>б</sup> Средневзвешенное по интенсивности для дублета D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>.

линзы, поворотного диска, установленного в центре точно отградуированного круга, и зрительной трубы с перекрещивающимися нитями. Призму



Р и с. 55. Определение показателя преломления и дисперсии твердого вещества с помощью гониометра. А — щель; Б — собирающая линза; В — призма, изготовленная из исследуемого твердого вещества; Г — объектив зрительной трубы; Д — красное изображение щели; Е — фиолетовое изображение щели; Ж — окуляр.

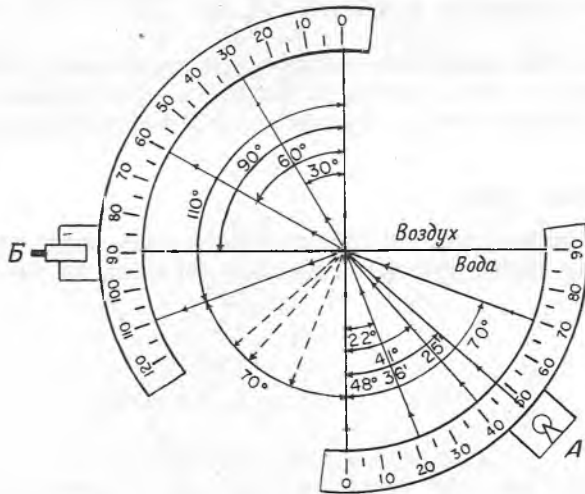
из исследуемого вещества устанавливают на поворотном диске. Такое устройство часто используют для изучения спектров, поэтому его называют также и спектрометром.

Данный метод позволяет с высокой точностью и хорошей воспроизводимостью измерить показатель преломления при любой длине волны. При этом, однако, нужно иметь в распоряжении большой прозрачный кусок

исследуемого вещества; кроме того, этому куску с помощью шлифовки, литья или других способов должна быть придана форма призмы. Это было сделано для каучука [161, 165]. В литературе описаны другие методы, основанные на смещении изображения [1, 32, 34, 50, 112, 113, 129].

**Б. Рефрактометры, основанные на измерении предельного угла**

В большинстве аналитических исследований показатель преломления неизвестного вещества определяют более простыми методами. Для того чтобы понять принципы таких методов, рассмотрим рис. 53. Если источник света, перемещаясь вниз по дуге, занял такое положение, что угол падения равен  $90^\circ$ , то луч света скользит по поверхности раздела и не входит в воду. Если же угол падения  $i$  будет на несколько секунд меньше  $90^\circ$ , то луч проникнет в воду и попадет в зрительную трубу наблюдателя, как это показано



Р и с. 56. Преломление светового луча на границе раздела между воздухом и водой.  
 А — источник света; Б — зрительная труба.

на рис. 53. Угол преломления  $r$  в этом случае имеет максимальное значение, которое называют предельным углом  $r_{пр}$ . С хорошим приближением можно считать, что угол  $i$  равен  $90^\circ$ ; тогда  $\sin i = 1$ . После подстановки в уравнение (2) мы получим зависимость между показателем преломления и предельным углом

$$n = 1/\sin r_{пр}. \tag{5}$$

Эта простая зависимость используется во многих приборах, предназначенных для рефрактометрических измерений. Такие приборы называют рефрактометрами предельного угла. Поскольку угол  $i$  должен быть немного меньше  $90^\circ$ , такие приборы имеют собственную ошибку, которая зависит от величины  $\Delta = 90 - i^\circ$ . Было показано [143], что ошибку такого рефрактометра можно вычислить по уравнению

$$E = n (\Delta)^2/2, \tag{6}$$

где  $E$  — поправка, которую нужно прибавить к найденному значению показателя преломления  $n$ ; величина  $\Delta$  выражена в радианах.

Если поменять местами источник света и зрительную трубу, то можно изучать луч света, проходящий в обратном направлении (рис. 56). Теперь

угол *падения* не должен превышать предельного максимального значения  $i_{\text{пр}}$ , чтобы луч света мог пройти через поверхность раздела. В противном случае луч отразится от поверхности раздела, как от зеркала, т. е. угол отражения будет равен углу падения. Поскольку теперь падающий луч проходит через более плотную среду, индекс  $n$  в уравнении (1) относится к воде, а не к воздуху. После подстановки в уравнение (1) получим

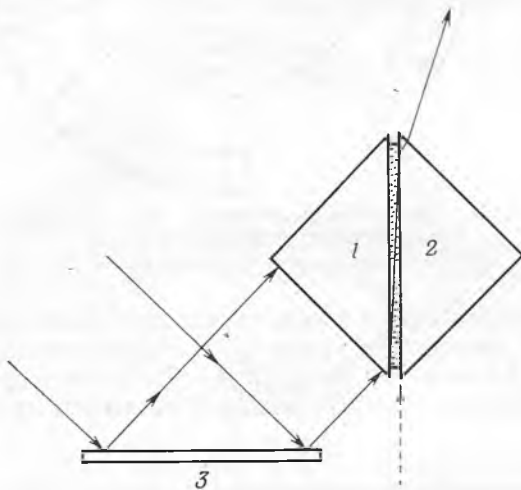
$$1/n = \sin i_{\text{пр}}, \text{ или } n = 1/\sin i_{\text{пр}}. \quad (7)$$

Можно видеть, что угол  $r_{\text{пр}}$  на рис. 53 равен углу  $i_{\text{пр}}$  на рис. 56 и что уравнения (5) и (7) идентичны. Таким образом, показатель преломления вещества можно определять как в проходящем, так и в отраженном свете. Последний метод применяют только для полупрозрачных веществ, так как около предельного положения контраст в отраженном свете меньше, чем в проходящем. Ошибки рефрактометрических измерений по методу предельного угла рассматриваются в работах [12, гл. XVIII; 39; 46; 47; 89; 138; 141—143].

Приборы, с помощью которых измеряют предельный угол отраженного или преломленного света, можно разделить на три группы: 1) рефрактометры Аббе, 2) рефрактометры Пульфриха и 3) рефрактометры погружения.

#### (1) Рефрактометр Аббе

В обычном рефрактометре Аббе тонкую пленку исследуемого вещества зажимают между двумя призмами, как это показано на рис. 57. В первую



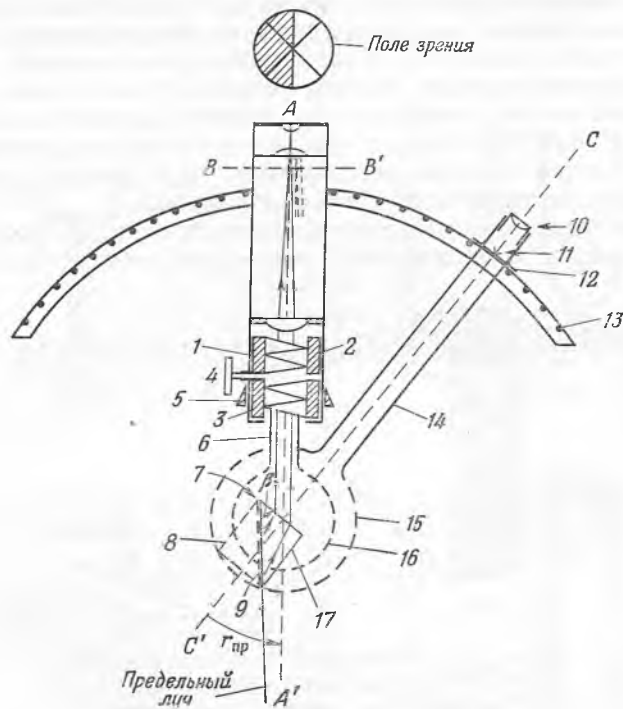
Р и с. 57. Предельный луч, проходящий через исследуемый образец, закрепленный между призмами в рефрактометре Аббе.

1 — освещающая призма; 2 — преломляющая призма; 3 — зеркало; пунктирная стрелка указывает направление предельного луча в том случае, когда призма 1 не используется.

призму, называемую освещающей, с помощью зеркала направляют луч белого света. Часть света проходит через основание этой призмы в пленку, падает на поверхность раздела между пленкой и второй призмой почти параллельно этой поверхности и выходит во вторую призму, которая называется



преломляющей. Затем луч света попадает в зрительную трубу, снабженную компенсатором дисперсии, перекрестием и окуляром, увеличивающим изображение (рис. 58). Обе призмы смонтированы в металлическом кожухе, через который циркулирует вода, имеющая постоянную температуру. Если



Р и с. 58. Рефрактометр Аббе [12].

$AA'$  — оптическая ось зрительной трубы;  $BB'$  — фокальная плоскость;  $CC'$  — нормаль к поверхности призмы; 1 — компенсатор; 2, 3 — призмы Амичи; 4 — маховичок с накаткой; 5 — Z-шкала; 6 — рычаг зрительной трубы; 7 — образец жидкости; 8 — освещающая призма; 9 — граница раздела между образцом и призмой; 10 — лупа; 11 — контрольная метка на площадке алидады; 12 — площадка алидады; 13 — секторная шкала; 14 — алидада; 15 — опора призмы; 16 — опора зрительной трубы; 17 — преломляющая призма;  $r_{пр}$  — предельный угол выхода. Показатель преломления исследуемого образца  $n$  связан с предельным углом  $r_{пр}$  соотношением

$$n = \sin r_{пр} \cos \beta + \sin \beta \sqrt{n_1^2 - \sin^2 r_{пр}},$$

где  $\beta$  — угол между гранями призмы,  $n_1$  — показатель преломления призмы.

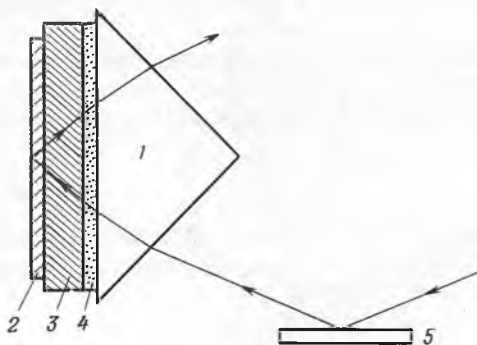
показатель преломления измеряют с точностью до  $\pm 0,0001$ , то допустимы колебания температуры воды не более  $\pm 0,2^\circ$ .

Описанный прибор вполне пригоден для жидкостей; в случае же твердых полимеров установка образца связана с трудностями. Предложено несколько способов установки образца [9, 21, 59, 71, 87, 156]. Как показал Макферсон [92, 93], если тонкую полимерную пленку зажать между призмами рефрактометра, а затем осторожно все нагреть, то полимерная пленка будет плотно прилегать к преломляющей призме. Затем так же, как и для жидкостей, можно измерить предельный угол в проходящем свете. Этот метод применим только для мягких и сравнительно прозрачных веществ, так как чрезмерный нагрев и высокое давление могут привести к растрескиванию призм или

закрепляющего их цемента. Кроме того, вследствие сжатия пленки может измениться ее показатель преломления.

Уэст [156] наносил на преломляющую призму расплавленный полимер и после затвердевания измерял его показатель преломления. Поскольку освещающая призма отсутствует, скользящий пучок света направляется на поверхность раздела между пленкой и преломляющей призмой (см. пунктирную линию на рис. 57). Многие полимерные вещества очень трудно удалить с поверхности призмы, поэтому расплавленный полимер лучше наносить на плоское стекло, имеющее более высокий показатель преломления, чем полимер. Уайли [159] наносил раствор полимера на предметные стекла микроскопа и затем испарял растворитель. При этом он установил, что последние следы растворителя удаляются с трудом.

В любом случае свободная сторона плоского стекла отделяется от преломляющей призмы промежуточной жидкостью, показатель преломления



Р и с. 59. Оптический путь отраженного предельного луча.

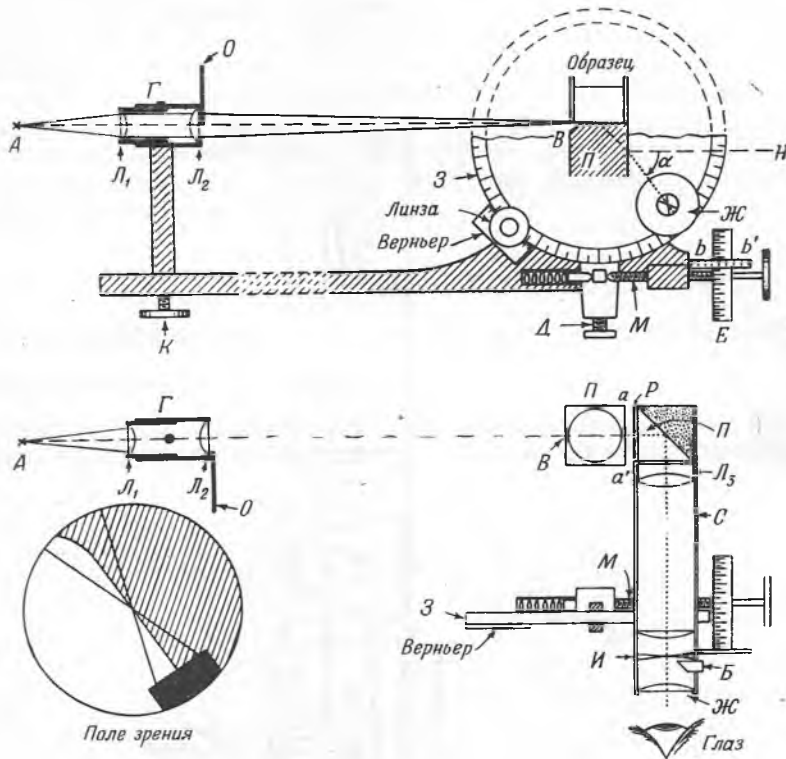
1 — преломляющая призма; 2 — полимерная пленка; 3 — стеклянная пластинка; 4 — контактная жидкость; 5 — зеркало.

которой больше, чем у стекла, но меньше, чем у призмы. Прозрачные пленки непосредственно освещают скользящими лучами [150]. Для полупрозрачных веществ используют метод отражения, изложенный выше. В большинстве рефрактометров на нижней грани преломляющей призмы имеется подвижная крышка. При открытой крышке падающий свет попадает непосредственно в преломляющую призму и отражается от поверхности раздела, как это показано на рис. 59.

Согласно Уэсту [157, 158], контраст между светлой и темной частями поля зрения можно увеличить, если применить поляризованный свет.

По методу ASTM [2] рекомендуется применять образец размером  $6 \times 12$  мм, у которого плоская поверхность и одно из ребер отшлифованы так, что угол между ними равен  $90^\circ$ . Линия пересечения отшлифованных поверхностей должна быть несокошенной. Желательно, хотя и не обязательно, чтобы толщина образца была не меньше 2 мм. Между отшлифованной поверхностью образца и преломляющей призмой вводят жидкость, показатель преломления которой больше, чем у образца, благодаря чему достигается тесное соприкосновение образца с призмой. Жидкость должна быть инертной по отношению к полимеру; она не должна размягчать полимер или вообще как-либо влиять на его поверхность при 2-часовом соприкосновении. Показатель преломления жидкости должен превышать показатель преломления исследуемого полимера не меньше чем на 0,02.

Жидкая пленка, образующаяся между призмой и исследуемым образцом, может иметь форму клина; это дает ошибку, величина которой тем больше, чем больше разница между показателями преломления образца и контактной жидкости. Эта ошибка может достигать 0,0002. Поэтому при точных измерениях лучше использовать такую контактную жидкость, чтобы ее показатель преломления был ненамного больше показателя преломления



Р и с. 60. Схема рефрактометра Пульфриха [12].

$\alpha$  — предельный угол выхода; А — источник света; В — призма Аббе (для отсчета нулевой точки); В — скос призмы; Г — конденсор; Д — стопорный винт; Е — барабан микрометрического винта; Ж — окуляр; З — лимб; И — перекрестие; К — винт конденсора;  $L_1, L_2$  — линзы конденсора;  $L_3$  — объектив зрительной трубы; М — микрометрический винт; Н — нормаль к поверхности призмы; О — задвижка; П — преломляющая призма (сменная); П' — освещающая призма;  $aa'$  — преломляющее ребро призмы;  $bb'$  — контрольная линия счетчика числа оборотов; Р — эллиптическая диафрагма; С — зрительная труба. Показатель преломления образца  $n$  связан с предельным углом выхода  $\alpha$  соотношением

$$n = \sqrt{n_1^2 - \sin^2 \alpha},$$

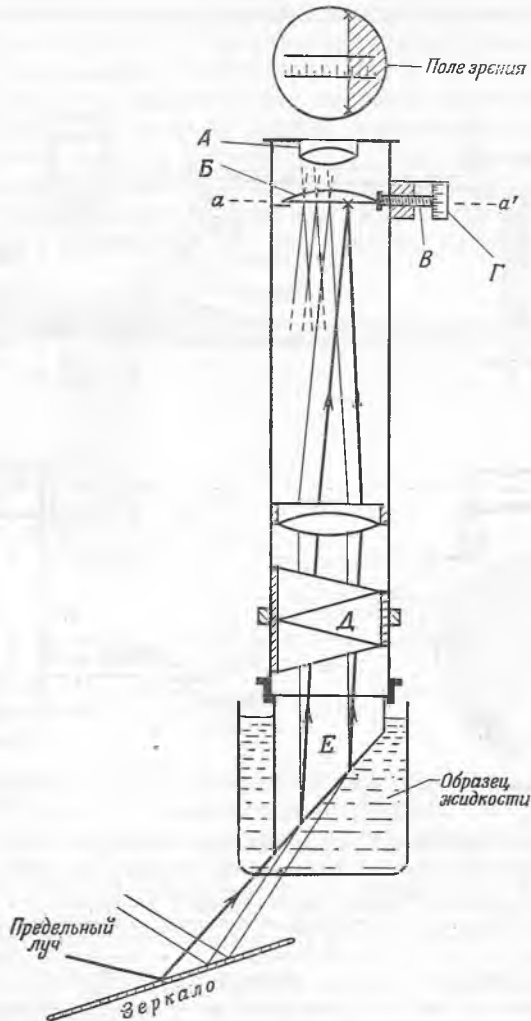
где  $n_1$  — показатель преломления призмы.

исследуемого образца. Вопрос о том, каким образом можно уменьшить эту ошибку, обсуждается в литературе [12, гл. XVIII; 142; 156; 161a].

Для того чтобы произвести измерение, удаляют освещающую призму и освещают исследуемый образец с помощью источника, дающего рассеянный белый свет; дисперсию определяют по показаниям компенсатора. Если для повышения точности измерений работают с источниками монохроматического света (табл. 10), то компенсатор удаляют или приводят в нулевое положение. Постоянство температуры в большинстве случаев достаточно поддерживать в пределах  $\pm 1^\circ$ .

## (2) Рефрактометр Пульфриха

В отличие от рефрактометра Аббе в рефрактометре Пульфриха нет освещающей призмы. Исследуемый образец устанавливают непосредственно на преломляющей призме и освещают монохроматическим скользким излу-



Р и с. 61. Рефрактометр погружения [12].

*А* — окуляр; *Б* — линза шкалы; *В* — микрометрический винт; *Г* — барабан микрометрического винта; *aa'* — плоскость изображения; *Д* — преломляющая призма; *Е* — компенсатор Амичи.

чением. Схема рефрактометра Пульфриха приведена на рис. 60. При измерении с помощью этого прибора достигается точность порядка  $\pm 0,00001$ ; температура при этом должна быть постоянной в пределах  $\pm 0,02^\circ$ .

Измеряя показатель преломления при разных значениях длины волны, рассчитывают дисперсию. Для удерживания твердых образцов на призме применяют контактную жидкость; меры предосторожности и техника измерений те же, что и при работе на рефрактометре Аббе.

## (3) Рефрактометр погружения

Рефрактометр погружения — это по существу тот же рефрактометр Аббе, только без освещающей призмы и алидады (рис. 61). Его применяют для определения разности показателей преломления исследуемого образца и эталонного вещества. Эту разницу,  $\Delta n$ , вычисляют по смещению предельной границы относительно шкалы, вмонтированной в окуляр; поэтому верхний предел измерений  $\Delta n$  равен примерно 0,04.

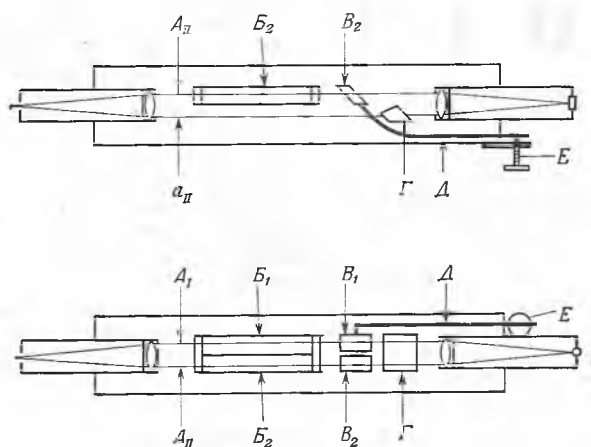
К рефрактометру погружения обычно прилагается шесть сменных призм, что позволяет работать в области показателей преломления от 1,32 до 1,54 и измерять  $\Delta n$  с точностью порядка  $\pm 0,00007$ . Прибор применяют главным образом для измерения концентрации растворов путем сравнения их показателя преломления с показателем преломления растворителя [134]. Однако на нем можно исследовать и твердые вещества, удерживая их на призме с помощью контактной жидкости.

## 3. ИЗМЕРЕНИЯ

## А. Интерферометрические методы [12, стр. 1254; 22; 34; 44]

## (1) Интерференционный рефрактометр

Интерференционный рефрактометр измеряет разность показателей преломления. Чувствительность различных моделей интерференционного реф-



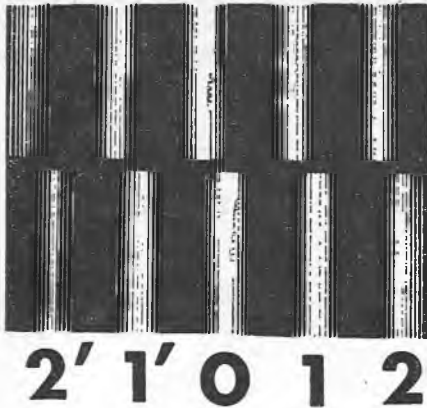
Р и с. 62. Интерферометр Релея — Хабера — Лёве [12].

$A_{II}$  — луч, проходящий через неизвестное вещество в кювете  $B_2$ ;  $a_{II}$  — луч, проходящий через воздух;  $A_1$  — луч, проходящий через контрольную кювету  $B_1$ ;  $B_1$  и  $B_2$  — плоско-параллельные стеклянные компенсаторы;  $\Gamma$  — поднимающая призма;  $\Delta$  — рычаг наклона;  $E$  — микрометрический винт.

рефрактометра колеблется от  $\pm 1 \cdot 10^{-5}$  до  $\pm 1 \cdot 10^{-8}$ . Разность показателей преломления, которую можно измерить этими приборами, находится в обратной зависимости от их чувствительности и колеблется от 0,05 до 0,00005. Поэтому интерферометры используют главным образом при работе с газами или с очень чистыми жидкостями. Можно, однако, косвенно определять показате-

тели преломления небольших твердых образцов или кристаллов путем простой замены растворной кюветы. Точность измерений в этом случае равна  $\pm 3 \cdot 10^{-5}$ . Типичный интерференционный рефрактометр показан на рис. 62.

Параллельный пучок света, выходящий из коллиматора, четырьмя щелями разделяется на четыре луча  $A_I$ ,  $A_{II}$ ,  $a_I$  и  $a_{II}$ . Верхние два луча,  $A_I$  и  $A_{II}$  (см. рис. 62, вид сверху), проходят через стеклянные кюветы  $B_1$  и  $B_2$ , а затем через плоско-параллельные стеклянные пластинки  $V_1$  и  $V_2$ . (Призма  $\Gamma$  расположена ниже плоскости лучей  $A_I$  и  $A_{II}$ .) Если показатели преломления веществ, содержащихся в кюветах  $B_1$  и  $B_2$ , равны, то будут равны и оптические пути этих двух лучей. Собирающая



Р и с. 63. Поле зрения интерферометра Релея — Хабера — Лёве.

Верхняя система полос образована лучами, прошедшими через кюветы; нижний набор полос образован лучами, проходящими через воздух, и служит эталоном для компенсации смещения. Цифры внизу указывают порядки полос.

линза фокусирует их в светлую линию, занимающую нулевое положение. Оптические пути двух лучей к точкам, лежащим по обе стороны от нулевого положения, не равны друг другу, поэтому возникает интерференционная картина (рис. 63). Каждая светлая полоса соответствует разности оптических путей, равной  $N\lambda$ , где  $\lambda$  — длина волны света, а  $N$  — целое число, которое называется «порядком» полосы.

Нижние два луча,  $a_I$  и  $a_{II}$ , проходят только через воздух и образуют контрольную систему интерференционных полос, занимающую нижнюю половину поля зрения (рис. 63). Эти полосы можно поднять с помощью поднимающей призмы  $\Gamma$  (рис. 62), так что только тонкая темная линия будет отделять верхнюю систему от нижней.

Если показатель преломления вещества, содержащегося в кювете  $B_2$ , больше, чем эталонного вещества в кювете  $B_1$ , то верхняя система полос смещается (рис. 63). С помощью микрометрического винта  $E$  стеклянную пластинку  $V_1$  можно наклонять до тех пор, пока за счет изменения ее эффективной толщины оптические пути двух лучей не станут равны друг другу. При этом светлая полоса нулевого порядка займет первоначальное положение, и

$$n_1 d_1 + n_3 \Delta d_3 = n_2 d_2, \quad (8)$$

где  $n_1$  и  $d_1$  — показатель преломления и толщина слоя эталонного вещества соответственно;  $n_3$  и  $\Delta d_3$  — показатель преломления и изменение эффективной толщины пластинки  $V_1$ ;  $n_2$  и  $d_2$  — показатель преломления и толщина слоя исследуемого образца.

Как правило,  $d_1$  равно  $d_2$ , так как эти величины представляют собой длину измерительной кюветы (рис. 62). Уравнение (8) можно представить в виде

$$n_3 \Delta d_3 = (n_2 - n_1) d, \quad \text{или} \quad (n_3/d) \Delta d_3 = \Delta n. \quad (9)$$

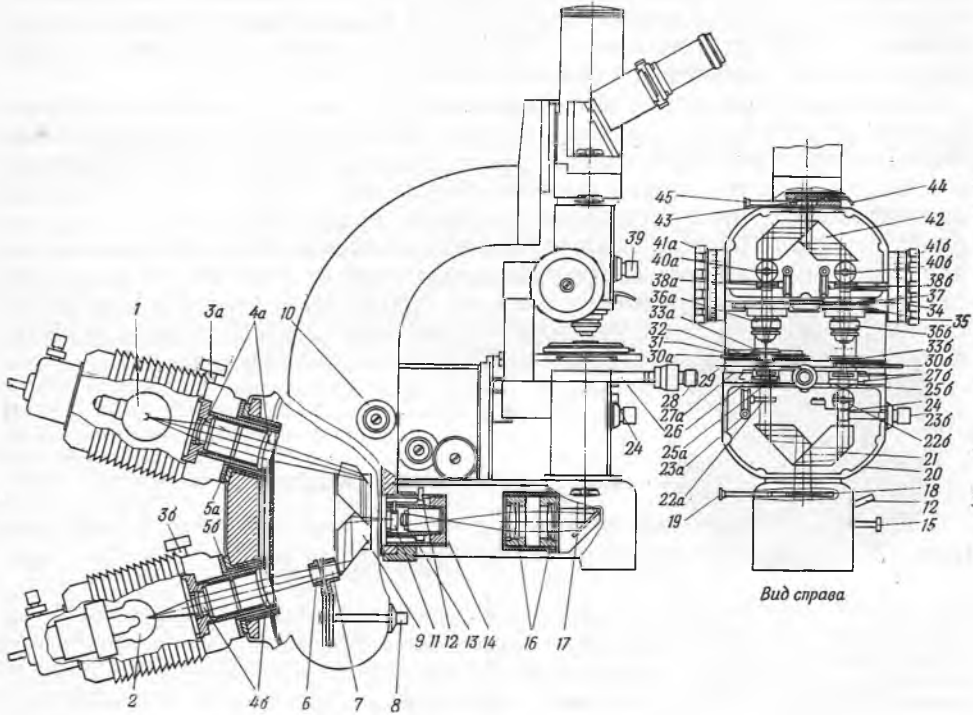
Поскольку отношение  $n_3/d$  для каждого данного прибора равно вполне определенной величине, это отношение можно заменить константой  $K$ , являющейся характеристикой прибора; тогда уравнение (9) примет вид

$$\Delta d_3 K = \Delta n, \quad (10)$$

т. е. разность между показателями преломления неизвестного и эталонного веществ равна изменению эффективной толщины пластинки (которое определяют по барабану микрометра в тот момент, когда совпадают светлые полосы нулевого порядка), умноженному на константу, которая либо дается в паспорте прибора, либо определяется по веществу с известным показателем преломления.

Если нужно найти показатель преломления твердого вещества, то двойную кювету интерферометра заменяют кюветой без перегородки достаточно большого размера, чтобы через нее могли пройти лучи  $A_I$  и  $A_{II}$ . Кювету наполняют жидкостью, показатель преломления которой немного меньше, чем показатель преломления исследуемого твердого вещества. Кусок этого вещества с поперечным сечением около  $1 \text{ мм}^2$  погружают в жидкость на пути одного из лучей. Лучи  $A_I$  и  $A_{II}$  интерферируют, и края

соответствующих интерференционных полос смещаются. Чтобы смещение исчезло, медленно добавляют жидкость с более высоким показателем преломления. В этот момент показатель преломления твердого вещества равен показателю преломления смеси жидкостей, который можно определить с помощью интерферометра (сравнивая с известной жидкостью) или рефрактометра предельного угла.



Р и с. 64. Интерференционный микроскоп [84].

1 — низковольтная лампа накаливания, 6 в, 5 а; 2 — ртутная лампа низкого давления, тип Q 100; 3а, 3б — фокусирующие маховички коллекторных линз 4а и 4б; 4а, 4б — трубки, в которых помещается оптика коллектора; 5а, 5б — тепловые фильтры; 6 — монохроматический фильтр, пропускающий синюю линию ртути, 436 мкм; 7 — монохроматический фильтр, пропускающий зеленую линию ртути, 546 мкм; 8 — селектор для фильтров 6 и 7; 9 — призма, с помощью которой монохроматический свет налагается на полихроматический; 10 — регулировка призмы 9; 11 — диафрагма; 12 — рукоятка диафрагмы; 13 — промежуточная линза; 14 — движок с диафрагмами; 15 — рукоятка движка с диафрагмами; 16 — промежуточная оптика, дающая промежуточное изображение диафрагмы; 17 — первое плоское отклоняющее зеркало; 18 — движок с поляризатором; 19 — ручка для движка с поляризатором; 20 — камера нижней призмы; 21 — нижняя разделяющая луч призма; 22а, 22б — плоские компенсаторы (тонкая регулировка контрастности); 23а, 23б — маховички с накаткой для компенсаторов 22а и 22б; 24 — подвижная заслонка для отсечки контрольного луча; 25а, 25б — передние линзы конденсора; 26 — клиновидный компенсатор Араго; 27а — две плоско-параллельные компенсирующие пластины; 27б — система из трех клиньев; 28 — валик микрометра с верньерами; 29 — предметный столик; 30а — компенсирующие плоские пластины для компенсатора 30б; 30б — вращающийся дисковый компенсатор; 31 — вращающийся столик; 32 — круг с делениями на 360°; 33а — предметное стекло с исследуемым образцом; 33б — контрольное предметное стекло; 34 — камера верхней призмы; 35 — держатель спаренных объективов; 36а — измеряющий объектив; 36б — контрольный объектив; 37 — ручка для держателя 35; 38а, 38б — два плоско-параллельных компенсатора для вращения интерференционных полос; 39 — маховички для компенсаторов 38а и 38б; 40а, 40б — два плоско-параллельных компенсатора, регулирующие ширину полос; 41а, 41б — регуляторы для компенсаторов 40а и 40б; 42 — верхняя разделяющая луч призма; 43 — вращающийся анализатор, установленный на движке; 44 — ручка для анализатора 43; 45 — ручка для движка, на котором установлен анализатор 43.

(2) Интерференционный микроскоп [40, 67]

Интерференционный микроскоп основан на том же принципе, что и интерференционный рефрактометр, описанный выше. Пучок света разбивается на два луча; один из них проходит через то вещество, показатель преломления которого нужно определить, а другой, контрольный, обычно проходит

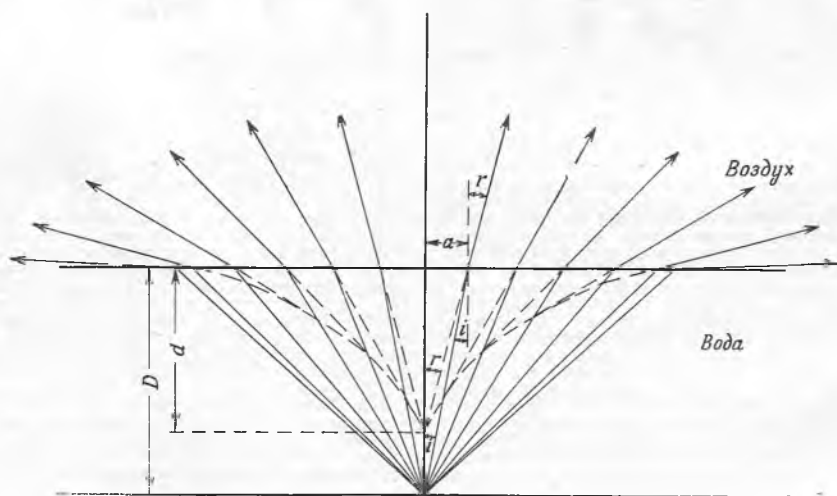
через свободную часть предметного стекла или другое стекло, на котором находятся только жидкость, в которую помещают образец, и покровное стекло. Затем оба луча соединяются и дают интерференционную картину. Смещение интерференционных полос измеряют с помощью окулярного микрометра или вводят для этого на пути эталонного луча компенсатор, возвращающий полосы в нулевое положение. Если известна толщина исследуемого образца, то можно найти его показатель преломления, и наоборот. Типичный интерференционный микроскоп представлен на рис. 64.

Важным применением интерференционного микроскопа является определение содержания отдельных клеток. Показатель преломления разбавленных водных растворов белков, нуклеиновых кислот и других интересных в биологическом отношении высокомолекулярных веществ пропорционален концентрации  $C$  этих растворов. Константы пропорциональности, которые иногда называют биологическими удельными инкрементами преломляемости, для различных веществ почти одинаковы; среднее значение  $K$  равно для белков 0,0018 и для нуклеиновых кислот 0,0016. Если известны показатели преломления среды ( $n_0$ ) и раствора ( $n_s$ ), то, зная соответствующее значение  $K$ , можно вычислить концентрацию  $C$  раствора по уравнению

$$K = (n_s - n_0) / C. \quad (11)$$

### Б. Метод кажущейся толщины

Глубокий бассейн всегда кажется мельче, чем он есть на самом деле (рис. 65). Лучи, идущие от точек, расположенных на дне бассейна, пре-



Р и с. 65. Кажущееся смещение частицы, находящейся под водой.  
 $D$  — истинная глубина;  $d$  — кажущаяся глубина;  $i$  — угол падения;  $r$  — угол преломления;  $a$  — расстояние между наблюдаемым и центральным лучами, взятое по поверхности воды.

ломляются у поверхности воды и представляются выходящими из точек, лежащих на кажущейся поверхности. Таким образом, если смотреть сбоку, то изображение дна бассейна оказывается почти у самой поверхности воды. Это явление можно использовать для определения показателя преломления любого прозрачного вещества.



Поскольку на рис. 65 свет переходит из более плотной среды в менее плотную, уравнение (1) принимает вид

$$1/n = \sin i / \sin r, \text{ или } n = \sin r / \sin i. \quad (12)$$

Если рассматривать только центральные лучи, то  $\sin r = a / \sqrt{a^2 + d^2}$ , а  $\sin i = a / \sqrt{a^2 + D^2}$ . Подставляя эти величины в уравнение (12), мы получим  $n = \sqrt{a^2 + D^2} / \sqrt{a^2 + d^2}$ . Если  $a$  мало по сравнению с  $d$ , то

$$n \approx D/d, \quad (12a)$$

г. е. показатель преломления приблизительно равен частному от деления действительной глубины на кажущуюся.

Для того чтобы определить показатель преломления прозрачного вещества, на верхнюю и затем на нижнюю поверхности образца толщиной 1—2 мм фокусируют микроскоп, увеличивающий не меньше чем в 200 раз. Чтобы облегчить фокусировку, на обратной стороне объектива укрепляют кружок из черной бумаги, в котором прорезаны два небольших отверстия (рис. 66), и на каждую поверхность образца наносят тонкую метку. Два появляющихся в окуляре микроскопа изображения сливаются в одно, когда наблюдаемая поверхность находится в фокусе. Смещение тубуса микроскопа отсчитывают с точностью до 0,001 мм; оно равно кажущейся толщине образца. Затем делят действительную толщину на кажущуюся и определяют показатель преломления [2, 126].



Рис. 66. Маска для объектива микроскопа, которая упрощает фокусировку при работе по методу кажущейся толщины.

## В. Методы погружения

Показатель преломления прозрачного объекта неправильной формы можно определить, если погрузить его в жидкость с переменным показателем преломления. Показатель преломления жидкости можно варьировать, изменяя длину волны, температуру или добавляя другую, смешивающуюся с ней жидкость. В тот момент, когда поверхность раздела между твердым веществом и жидкостью становится оптически неразличимой, показатель преломления твердого вещества равен показателю преломления жидкости, который, в свою очередь, можно вычислить или измерить с помощью любого из вышеописанных приборов.

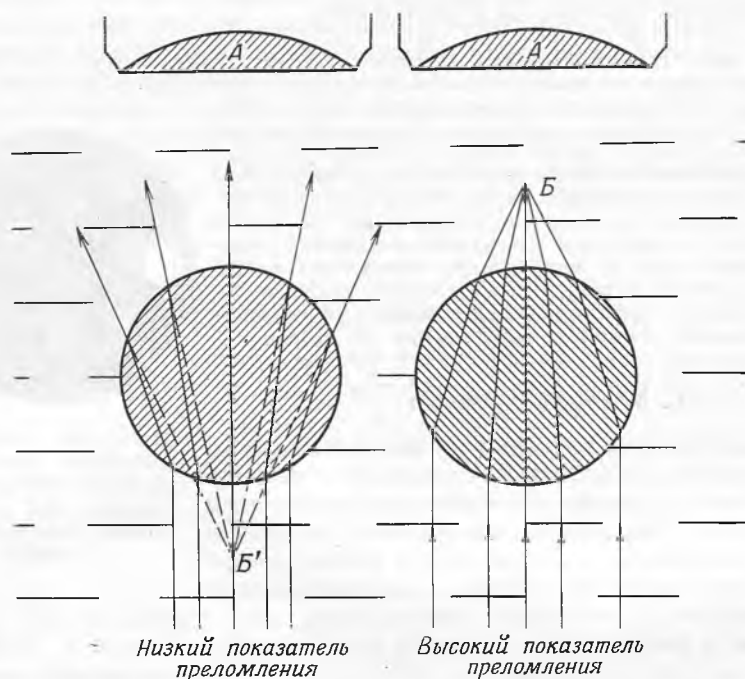
Хотя этим методом исследовались образцы большого размера [37, 43, 105, 113], обычно при таких опытах применяли также микроскоп. Образцы освещались различными способами. Поскольку во всех случаях производится либо центральное, либо косое освещение, подробно описываются именно эти два способа освещения. Нижеследующее описание взято из подробного исследования Сэйлора [127].

### (1) Центральное освещение

Кусочки исследуемого вещества помещают в жидкость, показатель преломления которой сравнивается с показателем преломления вещества, и рассматривают в симметричном конусообразном пучке света, сфокусированном приблизительно на плоскости полученного препарата. Об этом условии часто забывают, ошибочно предполагая, что теоретически наилучшим, хотя и недостижимым, условием является освещение препарата строго параллельным пучком. Угол конуса должен быть существенно меньше, чем угловая апертура объектива; точное соотношение этих величин зависит от условий каждого данного опыта. Если поднимать объектив из положения наилучшей фокусировки, то появляется светлая полоса или линия (линия Беке), которая движет-

ся от поверхности, разделяющей исследуемое вещество и иммерсионную жидкость, по направлению к среде с большим показателем преломления. Если опускать объектив, то наблюдается обратная картина. Когда показатель преломления вещества, освещаемого монохроматическим светом, будет равен показателю преломления иммерсионной жидкости, светлая полоса и контуры исследуемого вещества исчезнут из поля зрения. Чувствительность разбираемого метода зависит, кроме всего прочего, от размера и формы исследуемого образца, угла освещающего конуса, интенсивности освещения и числовой апертуры объектива.

В другой модификации метода центрального освещения, применимой к волокнам, для сравнения показателей преломления волокна и иммерсионной жидкости используют не отражение света на границе между волокном



Р и с. 67. Преломление света волокном, погруженным в жидкость.  
А — объектив микроскопа; В и В' — плоскости светлой линии, проходящей вдоль волокна.

и жидкостью, а преломление света в волокне. Если волокно имеет более высокий показатель преломления, чем жидкость, в которую его погружают, то оно ведет себя как выпуклая линза, и свет фокусируется над плоскостью волокна; если же соотношение показателей преломления обратное, то происходит расхождение лучей света, и кажется, что они выходят из точки, расположенной ниже плоскости волокна (рис. 67). Поскольку волокна имеют приблизительно цилиндрическую форму, лучи света фокусируются в светлую линию, расположенную выше или ниже плоскости волокна параллельно его оси [63].

## (2) Косое освещение

Если образец, погруженный в жидкость с меньшим показателем преломления, чем показатель преломления образца, рассматривать в косом освещении,

щении, то вследствие инверсии в микроскопе кажется, что он освещен с той стороны, откуда падает свет, и затемнен с противоположной. Если показатель преломления жидкости больше, то получается обратная картина.

Свет, испускаемый источником или прошедший через собирающую линзу, расположенную перед источником, точно фокусируется на плоскости препарата с помощью конденсора. Ирисовую диафрагму конденсора регулируют так, чтобы его апертура была немного больше апертуры объектива. Окуляр убирают или фокусируют линзу Бертранда на обратной стороне объектива. В систему конденсора вводят светонепроницаемую диафрагму (например, конец упругой линейки) так, чтобы на обратной стороне объектива образовалось ее четкое изображение. Линейку продвигают до тех пор, пока ее изображение не закроет  $\frac{4}{5}$  диаметра обратной стороны объектива. Если затем убрать линзу Бертранда или поставить на место окуляр, то видно, что поле зрения микроскопа тускло, но равномерно освещено. Второй диафрагмой служит оправа объектива, которая преграждает путь примерно половине излучения, идущего от предметного столика. Поскольку светонепроницаемая диафрагма конденсора установлена почти сопряженно с оправой объектива, как отсеченные, так и проходящие лучи равномерно идут от всего поля зрения.

Оптические неоднородности препарата изменяют пути лучей, и сравнительно небольшое угловое отклонение приводит к тому, что луч может оказаться по другую сторону границы, налагаемой оправой объектива. Лучи, испускаемые некоторой точкой *A* (рис. 68), расходятся и распределяются по всему полю зрения, и если препарат не изменяет хода лучей, то все они задерживаются той или иной частью оправы объектива. Если показатель преломления жидкости больше, чем показатель преломления исследуемого образца, то луч, который падает на образец слева (рис. 68), отклоняется влево и, следовательно, попадает в отверстие объектива. Таким образом, левая часть образца (правая часть изображения) становится ярче. С другой стороны, лучи, испускаемые точкой *B*, попадают в объектив и освещают все точки поля зрения; это не относится к тем лучам, которые, попадая, например, на правый край образца, отклоняются настолько, что их задерживает оправа объектива. Так возникают светлые и темные изображения частиц, погруженных в жидкость, имеющую другой показатель преломления.

Подобное расположение светонепроницаемой диафрагмы конденсора, когда она находится на таком уровне, что все точки поля зрения освещены одинаково ярко, является наилучшим как теоретически, так и практически. Его преимущество состоит в том, что в каждую точку препарата попадает излучение, идущее только по одному оптическому пути. Если устанавливать диафрагму на любом другом уровне, то косо освещение, попадающее на данную точку препарата, всегда смешано со светом, идущим по другим направлениям, с неопределенным количеством прямого излучения и даже

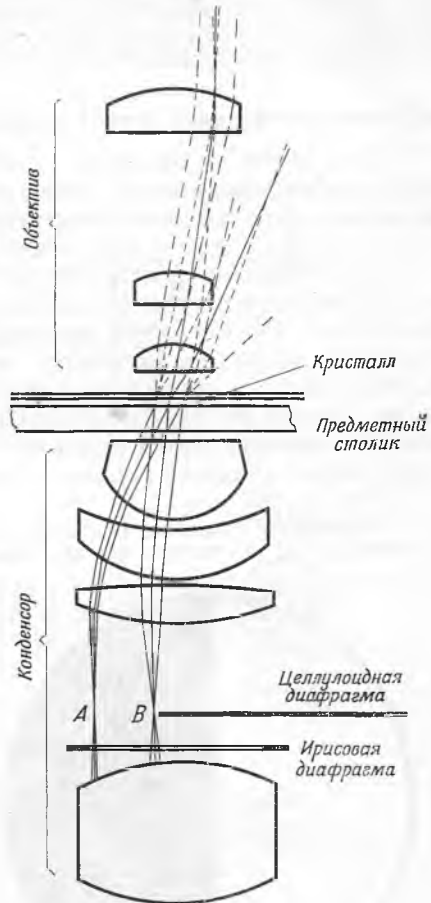


Рис. 68. Измерение показателя преломления методом погружения при косом освещении [127].

Показаны конденсор, диафрагмы, препарат, объектив и пути лучей. Лучи, идущие через конденсор к препарату, обозначены сплошными линиями. При пересечении грани кристалла такие лучи преломляются. Направление преломленных лучей обозначено длинным пунктиром. Если бы эти лучи не преломлялись, то они распространялись бы по направлениям, обозначенным коротким пунктиром. Направление тех лучей, которые, пересекая препарат, преломляются незначительно, продолжено сплошными линиями. Показатель преломления кристалла меньше показателя преломления жидкости.

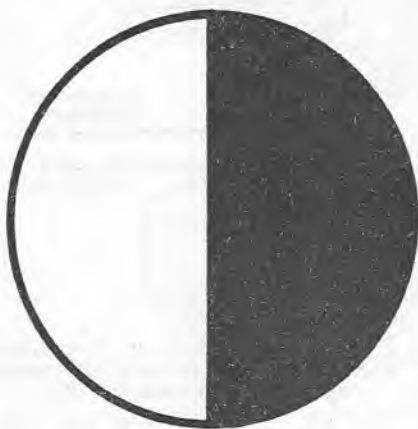
с теми лучами, которые с противоположной стороны косо падают на препарат. Все это затрудняет непосредственное наблюдение гетерогенности.

Чувствительность данного метода зависит от размера и формы частиц образца, от числовой апертуры объектива, интенсивности света, регулировки диафрагмы, а также от совершенства внешней зоны объектива, так как именно эта часть объектива способствует появлению изображений.

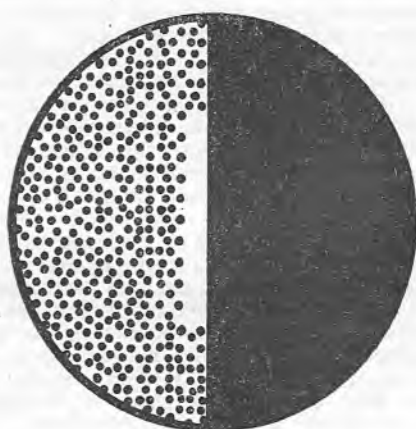
### (3) Косое освещение. Метод двойной диафрагмы

При работе по обычному методу косого освещения, изложенному в предыдущем разделе, второй диафрагмой служит оправа объектива, которая преграждает путь большинству неотклоненных лучей, поступающих из конденсора. Отсюда следует, что можно повысить чувствительность метода, если снабдить объектив другой диафрагмой, положение которой выбирается так, чтобы результаты измерения были наилучшими. Соответствующий метод был описан Райтом [166]; поскольку, однако, у него одна диафрагма располагалась ниже поляризатора, а другая — между предметным стеклом и объективом, изображения, проектируемые на поле зрения, были размытыми. Только полоса, расположенная в центре, могла служить для измерений; этот метод не нашел дальнейшего применения. Сэйлор [127] описывает следующую методику работы с двойной диафрагмой:

Из тонкого картона вырезают кусок такой формы, как показано на рис. 69, и помещают на обратную сторону объектива таким образом, чтобы закрыть его правую



Р и с. 69. Маска для объектива микроскопа по Сэйлору (метод двойной диафрагмы) [127].



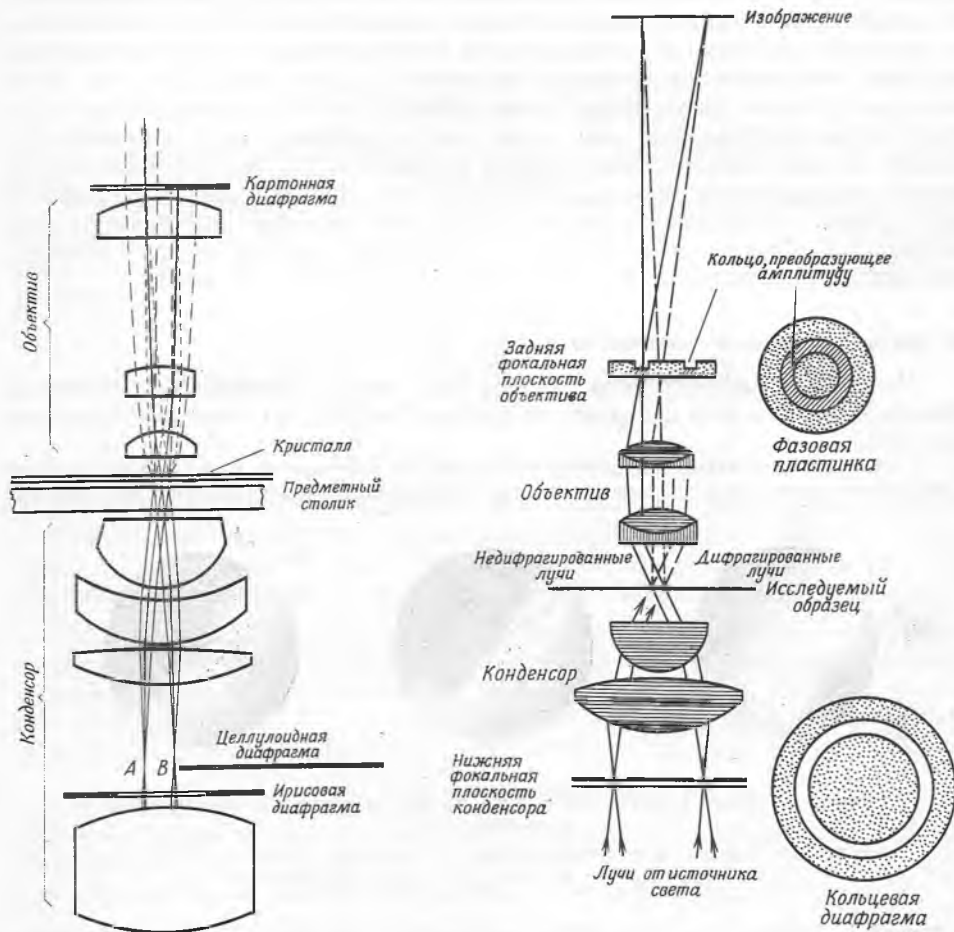
Р и с. 70. Вид объектива микроскопа с обратной стороны после введения в конденсор непрозрачной заслонки [127].

половину. С правой стороны в систему конденсора вводят конец алюминиевой или пластмассовой линейки. Ее изображение попадает на левую сторону объектива. Вертикальное расположение линейки регулируют так, чтобы получить изображение в той плоскости, в которой располагается кусок картона, лежащий на обратной стороне объектива. Когда поле зрения микроскопа становится тусклым, но равномерно освещенным, закрепляют диафрагму. Если убрать окуляр, то обратная сторона микроскопа выглядит так, как это показано на рис. 70. Лучи, испускаемые точкой *A* (рис. 71), распределяются по всему полю зрения, и если препарат не изменяет хода лучей, то все они задерживаются диафрагмой объектива. Поскольку, однако, показатели преломления жидкости и исследуемого образца различны, луч, падающий на левый край образца, отклоняется и, следовательно, проходит сквозь незащеленную часть объектива. С другой стороны, лучи, испускаемые точкой *B*, освещают все точки поля

зрения и проходят через объектив, кроме тех лучей, которые попадают на правый край образца и отклоняются настолько, что их задерживает специальная диафрагма. В ходе контрольного опыта, когда частица становится почти невидимой, регулировкой ирисовой диафрагмы и заслонки конденсора достигают того, чтобы разница в освещенности светлых и темных контуров частицы была максимальной. Если работают все время на одном и том же объективе, то такую регулировку достаточно провести только один раз.

(4) Метод фазового контраста [28, 168—172]

Метод фазового контраста использует различия по фазе и интенсивности, существующие между отклоненными и неотклоненными лучами, про-



Р и с. 71. Метод двойной диафрагмы с косым освещением [127]. Показаны конденсор, ирисовая диафрагма, специальные диафрагмы в конденсоре и объективе, препарат, объектив и пути лучей. Дальше см. подпись к рис. 68.

Р и с. 72. Оптическая схема фазоконтрастного микроскопа [28].

ходящими через каждую точку образца или поверхности раздела. Интерференция двух лучей, после фокусировки образующих изображение, значительно повышает контраст между исследуемым образцом и окружающей его

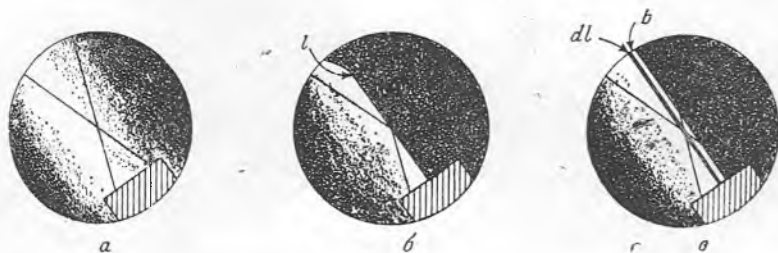
средой. Это особенно важно при определении показателя преломления по методу погружения; чувствительность при этом возрастает в 10 раз. На рис. 72 изображена одна из многих оптических систем, предназначенных для микроскопических исследований по методу фазового контраста.

Кольцеобразная диафрагма конденсора вырезает пучок света в форме полого конуса; этот пучок затем фокусируется на образец. Большая часть излучения проходит через образец, не отклоняясь, а небольшая часть подвергается отклонению или дифракции. Неотклоненный конусообразный пучок света собирается объективом микроскопа и проходит через более тонкую кольцеобразную часть фазовой пластинки, вмонтированной в объектив на уровне его задней фокальной плоскости. Эта часть пластинки является поглотителем света. Следовательно, интенсивность проходящего света ослабляется примерно до интенсивности дифрагирующих лучей; кроме того, его фаза увеличивается примерно на четверть длины волны. Те лучи, которые претерпевают дифракцию, также собираются объективом, но они проходят через центральную или через самую крайнюю часть фазовой пластинки. Когда неотклоненные и дифрагирующие лучи, испускаемые каждой точкой исследуемого образца, фокусируются вместе и дают изображение этой точки, вследствие интерференции они взаимно усиливаются или гасятся, благодаря чему сильно возрастает контраст между точками, показатели преломления которых отличаются незначительно.

#### (5) Метод „порошок—жидкость“

Используя рефрактометр Пульфриха, можно определить показатель преломления порошка с диаметром частиц 1—0,01 мм методом погружения [83].

Выбирают две такие жидкости, чтобы они не растворяли исследуемый образец и не реагировали с ним и чтобы показатель преломления одной жидкости был меньше,



Р и с. 73. Поле зрения при работе по методу Леблана (изотропный порошок) [12].

$l$  — резкая граница;  $dl$  — темная линия;  $b$  — светлая полоса;  $a$  —  $n_{\text{ж}} > n_{\text{ТВ}}$  или  $n_{\text{ТВ}} > n_{\text{ж}}$ ;  $b$  —  $n_{\text{ж}} = n_{\text{ТВ}}$ ;  $c$  —  $n_{\text{ж}} > n_{\text{ТВ}}$  (немного).

а другой — больше, чем показатель преломления образца. Сосуд рефрактометра наполняют жидкостью с меньшим показателем преломления и добавляют несколько миллиграммов исследуемого порошка. Очень медленно, по каплям приливают при перемешивании жидкость с большим показателем преломления. Измерения проводятся в монохроматическом свете (обычно D-линия натрия). Когда показатель преломления смеси жидкостей приближается к показателю преломления твердого вещества, в зрительной трубе появляется широкая размытая светлая полоса (рис. 73, а). Когда показатели преломления жидкости и твердого вещества равны, появляется резкая граница, отделяющая светлую полосу от правой стороны поля зрения (рис. 73, б). При небольшом увеличении показателя преломления жидкости между границей и темной частью поля зрения образуется светлая полоса (рис. 73, в). Расположение пересекающихся линий, показанное на рис. 73, в, соответствует показателю преломления,

который примерно на 0,0001 больше истинного; однако это расположение легко воспроизвести, поэтому предпочитают устанавливать перекрестие именно так, а не на границе, образующуюся при равенстве показателей преломления.

### Г. Фотометрические методы [3; 4; 12, гл. XVIII; 18; 81; 82; 95; 107; 149]

#### (1) Отражательная способность

Всем знакомо отражение света от поверхности озера или от лобового стекла автомобиля. Интенсивность отраженного света зависит от угла падения и разности показателей преломления двух сред, например воды и воздуха или воздуха и стекла. Отношение отраженного света к падающему, называемое отражательной способностью  $R$ , может быть вычислено по уравнению Френеля

$$R = \frac{I}{I_0} = \frac{1}{2} \frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)} + \frac{1}{2} \frac{\text{tg}^2(i-r)}{\text{tg}^2(i+r)}, \quad (13)$$

где  $I$  — интенсивность отраженного света;  $I_0$  — интенсивность падающего света;  $i$  — угол падения;  $r$  — угол преломления.

При малых углах падения синусы и тангенсы в уравнении (13) можно заменить соответствующими значениями угла. Кроме того, если одна из сред — воздух, то  $i$  можно принять равным  $nr$ ; тогда из уравнения (13) получим

$$R = \frac{I}{I_0} = \frac{1}{2} \left( \frac{i-r}{i+r} \right)^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{i-r}{i+r} \right)^2 = \left( \frac{i-r}{i+r} \right)^2, \quad (14)$$

$$R = \frac{I}{I_0} = \left( \frac{nr-r}{nr+r} \right)^2 = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2, \quad (15)$$

$$n = [(1+R) + 2\sqrt{R}]/(1-R). \quad (16)$$

Таким образом, измеряя отражательную способность прозрачного вещества в воздухе, можно найти его показатель преломления.

#### (2) Предельный угол [3, 4, 18, 81, 82, 95, 107, 149]

Интенсивность света, проходящего через вращающийся образец, погруженный в инертную жидкость с большим показателем преломления, уменьшается с увеличением угла падения. При предельном угле падения падающий свет не проходит вообще, так как он полностью отражается. В таком случае показатель преломления может быть вычислен по уравнению

$$n_1/n_2 = \sin i_{\text{пр}}, \quad \text{или} \quad n_1/\sin i_{\text{пр}} = n_2. \quad (17)$$

В этом уравнении  $n_1$  — известный показатель преломления инертной жидкости и  $n_2$  — неизвестный показатель преломления твердого вещества, причем  $n_1$  должен быть больше  $n_2$ ;  $i_{\text{пр}}$  — предельный угол падения.

#### (3) Угол Брюстера [77, 113]

Свет, отраженный от прозрачной среды, частично поляризован; степень поляризации зависит от угла падения. Если этот угол удовлетворяет соотношению

$$n = \text{tg } i, \quad (18)$$

где  $n$  — показатель преломления отражающего вещества и  $i$  — угол падения, то отраженный луч содержит только колебания, перпендикулярные плоскости падения, т. е. он полностью линейно поляризован. Соответствующим



щий угол падения (угол Брюстера) можно измерить, если свет, отраженный от образца, укрепленного на вращающемся столике, наблюдать через зрительную трубу с малым увеличением, снабженную поляроидным диском или каким-либо другим поляризующим устройством. Если угол падения равен углу Брюстера, то отраженный свет можно полностью погасить вращением поляроидного диска.

Сконструированы фотоэлектрические устройства, которые основаны на вышеизложенных фотометрических методах и позволяют измерять показатели преломления жидких и твердых веществ во всех областях спектра от ультрафиолетовой до инфракрасной.

#### 4. ПРИЛОЖЕНИЯ

##### А. Общие соображения

Измерение показателя преломления какого-либо полимерного вещества можно использовать для идентификации этого вещества, сравнивая найденное значение с известными величинами или с данными, опубликованными в литературе. Показатель преломления и дисперсия пластиков, применяемых в оптических приборах, очень важны; эти величины приводятся в качестве паспортных данных.

Измеряя двойное лучепреломление (раздел III) веществ, можно получить важные сведения о параметрах таких производственных процессов, как вытягивание волокон или листов, литье под давлением и экструзия [6, 16, 23, 33, 38, 45, 49, 58, 62, 96, 131].

##### Б. Молярная и удельная рефракция

Существует одно интересное приложение показателя преломления, основанное на аддитивности атомных рефракций [8, 10, 17, 61, 65, 97, 106, 122, 124, 137, 155, 159, 160]. Молярную рефракцию  $R$  данного вещества можно представить в виде суммы рефракций входящих в его состав атомов, групп и связей. Молярная рефракция при любой длине волны  $R_\lambda$  выражается уравнением Лорентца — Лоренца

$$R_\lambda = [(n_\lambda^2 - 1)/(n_\lambda^2 + 2)] (M/d), \quad (19)$$

где  $n_\lambda$  — показатель преломления при длине волны  $\lambda$ ;  $d$  — плотность при той же температуре, что и  $n_\lambda$ ;  $M$  — молекулярный или формульный вес. С помощью этого выражения можно идентифицировать данное полимерное вещество, подбирая подходящую формулу мономерного звена и подсчитывая его формульный вес. Затем формульный вес и измеренные значения показателя преломления и плотности подставляют в уравнение (19) и вычисляют  $R_\lambda$ , которая в данном случае является «рефракцией мономерного звена». Полученный результат сравнивают с данными соответствующих таблиц, например табл. 11, или с суммой рефракций отдельных атомов и химических групп (табл. 12). Удельная рефракция  $r$  связана с молярной уравнением  $r = R/M$ .

### III. ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ

Показатель преломления полимера обычно не зависит от направления измерения; в таком случае говорят, что вещество оптически изотропно. Но если, например, ориентировать молекулы исследуемого вещества путем рас-



Таблица 11

Рефракция мономерного звена для различных полимеров [159]

Полимер	Мономерное звено	Рефракция
Полистирол	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$	33,17
Поливинилацетат	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-$	20,12
Поливиниловый спирт	$-\text{CHONCH}_2-$	10,45
Поливинилиденхлорид	$-\text{CH}_2\text{CCl}_2-$	18,39
Поливинилхлорид	$-\text{CH}_2\text{CHCl}-$	14,03
Полиизобутилен	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	18,39
Полиметилакрилат	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-$	19,94
Полиметилметакрилат	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OCOCH}_3)-$	24,22
Полиэтилметакрилат	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OCOC}_2\text{H}_5)-$	29,40
Полипропилметакрилат	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OCOC}_3\text{H}_7)-$	34,46
Поли- <i>n</i> -бутилметакрилат	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OCOC}_4\text{H}_9)-$	38,59
Полиизобутилметакрилат	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OCOC}_4\text{H}_9)-$	39,17
$\mu$ -Полихлоропрен	$-\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2-$	22,96
Каучук	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2-$	22,77
Метилкаучук	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$	27,14
Полигексаметиленадипамид	$-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$	62,41
Полиэтилен	$-\text{CH}_2-$	4,56
Полиизопропенилметилкетон	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3-$	22,62
Полибутадиен	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$	18,21
Поливинилхлорацетат	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_2\text{Cl})-$	24,66
Политетрафторэтилен	$-\text{CF}_2-$	4,25
Сополимер малеинового ангидрида и стирола	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-(\text{CH}-\text{CH})-$ $\begin{array}{c}   \quad   \\ \text{OC}-\text{O}-\text{CO} \end{array}$	51,25
Полиэтиленгликоль	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$	10,93

Таблица 12

Дисперсия и молярная рефракция по Лорентцу-Лоренцу [12, гл. XVIII]

Группа	Рефракция $n_D$	Дисперсия $n_F-n_C$	Группа	Рефракция $n_D$	Дисперсия $n_F-n_C$
$\text{CH}_2$	4,618	0,071	F	1,2	—
C	2,418	0,025	Cl	5,967	0,107
H	1,100	0,023	Br	8,748	0,199
$\text{C}=\text{C}$	1,733	0,138	I	13,900	0,482
$\text{C}\equiv\text{C}$	2,398	0,139	N (первичный амин)	2,322	0,059
$\text{O}^-$ (гидроксил)	1,525	0,006	N (вторичный амин)	2,502	0,086
$-\text{O}-$ (эфир)	1,643	0,012	N (третичный амин)	2,840	0,133
$\text{O}^{2-}$ (карбонил)	2,211	0,057			

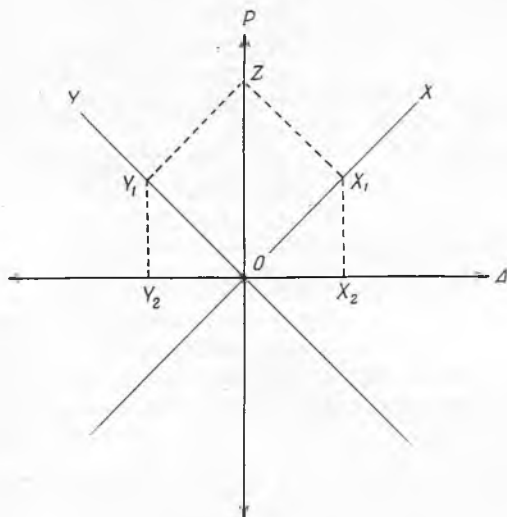
тяжения или прокатки, то показатель преломления, измеренный по направлению растяжения или прокатки, будет отличаться от показателя преломления, измеренного в перпендикулярном направлении [23]. Величина этой

разности является мерой двойного лучепреломления изучаемого вещества и служит чувствительным показателем структурной асимметрии независимо от того, является ли эта асимметрия результатом действия напряжения или естественного процесса ориентации, как в волокнах хлопка и шерсти.

Двойное лучепреломление полимерного вещества можно определить путем измерения показателей преломления по нужным направлениям и вычисления разности этих показателей преломления или непосредственно измерением разности показателей. Первый метод лучше применять для характеристики или идентификации полимера, второй же является чувствительным методом выявления напряжений. Для того чтобы определить показатель преломления по данному направлению, образец освещают линейно поляризованным светом, плоскость поляризации которого параллельна направлению измерения, и затем измеряют показатель преломления одним из вышеописанных методов.

### 1. ТЕОРИЯ

В некоторых случаях, например при изучении волокон или их напряжений, желательно знать только разность между показателями преломления,



Р и с. 74. Векторная диаграмма интерференции, происходящей в двулучепреломляющем веществе.

$OP$  — плоскость поляризатора;  $OA$  — плоскость анализатора;  $X$  и  $Y$  — направления, соответствующие показателям преломления  $n_x$  и  $n_y$ ;  $OZ$  — амплитуда на выходе из поляризатора;  $OX_1$  и  $OY_1$  — амплитуды после прохождения света через двулучепреломляющее вещество;  $OX_2$  и  $OY_2$  — амплитуды, пропускаемые анализатором.

измеренными по двум направлениям. Поскольку измерение двойного лучепреломления в большинстве случаев связано с определением относительного запаздывания двух взаимно перпендикулярных потоков волн, проходящих через исследуемый образец, следует кратко рассмотреть явление интерференции в двулучепреломляющих веществах. Пусть (рис. 74)  $OP$  — это направление поляризации монохроматического света, пропускаемого поляризатором  $P$ , а  $OX$  и  $OY$  — те направления в образце, которым соответствуют показа-

тели преломления  $n_1$  и  $n_2$ . Войдя в образец, волна с амплитудой  $OZ$  разделяется на две компоненты —  $X_1$  и  $Y_1$ . Эти две волны будут проходить через образец со скоростями, равными соответственно  $C/n_1$  и  $C/n_2$  ( $C$  — скорость света в вакууме). Два потока волн, поляризованных под прямыми углами друг к другу, не претерпевают интерференции, даже если они не совпадают по фазе. Когда две волны попадают во второе поляризирующее устройство  $A$  (его обычно называют анализатором), которое расположено под прямым углом к поляризатору  $P$ , через анализатор проходят компоненты  $x_2$  и  $y_2$ . Амплитуды компонент  $x_2$  и  $y_2$  будут зависеть от угла между осями образца и направлениями поляризации поляризатора и анализатора. Когда этот угол равен  $45^\circ$ , как показано на рис. 74, амплитуды достигают своей максимальной величины. Поскольку  $x_2$  и  $y_2$  противоположны по фазе и лежат в одной плоскости, они интерферируют, давая нулевую интенсивность освещения. Это происходит в том случае, когда запаздывание одной волны по отношению к другой равно нулю или целому числу длин волн, т. е. при нулевой интенсивности

$$\Delta = i\lambda_0 \quad (i=0, 1, 2, 3 \dots), \quad (20)$$

где  $\Delta$  — величина запаздывания, выражаемая в тех же единицах, что и длина волны;  $\lambda_0$  — длина волны в вакууме;  $i$  — целое число или нуль. Для максимальной интенсивности это соотношение принимает вид

$$\Delta = (1/2 + i)\lambda_0. \quad (21)$$

При углах, не равных  $45^\circ$ , амплитуды двух компонент хотя и равны между собой, но не достигают максимального значения, вследствие чего интерференционное изображение становится менее контрастным. Поэтому обычно при наблюдениях образец ориентируют так, как это показано на рис. 74.

Как уже указывалось выше, скорости света, проходящего через исследуемый образец по двум направлениям, различны и равны соответственно  $C/n_1$  и  $C/n_2$ . Это значит, что длина волны изменилась от  $\lambda_0$  до  $\lambda_0/n_1$  и  $\lambda_0/n_2$ . Следовательно, в образце толщиной  $d$  уложится соответственно  $d/(\lambda_0/n_1)$  и  $d/(\lambda_0/n_2)$  длин волн. После того как лучи выходят из образца, запаздывание определяется как

$$\Delta = d/(\lambda_0/n_1) - d/(\lambda_0/n_2), \quad \text{или} \quad \Delta = (n_1 - n_2) d/\lambda_0. \quad (22)$$

## 2. ИЗМЕРЕНИЕ

Если монохроматический свет, прошедший сквозь двулучепреломляющее вещество, наблюдать через скрещенные поляризаторы, то, согласно уравнениям (20)—(22), можно видеть, что, по мере того как  $n_1 - n_2$  или  $d$  постепенно возрастает, интенсивность света проходит через последовательность чередующихся максимумов и минимумов. Поэтому двулучепреломляющий клин, наблюдаемый, как описано выше, будет пересекаться рядом параллельных темных полос, расстояния между которыми соответствуют запаздыванию на одну длину волны применяемого монохроматического света. Если же применять белый свет, то клин будет пересекаться системой цветных полос, возникающих в результате последовательной интерференции цветных лучей с возрастающей длиной волны. Серии цветных полос повторяются через промежутки, соответствующие примерно  $560$  мкм. Каждый промежуток называется «порядком». На рис. 75 представлена диаграмма, которая в удобной форме дает взаимосвязь между «поляризационным» цветом, толщиной образца, запаздыванием и двойным лучепреломлением. Эту диаграмму



можно применить для приблизительного измерения двойного лучепреломления исследуемого образца или для грубой калибровки клина.

На практике клин калибруют следующим образом: точно измеряют показатель преломления по направлениям, параллельному и перпендикулярному ребру клина, из этих данных определяют  $n_1$  —  $n_2$  и, учитывая геометрию клина, вычисляют разность оптических путей как функцию толщины. Полученные величины наносят затем на наклонную грань клина, чтобы при рассмотрении клина сквозь скрещенные поляризаторы их можно было видеть на фоне цветных интерференционных полос.

Для того чтобы определить двойное лучепреломление неизвестного вещества, часто применяют кварцевые клинья, откалиброванные, как указано выше.

Исследуемый образец помещают в положении под углом  $45^\circ$  на столик микроскопа, поляризатор и анализатор которого установлены на темноту. В окуляр микроскопа вводят откалиброванный клин так, чтобы его «медленное» (с большим показателем преломления) направление было параллельно «быстрому» (с малым показателем преломления) направлению образца. По мере продвижения клина через щель окуляра можно наблюдать изменение цвета интерференционных полос в сторону уменьшения двойного лучепреломления (рис. 75) до полного погашения. В этот момент двойное лучепреломление клина равно и противоположно по знаку двойному лучепреломлению образца, который называют скомпенсированным. Запаздывание определяют по градуированной шкале, лежащей в плоскости перекрестия окуляра. Измерив толщину образца, можно вычислить его двойное лучепреломление по уравнению (22) или найти его по диаграмме, аналогичной рис. 75. В случае полного погашения уравнение (22) сводится к виду

$$\Delta = (n_1 - n_2) d, \quad (23)$$

так как компенсация достигается при всех длинах волн. Величины  $\Delta$  и  $d$  следует выражать в одних и тех же единицах, например в миллимикронах. Вычисленное двойное лучепреломление  $n_1 - n_2$  будет выражено в единицах показателя преломления.

Экспериментально было найдено, что малые разности запаздывания, вызываемые соседними областями исследуемого образца, можно определить более просто, если среднее запаздывание образца равно примерно 560 мкм (что соответствует красной полосе первого порядка). Поэтому запаздывание, вызываемое «низкими» образцами, искусственно увеличивают, а «высокими» — уменьшают, применяя гипсовые или слюдяные пластинки. Гипсовая пластинка, обеспечивающая запаздывание порядка 560 мкм, называется красной пластинкой первого порядка. Стандартные пластинки обычно устанавливают в держателях так, чтобы «низкое» (быстрое) направление было ориентировано параллельно длине пластинки. Пластинку вводят в щель, располагающуюся над объективом поляризационного микроскопа. Скрещенные поляризатор и анализатор устанавливают под углом  $45^\circ$  к направлению пластинки. Ориентируя исследуемый образец таким образом, чтобы направление, соответствующее большему показателю преломления, было параллельно или перпендикулярно направлению пластинки, можно увеличить или уменьшить запаздывание. Для выделения локальных разностей можно применить промежуточную ориентацию. Слюдяная пластинка, обеспечивающая запаздывание примерно на 150 мкм, называется четвертьволновой. Первоначально она предназначалась для работы с монохроматическим желтым светом (D-линия натрия); однако ее можно применять и вместо гипсовой пластинки для получения небольших изменений в интерференционных цветах.

Пицевич [116] описал метод, с помощью которого можно изготовить компенсационный клин высокого порядка из пластмасс. Исходный материал нагревают и растягивают, придавая ему таким образом высокую ориентацию. Затем один конец стачивают под клин. Формование продолжают

до тех пор, пока на клине, если его рассматривать сквозь скрещенные поляризаторы, не станут видны равномерно расположенные полосы запаздывания. Клинья нарезают также на концах волокон для определения величины их двойного лучепреломления [121].

Разработано много других вариантов компенсационного метода, которые отличаются друг от друга степенью сложности и точностью измерений. Описание этих методов заняло бы слишком много места, поэтому читатель отсылается к оригинальным работам [20, 24, 75, 140, 151, 152].

### 3. ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ОПТИЧЕСКОМ МЕТОДЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАПРЯЖЕНИЙ

Как уже отмечалось ранее, двойное лучепреломление является чувствительным показателем напряжений в прозрачных веществах; величина двойного лучепреломления пропорциональна напряжению. Константа пропорциональности, называемая константой фотоупругости (или оптическим коэффициентом напряжений), является свойством данного вещества. Это соотношение может быть выражено уравнением

$$\Delta = n_1 - n_2 = CS, \quad (24)$$

где  $S$  — напряжение, выраженное в соответствующих единицах (например,  $\text{дин}/\text{см}^2$ );  $C$  — коэффициент фотоупругости, измеряемый в единицах, обратных тем, в которых измеряется  $S$  (в данном случае  $C$  выражается в  $\text{см}^2/\text{дин}$ ). Например, коэффициент фотоупругости натурального каучука равен  $2,1 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{дин}$ , или 2100 брюстерам ( $1 \text{ брюстер} = 10^{-13} \text{ см}^2/\text{дин}$ ), для целлулоида — 10,7 брюстера, а для литьевой глифталевой смолы — 53,2 брюстера [30, 145, 146, 164].

Эффект фотоупругости был впервые обнаружен в 1816 г. Брюстером на примере стекла. Начиная примерно с 1900 г. этот эффект стали применять на практике для анализа напряжений в нагруженных структурах. Это стало возможным после того, как Кокер и Файлон [30] предложили в качестве модельного вещества целлулоид, оптическая чувствительность которого в 4 раза больше, чем у стекла. Позднее широкое применение в анализе напряжений оптическим методом нашли литьевая глифталевая смола, оптическая чувствительность которой примерно в 16 раз превышает оптическую чувствительность стекла, а также эпоксидные смолы.

Для того чтобы произвести анализ напряжений этим методом, из фотоупругого материала изготавливают дубликат предполагаемой структуры и подвергают его действию нагрузки. Затем через напряженный пластик пропускают поляризованный свет и измеряют его двойное лучепреломление, наблюдая соответствующее расположение полос; если работают с монохроматическим светом, то полосы будут черными и белыми, а если с белым светом, то — цветными. В двухмерном анализе напряжений используют следующее соотношение:

$$\sigma_1 - \sigma_2 = n f / t,$$

где  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — главные напряжения в некоторой точке модели;  $n$  — порядок полосы в этой точке;  $t$  — толщина;  $f$  — оптическая постоянная данного вещества, т. е. напряжение, вызывающее появление одной полосы запаздывания в образце толщиной 1 см.

В 1936 г. Опель в Германии ввел метод «замораживания напряжений», который позволяет проводить трехмерный анализ напряжений, возникающих в модели из фотоупругого вещества. По этому методу модель нагревают до предельной температуры деформационной чувствительности материала, подвергают действию нагрузки и затем медленно охлаждают. Когда

при комнатной температуре нагрузку снимают, напряжения в модели оказываются зафиксированными. Сравнительные испытания, проведенные на металлических структурах, снабженных датчиками напряжений, и на «замороженных» фотоупругих моделях, показали, что при осторожной шлифовке или разрезании моделей на части напряжения в них не изменяются и что картина напряжений, наблюдаемая на фотоупругой модели, очень хорошо согласуется с распределением упругих напряжений в металлическом оригинале.

В обычном двухмерном анализе напряжений оптическим методом можно, вообще говоря, увеличивать нагрузку до тех пор, пока не появятся полосы достаточно высокого для желаемой точности измерений порядка. В противоположность этому нагрузка при повышенных температурах, используемая в трехмерном анализе, или анализе фототермоупругости, не может превышать некоторого значения, зависящего от применяемой разности температур. Поэтому важно иметь в распоряжении материалы, фототермоупругая чувствительность которых достаточно высока.

Пластики, анализируемые двухмерным методом фотоупругости, обычно оцениваются по «показателю качества», который определяется уравнением

$$Q = E/f, \quad (25)$$

где  $Q$  — «показатель качества», выражаемый числом полос на 1 см;  $E$  — модуль упругости, кг/см<sup>2</sup>;  $f$  — оптическая постоянная напряженного материала, (кг/см<sup>2</sup>)·см на полосу. Таким образом,  $Q$  — мера числа полос, возникающих в результате единичной деформации. Для того чтобы прогиб модели можно было ограничить величиной того же порядка, что и прогиб металлического прототипа, необходима высокая чувствительность к деформации.

Пластики, анализируемые трехмерным методом, или методом фототермоупругости, оцениваются по «показателю качества»  $Q_\alpha$ , который определяется уравнением

$$Q_\alpha = \alpha Q, \quad (26)$$

где  $\alpha$  — коэффициент теплового расширения, 10<sup>-6</sup> мм/мм·град;  $Q$  — «показатель качества», определяемый уравнением (25).

«Показатели качества» некоторых пластиков, применяемых в анализе напряжений методом фототермоупругости, приведены в табл. 13.

Таблица 13

«Показатели качества» некоторых пластиков для анализа методом «замораживания напряжений» [86]

Пластик	$T_{пр}$ , °С	$E$ , кг/см <sup>2</sup>	$f$ , (кг/см <sup>2</sup> )·см на полосу	$Q$ , число полос на 1 см
Глифталева смола (бакелит 61893)	120	84	0,587	144
Полиэфирная смола, модифицированная маслом (трелон)	80	88	0,533	163
Полиэфирная смола, модифицированная стиролом (фостерит)	90	137	0,578	236
Полиэфирная смола аллильного типа (кристон)	135	840	1,111	760
Эпоксидная смола <sup>а</sup>	165	360	0,409	880

<sup>а</sup> 100 вес. ч. смолы аралдит 6020 и 50 вес. ч. фталевого ангидрида.

Следует отметить, что все эти материалы являются термореактивными пластиками с трехмерной структурой. Можно видеть, что наилучшими с точки зрения деформационной чувствительности являются эпоксидные смолы.

Величины  $T_{пр}$  и  $\alpha$  особенно важны для тех исследований фототермоупругости, в которых нагрузка модели создается за счет теплового расширения пластика. Верхний предел нагрузки определяется предельной температурой материала. Типичными сочетаниями  $T_{пр}$  и  $\alpha$  являются 90 и 34 (для полиэфиров) и 160 и 30 (для эпоксидных смол). Таким образом, эпоксидные смолы снова оказываются более пригодными для анализа напряжений, чем полиэфиры.

Дальнейшие сведения о веществах, применяемых в качестве чувствительных детекторов двойного лучепреломления, и об исследовании замороженных напряжений оптическим методом можно найти в литературе [5, 13, 35, 55, 57, 58, 72, 73, 79, 85, 86, 109, 125, 130, 137, 139, 144, 148, 167]. Дополнительные данные для некоторых пластиков приведены в табл. 14 и 15. Интерпретация

Таблица 14

Оптические и механические константы пластиков, пригодных для оптического исследования напряжений [132]

Материал	Напряже- ние, при- ходящееся на полосу, кг/см <sup>2</sup>	Относи- тельная опти- ческая чувстви- тельность	Предел упру- гости, кг/см <sup>2</sup>	Предел прочности при растя- жении, кг/см <sup>2</sup>	Модуль упру- гости, 10 <sup>3</sup> кг/см <sup>2</sup>
Стекло			—	—	630
Нитроцеллюлоза	81,0	1,0	—	—	25
Ацетилцеллюлоза	21,0	4,1	280	525	19
Сополимер винилхлорида с винилацетатом	16,0 6,3	4,5 12,8	210 210	350 315	18
Литьевая глифталевая смола	4,9	16,5	385	1015	48
Литьевая фенольная смола	2,5	33,0	193	595	70

Таблица 15

Фотоупругие свойства некоторых пластиков [13]

Материал	Температура, °С	Мо- дуль упру- гости, кг/см <sup>2</sup>	$f_i$ (кг/см <sup>2</sup> )-см на полосу	Предел проч- ности при растя- жении, кг/см <sup>2</sup>	Способность к литью	Затвердева- емость
Эпоксидная смо- ла (гисол 6000-OP)	Комнатная	35 000	10	420	Очень хорошая	Очень хоро- шая
	149	168	0,25	25		
Полиэфирная смола (кас- толит)	Комнатная	50 000	28,2	560	Хорошая	Очень хоро- шая
	118	287	1,48	25		
Глифталевая смола (баке- лит 61893)	Комнатная	42 000	15,3	1190	Небольшая, только пла- стины	Удовлетво- рительная
	110	77	0,57	28		



данных по фотоупругости часто осложняется рядом трудностей, например гистерезисом и непостоянством коэффициента фотоупругости для разных партий данного материала. Прибор, в котором напряжение модели изучается с помощью поляризованного света, называется полярископом.

#### 4. ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОТОКЕ

Ценные сведения о геометрических и механических свойствах частиц растворенного вещества можно получить, изучая оптические свойства растворов макромолекул под действием внешнего поля. Для того чтобы вызвать двойное лучепреломление в растворах полимерных веществ, применяли электрическое [115], магнитное [88] и гидродинамическое поля. Показано, что двойное лучепреломление, возникающее в этих случаях, соответствует равновесию между ориентирующим действием приложенного поля и дезориентирующим влиянием броуновского движения.

Особенно плодотворными оказались методы, связанные с применением гидродинамического поля. Обычный прибор состоит из двух концентрических цилиндров, кольцеобразный зазор которыми заполняется исследуемым раствором; внешний цилиндр вращается со скоростью 100—3000 об/мин. Скорость течения жидкости меняется от нуля (у поверхности внутреннего цилиндра) до значения, равного скорости вращения внешнего цилиндра; таким образом, движущаяся жидкость разбивается на множество слоев, в которых стержнеобразные молекулы стремятся ориентироваться в направлении потока. Вследствие этого раствор приобретает свойства кристаллического вещества, т. е. в нем появляется анизотропия (оси) и двойное лучепреломление. По величине двойного лучепреломления и по наклону «осей» относительно скрещенных поляризатора и анализатора можно судить о размере и жесткости молекул, содержащихся в растворе.

В настоящее время метод двойного лучепреломления в потоке применяется главным образом для научно-исследовательских целей. Опубликовано несколько превосходных обзоров, посвященных теоретическим основам этого метода и его применению [25—27, 42, 68, 69, 111, 123, 135, 147, 173].

#### IV. ДИХРОИЗМ

Коэффициент поглощения вещества, так же как и его показатель преломления, может меняться в зависимости от направления. Это явление называется дихроизмом или, в более общем виде, плеохроизмом. У обычных пластических материалов плеохроизм в заметной степени проявляется, по-видимому, в инфракрасной области спектра [14, 19, 60, 78, 110, 119, 120, 133, 162].

Для удерживания дихроических кристаллов в строго ориентированном состоянии применялись пластмассовые пластины. Эти пластины пропускают до 90% падающего света, линейно поляризованного в одном направлении, но если свет поляризован в перпендикулярном направлении, то пропускание составляет только 0,1%. При освещении обыкновенным светом через такую пластину проходит около 42% излучения, которое называется почти нацело линейно поляризованным. Поскольку коэффициенты поглощения зависят от длины волны проходящего света, такие поляризаторы пригодны только для ограниченной области спектра. В продаже имеются образцы поляризующих пластин, которые характеризуются различными коэффициентами пропускания [80].

## V. ВРАЩЕНИЕ ПЛОСКОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ

### 1. ТЕОРИЯ

Свет, состоящий из колебаний, направленных вдоль прямой линии, перпендикулярной направлению распространения света, называют плоскополяризованным, или, точнее, линейно поляризованным. Если свет состоит из круговых движений, перпендикулярных направлению распространения, то его называют поляризованным по кругу. Если смотреть на источник, то это вращение может происходить по направлению часовой стрелки или против нее; такое вращение называют соответственно правым и левым.

Линейно поляризованный свет, отвесно падающий на кварцевую пластинку, вырезанную перпендикулярно оптической оси, разбивается на два луча, имеющих равную интенсивность и противоположные направления круговой поляризации. Эти лучи распространяются по кварцу с различными скоростями, и между ними возникает разность фаз, которая зависит от разности скоростей и от толщины пластинки. Соединяясь, они вновь образуют линейно поляризованный свет, но его ориентация отличается от ориентации падающего света на угол, который соответствует половине разности фаз между выходящими лучами, поляризованными по кругу. Например, если из левого кварца вырезать пластинку толщиной 1 мм и пропустить через нее линейно поляризованный свет D-линии натрия, то луч, поляризованный по кругу против часовой стрелки (влево), на  $43^{\circ}20'$  обгоняет луч, поляризованный по часовой стрелке. После соединения этих лучей вновь образуется линейно поляризованный свет, плоскость поляризации которого на  $21^{\circ}40'$  отклоняется влево от направления поляризации исходного излучения. Поэтому данную кварцевую пластинку называют левовращающей. Пластинка, вырезанная из правого кварца, проявляет такие же свойства, но в противоположном направлении.

Вращение, вызываемое пластинкой, толщина которой равна 1 мм, называют удельным вращением вещества. Удельное вращение зависит от длины волны света и температуры вещества. Изменение вращение в зависимости от длины волны (примерно обратно пропорционально квадрату длины волны) называется дисперсией вращения — по аналогии с изменением показателя преломления в зависимости от длины волны. В продаже имеются монохроматоры, в которых дисперсию вращения используют для выделения той или иной части видимого спектра [66а]. Поскольку при изменении температуры на  $1^{\circ}$  вращение изменяется не более чем на 0,0002, при обычных измерениях соответствующей поправкой можно пренебречь. Удельное вращение кварца при температуре  $20^{\circ}$  составляет  $48,9^{\circ}$  при 405 мкм,  $21,7^{\circ}$  при 589 мкм и  $16,5^{\circ}$  при 681 мкм.

Кристаллы, в которых скорость распространения (показатель преломления) света зависит от направления его круговой поляризации, называют оптически активными. В таких кристаллах обычно нет ни центра, ни плоскости симметрии; они существуют в двух энантиоморфных формах, т. е. в формах, которые являются зеркальными отображениями друг друга и которые нельзя совместить. Энантиомеры обладают оптической активностью, одинаковой по величине, но противоположной по направлению. Различное отношение энантиомеров к свету, поляризованному по кругу против или по часовой стрелке, приписывают «левому» или «правому» расположению атомов кристаллической решетки.

Оптическая активность твердых веществ казалась вполне понятной, но трудно было объяснить, почему растворы некоторых веществ также прояв-

ляют оптическую активность, поскольку в данном случае молекулы не имеют определенной ориентации и расположены совершенно произвольно. Независимо друг от друга Вант-Гофф и Ле Бель указали, что если считать четыре валентности атома углерода направленными к четырем вершинам тетраэдра, занятым разными заместителями, то атом углерода приобретает асимметрические свойства оптически активного кристалла, а молекулы, содержащие такой асимметрический атом углерода, должны быть оптически активными. Это предсказание подтверждено экспериментально. Были предложены формулы для подсчета числа оптически активных изомеров по числу асимметрических атомов углерода; многие оптически активные вещества были синтезированы и выделены.

Поскольку величина оптического вращения раствора зависит от концентрации растворенного вещества, температуры и длины волны поляризованного излучения, удельное вращение  $[\alpha]$  раствора определяют следующим образом:

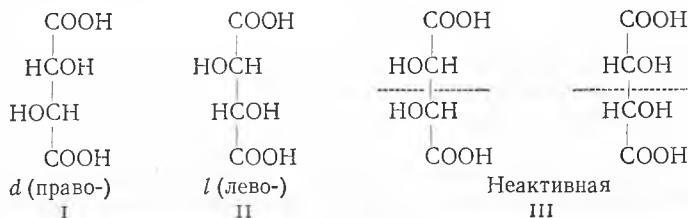
$$[\alpha]_{\lambda}^t = 100\alpha/cl, \quad (27)$$

где  $\alpha$  — наблюдаемая величина вращения, выраженная в градусах, при температуре  $t$  и длине волны света  $\lambda$ ;  $c$  — концентрация растворенного вещества,  $g/100$  мл раствора;  $l$  — длина трубки поляриметра,  $dm$ . Если нужно изучить оптическую активность молекулы как функцию заместителей, находящихся при асимметрическом атоме углерода, то применяют величину  $[M]$ , которая называется молярным вращением и определяется уравнением

$$[M]_{\lambda}^t = M\alpha/cl, \quad (28)$$

где  $M$  — молекулярный вес растворенного вещества, а все остальные параметры — те же, что и в уравнении (27).

Наличие асимметрических атомов углерода в молекуле не является условием, достаточным для возникновения оптической активности. Заместители, окружающие два атома углерода, могут располагаться так, что происходит взаимная компенсация асимметрии. Классическим примером такого расположения являются винная и мезовинная кислоты. Винная кислота существует в двух оптически активных модификациях, в то время как мезовинная кислота оптически неактивна. Формулы I, II и III представляют собой условные проекции структур этих соединений на плоскость.



С другой стороны, оптическая активность может появиться и в отсутствие асимметрического атома углерода. Для этого достаточно только, чтобы молекулу нельзя было совместить с ее зеркальным отображением, что происходит всякий раз, когда у молекулы нет ни плоскости, ни центра симметрии. Такая асимметрия может возникнуть из-за пространственных затруднений или некопланарности. Асимметричная конфигурация очень больших молекул появляется в результате соответствующего пространственного расположения их цепей. Оптическая активность белковых веществ обязана

своим возникновением главным образом тому, что они имеют спиральную структуру, напоминающую вышеупомянутую структуру кварца. Спиральную структуру можно придать и синтетическим полимерам, если применять стереоспецифические катализаторы [98—102].

Шюрх и сотр. [15, 51, 52] применили усовершенствованный метод асимметрической индукции для синтеза полимеров, обладающих определенной величиной остаточной оптической активности. Этот метод состоит в сополимеризации мономера, содержащего оптически активную группу, с неактивным мономером и последующем удалении оптически активной группы из полученного полимера. Остающаяся оптическая активность должна быть присуща особенностям структуры полимера, возникающим вследствие ориентирующего воздействия оптически активной группы, первоначально присутствовавшей в одном из мономеров. Такая оптическая активность обычно мала. Соответствующие цифры приведены в табл. 16.

Таблица 16  
Оптическая активность винильных полимеров [128]

Длина волны $\lambda$ , мкм	Сополимер <sup>а</sup> , содержащий оптически активную группу <sup>в</sup>		Сополимер <sup>б</sup> после удаления оптически активной группы <sup>в</sup>	
	$\alpha_{\text{набл}}^{\Gamma}$	$[\alpha]_{\lambda}^{25}$	$\alpha_{\text{набл}}^{\Gamma}$	$[\alpha]_{\lambda}^{25}$
550	-0,445	-46,4	+0,042	+3,56
500	-0,567	-59,1	+0,068	+5,76
450	-0,750	-78,1	+0,092	+7,80
440	-0,788	-28,0	—	—
430	-0,833	-86,8	+0,113	+9,58
420	-0,897	-93,4	+0,120	+10,16
410	-0,953	-99,3	+0,126	+10,68
400	-1,028	-107,0	—	—

<sup>а</sup> Концентрация 0,96 г/дл, растворитель диметилформамид,  $l=1$  дм.

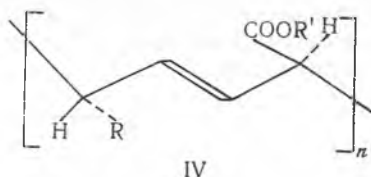
<sup>б</sup> Концентрация 1,18 г/дл, растворитель диметилформамид,  $l=1$  дм.

<sup>в</sup> Сополимер винил-*l*- $\alpha$ -метилбензилового эфира с малеиновым ангидридом. Оптически активная группа — *l*- $\alpha$ -метилбензил.

<sup>г</sup> Точность  $\pm (0,001-0,002^\circ)$ .

Натта и сотр. [29, 103, 104] показали, что с помощью оптически активных стереоспецифических катализаторов можно синтезировать из симметричных производных бутадиена-1,3 оптически активные полимеры, мономерное звено которых представляет собой —\*CHR—CH=CH—\*CH(COOR)—. Ввиду того что мономерное звено содержит два асимметрических атома углерода и двойную связь, возможны четыре пары *dl*-изомеров: *цис*- и *транс*-изомеры по отношению к двойной связи и *эритро*- и *трео*-изомеры по отношению к положению заместителей у асимметрических атомов. При полимеризации некоторых метил- и фенилзамещенных эфиров бутадиенкарбоновой кислоты образуются только оптически активные *транс*-

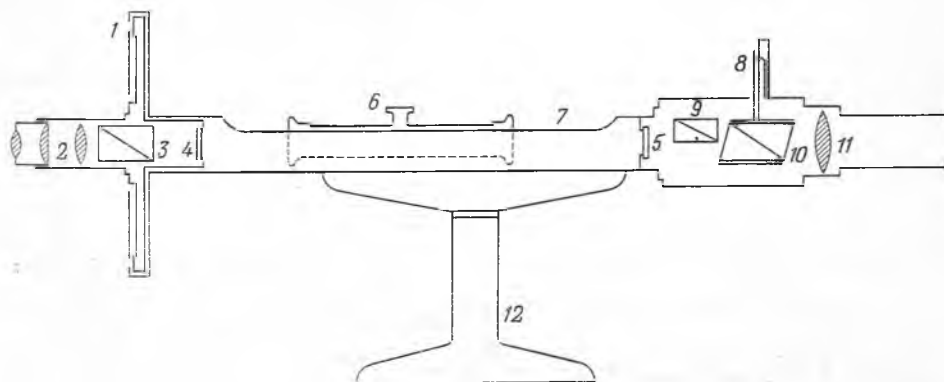
эритро-полимеры:



Полимеры такого типа были названы тритаكتическими, поскольку они содержат три узла геометрической асимметрии — два асимметрических атома углерода и двойную связь.

## 2. ИЗМЕРЕНИЯ [56, 74, стр. 2347]

На рис. 76 изображен поляриметр, предназначенный для обычных измерений вращения плоскости поляризации. Поляриметр, изображенный



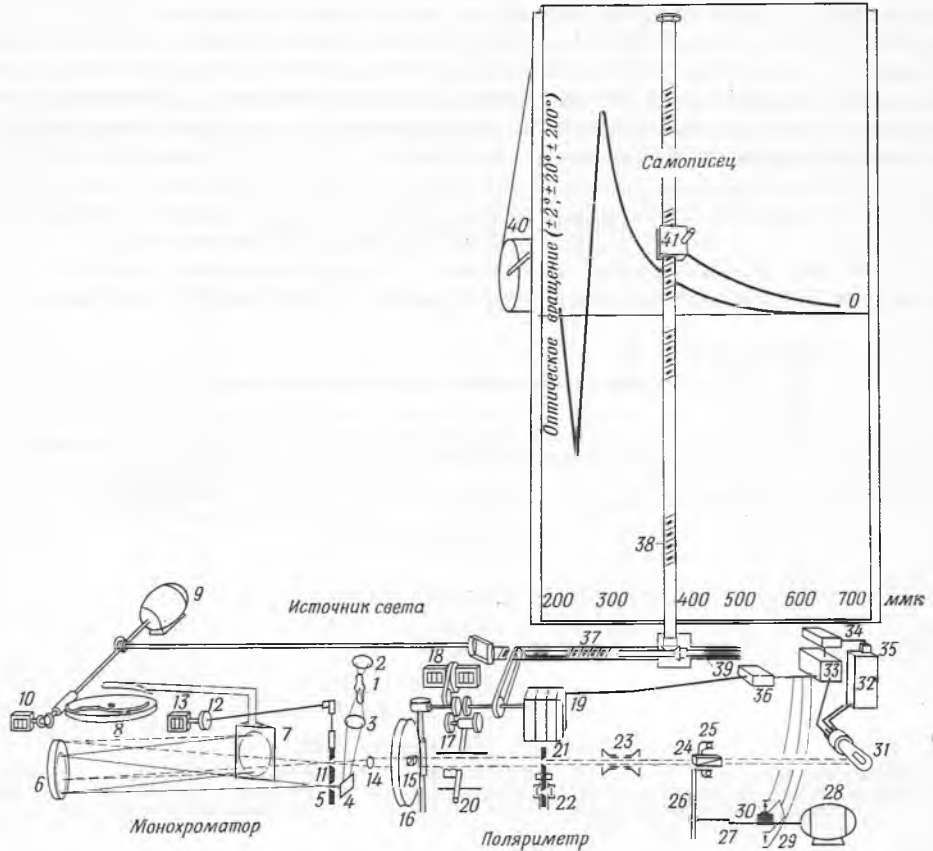
Р и с. 76. Поляриметр [56].

1 — круговая шкала; 2 — окуляр; 3 — анализатор; 4, 5 — защитные пластинки; 6 — трубка полярископа; 7 — кювета (показана без крышки); 8 — полузатеняющее устройство; 9 — призма Липпиха; 10 — поляризатор; 11 — коллиматор; 12 — поддерживающая стойка.

на рис. 77, снабжен автоматическим записывающим устройством и монохроматором, что делает его пригодным для измерения дисперсии оптического вращения.

При измерении оптической активности веществ нужно тщательно следить за тем, чтобы не спутать истинное вращение плоскости поляризации с вращением вследствие линейного дихроизма. Как уже указано в разделе IV, коэффициенты поглощения вещества, измеренные по двум взаимно перпендикулярным направлениям, могут отличаться друг от друга. Если на такое вещество падает линейно поляризованный свет, то он разбивается на два луча, идущие по этим двум направлениям. При выходе из вещества амплитуды этих лучей будут различны. В отсутствие двойного лучепреломления соединение этих лучей с разными амплитудами образует линейное колебание, ориентация которого отличается от ориентации колебаний падающего луча. Наблюдаемое при этом вращение плоскости поляризации зависит от разности между двумя коэффициентами поглощения и от ориентации дихроических направлений по отношению к плоскости поляризации падающего луча. Наблюдаемое вращение будет наибольшим при такой ориентации, когда падающий свет поляризован в плоскости биссектрисы угла между

дихроическими направлениями, и равно нулю, когда направление поляризации падающего луча параллельно одному из дихроических направлений. Следовательно, можно легко отличить вращение плоскости поляризации, связанное с линейным дихроизмом, от истинной оптической активности,



Р и с. 77. Самозаписывающий спектрополяриметр [74, стр. 2347].

1 — источник света; 2 — сферический рефлектор; 3 — линза освещения щели; 4 — зеркало входной щели; 5 — входная щель; 6 — коллимирующее и фокусирующее зеркало; 7 — преломляющая призма; 8 — эксцентрик длин волн; 9 — мотор длин волн; 10 — счетчик длин волн; 11 — выходная щель; 12 — регулировка ширины щели; 13 — индикатор ширины щели; 14 — коллимирующая линза; 15 — призма поляризатора; 16 — сервомеханическая червячная передача; 17 — сервомеханическая зубчатая передача оптического вращения; 18 — сервомеханический счетчик оптического вращения; 19 — сервомотор поляризатора; 20 — селектор диапазона оптического вращения; 21 — переменная диафрагма; 22 — контрольные кварцевые пластинки; 23 — кювета с исследуемым препаратом; 24 — призма анализатора; 25 — поворотная зубчатая передача; 26 — рычаг осциллятора; 27 — приводной вал осциллятора; 28 — мотор осциллятора; 29 — электромеханический прерыватель; 30 — кулачок прерывателя; 31 — фотозлемент; 32 — источник питания фотозлемента; 33 — предварительный усилитель; 34 — сервоусилитель индикатора фотозлемента; 35 — сервоусилитель датчика напряжения фотозлемента; 36 — сервоусилитель поляризатора; 37 — ходовой винт длин волн; 38 — ходовой винт оптического вращения; 39 — шлицевой вал оптического вращения; 40 — лента для записи диаграммы; 41 — перо самописца.

если вращать установленные на темноту поляризатор и анализатор относительно исследуемого образца. При этом, если мы имеем дело с линейным дихроизмом, интенсивность прошедшего света заметно изменяется, а в случае истинной оптической активности интенсивность будет оставаться на постоянном, хотя и невысоком, уровне.

Дополнительные сведения об измерении оптического вращения можно найти в работах [7; 11; 57; 70; 74, гл. XXXIII и XXXIV; 76; 90; 91; 94; 108; 117; 128; 163], а также в любой книге, посвященной физической оптике и стереохимии.

## VI. ПРОЗРАЧНОСТЬ И МУТНОСТЬ

Хотя пластические материалы нельзя идентифицировать с помощью прозрачности и мутности, эти величины входят в торговую спецификацию прозрачных пластиков. Мутность обычно обусловлена пузырьками воздуха, имеющимися в пластике, диспергированными нерастворимыми частицами или шероховатостью поверхности. Она определяется как «та часть прошедшего через образец света, которая вследствие рассеяния отклоняется больше чем на  $2,5^\circ$  от направления падающего параллельного пучка».

В приборе для измерения мутности по стандартному методу ASTM [4] исследуемый образец устанавливается по касательной на поверхности интегрирующей сферы; интенсивность рассеянного света измеряют с помощью фотоэлемента, расположенного у отверстия в интегрирующей сфере под прямым углом к направлению прошедшего луча.

Существуют самозаписывающие спектрофотометры, с помощью которых можно определять мутность, отражательную способность, пропускание света в зависимости от длины волны, а также цвет вещества [53, 66, 107, 118, 154].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Alber H. K., Bryant J. T., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **12**, 305 (1940).
2. *Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards on Plastics, Standard Methods of Test for Index of Refraction of Transparent Organic Plastics, D 542-50*, Philadelphia, 1960.
3. *Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards on Plastics, Standard Methods of Test for Luminous Reflectance, Transmittance, and Color of Materials, D 791-54*.
4. *Am. Soc. Testing Materials, ASTM Standards on Plastics, Standard Methods of Test for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics, D 1003-59T*.
5. Andrews R. D., Hofman-Bang N., Tobolsky A. V., *J. Polymer Sci.*, **3**, 669 (1948).
6. Andrews R. D., Rudd J. F., *J. Appl. Phys.*, **27**, 990 (1956).
7. Arcus C. L., *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1189.
8. Armstrong S. H., Budka M. J. E., Morrison K. C., Hanson M., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1747 (1947).
9. Arnold A., Madorsky I., Wood L. A., *Anal. Chem.*, **23**, 1656 (1951).
10. Baccaredda M., Schiavinato G., *J. Polymer Sci.*, **12**, 155 (1954).
11. Bates F. J., Circular C440, *Nat. Bur. Stand.*, Washington, **25**, D. C., 1942.
12. Bauer N., Fajans K., Lewin S. Z., in *Physical Methods of Organic Chemistry, Technique of Organic Chemistry, Vol. I, Part II* (Weissberger A., Ed.), 3rd ed., Interscience Publishers, New York, 1960.
13. Becker H., Gerard G., *Mech. Eng.*, **82**, 43 (July 1960).
14. Beer M., *Proc. Roy. Soc.*, **A236**, 136 (1956).
15. Beredjick N., Schuerch C., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1933 (1958).
16. Bettleheim F. A., Stein R. S., *J. Polymer Sci.*, **27**, 567 (1958).
17. Bianchi J. P., Luettel W. G., Price F. P., *J. Polymer Sci.*, **27**, 561 (1958).
18. Billmeyer F. W., *J. Appl. Phys.*, **18**, 431 (1947).
19. Bird G. R., Parrish M., Jr., Blout E. R., *Rev. Sci. Instr.*, **29**, 305 (1958).
20. Brace D. B., *Phys. Rev.*, **18**, 70 (1904).
21. Bradley T. F., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **3**, 304 (1931).
22. Braybon J. E. H., *Proc. Phys. Soc.*, **B63**, 446 (1950).
23. Braybon J. E. H., *Proc. Phys. Soc.*, **B66**, 617 (1953).
24. Braybon J. E. H., Jerrard H. G., *J. Sci. Instr.*, **29**, 194 (1952).
25. Cerf R., *J. Polymer Sci.*, **12**, 15 (1954).
26. Cerf R., *J. Polymer Sci.*, **12**, 35 (1954).

27. Cerf R., Scheraga H. A., Chem. Revs., 51, 185 (1952).
28. Chamot E. M., Mason C. W., Handbook of Chemical Microscopy, Vol. I, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1958, p. 86.
29. Chem. Eng. News. 39, 44 (January 16, 1961).
30. Coker E. G., Filon L. N. G., A Treatise on Photo-elasticity, 2nd ed., University Press, Cambridge, 1957.
31. Corning Glass Works, Glass Color Filters, p. 2, 1948 and Form F-08, Rev. 5, February 1957, Corning, New York.
32. Countryman M. A., Kunnert W., J. Opt. Soc. Am., 24, 25 (1934).
33. Crawford S. M., Kolsky H., Proc. Phys. Soc., B64, 119 (1951).
34. Croullebois J., C. R., 68, 64 (1869).
35. Dally J. W., Durelli A. J., Riley W. F., J. Appl. Mech., 25, 189 (1958).
36. Davies H. G., in General Cytochemical Methods, Vol. I (Danielli J. F., Ed.), New York, 1958.
37. de Vries H., Textile Research J., 22, 619 (1952).
38. de Vries H., J. Polymer Sci., 34, 761 (1959).
39. Dodd L. E., J. Opt. Soc. Am., 22, 477 (1932).
40. Dyson J., Nature, 164, 229 (1949).
41. Eastman Kodak Company, Wratten Filters, p. 7, Rochester, N. Y., 1951.
42. Edsall J. T., Rich A., Goldstein M., Rev. Sci. Instr., 23, 695 (1952).
43. Faick C. A., Fonoroff B., J. Opt. Soc. Am., 34, 330 (1944).
44. Faust R. C., Proc. Phys. Soc., 67B, 138 (1954).
45. Ferry J. D., Rev. Sci. Instr., 12, 79 (1941).
46. Forrest J. W., J. Opt. Soc. Am., 45, 132 (1955).
47. Forrest J. M., J. Opt. Soc. Am., 46, 657 (1956).
48. Forziati A. F., J. Res. Nat. Bur. Stand., 44, 373 (1950).
49. Fraser R. D. B., Nature, 172, 675 (1953).
50. Frediani H. A., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14, 439 (1942).
51. Frisch H. L., Schuerch C., Szwarc M., J. Polymer Sci., 11, 567 (1953).
52. Frisch H. L., Schuerch C., Szwarc M., J. Polymer Sci., 11, 559 (1953).
53. Gardner H. A., Pivotal Sphere Hazemeter, H. A. Gardner Laboratories, Bethesda, Maryland, 1958.
54. Gaythorpe S. N., Nature, 179, 322 (1957).
55. Gerard G., Gilbert A. C., J. Appl. Mech., 24, 355 (1957).
56. Gibb T. R. P., Optical Methods of Chemical Analysis, 3rd ed., McGraw-Hill Book Co., New York, 1942, p. 351.
57. Gurnee E. F., J. Appl. Phys., 25, 1232 (1954).
58. Gurnee E. F., Patterson L. T., Andrews R. D., J. Appl. Phys., 26, 1106 (1955).
59. Hahn F. C., Macht M. L., Fletcher D. A., Ind. Eng. Chem., 37, 526 (1945).
60. Heikens D., Bull. Inst. Paper Chem., 23, 699 (1953).
61. Hermans P. H., Hermans J. J., Vermaas D., J. Polymer Sci., 1, 156 (1946).
62. Heyn A. N. J., Textile Res. J., 22, 513 (1952).
63. Heyn A. N. J., Textile Res., J., 23, 246 (1953).
64. Houwink R., Elastomers and Plastomers, Vol. III, Elsevier Publ., New York, 1948, p. 162.
65. Horner L., J. Makromol. Chem., 1, 234 (1943).
66. Hunter R. S., ASTM Bull. № 186, 48 (1952).
- 66a. Hurlbut C. S., Polaroid Reporter, № 2, June 1951, Polaroid Corporation, Cambridge, Mass.
67. Ingletam E., Johansson L. P., J. Sci. Instr., 35, 15 (1958).
68. Ishara A., J. Polymer Sci., 8, 574 (1952).
69. Janeschitz-Kriegl H., J. Polymer Sci., 23, 181 (1957).
70. Jirgensons B., Makromol. Chem., 18/19, 48 (1956).
71. Jones H. C., Ind. Eng. Chem., 32, 331 (1940).
72. Kawata K., J. Polymer Sci., 19, 359 (1956).
73. Kawata K., J. Polymer Sci., 32, 27 (1958).
74. Klyne W., Parker A. C., in Physical Methods of Organic Chemistry, Technique of Organic Chemistry, Vol. I, Part III (Weissberger A., Ed.), 3rd ed., Interscience Publishers, New York, 1960.
75. Kohler A., Z. wissenschaft. Mikroskopie, № 38, 29 (1921).



76. Kolthoff I. M., Anastasia A., Tan B. H., J. Am. Chem. Soc., 80, 3235 (1958).
77. Korper E., Orr R. S., J. Opt. Soc. Am., 36, 42 (1946).
78. Krimm S., Liang C. Y., Sutherland G. B. B. M., J. Chem. Phys., 25, 549 (1956).
79. Lambie J. H., Dahmouch E. S., Brit. J. Appl. Phys., 9, 388 and 399 (1958).
80. Land E. H., J. Opt. Soc. Am., 41, 957 (1951).
81. Lauer J. L., Thesis, University of Pennsylvania, 1947.
82. Launer H. F., J. Opt. Soc. Am., 32, 84 (1942).
83. Le Blanc M., Z. physik. Chem., 10, 433 (1892).
84. Leitz E., Wetzlar, December 1958.
85. Leven M. M., Product Eng., 28, 135 (1957).
86. Leven M. M., Sampson R. C., Modern Plastics, 34, 151 (May 1957).
87. Lever A. E., Rhys J., Plastics (London), 21, 143, 359 (1956).
88. Loeb L., Welo L. A., Textile Res. J., 23, 251 (1953).
89. Löwe F., Optische Messungen, 4th ed., Theodor Steinkopff, Dresden, 1943, S. 146.
90. Lyot B., C. R., 226, 25 (1948).
91. Markus G., Karush F., J. Am. Chem. Soc., 79, 134 (1957).
92. McPherson A. T., J. Res. Nat. Bur. Stand., 8, 751 (1932).
93. McPherson A. T., Cummings A. D., J. Res. Nat. Bur. Stand., 14, 553 (1935).
94. Moffitt W., Fitts D. D., Kirkwood J. G., Proc. Nat. Acad. Sci. U. S., 43, 723 (1957).
95. Mooney F., J. Opt. Soc. Am., 41, 247 (1951).
96. Mueller H., J. Appl. Phys., 6, 179 (1935).
97. Müller R. H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 718 (1941).
98. Natta G., Soc. Plastics Eng. J., 15, 373 (1959).
99. Natta G., Corradini P., Nuovo Cimento, 15, Suppl. № 1, 9 and 111 (1960).
100. Natta G., Corradini P., Bassi I. W., Nuovo Cimento, 15, 52 (1960).
101. Natta G., Corradini P., Bassi I. W., Nuovo Cimento, 15, 68 (1960).
102. Natta G., Danusso F., Sianesi D., Makromol. Chem., 28, 253 (1958).
103. Natta G., Farina M., Corradini P., Peraldo M., Donati M., Ganis P., Chim. e. ind., 42, 1360 (1960).
104. Natta G., Farina M., Peraldo M., Donati M., Ganis P., Chim. e. ind., 42, 1363 (1960).
105. Norwick B., Textile Res. J., 23, 259 (1953).
106. O'Mara J. H., McIntyre D., J. Phys. Chem., 63, 1435 (1959).
107. Oster G., Anal. Chem., 25, 1165, 1965 (1953).
108. Ottolenghi M., Modern Plastics, 35, 89 (March 1958).
109. Palmer A. de F., Phys. Rev., 17, 409 (1921).
110. Patterson D., Ward I. M., Trans. Faraday Soc., 53, 1516 (1957).
111. Peterlin A., J. Polymer Sci., 12, 45 (1954).
112. Pfund A. H., J. Opt. Soc. Am., 29, 291 (1939).
113. Pfund A. H., J. Opt. Soc. Am., 30, 410 (1940).
114. Pfund A. H., J. Opt. Soc. Am., 31, 679 (1941).
115. Philippoff W., Franklin Inst. Lab. Report, 6, 1 (1958).
116. Piecewicz C. T., in Elastomers and Plastomers (Houwink R., Ed.), Elsevier Publ., New York, 1948, p. 56.
117. Powell H. M., Endeavour, 15, 20 (1956).
118. Precision Scientific Co., The Precision Hazemeter. Catalogue № 12500, Chicago, Ill., 1959.
119. Preston J. M., Tsien P. C., J. Soc. Dyers Colourists, 66, 361 (1950).
120. Preston J. M., Su Y. F., J. Soc. Dyers Colourists, 66, 357 (1950).
121. Quynn R. G., Steele R., Textile Res. J., 23, 258 (1953).
122. Rochow T. G., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 11, 629 (1939).
123. Sadron C., J. Appl. Chem., 1, 290 (1951).
124. Sauer R. O., J. Am. Chem. Soc., 68, 954 (1946).
125. Saunders D. W., Trans. Faraday Soc., 53, 860 (1957).
126. Saylor C. P., частное сообщение.
127. Saylor C. P., J. Res. Nat. Bur. Stand., 15, 277 (1935).
128. Schmidt G. J., Schuerch C., J. Polymer Sci., 45, 313 (1960).
129. Schulz G. V., Bodman O., Cantow H. J., J. Polymer Sci., 10, 73 (1953).
130. Smith E. F., Wangsgard A. P., J. Polymer Sci., 5, 169 (1950).
131. Smith W. H., Saylor C. P., J. Res. Nat. Bur. Stand., 13, 453 (1934).

132. Solakian A. G., *Modern Plastics*, **13**, 63 (August 1936).
133. Spach G., C. R., **249**, 667 (1959).
134. Spencer G. L., Meade G. P., *Cane Sugar Handbook*, 8th ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, 1945, p. 442.
135. Stacy C. J., Foster J. F., *J. Polymer Sci.*, **20**, 67 (1956).
136. Stafford R. W., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **14**, 696 (1942).
137. Stein R. S., Tobolsky A. V., *J. Polymer Sci.*, **11**, 285 (1953).
138. Straat H. W., Forrest J. W., *J. Opt. Soc. Am.*, **29**, 240 (1939).
139. Sutton G. W., *J. Appl. Mech.*, **24**, 340 (1957).
140. Szivessy G., *Z. Physik.*, **29**, 372 (1924).
141. Tilton L. W., *J. Opt. Soc. Am.*, **32**, 371 (1942).
142. Tilton L. W., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **30**, 311 (1943).
143. Tilton L. W., Taylor J. K., Berl W. G., Eds., *Physical Methods in Chemical Analysis*, Vol. I. Academic Press, New York, 1950, p. 485.
144. Trampusch H., Gerard G., *J. Appl. Mech.*, **25**, 525 (1958).
145. Treloar L. R. G., *Trans. Faraday Soc.*, **43**, 277 (1947).
146. Treloar L. R. G., *The Physics of Rubber Elasticity*, Clarendon Press, Oxford, 1949, p. 147.
147. Tsvefkov V. N., *J. Polymer Sci.*, **23**, 151 (1957).
148. Tuzi Z., Kawata K., Hori I., *Brit. J. Appl. Phys.*, **78**, 173 (1958).
149. Vasicek A., *J. Opt. Soc. Am.*, **37**, 145, 979 (1947).
150. Vieweg R., *Kunststoffe*, **27**, 213 (1937).
151. Voigt W., *Z. angew. Phys.*, **8**, 75 (1956).
152. Wahlstrom E. E., *Optical Crystallography*, 3rd ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, 1960, p. 195.
153. Wahlstrom E. E., *Optical Crystallography*, 3rd ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, 1960, p. 142.
154. Walker P. M. B., *Photoelectric Spectrometry Group Bull. № 8*, 192 (1955).
155. Warrick E. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2455 (1946).
156. West C. D., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **10**, 627 (1938).
157. West C. D., *J. Chem. Educ.*, **19**, 66 (1942).
158. West C. D., Jones R. C., *J. Opt. Soc. Am.*, **41**, 976 (1951).
159. Wiley R. H., *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 959 (1946).
160. Wiley R. H., Brauer G. M., *J. Polymer Sci.*, **4**, 351 (1949).
161. Wiley R. H., Garrett R. R., *J. Polymer Sci.*, **7**, 121 (1951).
- 161a. Wiley R. H., Hobson P. H., *Anal. Chem.*, **20**, 520 (1948).
162. Winogradoff N. N., Bisset D. C., *J. Polymer Sci.*, **26**, 187 (1957).
163. Werber F. X., Hoeg D. F., *Chem. Eng. News*, **37**, № 12, 58 (1959).
164. Wood L. A., *Rubber Chem. Technol.*, **15**, 23 (1942).
165. Wood L. A., Tilton L. W., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **43**, 57 (1949).
166. Wright F. E., *J. Wash. Acad. Sci.*, **4**, 389 (1914).
167. Zandman F., Wood M. R., *Product Eng.*, **27**, 167 (1956).
168. Zernike F., *Physica*, **1**, 689 (1934).
169. Zernike F., *Physica*, **9**, 686 (1942).
170. Zernike F., *Science*, **107**, 643 (1948).
171. Zernike F., *J. Opt. Soc. Am.*, **39**, 1059 (1949).
172. Zernike F., *J. Opt. Soc. Am.*, **40**, 326 (1950).
173. Zucker D., Foster J. F., Miller G. H., *J. Phys. Chem.*, **56**, 166 (1952).

# IV. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

*Х. Э. Киссингер, С. Б. Ньюмен*

H. E. Kissinger, S. B. Newman (National Bureau of Standards)

## I. ВВЕДЕНИЕ

Термические градиенты существуют в любом веществе, погруженном в среду, температура которой непостоянна. Если исследуемое вещество претерпевает физические или химические превращения, связанные с поглощением или выделением тепла, то структура теплового потока изменяется, и термические градиенты в исследуемом веществе отличаются от тех градиентов, которые преобладали бы в нем при отсутствии реакции. После завершения реакции структура теплового потока восстанавливается. Для того чтобы убедиться, что реакция действительно происходит, необходимо только непрерывно сравнивать термические градиенты в двух образцах, про один из которых известно, что он не изменяется при нагревании. Если размеры и форма двух образцов одинаковы, то наилучшим способом сравнения термических градиентов является измерение температуры в эквивалентных точках этих образцов. Этот экспериментальный метод называется *дифференциальным термическим анализом* (сокращенно ДТА).

Дифференциальный термический анализ развивался по мере разработки методов измерения температуры с помощью термопар. Обычно считают, что впервые ДТА разработал Ле Шателье [22], хотя он применял только одну термопару, служившую для сравнения наблюдаемой скорости нагревания с линейной зависимостью. Остроумная регистрирующая система позволяла фиксировать на фотопластинке ряд линий, расстояние между которыми было пропорционально преобладающей скорости нагревания.

Метод Ле Шателье наглядно показывал малые отклонения скорости нагревания от линейной зависимости. Однако во всей области температур выходную э. д. с. термопары измеряли только одним гальванометром, который поэтому должен был иметь малую чувствительность. Несмотря на это ограничение, получались достаточно четкие диаграммы, с помощью которых можно было идентифицировать неизвестные образцы минералов. После усовершенствования регистрирующего устройства этот метод стали применять в металлургии для изучения фазового состава сплавов.

В 1899 г. Робертс-Остен [39] впервые применил запись разности температур по отношению к эталону, который представляет собой нейтральное тело, находящееся внутри нагревательного устройства. Это позволило значительно увеличить чувствительность термического метода. Теперь выходное напряжение термопары изменялось уже в гораздо более узких пределах, что позволило применять значительно более чувствительные гальванометры. Этот метод лежит в основе современного дифференциального термического анализа, хотя и аппаратура, и способы измерения значительно усовершенствованы.

Обзор Мерфи [31] посвящен развитию дифференциального термического анализа до 1958 г. Более глубокое обсуждение теории и практики дифференциального термического анализа дано в книгах Смозерса и Чанга [41] и Маккензи [24].

## II. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

При нагревании вещества или смеси веществ в них могут происходить различные изменения химического состава и физического состояния. По отношению к нагреванию все вещества можно подразделить на две группы. Одни вещества претерпевают реакции или превращения в тот момент, когда образец достигает определенной температуры, характеризующей свойства исследуемого вещества. К таким свойствам относятся плавление, испарение при постоянном давлении и некоторые (но не все) кристаллографические превращения. Если образец охлаждать, то при той же температуре произойдет обратная реакция.

В другой группе веществ скорости реакций зависят от температуры, т. е. они невелики при низких и возрастают при более высоких температурах. Это наблюдается при нагревании магнезита, кальцита и других минералов. Часто такие реакции необратимы. Если же они обратимы, то обратная реакция протекает при гораздо более низкой температуре, чем прямая.

Реакции, изучаемые методом ДТА, можно отнести к одной из этих групп, наблюдая соответствующий пик при осуществлении цикла нагревание — охлаждение. Кроме того, при реакциях второго типа температуры образца, соответствующие пикам кривых ДТА, изменяются в прямой зависимости от скорости нагревания [19]. При реакциях первого типа положение пиков не зависит от скорости нагревания [42]. Температура пика — это такая температура образца, при которой завершилось данное превращение; в первой группе реакций эта температура является истинной температурой превращения. Во второй группе реакций истинную температуру превращения трудно определить, поэтому здесь обычно регистрируется та температура, при которой скорость реакции достаточно велика для отклонения кривой ДТА от нулевой линии.

Площадь пика ДТА зависит от общего количества тепла, которое выделяется или поглощается при реакции. Опубликованы работы [43, 46], в которых сделана попытка вычислить соотношение между площадью пика и теплотой реакции, однако все они основаны на довольно шатких допущениях. По мере протекания реакции термические градиенты в реагирующем веществе изменяются, что чрезвычайно затрудняет математический анализ. Можно уменьшить термические градиенты, если придать образцу особую форму и нагревать его с очень небольшой скоростью. При этом прибор нужно прокалибровать в области изменения температур, соответствующей неизвестной реакции, по эталонным веществам с известной теплотой реакции. Хотя по точности метод ДТА нельзя сравнить с обычной калориметрией, при проведении опытов на тщательно налаженном и откалиброванном приборе можно получить надежные значения теплот реакции.

## III. АППАРАТУРА

Существует немного приборов для исследований, которые отличались бы друг от друга по конструкции так же, как приборы для дифференциального термического анализа. Разнообразие печей, устройств для помещения образцов, регистрирующих устройств и других составных частей ограничивается только изобретательностью конструкторов и свойствами материалов. Во всех конструкциях предусмотрена возможность одновременного нагревания не менее чем двух одинаковых по размерам и форме ячеек для образцов. Термопары регистрируют разность температур между исследуемым образцом в одной ячейке и контрольным образцом, находящимся

в другой ячейке. Схема более или менее типичного прибора приведена на рис. 78.

Если температуру блока, в котором помещаются исследуемые образцы, увеличивать с постоянной скоростью и если никаких реакций при этом не происходит, то градиенты температуры в образце находятся в квазиравновесии со скоростью внешнего нагревания. При этом температуры всех элементов образца меняются с одинаковой скоростью, хотя эти температуры и неодинаковы. Температуры эквивалентных точек образцов, регистрируемые термопарами, будут отличаться на небольшую постоянную величину или, если применяется прибор удачной конструкции, будут равны. Если же происходит химическая реакция или изменение физического состояния, то абсолютное значение разности температур возрастает до максимума, а затем, когда термический эффект перестает действовать, возвращается к нулю и кривая теплового потока приобретает свой первоначальный вид.

Разность температур непрерывно регистрируется в виде функции времени. В отсутствие реакции получается линия, параллельная оси времени. Эту линию называют «основной линией». При протекании реакции кривая отходит от основной линии, приближаясь к ней после завершения реакции. Направление отклонения указывает на выделение или поглощение тепла. Полученная кривая называется «пиком» независимо от знака. Площадь пика зависит от интенсивности выделения тепла и продолжительности реакции, или, другими словами, от суммарной теплоты реакции. Если прибор правильно откалиброван, то по измеренной площади пика можно найти теплоту реакции.

Гипотетическая кривая ДТА показана на рис. 79. Если скорость нагревания постоянна, то ось времени эквивалентна оси температуры. Обычно (но совсем не обязательно) при записи результатов ДТА время или температуру можно откладывать по горизонтальной оси. Пики, соответствующие эндотермическим реакциям, расположены обычно под основной линией, а пики, соответствующие экзотермическим реакциям, — над ней.

Обычный держатель образцов, исследуемых методом ДТА, представляет собой металлический блок, в котором высверлено два или несколько гнезд. Такой блок обеспечивает совершенно одинаковые термические условия для всех образцов. Некоторые исследователи предпочитают работать с керамическими блоками. В других случаях обходятся без блока, применяя металлические или стеклянные контейнеры. Иногда такие стеклянные или тонкостенные металлические контейнеры применяют в комбинации с массивным металлическим блоком. Различные видоизменения описаны в обзоре [31]. На рис. 80 изображены держатели трех типов, применяемые в лаборатории

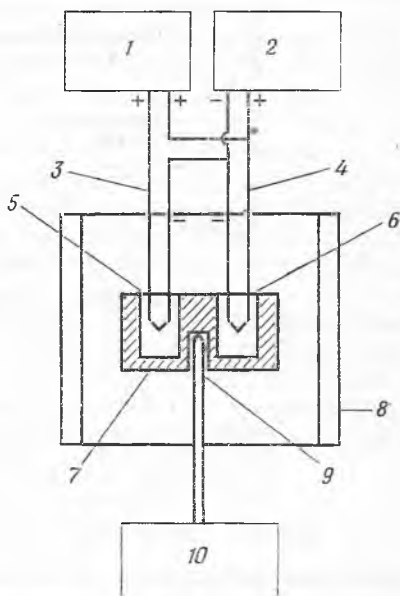
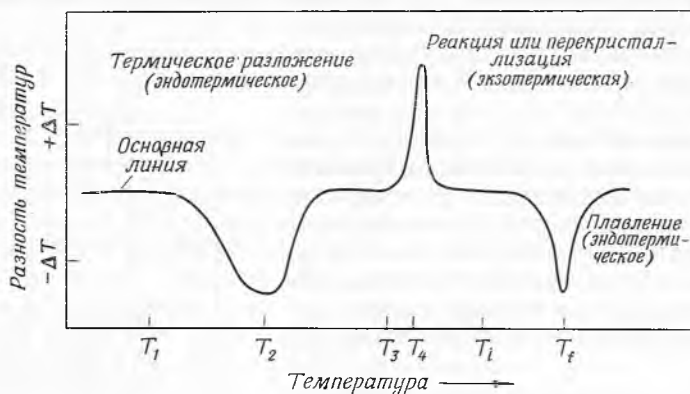


Рис. 78. Схема прибора для дифференциального термического анализа.

1 — регистратор разности температур; 2 — регистратор температуры образца; 3 — контрольная термопара; 4 — термопара образца; 5 — контрольная камера; 6 — камера с образцом; 7 — блок, в котором помещается исследуемый образец; 8 — печь; 9 — термопара печи; 10 — программный регулятор нагрева печи.

авторов данного обзора. Ячейка, выполненная в виде цельнотянутой чашки (справа), сделана по образцу, описанному Фитчем и Хердом [14], которые изучали с его помощью поведение твердых веществ при температурах, лежащих вблизи точки плавления.

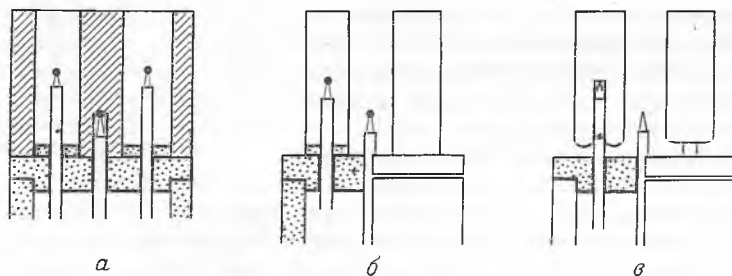
В большинстве случаев приборы ДТА предназначены для изучения минералов и неорганических твердых веществ. При конструировании этих



Р и с. 79. Гипотетическая кривая ДТА.

Исследуемые реакции можно характеризовать температурами  $T_1$  и  $T_3$ , при которых кривая ДТА только начинает отклоняться от основной линии, экстремальными температурами  $T_2$  и  $T_4$  или всеми этими температурами. Для плавления имеет значение только экстремальная температура, так как именно при этой температуре плавление доходит до конца.

приборов учитывается необходимость работы с высокими температурами и в некоторых случаях с реакционноспособными веществами. При исследовании органических соединений эти ограничения отпадают, так как для них



Р и с. 80. Держатели для дифференциального термического анализа.

*a* — никелевый блок; *b* — платиновая трубка; *v* — платиновая камера для образцов жидкостей.

температуры редко превышают  $400^\circ$ . Можно применять термпары из неблагородных металлов, дающие высокую выходную э. д. с. Чувствительность прибора можно еще более повысить, если применять многократные спаи, электронные усилители или то и другое вместе.

Для нагревания образцов обычно применяют электрические печи сопротивления, хотя иногда используют и масляную баню. Для регулирования

и программирования нагревания можно применять самые разнообразные приборы. Простой и недорогой прибор, осуществляющий программированное управление, состоит из реостата или регулировочного автотрансформатора, приводимого в движение синхронным мотором через зубчатую передачу. Более сложное оборудование обеспечивает большую гибкость и более высокую точность, но стоит дороже. Если, однако, входное устройство хорошо подогнано к нагревателю, то при стандартных измерениях можно удовлетвориться более простым типом регулирования.

Почти все приборы современной конструкции для ДТА снабжены устройствами для автоматической записи разности температур в зависимости от времени. Наиболее распространенным самописцем является, вероятно, ленточный самопишущий потенциометр, различные модели которого выпускаются почти всеми фирмами, занимающимися приборостроением.

Ценность метода ДТА может еще более возрасти при наличии средств, позволяющих отличать физические превращения в образце от химических. Для этой цели служит термогравиметрический анализ (ТГА), с помощью которого измеряется уменьшение веса в зависимости от температуры. Физические превращения не приводят к заметному уменьшению веса, в то же время многие химические реакции в полимерах можно обнаружить по изменениям веса. Дойл [11, 12] сопоставлял данные ДТА и ТГА для ряда полимеров. Пауэлл [37] исследовал многие неорганические вещества с помощью усовершенствованных термовесов Шевенара; при этом одновременно записываются кривые ДТА и ТГА. По-видимому, этот метод применим и к органическим веществам.

#### IV. ПРИМЕНЕНИЕ К ОРГАНИЧЕСКИМ ВЕЩЕСТВАМ

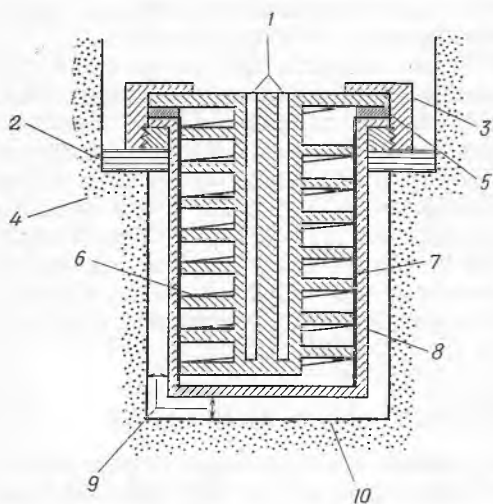
Дифференциальный термический анализ, возникший в связи с изучением минералов, является обычным для минералогии методом анализа. В последние годы методом ДТА были проведены исследования неорганических систем: изучались кристаллографические превращения, термическое разложение, фазовые переходы и, с ограниченным успехом, теплоты реакций и кинетические константы. Все эти вопросы рассматриваются в обзоре Мерфи [31], где приведены также соответствующие ссылки. Обширная библиография, включающая более 1500 названий, приведена в работе Смозерса и Чанга [41], которые дали также краткое описание оборудования ДТА, применяемого в 250 лабораториях.

Применение ДТА в исследованиях органических веществ описано лишь в немногих работах, и только небольшая их часть посвящена полимерам. В 1923 г. Лейтон и Мадж [23] изучали термическую коагуляцию молока, применяя самый упрощенный вариант ДТА. Эти авторы нагревали молоко в небольшом стальном сосуде на масляной бане и регистрировали температуру как функцию времени, а затем сравнивали полученную запись с кривой нагревания воды в тех же условиях.

В 40-е годы Волд начал изучение термического поведения мыльных веществ и мыльно-масляных смесей методом ДТА. В своем первом приборе Волд [47] применял стеклянные грушеобразные сосуды, которые нагревались в коробчатой печи. Для измерения разности температур служили железо-константановые термопары, соединенные с потенциометром. Прибор другой конструкции [46] был снабжен тонкостенными металлическими цилиндрическими держателями, многоспайными железо-константановыми термопарами, а также устройствами, которые обеспечивали автоматическое программирование температуры и запись результатов.

Волд и сотрудники опубликовали ряд статей, посвященных как фазовому составу чистых мыльных веществ, так и составу мыльно-масляных смесей, применяемых в качестве смазочных веществ. Эти авторы изучали лаурат, мирилат, пальмитат, стеарат и олеат натрия [16], а также стеараты и пальмитаты многих других металлов [48]. Среди других примеров применения ДТА для исследования мыльных и смазочных веществ можно назвать работы Виноградова [45], Стросса и Абрамса [44], Эванса, Хаттона и Мэтьюза [13], Кокса и Макглинна [10], а также Мартина и Пинка [25].

Все эти исследователи применяли различные методы ДТА. Мартин и Пинк [25] нагревали вещество в стеклянной трубке на масляной бане



Р и с. 81. Калориметрическая камера [35].  
Это устройство, предназначенное для калориметрических работ, позволяет существенно уменьшить термические градиенты, возникающие в веществах с низкой теплопроводностью; 1 — гнезда для термопар; 2 — изолирующая прокладка; 3 — накидная гайка; 4 — медный блок; 5 — уплотнение; 6 — серебряный червяк; 7 — серебряная прокладка; 8 — стальной корпус; 9 — зазор шириной 2 мм; 10 — отверстие в нагревательном блоке.

и измеряли разность температур между веществом и баней. Кокс и Макглинн [10] применяли металлические тонкостенные держатели, подобные описанным Волдом [46]. Эванс, Хаттон и Мэтьюз [13] помещали образцы в стеклянные трубки с притертыми пробками. Четыре такие ячейки были соединены последовательно, что позволяло увеличивать выходную э. д. с. термопары и выравнивать случайные колебания кривой ДТА.

Предложенное Строссом и Абрамсом [44] устройство предназначено для уменьшения термических градиентов в образцах с малой теплопроводностью, например в смазочных веществах. Эта камера, представляющая собой стальной цилиндр с серебряным червяком, изображена на рис. 81. Такое устройство обеспечивает равномерный приток тепла ко всему образцу, причем в образце нет ни одного элемента объема, который был бы слишком удален от источника тепла. Поэтому температура любой точки образца не очень сильно отличается от температуры любой другой его точки. Контейнеры установлены в медном блоке на расстоянии 2 мм от его стенок, и, следовательно, передача тепла осуществляется только путем излучения. Этот прибор был предназначен для калориметрических измерений. Согласно данным Стросса и Абрамса, точность измерений теплоты реакции чистых веществ составляет 1%, а смесей — 7–8%.

Исследование других органических веществ проводили Матту и Пиризи [26], Мишин и Гарбузов [27], Коста и Коста [9], Морита и Райс [30] и Морита [28, 29]. Константиридес и Валусси [8] исследовали ряд восков.



Морита и Райс [30] применили загрузку образцов в виде «сэндвичей». В одну полость металлического блока помещали чередующиеся слои органического вещества и окиси алюминия, в другую — только окись алюминия, служившую эталонным веществом. Этот метод позволяет снизить неизбежные термические градиенты до контролируемого уровня. Авторы определили температуры и теплоты превращений многих органических веществ, в том числе полимеров, и пытались связать их термические свойства с особенностями структуры и типами связей.

Аникин и Равич [2] описали метод ДТА, применяемый для навесок порядка микрограммов. Пленку исследуемого вещества наносят на термопару, которая представляет собой петлю, сделанную из очень тонкой проволоки. Затем петлю, покрытую исследуемой пленкой, помещают между стеклянными пластинками, что позволяет совместить термический анализ с оптическим наблюдением. Таким методом была получена кривая ДТА глицеринтриаурата, которая совпала с кривой, полученной обычным методом, требующим значительно больших загрузок.

## V. ПРИМЕНЕНИЕ К ПОЛИМЕРАМ

До 1960 г. было опубликовано не более дюжины работ, посвященных применению ДТА в физике и химии полимерных веществ, несмотря на большой интерес к этим вопросам. Полимерные вещества могут существовать в виде большого числа разновидностей, обладающих самыми разнообразными свойствами; в то же время механизмы реакций, приводящих к образованию этих веществ, известны только в самом общем виде. Те немногие работы, в которых метод ДТА был применен к анализу полимеров, уже дали полезные результаты. В сочетании с другими методами анализа ДТА обеспечивает ценное и могущественное средство для изучения образования, стойкости и разложения полимеров.

### 1. РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ СМОЛ

Брассер и Шампетье [3] с помощью ДТА изучали реакцию образования смол при взаимодействии глицерина с фталевым ангидридом и фталевой кислотой. Они показали, что глицерин взаимодействует с фталевым ангидридом в две стадии. Первая, экзотермическая стадия представляет собой этерификацию первичных гидроксильных групп глицерина с образованием линейного полимера. Вторая, эндотермическая стадия состоит в том, что из системы выделяются пары воды и немедленно вслед за этим происходит сшивка за счет вторичных гидроксильных групп. Если вместо фталевого ангидрида берут фталевую кислоту, то первая стадия реакции отсутствует.

При реакции фталевого ангидрида с этиленгликолем [4] к вышеуказанной схеме добавляется еще одна стадия. Сначала при температуре ниже 100° происходит эндотермическое растворение ангидрида в гликоле; затем реакция протекает так же, как и с глицерином. Эти исследования были затем распространены на реакцию фталевой кислоты, фталевого ангидрида и адипиновой кислоты с триэтанололамином [5]. Полученные кривые ДТА, очень похожие на кривые для глицерина, были истолкованы аналогичным образом. С фталевым ангидридом наблюдалась экзотермическая реакция при низкой температуре, что соответствует образованию линейного полимера. Фталевая и адипиновая кислоты не дают низкотемпературной экзотермиче-

ской стадии. При температурах 250—300° все образцы давали экзотермический пик (образование смолы).

Прибор, с помощью которого Брассер и Шампетье [5] проводили свои опыты, состоял из металлического блока, снабженного проволоочной обмоткой для электрообогрева. Блок имел три симметрично расположенных гнезда, в которые вставлялись стеклянные камеры для образцов. Термопары, погруженные в исследуемое вещество, были защищены стеклянными оболочками. Скорость нагревания (6 град/мин) регулировали реостатом, который приводился в движение мотором. Нагревание проводили в атмосфере азота или двуокиси углерода.

Равич и Фролова [38] применяли ДТА для изучения реакции между фенолом и формальдегидом, катализируемой соляной кислотой. Выход и скорость образования полимера измеряли в зависимости от соотношения фенола и формальдегида. Образование полимера сопровождалось выделением тепла, которое достигало максимума при 58% фенола. Если в качестве катализатора применяли NaOH, то выделение тепла наблюдалось дважды — при 60—114° и при 160—180°. Количество катализатора заметно влияет на характер кривых ДТА; самые большие и наиболее четкие тепловые эффекты наблюдаются при содержании NaOH около 1%.

Мерфи и сотр. [34] исследовали циклы отверждения промышленной смолы вибрин 135. Эту смолу, представляющую собой смесь продукта конденсации гликоля и малеиновой кислоты с политриаллилциануратом, подвергали трем различным циклам отверждения с *трет*-бутиловым эфиром надбензойной кислоты в качестве катализатора. Первый образец отверждали при комнатной температуре, второй — в течение 24 час при 80°, третий — в течение 24 час при 180°. Небольшую часть каждого образца растирали в порошок при температуре сухого льда. Эти порошки подвергали ДТА на приборе, который позволял снимать три кривые одновременно. Держатель образцов представлял собой керамический блок с пятью гнездами диаметром 6,35 мм; в трех из них находились исследуемые вещества, в четвертом — контрольный образец, а в пятом — термопара регулятора печи.

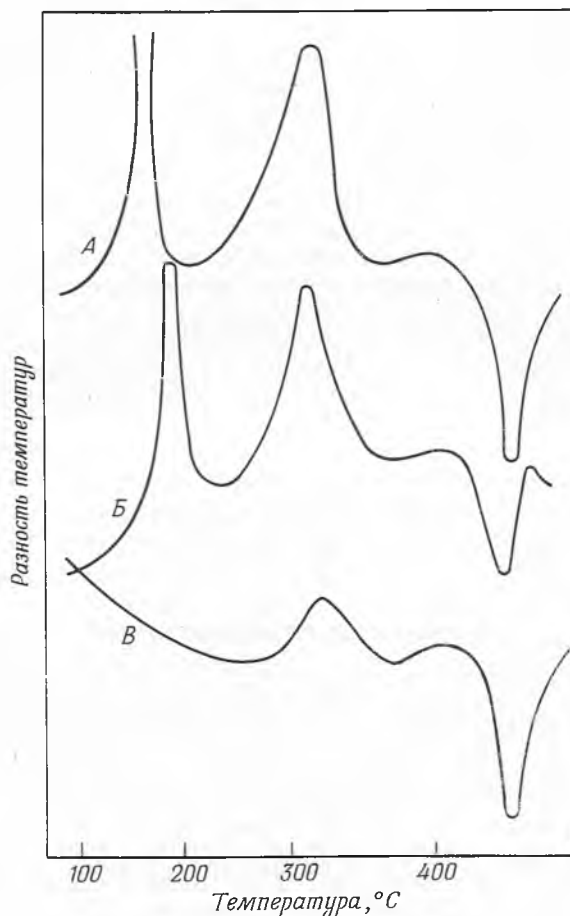
Кривые ДТА, полученные Мерфи, приведены на рис. 82. Сильно экзотермические реакции в образце, отверждавшемся при комнатной температуре, указывают на неполноту отверждения. Наличие двух пиков — при 150 и 320° — привело авторов к заключению, что полигликольмалеат и триаллилцианурат отверждаются независимо друг от друга; предыдущая работа с этими веществами показывает, что при более низкой температуре происходит отверждение полиэфира.

Кривая ДТА для вещества, отверждавшегося в течение 24 час при 80°, показывает, что отверждение полиэфира почти полное, хотя и в этом случае проявляется довольно заметный низкотемпературный пик. Высокотемпературный пик меняется относительно мало, что указывает на неполноту отверждения триаллилцианурата и при такой термической обработке. Обработка полимера при 180° приводит к завершению низкотемпературного отверждения и существенно повышает степень высокотемпературного отверждения.

Тот же метод применялся для сравнения каталитической активности *трет*-бутилового эфира надбензойной кислоты и перекиси бензоила [34]. Отверждение смолы производили в течение 24 час при 80°; более активным катализатором оказалась перекись бензоила.

Клэмпитт, Джерман и Галли [7] применили ДТА и инфракрасную спектроскопию для выяснения механизма полимеризации триаллилцианурата и триаллилизотицианурата. Образцы помещали в 16-миллиметровые пирексо-

вые трубки. Для нагревания образцов применяли печь с циркуляцией воздуха; скорость нагревания составляла 8 град/мин. Для получения калибровочной зависимости площади пика от теплоты реакции в качестве стандарта применяли стеариновую кислоту.



Р и с. 82. Кривые ДТА полиэфира вибрин 135, отвержденного в различных условиях [34].  
 А — не отвержден; Б — отвержден 24 час при 80°; В — отвержден 24 час при 180°.

На кривой ДТА триаллилцианурата видны два экзотермических пика — один при температуре около 100° и второй, примерно втрое большей площади, при 160—200°. Тепловой эффект первой экзотермической реакции, определенный по площади пика, составляет 33—42 ккал/моль, т. е. в среднем 39 ккал/моль. Тепловой эффект второй реакции составляет в среднем 105 ккал/моль.

Триаллилизотиоцианурат дает только один пик ДТА, площадь которого соответствует теплоте реакции 55,6 ккал/моль. Инфракрасные спектры указывают на полноту реакции всех трех аллильных групп; таким образом, энергия каждой двойной связи составляет 55,6 : 3, или около 18,5 ккал/моль на двойную связь.

На основании этих данных Клэмпитт с сотрудниками сделал вывод, что первый экзотермический пик на кривой ДТА триаллилцианурата является следствием реакции двух из трех аллильных групп. Вторая экзотермическая реакция была истолкована как структурная перегруппировка в изоциануратную форму, сопровождающаяся раскрытием третьей аллильной связи.

Джерман, Клэмпитт и Галли [15] позднее изучали полимеризацию гликольмалеинового полиэфира и триаллилцианурата. Полученные ими данные ДТА, подтвержденные результатами инфракрасной спектроскопии, показывают, что первый пик ДТА возникает в результате полимеризации всех двойных связей полиэфира с двумя из трех двойных связей триаллилцианурата. Второй экзотермический пик появляется в результате полимеризации последней двойной связи триаллилцианурата, который при этом изомеризуется. Число аллил-аллильных, аллил-полиэфирных и полиэфир-полиэфирных связей определяли с помощью инфракрасной техники; вычисленные тепловые эффекты хорошо совпадают с экспериментальными данными. В отличие от Мерфи с сотрудниками, которые постулировали независимую полимеризацию двух входящих в состав вибринина 135 веществ. Джерман с сотрудниками считают, что при отверждении этой смолы образуется сополимер.

Андерсон [1а] изучал процессы образования смолы, происходящие при реакции шести эпоксидов с различными аминами и ангидридами, вызывающими полимеризацию. Баумик, Сиркар и Банерджи [2а] применяли ДТА для изучения предвулканизации смесей каучука с серой в течение 1—4 час при 153°.

## 2. ТЕПЛОТЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Клюте и Виман [20] с помощью дифференциального калориметра измерили теплоты полимеризации фенилдиглицидилового эфира и промышленной эпоксидной смолы. Камера для образцов состояла из алюминиевого цилиндра диаметром 27 мм с просверленными симметрично по кругу отверстиями. В эти отверстия были запрессованы латунные или алюминиевые гильзы диаметром 5,7 мм. Такое устройство обеспечивает равномерный приток тепла ко всем цилиндрическим образцам и в этом отношении напоминает контейнер для образцов, предложенный Пентером, Абрамсом и Строссом [35]. Камеру, содержащую цилиндры или гильзы, вводят внутрь массивного алюминиевого блока таким образом, чтобы между камерой и внутренней поверхностью блока оставалась воздушная прослойка толщиной 3,2 мм. В качестве эталона служила аналогичная камера, гильзы в которой были заполнены уже запolyмеризованной смолой того же типа, что и исследуемая. Этот прибор изображен на рис. 83.

В отличие от других исследователей Клюте и Виман произвели электрическую калибровку своего калориметра, т. е., для того чтобы определить коэффициент теплопередачи  $K(T)$  в уравнении

$$-\Delta H_{\text{изм}} = 1/n \int K(T) \theta(T) dT, \quad (1)$$

они с помощью электрообогрева сообщали камере определенное количество тепла.

В уравнении (1) величина  $-\Delta H_{\text{изм}}$  представляет собой измеренный тепловой эффект реакции;  $n$  — число молей вещества;  $\theta(T)$  — разность

Таблица 17

Теплоты полимеризации фенилглицидилового эфира и эпоксидной смолы  
(193 г на эквивалентный вес эпоксигруппы) [20]

Отверждающий агент	Мономер	Число молей вулканизующего агента на эквивалентный вес эпоксигруппы	Теплота полимеризации $-\Delta H$ , ккал/моль		Число опытов	$T_{\text{макс}}$ , °C
			среднее значение	предел точности по уровню 95%		
А. Отверждающие агенты — первичные амины (сомономеры)						
Бензиламин	Фенилглицидиловый эфир	0,48	27,62	$\pm 0,75$	3	64
	Эпоксидная смола	0,53	26,83	$\pm 0,75$	3	84
m-Фенилендиамин	Фенилглицидиловый эфир	0,52	26,26	$\pm 0,75$	3	77
	Эпоксидная смола	0,30	25,42	$\pm 0,75$	3	105
Б. Отверждающие агенты — третичные амины (слабоосновные катализаторы)						
Пиридин	Фенилглицидиловый эфир	0,19	26,17	$\pm 0,75$	3	101
	Эпоксидная смола	0,37	26,98	$\pm 0,75$	3	119
Бензилдиметиламин	Фенилглицидиловый эфир	0,13	22,14	$\pm 0,65$	4	87
	Эпоксидная смола	0,19	22,44	$\pm 0,75$	3	98
2,4,6-трис-(Диметиламинометил)-фенол	Фенилглицидиловый эфир	0,09	21,90	$\pm 0,75$	3	89
	Эпоксидная смола	0,10	22,31	$\pm 0,75$	3	81
2,4,6-трис-(Диметиламинометил)-фенол-три-2-этилгексаноат	Фенилглицидиловый эфир	0,022	20,47	$\pm 0,75$	3	105
	Эпоксидная смола	0,028	19,88	$\pm 0,75$	3	103
В. Трехфтористый бор (кислота Льюиса)						
Эфират $\text{BF}_3$	Фенилглицидиловый эфир	0,34	22,15	$\pm 0,75$	3	58 и 141
Г. Аминные отверждающие агенты смешанного типа						
Диметиламинопропиламин	Фенилглицидиловый эфир	0,15	22,66	$\pm 0,75$	3	81
	Эпоксидная смола	0,19	22,78	$\pm 0,75$	3	74
Пиперидин	Фенилглицидиловый эфир	0,21	22,29	$\pm 0,75$	3	98
	Эпоксидная смола	0,29	21,43	$\pm 0,92$	2	106
Комплекс $\text{BF}_3$ с моноэтаноламином	Фенилглицидиловый эфир	0,15	25,39	$\pm 0,92$	2	114 и 167
	Эпоксидная смола	0,17	24,98	$\pm 0,92$	2	110 и 155

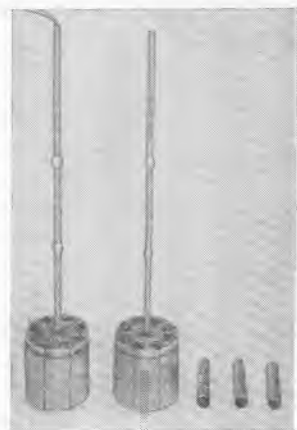
температур между образцом и эталоном. Найдено, что значение  $K(T)$  линейно изменяется с температурой от 16 при 22° до 19,1 при 150° [ $K(T)$  выражается в условных единицах — в калориях на 1 см<sup>2</sup> ленты самописца].

Найденные значения теплового эффекта реакции приводили к средней температуре, соответствующей температуре наибольшего смещения. Для проверки калибровки эту операцию применили к полимеризации стирола; найденное значение (17,08 ккал/моль при 100°) очень хорошо согласуется с литературными данными (17,68 ккал/моль — среднее из трех исправленных значений).

В табл. 17 приведены тепловые эффекты реакций фенилглицидилового эфира и эпоксидной смолы, найденные Клютте и Виманом. При гомополимеризации эпоксидной смолы, а также фенилглицидилового эфира выделяется около 22 ккал/моль. Если же образуются сополимеры, то тепловой эффект составляет около 26 ккал/моль.

Прибор Клютте и Вимана позволяет избежать одной весьма затруднительной операции, свойственной ДТА полимеров, а именно извлечения прореагировавших образцов из держателей. Латунные или алюминиевые гильзы, содержащие затвердевший полимер, вытаскивают из восьми отверстий камеры и заменяют новыми гильзами. Кроме того, поскольку диаметры гильз невелики, разности температур между различными точками образца также очень малы. На основании тщательного анализа своих опытов Клютте и Виман сделали вывод, что их метод дает значения тепловых эффектов, почти точно соответствующие значениям, определенным с помощью изотермической калориметрии.

Джерман и сотр. [15] также определяли теплоты полимеризации триаллилцианурата и полиэфирных смол; их данные приведены в табл. 18. Вибрин 135 — это полиэфирная смола гликольмалеатного типа со средним молекулярным весом 750 и кислотным числом 75; на двойную связь малеат — фумарат приходится эквивалентный вес 380, на изолированную двойную связь — 345. Полученные данные вполне воспроизводимы для гомополи-



Р и с. 83. Камеры, применяемые в приборе ДТА [20]. Слева — калибровочная камера; в центре — измерительная камера; справа — гильзы для измерительной камеры.

Таблица 18

Теплоты полимеризации по данным ДТА [15]

Вещество	Количество тепла, выделяющегося при экзотермических реакциях, ккал/г	
	первая реакция	вторая реакция
Триаллилцианурат	156	420
Полиэфирная смола вибрин 135	23	—
Вибрин 135 (полиэфир + триаллилцианурат)	131	137
Диэтилфумарат, триаллилизацианурат	80	—

меров, но для сополимеров они могут изменяться в очень широких пределах. Для тридцати семи образцов смолы вибрин 135 были получены значения теплоты первой экзотермической реакции в пределах 94 — 182 ккал/моль.

а второй экзотермической реакции — 106—173 ккал/моль. Это объясняют сложностью процесса сополимеризации, вследствие чего из одинаковых образцов образуются полимеры разного состава.

### 3. СТЕПЕНЬ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ

Ке [17] исследовал различные образцы полиэтилена, в которых кристалличность изменялась от 50 до 90%. Дифференциальный термический анализ позволил в данном случае определить степень кристалличности, теплоту и энтропию плавления, а также значения температуры плавления. Тепловые эффекты реакции определяли по площади пиков ДТА, для чего прибор предварительно был прокальброван по бензойной кислоте. Энтропию вычисляли из соотношения  $\Delta S = \Delta H/T$ . Степень кристалличности определяли путем деления найденной теплоты плавления на теплоту плавления идеального кристаллического полиэтилена в предположении, что она равна теплоте плавления дотриаконтана.

Экспериментальные данные, полученные Ке, представлены в табл. 19.

Таблица 19

Степень кристалличности полиэтилена по данным ДТА [17]

Вид полиэтилена	Температура плавления, °C	$\Delta H_f$ , ккал./град	$\Delta S_f$ , э.е./град	Степень кристалличности, %
Марлекс 50	135	58,6	0,144	91
Экспериментальный образец	135	55,7	0,137	86
Супер-Дайлан	130	52,2	0,130	81
DYNH	112	33,6	0,087	52

Более низкая степень кристалличности связана с меньшими изменениями энтропии при плавлении; это соответствует характеру процесса плавления, состоящего в переходе частично неупорядоченной структуры в полностью неупорядоченную.

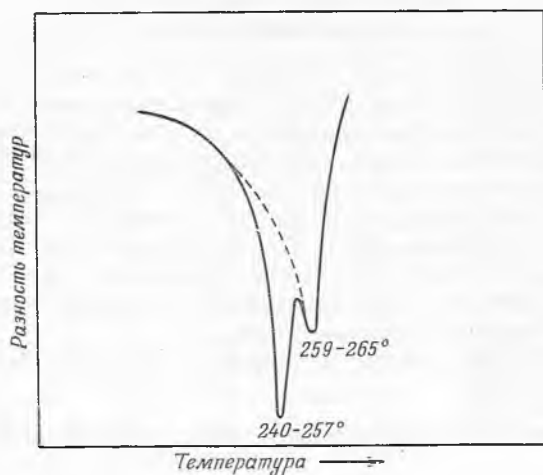
Одновременно Ке нашел, что степень кристалличности этиленпропиленовых сополимеров уменьшается по мере увеличения содержания пропилена. Предполагается, что это происходит вследствие увеличения числа боковых метильных групп, препятствующих образованию поперечных связей.

### 4. ТЕМПЕРАТУРЫ ПЕРЕХОДА

Уайт [49] изучал влияние механической деформации на поведение нейлоновых волокон при плавлении. При плавлении волокон нерастянутого нейлона 66 наблюдается единственный термический пик в области 240—265°. Если те же самые волокна растянуть до 400%, то наблюдаются два пика (рис. 84). Первый, больший пик проявляется при 240—257°, после чего термограмма совпадает с термограммой недеформированного волокна. Рентгенограмма образца, нагретого до 258°, совпадает с рентгенограммой нерастянутой нити. Два пика на кривой ДТА появляются в результате исчезновения ориентации, вызванной растяжением, и последующего обычного плавления образца.

Тот же самый эффект Уайт наблюдал и для нейлонов 6 и 610, полиэтилентерефталата и некоторых сополиамидов. При исследовании деформированных полиэтилена и нейлона 11 был обнаружен только один пик плавления

ния. Уайт считает, что метод ДТА применим для определения степени ориентации полиамидных или полиэфирных волокон в изделиях, для которых это свойство существенно, например в шинном корде.



Р и с. 84. Кривые ДТА для растянутых и нерастянутых нейлоновых волокон [49].  
 - - - - нерастянутые волокна; — растянутые волокна.

Чакраборти [6] опубликовал кривые ДТА для поливинилхлорида и поливинилацетата. Этот автор указывает температуры переходов, но не обсуждает механизмы соответствующих превращений. Ковенкова и Покровский [21] с помощью ДТА исследовали свойства некоторых полиэфиров,

Таблица 20

Температура стеклования по данным ДТА [18]

Полимер	Источник	Температура перехода, °С
Поливинилхлорид	Марвинол VR-10	80,5
	Экспериментальный образец	74
Полиметилметакрилат	Экспериментальный образец	111
Полистирол	Дау 666 К	83
Сополимер винилиденхлорида с винилхлоридом	Сарановая пленка	-5
Поливинилацетат	Чакраборти [6]	28

плавящихся при температурах 35—44,5° с резко выраженными тепловыми эффектами.

В работе Кивни и Эберлина [18] приведены температуры стеклования, найденные для ряда полимеров методом ДТА (табл. 20). Эти авторы [18]



определили также температуру стеклования полиакрилонитрила как функцию его молекулярного веса (табл. 21).

Таблица 21  
Температуры стеклования полиакрилонитрила  
различных молекулярных весов по данным  
ДТА [18]

Молекулярный вес	Температура перехода, °C
1500—2000	56±1
2 600±300	Не определена
8 500±15%	73±2
60 000±15%	74±3
200 000	80,4±2
>300 000	79±1

Мерфи [32] показал, что измеренные значения температуры стеклования полиметилметакрилата и полистирола не зависят от скорости нагревания при ее изменении в пределах 1—6 град/мин. Этот метод дает те же значения температуры стеклования полимера, что и другие методы, причем его преимуществом является быстрота измерений.

Скотт [40] с помощью ДТА нашел, что температура стеклования измельченного аморфного полиэтилентерефталата равна 70°. Температура плавления была найдена равной 260°.

Политетрафторэтилен, подвергнутый  $\gamma$ -облучению и необлученный, обнаруживает эндотермический пик при 340° вследствие перехода в твердой фазе. Облученный образец характеризуется большей величиной эндотермичности, что указывает на увеличение количества вещества, ответственного за появление этого пика.

Под действием  $\gamma$ -облучения силиконовая смазка версалюб F-50 превращается в смолистую массу; нормальный экзотермический пик, появляющийся примерно при 360°, сглаживается. Этот пик связывают с перегруппировкой диметилсилоксановой группы, поскольку жесткость  $\gamma$ -облученного вещества увеличивается вследствие образования поперечных связей [33].

## 5. МЕХАНИЗМ ДЕСТРУКЦИИ

Морита и Райс [30] исследовали термическую деструкцию природных полимеров глюкозы — целлюлозы, целлобиозы и  $\alpha$ -D-глюкозы. Для сравнения были сняты термограммы нескольких сополимеров винилхлорида с винилацетатом. Было показано, что кривые ДТА весьма чувствительны к малейшим изменениям структуры полимера и типов связи. ДТА позволяет различать даже такие образцы, инфракрасные спектры и рентгенограммы которых совпадают.

Мерфи и Хиллу [33] удалось обнаружить уменьшение эндотермического и экзотермического пиков поливинилхлорида после  $\gamma$ -облучения на источнике с кобальтом-60. По-видимому, это связано с деструкцией полимера. Облучение политетрафторэтилена вызывает смещение пика, который на термограмме необлученного материала появляется при 570°, в сторону более низких температур. Этот пик связывают с процессом окислительного разложения.

Швенкер и Бек [39a] изучали реакции деструкции неопрена W, полиакрилонитрила, орлона, дакрона и нейлона.

## 6. ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Наличие специфических особенностей в термограммах позволяет использовать их для различения или идентификации полимерных веществ. Морита и Райс [30] показали, что таким путем можно отличить поливинилхлорид от сополимера винилхлорида с винилацетатом. Морита также использовал ДТА для различения полиглюкозанов [29], полисахаридов и различных образцов крахмала [28]. Перкинс и Митчелл [36] применяли ДТА для исследования белков и различных образцов крахмала.

Андерсон и Фримен [1] опубликовали термограммы для 33 насыщенных полиэфиров, для которых были указаны торговые названия. Полученные результаты представлены в виде таблиц, в которых указано число пиков, площади пиков, температуры, при которых проявляются пики, а также положение точек перегиба. Авторы пытались применить полученные данные для классификации исследованных веществ. Однако в разных лабораториях применяются различные экспериментальные методы и приборы, поэтому такая классификация может быть полезной только для тех, кто ее осуществил. Широкий обмен необработанными данными ДТА будет возможен только после разработки соответствующих стандартных приборов и методов эксперимента.

Швенкер и Дюзенбери [39б] описали применение ДТА для того, чтобы отличить шелковые волокна от кератиновых — овечьей шерсти, шерсти ангорской козы, человеческих волос.

Термограммы многих полимеров приведены Дойлом [11, 12], который указывает также преимущества и недостатки различных приборов ДТА, применяемых для анализа полимеров.

## VI. ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДТА

К сожалению, полимеры с трудом поддаются исследованию методом ДТА; теплопроводность полимеров невелика, вследствие чего в нагретом образце появляются значительные термические градиенты. Кроме того, нагретый полимер обычно превращается в твердую, с трудом поддающуюся обработке массу. Все эти трудности, однако, не являются непреодолимыми, а усилия, затраченные на создание соответствующих методов, компенсируются количеством информации, которую можно получить с помощью ДТА.

Опубликованные до сих пор работы посвящены образованию и термической обработке полимеров, а также их термостойкости после образования. Потенциальные возможности ДТА, очевидно, неограниченны. Мерфи [34] предполагает, что ДТА можно использовать для оценки вулканизационных циклов, контроля качества, определения активности катализаторов, изучения влияния окружающей среды на термостойкость и других целей. Кроме того, с помощью ДТА можно поставить фундаментальные работы, касающиеся выяснения механизмов реакций образования и разрушения полимеров. Еще одним перспективным применением является изучение повреждающего действия излучения высокой энергии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Anderson D. A., Freeman E. S., *Anal. Chem.*, **31**, 1697 (1959).
- 1а. Anderson H. C., *Anal. Chem.*, **32**, 1593 (1960).
2. Аникин А. Г., Равич Г. Б., *ДАН СССР*, **68**, 309 (1949).
- 2а. Haunlik M. L., Sircar A. K., Banerjee D., *J. Appl. Polymer Sci.*, **4**, 366 (1960).

3. Brasseur P., Champetier G., Bull. soc. chim. France, 13, 265 (1946).
4. Brasseur P., Champetier G., Bull. soc. chim. France, 14, 117 (1947).
5. Brasseur P., Champetier G., Bull. soc. chim. France, 16, 793 (1949).
6. Chackraburttiy D. M., J. Chem. Phys., 26, 427 (1957).
7. Clampitt B. H., German D. E., Galli J. R., J. Polymer Sci., 27, 575 (1958).
8. Constantinides G., Valussi S., Riv. combustibili, 8, 526 (1954); 9, 595 (1955).
9. Costa D., Costa G., Chim. e ind. (Milan), 33, 71, 708 (1951).
10. Cox D. B., McGlynn J. F., Anal. Chem., 29, 960 (1957).
11. Doyle C. D., Evaluation of Experimental Polymers, WADC Technical Rept, 59-136, April 1959.
12. Doyle C. D., Evaluation of Experimental Polymers: Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis in Dry Nitrogen, Progress Rept. 5, General Engineering Lab., General Electric Co., WADC Project 7340, September, 15, 1959.
13. Evans D., Hutton J. F., Matthews J. B., J. Appl. Chem., 2, 252 (1952).
14. Fitch J. L., Hurd G. B., Am. Mineralogist, 44, 431 (1959).
15. German D. E., Clampitt B. H., Galli J. R., J. Polymer Sci., 38, 433 (1959).
16. Hattiangdi G. S., Vold M. J., Vold R. D., Ind. Eng. Chem., 41, 2320 (1949).
17. Ke B., J. Polymer Sci., 42, 15 (1960).
18. Keavney J. J., Eberlin E. C., J. Appl. Polymer Sci., 3, 47 (1960).
19. Kissinger H. E., J. Res. Nat. Bur. Stand., 57, 217 (1956); Anal. Chem., 29, 1702 (1957).
20. Klute C. H., Viehmann W., J. Appl. Polymer Sci., 5, 86 (1961).
21. Ковенкова Д. П., Покровский Н. Л., Кристаллография, 4, 386 (1959).
22. Le Chatelier H., Bull. soc. franc. mineral., 10, 204 (1877).
23. Leighton A., Mudge C. S., J. Biol. Chem., 56, 53 (1923).
24. Mackenzie R. C., The Differential Thermal Investigation of Clays, The Mineralogical Society, London, 1957.
25. Martin E. P., Pink R. C., J. Chem. Soc., 1948, 1750.
26. Mattu F., Pirisi R., Rend. seminar. fac. sci. univ. Cagliari, 22, 81, 163, 170, 177 (1952); 25, 88, 96 (1955); Chimica (Milan), 8, 188, 283 (1953); 9, 10 (1954); Ann. chim. (Rome), 43, 574 (1953).
27. Мишин В. П., Гарбузов А. И., Биохимия, 16, 416 (1951).
28. Morita H., Anal. Chem., 28, 64 (1956).
29. Morita H., Anal. Chem., 29, 1095 (1957).
30. Morita H., Rice H. M., Anal. Chem., 27, 336 (1955).
31. Murphy C. B., Anal. Chem., 30, 867 (1958).
32. Murphy C. B., Modern Plastics, 37, 125 (August 1960).
33. Murphy C. B., Hill J. A., Nucleonics, 18, 78 (1960).
34. Murphy C. B., Palm J. A., Doyle C. D., Curtiss E. M., J. Polymer Sci., 28, 447, 453 (1958).
35. Penther C. J., Abrams S. T., Stross F. H., Anal. Chem., 23, 1459 (1951).
36. Perkins A. T., Mitchell H. L., Trans. Kansas Acad. Sci., 60, 437 (1957).
37. Powell D. A., J. Sci. Instr., 34, 225 (1957).
38. Равич Г. Б., Фролова А. А., ДАН СССР, 90, 391 (1953).
39. Roberts-Austen W. C., Proc. Inst. Mech. Engrs. (London), 1, 35 (1899).
- 39a. Schwenker R. F., Jr., Beck L. R., Jr., Textile Res. J., 30, 624 (1960).
- 39b. Schwenker R. F., Jr., Dusenbury J. H., Textile Res. J., 30, 800 (1960).
40. Scott N. D., Polymer, 1, 114 (1960).
41. Smothers W. F., Chiang Y., Differential Thermal Analysis: Theory and Practice, Chemical Publishing Co., New York, 1958.
42. Smyth H. T., J. Am. Ceram. Soc., 34, 221 (1951).
43. Speil S., U. S. Bur. Mines Rept. Invest. 3764, 1944.
44. Stross F. H., Abrams S. T., J. Am. Chem. Soc., 73, 2825 (1951).
45. Виноградов Г. В., ДАН СССР, 56, 511 (1947).
46. Vold M. J., Anal. Chem., 21, 683 (1949).
47. Vold R. D., J. Am. Chem. Soc., 63, 2915 (1941).
48. Vold R. D., Vold M. J., J. Phys. Chem., 49, 32 (1945).
49. White T. R., Nature, 175, 895 (1955).

# V. ПИРОЛИЗ

*Л. А. Уолл*

Leo A. Wall (National Bureau of Standards)

## I. ВВЕДЕНИЕ \*

### 1. РОЛЬ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ В АНАЛИЗЕ

Метод термического разложения сыграл существенную роль в развитии современных представлений о природе и строении полимеров. Такие исследования [6, 24, 25, 44, 66, 78, 90] были начаты около 100 лет назад. Первые исследования методом пиролиза были проведены с натуральным каучуком и полистиролом.

Термическое разложение—это, пожалуй, самый старый из экспериментальных методов, до сих пор применяемых в химии. Со времен алхимиков до наших дней проба в пламени—это первое, что делает исследователь, когда ему нужно быстро идентифицировать какое-либо вещество. При этом, конечно, часто происходит окисление. В этой главе в основном будет рассмотрено термическое разложение в отсутствие кислорода.

Ограниченность применения пиролиза для аналитических целей связана, по-видимому, с общей неполнотой наших знаний о деталях процессов разложения полимеров. В последние годы выполнено большое число экспериментальных исследований [10, 20, 26, 41] и теоретических работ [5, 29, 30, 40, 45, 51—65], дающих основу для выяснения механизма процессов, однако только о двух полимерах — полиметилметакрилате и поли- $\alpha$ -метилстироле — можно сказать, что кинетика и механизм их разложения достаточно хорошо изучены. Полное исследование механизма должно включать определение продуктов разложения, а также молекулярных весов и скорости выделения летучих веществ в зависимости от времени и степени превращения. Кроме того, следует выяснить влияние метода получения исследуемого полимера, начального молекулярного веса, распределения по молекулярным весам и разбавления полимера относительно инертным веществом. Все это, конечно, требует больших усилий. В результате проводимых исследований мы лучше понимаем изучаемые процессы, и вместе с тем при этом выявляются многие новые возможности использования пиролиза для аналитических целей.

Помимо того что пиролиз сам по себе представляет определенные аналитические возможности, следует учесть, что для газо-жидкостной хроматографии, инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии и других современных методов анализа часто необходимым или благоприятным условием является термическое разложение исследуемого вещества до проведения или во время анализа. При спектроскопических исследованиях предпочитают пользоваться жидким образцом, так как в случае твердого вещества изменения степени кристалличности и непрозрачности дают эффекты, не связанные непосредственно с молекулярной структурой. При масс-спектрометрии исследуемое вещество необходимо переводить в парообразное состояние; для высокомолекулярных образцов это можно сделать только путем пиролитического разложения [15, 47]; см. главу VI.

\* Обозначения, часто встречающиеся в этой главе, указаны на стр. 206.

2. КЛАССИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ  
С ПОМОЩЬЮ ПИРОЛИЗА

Первые исследования, посвященные термическому разложению природных и искусственных полимеров [6, 24, 25, 44, 66—78, 90], помогли составить ясное представление об их структуре. Одним из классических примеров такого подхода является работа Штаудингера и Штейнхофера [78], посвященная полистиролу. Результаты этой работы представлены в табл. 22. Из этой таблицы видно, что углеродный скелет всех основных продуктов разложения совпадает с общепринятым в настоящее время углеродным скелетом полистирола

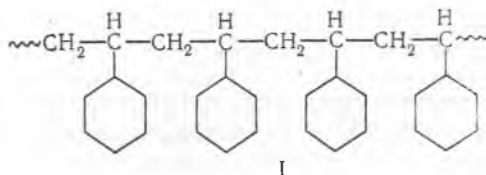


Таблица 22

Продукты пиролиза полистирола [78]

Соединение	Структурная формула	Выход, % от количества полимера	
		при 1 ат, 310—350°	в высоком вакууме, 290—320°
Стирол		63	38
Димерная фракция 2,4-Дифенилбутен-1		19	19
1,3-Дифенилпропан		—	—
Тримерная фракция 2,4,6-Трифенилгексен-1		4	23
1,3,5-Трифенилпентан		—	—
Тетрамер		—	4
Остаток		10	12

Интенсивное исследование термического разложения натурального каучука также началось еще до 1900 г. [6]. Однако наиболее полные результаты были получены Мидгли и Хенне [44], которые подвергли деструктивной перегонке 91 кг натурального каучука, а затем произвели фракционирование и идентификацию полученных веществ. Результаты этой работы представлены в табл. 23. Основными продуктами разложения были изопрен

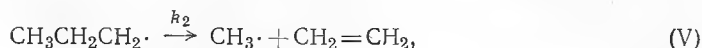
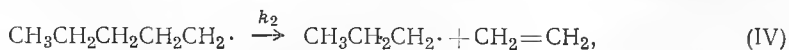
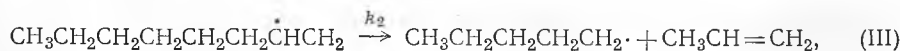
Таблица 23

Продукты пиролиза натурального каучука [44]

Соединение	Содержание в дистиллате, % от количества полимера	Соединение	Содержание в дистиллате, % от количества полимера
3-Метилбутен-1	0,04	Тетрагидротолуол	0,1
2-Метилбутен-1	0,04	Толуол	0,05
Изопрен	10,0	Метилгептены	0,04
2-Метилбутен-2	0,04	Дигидро- <i>m</i> -ксилол	0,1
2-Метилпентен	0,06	<i>m</i> -Ксилол	0,05
3-Метилпентен-2	0,03	Тетрагидро- <i>n</i> -этилтолуол	0,08
Гексадиен	0,03	<i>n</i> -Метилэтилбензол	0,04
Бензол	0,005	Дипентен	20,0
Гептен	0,03		

и его димер дипентен; углеродные скелеты многих других продуктов также совпадают с углеродным скелетом натурального каучука. Хотя приведенные в табл. 23 продукты составляют лишь немногим более 30% исходного полимера, можно видеть, что основным звеном полимера является изопрен. С точки зрения наших современных знаний о процессах разложения полимеров можно отметить как счастливую случайность, что разложение полистирола и натурального каучука протекает сравнительно гладко с образованием значительных количеств мономерных веществ.

Работа Райса Ф. и Райса К. [49] положила начало теоретическому рассмотрению пиролиза больших молекул. Выдвинутые этими авторами представления о свободнорадикальных цепных реакциях [50], для которых имеется большое количество экспериментальных данных, позволяют достичь хорошего согласия между вычисленными и найденными выходами продуктов газофазного пиролиза предельных углеводородов. Типичный механизм можно представить следующим образом [49]:



Через  $k$  обозначены константы скоростей реакций. На первой стадии исходное вещество  $M$  распадается на два радикала  $R\cdot$ , которые в свою очередь отрывают водород от молекулы предельного углеводорода; в результате образуются большие радикалы, которые распадаются на радикалы меньшего размера и молекулы олефинов. И, наконец, малые радикалы могут соединяться между собой, образуя различные соединения, главным образом этан, этилен и метан.

Полный механизм исследуемого процесса не исчерпывается приведенной схемой, так как на стадии (II) любой из 18 атомов водорода молекулы  $n$ -октана может быть оторван с образованием радикала; кроме того, большие радикалы могут изомеризоваться [28]. Однако при низких давлениях основным продуктом газофазного пиролиза является этилен (выход около 25%), и если предположить, что в этих условиях реакции (III) — (V) протекают до конца, то можно достичь хорошего соответствия между теорией и экспериментом. По мере увеличения давления более крупные радикалы все в большей степени вовлекаются в реакцию (II) и выход этилена уменьшается. В конденсированной фазе условия для этой реакции еще более благоприятны, поэтому понятно, что полиэтилен почти не образует этилена.

Разложение полимеров можно вполне однозначно истолковать на основе свободнорадикальной схемы, подобной вышеприведенной, если при этом учитывать дополнительные факторы, обусловленные протеканием процесса в конденсированной фазе.

## II. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Наиболее полезные теоретические подходы, применимые к термическому разложению полимеров, можно разбить на две категории: процессы, протекающие по закону случая, и цепные реакции. Это деление находится в близкой аналогии с разграничением процессов образования полимеров по механизму на конденсацию и полимеризацию или на ступенчатые реакции и цепные реакции. Однако реакции деструкции имеют другие граничные условия, поскольку исходной точкой являются полимеры конечного начального размера, и нужно учитывать непрерывную реактивацию продуктов реакций промежуточных размеров. Таким образом, за некоторыми исключениями, любой теоретический анализ процесса деполимеризации значительно труднее и сложнее, чем анализ соответствующего процесса полимеризации.

### 1. ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПО ЗАКОНУ СЛУЧАЯ

#### А. Замкнутые системы

При деструкции по закону случая вероятности разрыва любой из соответствующих связей одинаковы. Статистика деструкции по закону случая [29] бесконечно больших молекул формально представляет собой обращение статистики простой поликонденсации бифункциональных мономеров. Следует подчеркнуть, что все изложенное в данном разделе относится к линейным молекулам в замкнутой системе, где реагенты и продукты реакций изолированы от внешней среды (например, в запаянной трубке).

#### (1) Бесконечно большие полимеры

В любой молекуле число связей  $B$  на единицу меньше числа мономерных звеньев  $N$  в цепи  $A-A-A-A-A-A-A$ . Таким образом, для бесконечно

большой молекулы до разложения

$$B_0 = N - 1 \approx N. \quad (1)$$

После начала разложения доля сохраняющихся связей  $p$  определяется выражением

$$p = B/B_0 = B/(N-1) \approx B/N. \quad (2)$$

При разрыве каждой связи из одной молекулы образуются две, т. е. появляется еще одна молекула. Среднечисловая степень полимеризации равна числу мономерных звеньев, деленному на число молекул, или, что то же самое, на число разрывов:

$$\text{СП} = N/(B_0 - B) = 1/(1-p) = 1/\alpha, \quad (3)$$

где  $\alpha$  — доля разорванных связей. Распределение осколков по размерам для любой доли разорванных связей выводится аналогично распределению частиц в процессе поликонденсации и имеет тот же вид.

Вероятность  $\pi_n$  выделения  $n$ -мера из системы после разложения выражается формулой

$$\pi_n = p^{n-1} (1-p), \quad (4)$$

так как  $p$  — доля сохранившихся связей, или вероятность сохранения связи;  $1-p$  — вероятность ее разрыва. Число  $n$ -меров дается формулой

$$Q_n = \left[ \sum_{i=1}^{i=\infty} Q_i \right] p^{n-1} (1-p) = N p^{n-1} (1-p)^2, \quad (5)$$

так как общее число молекул  $\sum_{i=1}^{i=\infty} Q_i$  эквивалентно общему числу разрывов  $N(1-p)$ . Далее, доля  $n$ -меров  $W_n$  определяется выражением

$$W_n = n Q_n / N = n p^{n-1} (1-p)^2. \quad (6)$$

При деструкции по закону случая количество осколков любого заданного размера, промежуточного между исходным полимером и наименьшими частицами (обычно мономером), проходит через максимум. Дифференцируя уравнение (6) по  $1-p$  и приравнявая результат нулю, находим, что

$$\alpha_{\text{макс}} = 2/(n+1). \quad (7)$$

Тогда максимальное количество  $n$ -мера, которое может образоваться в процессе разложения,

$$(W_n)_{\text{макс}} = 2 [2/(n+1)]^2 [(n-1)/(n+1)]^{n-1}. \quad (8)$$

Средневесовая степень полимеризации выражается формулой

$$\text{СП} = \sum_{n=1}^{n=\infty} n^2 Q_n / \sum_{n=1}^{n=\infty} n Q_n = (1+p)/(1-p). \quad (9)$$

## (2) Полимеры с конечным исходным размером

Статистическая обработка деструкции по закону случая [45, 53] для полимеров конечного размера, за исключением монодисперсных полимеров в замкнутых системах, является гораздо более трудной и сложной. За величину средней степени деполимеризации  $\alpha$  принимают среднюю долю разорванных в молекуле связей; тогда получают следующее распределение по размерам:

$$Q_n = Q_N \alpha (1-\alpha)^{n-1} [2 + (B_0 - n) \alpha], \quad (10)$$



где  $Q_n$  — число  $n$ -меров, полученных из числа  $Q_N$  исходных молекул, содержащих  $N$  звеньев.

Среднечисловая степень полимеризации определяется выражением

$$\text{СП} = (B_0 + 1)/(1 + \alpha B_0) = N/[1 + \alpha(N - 1)]. \quad (11)$$

Это выражение легко понять, так как  $1 + \alpha B_0$  есть число сегментов, оторванных от исходной молекулы, которая состояла из  $N$  звеньев.

### (3) Кинетика деструкции по закону случая

Для совокупности полимерных молекул, в которых соответствующие связи между всеми звеньями одинаковы, и, следовательно, их разрыв описывается одной константой скорости первого порядка  $k$ , исчезновение связей описывается уравнением

$$V_t = V_0 e^{-kt} \quad \text{или} \quad \alpha = 1 - e^{-kt}, \quad (12)$$

где  $\alpha$  — доля разорванных связей от их общего первоначального числа.

Мы пока рассматриваем только замкнутые системы, в которых первоначально

$$V_0 = N - Q_N(0), \quad (13)$$

а в момент  $t$

$$V_t = N - \Sigma Q_n(t), \quad (14)$$

т. е. число связей равно общему числу мономерных звеньев  $N$  в системе минус общее число молекул. Комбинируя уравнения (12)—(14), получаем

$$[N - \Sigma Q_n(t)] = [N - Q_N(0)] e^{-kt}. \quad (15)$$

Среднечисловая степень полимеризации равна отношению общего числа звеньев к общему числу молекул:

$$\text{СП}(0) = N/Q_N(0), \quad \text{СП}(t) = N/\Sigma Q_n(t). \quad (16)$$

Комбинируя уравнения (15) и (16), получаем

$$[1 - (1/\text{СП}(t))] = [1 - (1/\text{СП}(0))] e^{-kt} \quad (17)$$

или в логарифмическом виде

$$\ln [1 - (1/\text{СП}(t))] = \ln [1 - (1/\text{СП}(0))] - kt. \quad (18)$$

Если значения обратных величин СП остаются малыми по сравнению с единицей, как это всегда бывает, когда деструкция не дошла до конца, разложение логарифмических функций в ряд дает

$$[1/\text{СП}(t)] - [1/\text{СП}(0)] = kt. \quad (19)$$

Это соотношение можно выразить через любое другое среднее значение степени полимеризации СП' при условии, что характер распределения осколков по размерам не меняется на протяжении всего процесса деструкции. Иначе говоря, если

$$\text{СП}'(0) = a \text{СП}(0) \quad \text{и} \quad \text{СП}'(t) = a \text{СП}(t), \quad (20)$$

то уравнение (19) принимает вид

$$[1/\text{СП}'(t)] - [1/\text{СП}'(0)] = (k/a)t, \quad (21)$$

где  $a$  — отношение новой средней СП' к среднечисловой СП. Когда распределение является «наиболее вероятным», как, например, при поликонденсации или деструкции по закону случая, для средневесовой СП значение  $a$  равно 2. Таким образом, в замкнутой системе молярное число разрывов свя-

зей  $[1/M(t)] - [1/M(0)]$ , произошедших в 1 г вещества, для деструкции по закону случая линейно зависит от времени, если только степень полимеризации не очень низкая. Через  $M$  обозначен среднечисловой молекулярный вес.

Распределение по размерам для деструкции исходного гомогенного вещества с СП =  $N$  по закону случая можно получить решением следующего общего уравнения:

$$dQ_n/dt = -k(n-1)Q_n + 2k \sum_{n+1}^N Q_i. \quad (22)$$

Первый член в правой части уравнения определяет скорость исчезновения частиц  $Q_n$  за счет разрыва любой из их  $n - 1$  связей. Положительный член представляет собой общую скорость образования частиц  $Q_n$  из всех частиц, имеющих размер вплоть до начального. Решение этого уравнения [45] имеет вид

$$Q_n = Q_N(0) (1-\alpha)^{n-1} \alpha [2 + (N-n-1)\alpha], \quad 1 \leq n \leq N-1, \quad (23)$$

$$Q_N = Q_N(0) (1-\alpha)^{N-1},$$

где  $\alpha$  заменяет  $1 - e^{-kt}$ . Уравнение (23) сводится к уравнению (11) для среднечисловой СП.

### Б. Открытые системы

Все вышеизложенное относится к замкнутым системам, например к реакциям в запаянных трубках. Однако значительно больший интерес представляют реакции в открытых системах, например такие процессы, когда летучие вещества удаляются из сферы реакции. Если термическое разложение проводят в эвакуированной системе, то в зависимости от стабильности некоторые промежуточно образующиеся вещества, имеющие меньший размер, будут испаряться. Эти испаряющиеся вещества обычно конденсируются в ловушке, т. е. в какой-либо охлаждаемой части прибора. Для теоретической обработки [61] такой системы удобно предположить, что размер летучих молекул имеет четкий предел. Так, можно предположить, что все вещества, размер которых меньше  $L$ , испаряются, в то время как вещества размера  $L$  и больше разлагаются. В таком случае общее уравнение скорости для деструкции по закону случая имеет вид

$$dQ_n/dt = 2k \sum_{n+1}^N Q_i - k(n-1)Q_n - p_n Q_n. \quad (24)$$

За исключением члена  $-p_n Q_n$ , это выражение идентично уравнению (22). Новый член описывает потерю вещества вследствие испарения. Резкая граница между испарением и разложением вводится условиями

$$p_l = 0, \quad l \geq L,$$

и

$$k(l-n) \ll |p_l - p_n|, \quad n < L.$$

В работах [53, 61] приведен метод решения уравнения (24). Конечный результат таков:

$$Q_N = Q_N(0) (1-\alpha)^{N-1}, \quad (25)$$

$$Q_n = Q_N(0) (1-\alpha)^{n-1} \alpha [2 + (N-n-1)\alpha] \quad \text{при } L \leq n \leq N-1,$$

$$Q_n = Q_n(2k/p_n) [(N-L+1)(1-\alpha)^{L-1} - (N-L)(1-\alpha)^L - e^{-p_n t}] \quad \text{при } 1 \leq n \leq L-1.$$

Первые два выражения аналогичны уравнению (23), дающему распределение молекул по размерам для деструкции по закону случая в замкнутой системе.

Распределение летучих веществ выражается формулой

$$q_n = 2Q_N(0) \left\{ \frac{N-L+1}{L-1} [1 - e^{-k(L-1)t}] - \frac{(N-L)}{L} (1 - e^{-kLt}) \right\}. \quad (26)$$

Вещества  $q_n$  в первом приближении не зависят от  $n$ , так как предполагается, что все летучие вещества полностью отгоняются с очень большой скоростью. Среднечисловая и средневесовая степени полимеризации сконденсированного в ловушке вещества определяются как

$$\text{СП} = L/2 \quad \text{СП}' = (2L-1)/3. \quad (27)$$

Среднечисловая степень полимеризации нелетучего остатка дается уравнением

$$\text{СП} = \frac{N + \alpha(N-L)(L-1)}{1 + \alpha(N-L)}. \quad (28)$$

Весовая доля вещества, превратившегося в летучие вещества,

$$C = 1 - \sum_L^N nQ_n/NQ_N(0) = 1 - [(1-\alpha)^{L-1}/N] [N + \alpha(N-L)(L-1)], \quad (29)$$

а скорость выделения летучих веществ  $dC/d\tau$  равна

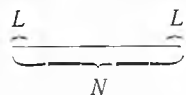
$$dC/d\tau = (L-1)(1-C) - [(1-\alpha)^L(N-L)(L-1)/N]. \quad (30)$$

Параметр  $\tau$  — приведенное время; здесь оно равно  $kt$ . Все эти функции сильно зависят от  $L$ . На рис. 85 представлена зависимость относительной степени полимеризации от степени превращения для  $N = 1000$  и различных значений  $L$ . Можно видеть, что  $L$  существенно влияет на начальную скорость уменьшения молекулярного веса и поднимает всю кривую. На рис. 86 показана зависимость скорости  $dC/d\tau$  от степени превращения для тех же значений  $N$  и  $L$ , что и на рис. 85. Отрезки, отсекаемые кривыми скорости на оси ординат, определяются уравнением

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} (dC/d\tau) = (L-1)L/N, \quad (31)$$

и, следовательно, пропорциональны  $L^2$  для  $L > 1$  и обратно пропорциональны начальному размеру молекул. Вследствие деструкции по закону случая на этих кривых образуются характерные максимумы, появление которых качественно легко объяснить.

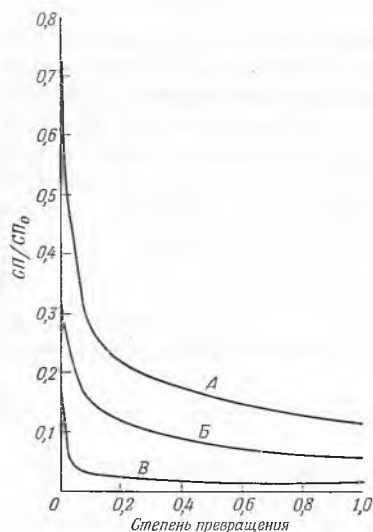
Рассмотрим линейную молекулу, состоящую из  $N$  единиц:



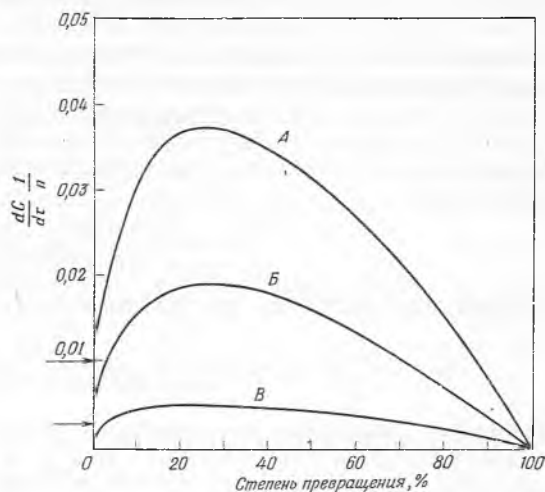
Первоначально вероятность образования летучих веществ при разрыве связи мала, так как к потере веса ведет только разрыв в пределах  $L$  единиц на концах цепи, в то время как внутри цепи много связей, разрыв которых не приводит к потере веса. Затем, по мере того как



молекулы становятся короче, наблюдается очень быстрая потеря, так как теперь почти каждый разрыв связи дает летучие вещества. На более поздних стадиях реакции скорость снижается, поскольку вещества практически больше нет. Из этого качественно следует, что максимальная скорость соответствует максимальному числу концов цепей в разрушающемся



Р и с. 85. Зависимость относительной среднечисловой степени полимеризации от степени превращения при разрушении по закону случая для различных значений предельной длины цепи улетучивающихся веществ  $L$  и начальной степени полимеризации  $N = 1000$  [61].  
A —  $L = 101$ ; B —  $L = 51$ ; C —  $L = 11$ .



Р и с. 86. Зависимость скорости выделения летучих веществ  $dC/d\tau$  от степени превращения при разрушении по закону случая для различных значений предельной длины цепи улетучивающихся веществ  $L$  и начальной степени полимеризации  $N = 1000$  [62].

Стрелки показывают отрезки, отсекаемые на оси ординат; A —  $L = 101$ ; B —  $L = 51$ ; C —  $L = 2$  (скорость  $\times 10$ ).

материале и, следовательно, максимальному числу молекул. Этот максимум достигается тогда, когда доля разорванных первоначальных связей

$$\alpha_{\max} = (N - 2L + 1) / L(N - L),$$

$$\alpha_{\max} \approx 1/L \quad N \gg L. \quad (32)$$

Конверсия на этой стадии

$$C_{\max} = 1 - \left\{ \left[ \left( \frac{L-1}{L} \right) \left( \frac{N-L+1}{N-L} \right) \right]^{L-1} \times \left[ 1 + \left( \frac{L-1}{L} \right) \left( \frac{N-2L+1}{N} \right) \right] \right\}. \quad (33)$$

Для  $N \gg L$

$$C_{\max} \approx 1 - \left( \frac{L-1}{L} \right)^{L-1} \left( \frac{2L-1}{L} \right), \quad (34)$$

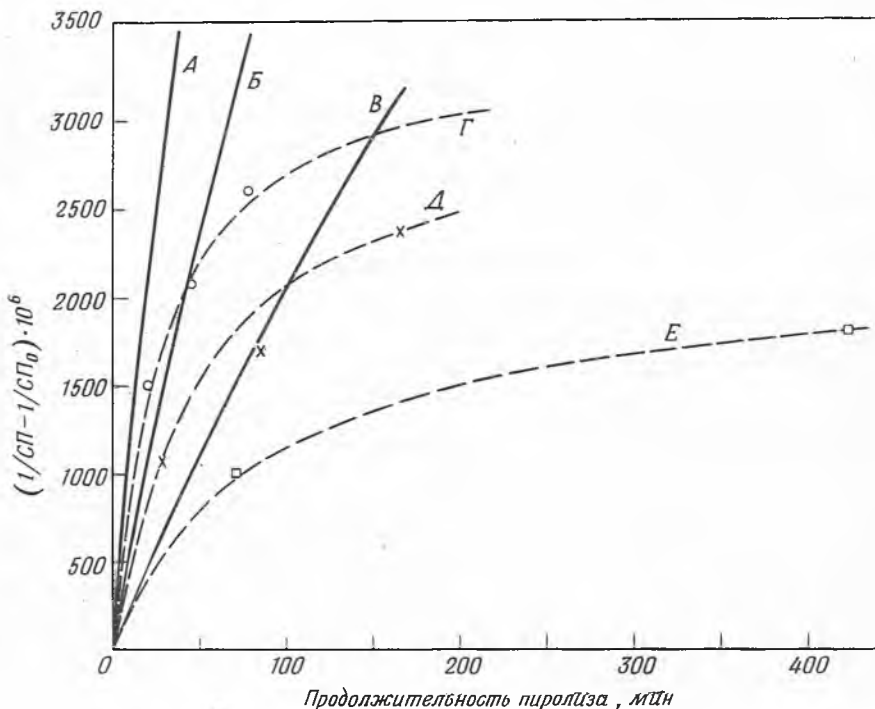
$$dC/d\tau_{\max} \approx (L-1) [(L-1)/L]^{L-1}. \quad (35)$$

При  $L = 3$ , т. е. когда испаряется только мономер, максимум достигается при 25%-ной конверсии. Для  $L \gg 1$

$$C_{\text{макс}} \approx 1 - 2e^{-(L-1)/L} \approx 1 - 2e^{-1} \approx 0,26, \quad (36)$$

$$dC/d\tau_{\text{макс}} \approx Le^{-1},$$

где  $e$  — основание натуральных логарифмов. Таким образом, максимальная скорость не зависит от  $N$ ; ее легко найти экспериментально, что обеспе-



Р и с. 87. Кривые зависимости разности обратных величин среднечисловой степени полимеризации СП в данный момент и начальной степени полимеризации СП<sub>0</sub> от времени.

Кривые построены по данным, вычисленным с помощью уравнения (37).  $L = 72$ ; более высокие значения  $L$  выбраны с целью приближения к экспериментальным точкам для полиметилена; ○ 400°; × 390°; □ 380°.

Кривая	$k \cdot 10^{-6}, \text{сек}^{-1}$	$L$
A	2,0	72
Б	0,98	72
В	0,41	72
Г	2,0	288
Д	0,98	315
Е	0,41	455

чивает наилучший метод определения константы скорости  $k$ , поскольку значения  $L$  легко измеримы. Нет оснований ожидать смещения максимума скорости в зависимости от  $L$ ; можно считать, что процесс, протекающий по закону случая, характеризуется наличием максимума скорости при постоянной степени превращения, равной 26%. К сожалению, любой механизм деструк-

ции, который связан с разрывом концевых связей для образования летучих веществ, но благоприятствует разрыву внутренних связей полимерной цепи, приводит к появлению максимума на кривой скорости выделения летучих веществ. Насколько известно [54, 57], смещения максимума не очень сильно зависят от изменений в механизме деструкции.

Если размеры испаряющихся частиц велики, уравнение (19) неприменимо даже при довольно низких степенях превращения, но его можно преобразовать в уравнение

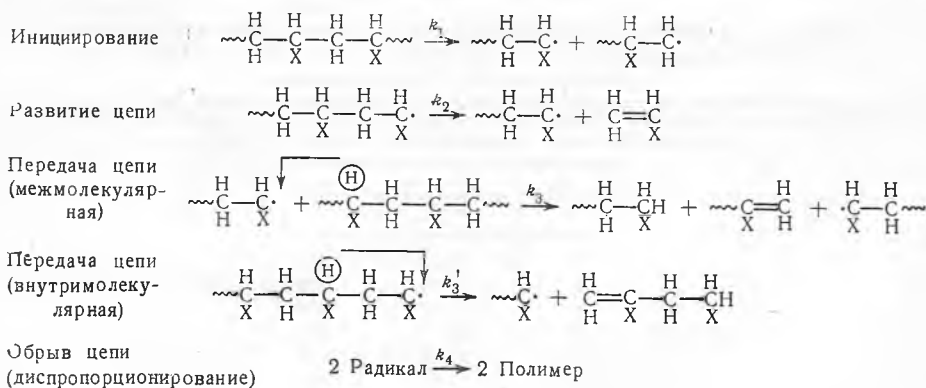
$$[1/\text{СП}(t)] - [1 - /\text{СП}(0)] = (1 - e^{-kt}) / [1 + L(1 - e^{-kt})]. \quad (37)$$

Таким образом, для процесса, протекающего по закону случая, зависимость обратной величины степени полимеризации деструктирующего вещества от времени больше не линейна и обнаруживает кривизну, которая более резко выражена при большей величине  $L$ . На рис. 87 показаны теоретические кривые этой функции [88].

## 2. ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

Характеристики термической деструкции полимера, хотя иногда и существуют указания на простой случайный или близкий к нему процесс, лучше всего поддаются интерпретации на основе цепного механизма. Хотя цепной характер деполимеризации установлен уже некоторое время назад [12] и было выявлено существование процессов отрыва водорода с передачей радикальной реакционной способности [49, 81], количественная трактовка термической деполимеризации была дана лишь сравнительно недавно [62, 64, 65]. По-видимому, только с помощью электронных вычислительных машин можно выполнить расчеты для теоретических систем, близко моделирующих поведение большинства известных полимеров.

Простейший цепной механизм деполимеризации, позволяющий, однако, объяснить широкое разнообразие в поведении большинства полимеров при деструкции, сопровождающейся разрывом основной цепи, можно представить следующим образом:



Изложенная схема совершенно аналогична той, которую обычно используют при описании цепной полимеризации.

Изображенный в схеме процесс инициирования представляет собой мономолекулярную диссоциацию связи основной цепи; при количественных расчетах предполагают, что она происходит либо на концах полимерных молекул, либо в произвольном месте цепи. Этот тип инициирования вполне

возможен для чистого полимера; однако практически получить полимеры в чистом виде трудно. Поэтому одновременно идут многие конкурирующие процессы инициирования, например за счет окислительного действия следов молекул кислорода, остаточного катализатора полимеризации или перекисных групп полимера. В некоторых полимерах инициирование может быть вызвано диссоциацией связи в боковой группе.

Стадия развития цепи при деполимеризации представляет собой обращение стадии роста при аддиционной полимеризации и в случае аддиционных полимеров ведет к образованию мономера.

Передача цепи, как это изображено на схеме, состоит из двух элементарных процессов, объединенных с целью упрощения математической обработки. Она может протекать между разными молекулами (межмолекулярная) или в пределах одной молекулы (внутримолекулярная). При передаче цепи радикал отрывает атом водорода (этот процесс конкурирует со стадией развития цепи) и новый радикал распадается. При межмолекулярной передаче цепи радикалы могут атаковать определенные атомы водорода, расположенные вдоль полимерной цепи, и вызывать беспорядочные разрывы атакуемых цепей. Таким образом, межмолекулярная передача цепи вводит в суммарный процесс элемент деструкции по закону случая. Внутримолекулярная передача происходит в основном вблизи концов цепи и кинетически представляет собой вариант стадии развития цепи, за исключением того, что при этом не образуется мономер. Поэтому при теоретической обработке результатов этот процесс не принимают во внимание до тех пор, пока сравнение продуктов деструкции с параметрами, выведенными кинетически, не укажет на его наличие.

Считают, главным образом для удобства математической обработки, что обрыв цепи протекает путем бимолекулярного диспропорционирования. Однако полагают, что если длина кинетической цепи велика, то соединение радикалов не вызовет заметного изменения результатов. Кроме того, может случиться, что малые радикалы будут испаряться, и при этом будет наблюдаться кажущийся мономолекулярный обрыв цепи.

Для математической обработки деполимеризации на основе вышеприведенной схемы нужны три параметра: приведенное время  $\tau = k_1 t$ , длина «зипа»<sup>\*</sup>  $1/\varepsilon - 1$  и константа передачи цепи  $\sigma$  [62, 64]. Два последних параметра определяются следующим образом:

$$\frac{1}{\varepsilon} - 1 = \frac{\text{Вероятность развития цепи}}{\text{Вероятность обрыва} + \text{Вероятность передачи}}$$

Для инициирования по закону случая

$$\frac{1}{\varepsilon} - 1 = \frac{k_2}{k_4 R + k_3 k_4 R^2 / 2k_1} = \frac{k_2}{k_4 R (1 + \sigma/2)}, \quad (38a)$$

$$\sigma = \frac{\text{Вероятность передачи}}{\text{Вероятность инициирования}} = \frac{k_3 R}{2k_1}.$$

Для инициирования на концевых группах

$$\frac{1}{\varepsilon} - 1 \approx \frac{k_2}{k_4 R + k_3 \sum i Q_i - 3k_3 k_4 R^2 / 2k_1}, \quad (38б)$$

$$\frac{1}{\varepsilon} - 1 \approx \frac{k_2}{k_4 R [1 + (\sigma/2)(N-1)]}. \quad (38в)$$

\* «Зип» (буквально — застежка-молния) — расстояние, которое как бы пробегает по макромолекуле радикал и на протяжении которого происходит ее деполимеризация; это расстояние между местом возникновения радикала (в результате инициирования или передачи цепи) и местом обрыва кинетической цепи или ее передачи. Длину «зипа» обычно определяют числом мономерных звеньев. — *Прим. ред.*

Сделано обычное предположение о стационарности концентрации радикалов  $R$  [62, 64]. Это связано с условием  $k_1/k_4R \ll 1$ . В случае инициирования на концевых группах уравнение для  $1/\varepsilon - 1$  является лишь приближенным. На более поздних стадиях реакции  $R$ ,  $\varepsilon$  и  $\sigma$  нельзя считать постоянными, и полученные уравнения нелинейны. Никаких попыток рассмотреть это положение не делалось.

Уравнения скорости для всех деполимеризующихся веществ  $Q_i$  имеют следующий вид:

а) Инициирование по закону случая

$$dQ_n/d\tau = -(1+\sigma)(N-3)Q_n + 2(K_0 - \sigma/4)Q_{n+2} + 2 \sum_{i=1}^{(N-n-3)/2} K_i Q_{n+2i+2},$$

$$4 \leq n \leq N-3, \text{ где } n - \text{четное,}$$

$$dQ_{N-1}/d\tau = -(1+\sigma)(N-4)Q_{N-1},$$

$$K_i = (2+\sigma)[1 - (1-3/4\varepsilon)(1-\varepsilon)^i] + \sigma. \quad (39)$$

б) Инициирование только на концевых группах

$$dQ_n/d\tau = -[2 + (n-3)\sigma]Q_n + 2(K_0 - \sigma/4)Q_{n+2} + 2 \sum_{i=1}^{(N-n-3)/2} K_i Q_{n+2i+2},$$

$$4 \leq n \leq N-3,$$

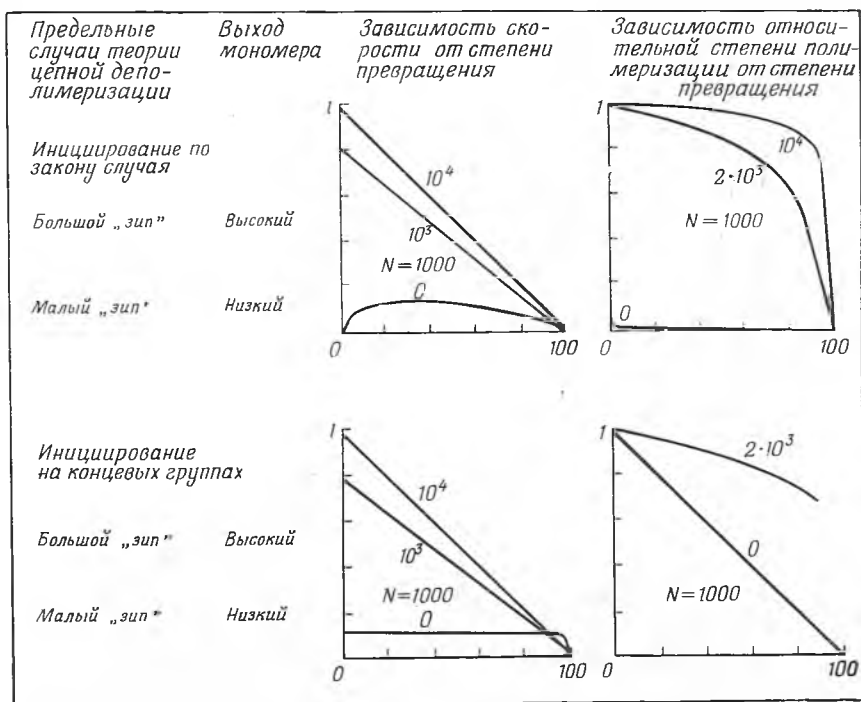
$$K_i = \sigma[1 - (1-3/4\varepsilon)(1-\varepsilon)^i] + \sigma + \varepsilon(1-\varepsilon)^i.$$

Здесь  $(N-1)$  — первоначальное число углерод-углеродных связей в цепи полимера;  $K$  — суммарная константа скорости разложения. Физический смысл этих уравнений следующий. Данная стабильная цепь  $Q_n$  разрушается путем инициирования и передачи цепи. Эта цепь может образоваться из всех цепей большего размера  $Q_{n+2i+2}$ . Однако они принимают участие в этом не в равной степени, а в соответствии со статистическим весовым фактором  $K_i$ , так как для получения требуемого конечного продукта из цепей разного размера нужны «зипы» различной длины  $i$ . Исследуя, например, уравнения для случая (б), мы замечаем, что при  $\sigma = 0$   $K_i$  сводится к  $\varepsilon(1-\varepsilon)^i$  — вероятности цепного отщепления  $i$  последовательных мономерных звеньев после того, как произойдет инициирование на конце цепи. Именно появление этой суммы, обусловленной присутствием промежуточных продуктов, делает кинетику более сложной, чем при винильной полимеризации, за исключением предельных случаев бесконечно большой или бесконечно малой длины кинетической цепи.

Полученные уравнения описывают предполагаемую ступенчатую реакцию, характеризующуюся полным набором констант скоростей  $K_i$ . Эти константы зависят от расположения связей, которые должны быть разорваны. В случае (а) легче разрушаются внутренние связи. В случае (б) наблюдается конкуренция между двумя членами. Один из них имеет тот же вид, что и в случае (а), и отвечает стадии передачи цепи, которая вызывает образование радикалов по закону случая. Второй член, обусловленный стадией инициирования, повышает уязвимость связей, находящихся на концах цепи. Как и следовало ожидать, в обоих случаях константа передачи цепи  $\sigma$  появляется также в виде слагаемого, не зависящего от  $i$ , которое приближает процесс к процессу, протекающему по закону случая. Появление набора констант скоростей является, конечно, статистическим эффектом. Оно является следствием многочисленности путей, которые, как указано в постулированных механизмах, приводят к данной точке молекулярной цепи. Предположение о существовании в данной структуре слабых связей не вводилось.



Статистический эффект исчезает в двух предельных случаях: когда длина кинетической цепи очень велика ( $\epsilon N \ll 1$ ) или очень мала ( $\epsilon N \gg 1$ ). В первом случае устойчивые цепи образуются практически только путем передачи цепи и нацело разлагаются на стадии развития цепи. В другом предельном случае деструкция практически сводится к процессу, протекающему по закону случая, если инициирование происходит по типу (а).



Р и с. 88. Сравнение теоретических результатов для предельных случаев теории деполимеризации [87].

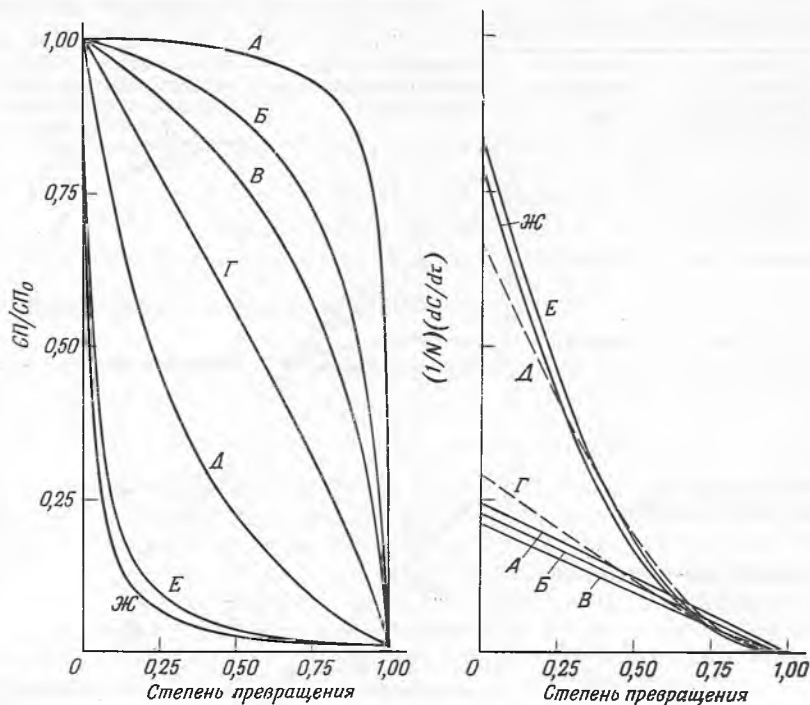
Над кривыми указаны величины «зипа»  $1/\epsilon - 1$ . Все кривые построены для  $N = 1000$ ,  $\sigma = 0$  и  $L = 4$ . Масштаб скорости для кривых скорости при нулевом расщеплении увеличен в 100 раз для инициирования по закону случая и в 50 раз для инициирования на концевых группах.

В случае (б) наблюдается конкуренция между разрывом только концевых связей на стадии инициирования и разрывом по закону случая при передаче цепи.

Решение приведенных линейных дифференциальных уравнений не представляет особых аналитических трудностей. Однако для практических целей до сих пор эти уравнения были решены только для упомянутых выше предельных случаев [62, 64], хотя эти решения можно распространить и на некоторые другие частные случаи [59]. Для больших длин «зипа» решение можно разложить в ряд по степеням произведения  $\epsilon N$  при условии, что  $\sigma$  можно пренебречь.

На рис. 88 приведены теоретические графики зависимости скорости выделения летучих веществ и относительной степени полимеризации от степени превращения для вышеупомянутых предельных случаев. Значения длины «зипа» указаны на кривых. Для всех приведенных случаев передача, т. е.  $\sigma$ , равна нулю. Рис. 88 позволяет сравнить выход мономера, скорость и изменение степени полимеризации при любом сочетании инициирования

по закону случая и инициирования на концевых группах в случае как большого, так и малого «зипа». Независимо от способа инициирования большой «зип» сопровождается линейно убывающей скоростью, а кривые молекулярного веса вначале горизонтальны и лежат выше диагонали. В случае инициирования по закону случая и нулевого «зипа» кривые скорости и степени



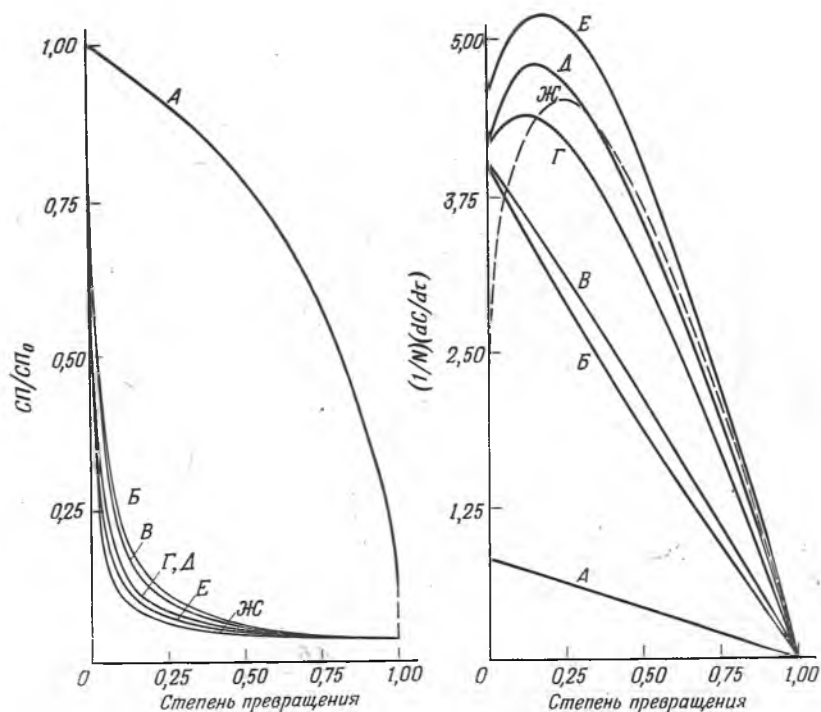
Р и с. 89. Влияние  $1/\varepsilon - 1$  и  $\sigma$  при постоянных  $N$  и  $L$  на относительную среднечисловую степень полимеризации и скорость выделения летучих веществ для деполимеризации с инициированием по закону случая [65].

$$N = 403; L = 4.$$

Кривая	$1/\varepsilon - 1$	$\sigma$
А	4029	0
Б	805	0
В	402	0
Г	268	1
Д	66,1	10
Е	4,3	100
Ж	7,9	150

полимеризации являются теми же, что и при простой деструкции по закону случая, причем кривая скорости проходит через максимум, а кривая СП почти точно совпадает с осями ординат и абсцисс. В случае инициирования на концевых группах нулевой «зип» характеризуется горизонтальной кривой скорости и диагональной кривой СП. В отсутствие передачи кривые СП, полученные при инициировании на концевых группах, не могут лежать ниже диагонали. При появлении передачи эти кривые будут смещаться по направлению к кривым, соответствующим беспорядочному процессу, т. е. инициированию по закону случая и нулевому «зипу».

К сожалению, почти ни один полимер нельзя свести к этим предельным случаям, хотя часто наблюдается близкое соответствие с процессом, протекающим по закону случая. Поэтому для того, чтобы разобраться в процессе деполимеризации, нужно получить теоретические кривые для промежуточных случаев. Для инициирования по закону случая промежуточные



Р и с. 90. Влияние  $1/\epsilon - 1$  и  $\sigma$  при постоянных  $L$  и  $N$  на относительную среднечисловую степень полимеризации и скорость выделения летучих веществ для деполимеризации с инициированием по закону случая [65].

$N = 403; L = 12.$

Кривая	$1/\epsilon - 1$	$\sigma$
А	404,0	0
Б	5,3	150
В	4,4	180
Г	2,7	300
Д	2,2	350
Е	2,0	400
Ж	1,0	400

процессы были исследованы с помощью электронной вычислительной машины [65]. Можно надеяться, что это исследование удастся распространить на промежуточные случаи процесса, характеризующегося инициированием на конечных группах.

На рис. 89—94 представлены теоретические кривые для инициирования по закону случая и указаны значения соответствующих параметров. На этих графиках можно видеть характер изменения молекулярного веса

и скорости выделения летучих веществ при данных значениях параметров, охватывающих широкую область промежуточных случаев.

Наибольшее значение  $N$ , с которым могла оперировать электронная вычислительная машина, было 403, а наибольшее взятое значение  $\sigma$  было

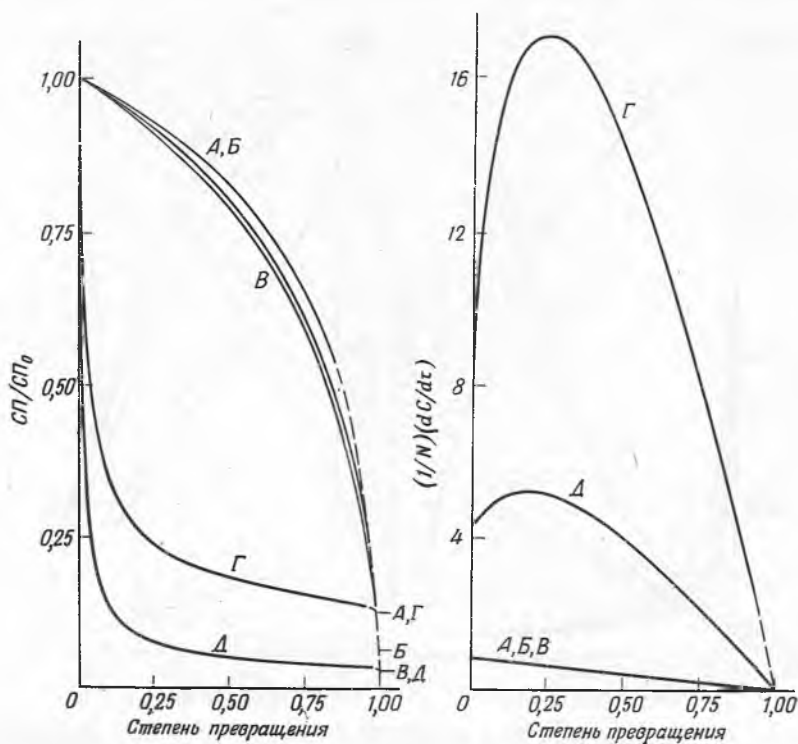


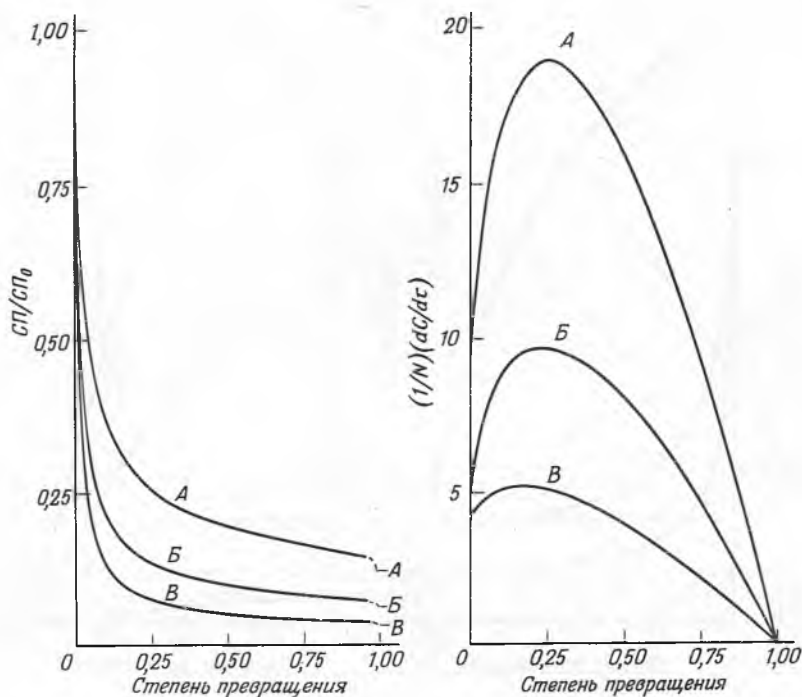
Рис. 91. Влияние  $\sigma$  и  $\epsilon$  при постоянных  $L$  и  $N/(1/\epsilon - 1)$  на относительную среднечисловую степень полимеризации и скорость выделения летучих веществ для деполимеризации с иницированием по закону случая [65].

Кривая	$N$	$\sigma$	$\epsilon$
$L = 12; N/(1/\epsilon - 1) = 1,0$			
A	102	0	0,0096
B	202	0	0,0049
B	403	0	0,0025
$L = 12; N/(1/\epsilon - 1) = 200$			
Г	100	400	0,66
Д	403	400	0,33

равно 400. К счастью, значение  $N = 403$  приближается к размерам обычных полимеров, и можно видеть, что в некоторых случаях отношение  $N/(1/\epsilon - 1)$  является критической величиной.

На рис. 89 показан ряд кривых для  $L = 4$  (испаряется только мономер). При этом значении  $L$  никаких максимумов скорости выделения летучих

веществ не наблюдается. Для того чтобы получить максимумы скорости, нужны высокие значения  $\sigma$  и значения  $L > 4$ . Значения  $L = 4$  приводят к максимумам на кривой скорости только при разложении, протекающем полностью или почти полностью по закону случая.



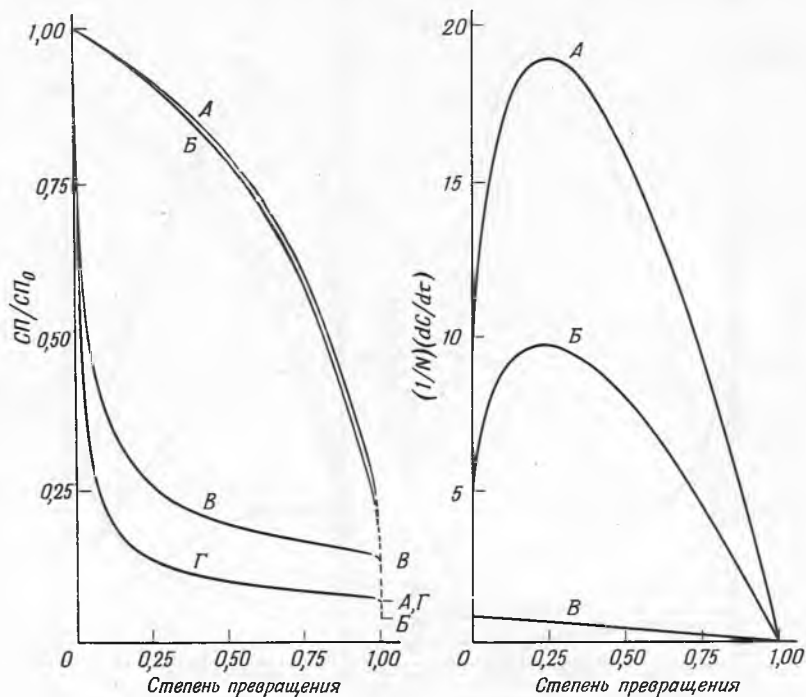
Р и с. 92. Влияние  $L$  при постоянных  $N$ ,  $\sigma$  и  $N/(1/\varepsilon - 1)$  на относительную среднечисловую степень полимеризации и скорость выделения летучих веществ для деполимеризации с иницированием по закону случая [65].

$N = 402$ ;  $\sigma = 400$ ;  $\varepsilon = 0,33$ ;  $N/(1/\varepsilon - 1) = 200$ ;  $A - L = 48$ ;  $B - L = 24$ ;  
 $B - L = 12$ .

Чем выше значение  $L$ , тем более вероятно возникновение максимума и тем ниже нужное для этого значение  $\sigma$ . При более высоких значениях  $L$  испаряется больше продуктов передачи цепи, т. е. осколков произвольного размера. На рис. 89 нет максимумов на кривых скорости. Скорость возрастает в основном в зависимости от  $1/\varepsilon - 1$  и  $\sigma$ , но влияния этих параметров взаимосвязаны (см. кривые  $E$  и  $Ж$ ). Изменяя только  $\sigma$ , можно получить любые изменения молекулярного веса, тогда как кривые скорости, хотя по форме и не очень отличаются друг от друга, все же претерпевают интересные изменения, которые будут рассмотрены вместе с экспериментальными данными для поли- $\alpha$ -метилстирола.

Рис. 90 соответствует  $L = 12$ ; кривые СП не очень изменились при изменении  $L$  (ср. с рис. 85). Однако при  $\sigma > 180$  появляются максимумы на кривых скорости. При  $\sigma = 400$  и  $1/\varepsilon - 1 = 1$  (кривая  $Ж$ ) кривая скорости приближается к кривой для процесса, протекающего по закону случая. Ни один из максимумов, найденных в ходе этого исследования,

не оказался справа от точки, отвечающей 26%-ной конверсии — величине, характеризующей деструкцию по закону случая. Целый ряд кривых по существу совпадает с кривой процесса по закону случая.

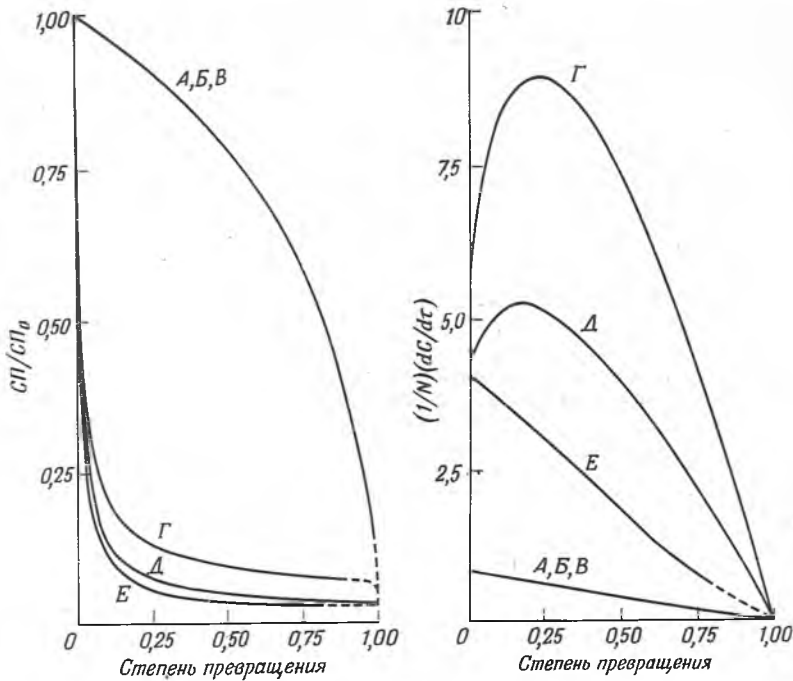


Р и с. 93. Влияние  $L$  при постоянных  $N$ ,  $\sigma$  и  $\varepsilon$  на относительную среднечисловую степень полимеризации и скорость выделения летучих веществ для деполимеризации с иницированием по закону случая [65].

Кривая	$L$	$N$	$\sigma$	$\varepsilon$
A	12	202	0	0,005
B	6	202	0	0,005
B	48	403	400	0,33
Г	24	403	400	0,33

На рис. 91 кривые СП и скоростей для случаев А, Б и В близки друг к другу или совпадают, указывая на то, что  $N/(1/\varepsilon - 1)$  является решающим фактором. Поэтому для малых  $\sigma$  и больших  $1/\varepsilon - 1$  результаты можно экстраполировать к более высоким значениям  $N$ .

Влияние  $L$  при постоянстве всех остальных параметров и большом значении  $\sigma$  показано на рис. 92. Эти данные аналогичны результатам, приведенным ранее в связи с деструкцией по закону случая [61, 62]. Графики, приведенные на рис. 93 и 94, указывают на то, что при большом «зипе» параметры  $1/\varepsilon - 1$  и  $L$  оказывают небольшое влияние или вообще не имеют значения. Однако при высоких значениях  $\sigma$  и коротких «зипах» величина  $L$  становится важной, даже если  $L/N$  постоянно.



Р и с. 94. Влияние  $L$  при постоянном  $N/(1/\epsilon - 1)$  на относительную среднечисловую степень полимеризации и скорость выделения летучих веществ для деполимеризации с инициированием по закону случая [65].  
 $L/N = 0,03$

Кривая	$L$	$N$	$\sigma$	$\epsilon$	$N/(1/\epsilon - 1)$
А	12	403	0	0,0025	1
Б	6	200	0	0,0056	1
В	4	134	0	0,0074	1
Г	12	403	400	0,33	200
Д	6	200	400	0,50	200
Е	4	134	400	0,60	200

### III. ПИРОЛИЗ ГОМОПОЛИМЕРОВ

Существуют различные методы разложения полимеров. Часто вещество подвергают деструктивной перегонке, пропуская его при атмосферном давлении через нагретую колонку [4]. Поскольку при этом происходит вторичное разложение димеров, тримеров и т. д., по сравнению с перегонкой при низком давлении выход мономера увеличивается, а связь между конечным результатом и структурой полимера ослабляется. Поэтому если хотят по продуктам разложения установить структуру полимера, то лучше проводить пиролиз на высоковакуумной установке, так как при этом легче выделить первичные продукты разложения. Однако даже если применяют образцы в виде тонких пленок, пиролиз осложняется тем, что исследуемое вещество находится в конденсированной фазе (обычно в виде очень вязкой жидкости), и, следовательно, при давлении меньше  $10^{-2}$  мм рт. ст. изме-

нение давления не влияет на реакции между промежуточными реакционноспособными продуктами и субстратом.

При пиролизе полимеров образуются продукты самого разнообразного состава и строения. В табл. 24 перечислены испаряющиеся при  $-80^{\circ}$  соединения, полученные при пиролизе трех различных полимеров. Хотя в каждом случае суммарный выход идентифицированных продуктов реакции по отношению к исходному полимеру невелик, относительная сложность продуктов очевидна. Чем больше число продуктов реакции, тем меньше выход мономера. Можно считать, что практически все вещества образуются за счет разрыва основной цепи полимера, за которым следует отрыв или присоединение атома водорода.

Таблица 24

Испаряющиеся при  $-80^{\circ}$  соединения, полученные при пиролизе полиэтилена, полипропилена и полиизобутилена [37, 39]

Полимер	Содержание во фракции, мол. %	Содержание от общего количества летучих веществ, полученных из полимера, вес. %	Полимер	Содержание во фракции, мол. %	Содержание от общего количества летучих веществ, полученных из полимера, вес. %
Полиэтилен <sup>а</sup>			Этан	1,8	0,03
Этилен	4,3	0,025	Аллен	0,7	0,02
Этан	12,4	0,076	Пропилен	6,9	0,16
Аллен	0,3	0,002	Бутадиен	0,8	0,03
Пропилен	5,2	0,045	Бутилен	16,8	0,50
Пропан	14,8	0,136	Бутан	12,8	0,40
Бутилен	24,6	0,282	Изопрен	0,3	0,01
<i>n</i> -Бутан	19,0	0,225	Пентадиен	1,3	0,05
Пентадиен	0,4	0,005	Пентен	19,7	0,74
Пентен	7,5	0,108	Пентан	11,2	0,44
<i>n</i> -Пентан	6,2	0,091	Гексадиен	2,3	0,10
Гексадиен	0,3	0,005	Гексен	11,0	0,50
Гексен	3,2	0,056	Гексан	7,0	0,33
<i>n</i> -Гексан	1,2	0,022	Бензол	3,0	0,13
Гептен-1	0,2	0,004		100,0	3,5
<i>n</i> -Гептан	0,4	0,008	Полиизобутилен <sup>в</sup>		
	100,0	1,1	Изобутилен	92,2	20,2
Полипропилен <sup>б</sup>			Изобутан	1,6	0,3
Ацетилен	0,3	0,004	Пентены	0,2	0,05
Этилен	4,1	0,06	Неопентан	6,0	1,5
				100,0	22,05

<sup>а</sup> Промышленный разветвленный продукт низкой плотности, молекулярный вес около 20 000.

<sup>б</sup> Получен полимеризацией на кислых катализаторах, разветвленный, молекулярный вес больше 10 000.

<sup>в</sup> Промышленный вистанекс, средневесовой молекулярный вес 1 500 000.

Данные, перечисленные в табл. 24 [37, 39], получены на высоковакуумной установке. Деструктивная перегонка дает более простые результаты, так как при этом обнаруживают только небольшие молекулы моно-



## Пиролиз аддиционных полимеров [33, 37, 38]

Полимер	Структурная единица	Выход мономера, вес. %	Энергия активации, ккал/моль	Скорость пиролиза при 350° вес. %/мин
Акрилаты				
Полиметилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	95	55—32	5,2—200
Полиметилакрилат	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	2	37	10
Стиролы				
Поли- $\alpha$ -метилстирол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	95	58 (65)	228,0
Поли- $\alpha$ -дейтеростирол	$\begin{array}{c} \text{D} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	70	58	0,268
Поли- $m$ -метилстирол	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 \end{array}$	45	59	0,900
Полистирол	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	42	58	0,235
Поли- $\beta$ -дейтеростирол	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{CHD}-\text{C}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	42	59	0,14
Алифатические углеводороды				
Полиизобутилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	~20	52	2,4



Полимер	Структурная единица	Выход мономера, вес. %	Энергия активации, ккал/моль	Скорость пиролиза при 350°, вес. %/мин
Полипропилен	$-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}-$	2	61	0,069
Полиэтилен (линейный полиметилен)	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-$	0,1	70	0,004
Полиэтилен (разветвленный)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	0,025	70	0,008
Поливинилциклогексан	$-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}-$ 	~0,1	52	0,450
Фторированные углеводороды				
Политетрафторэтилен	$-\text{CF}_2\text{CF}_2-$	>95	80	2·10 <sup>-6</sup>
Политрифторстирол	$-\text{CF}_2-\overset{\text{F}}{\underset{ }{\text{C}}}-$ 	75	67	2,4
Политрифторхлорэтилен	$-\text{CF}_2\text{CFCl}-$	28	50	0,2
Политрифторэтилен	$-\text{CF}_2\text{CFH}-$	<1	53	0,02
Поливинилиденфторид	$-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	<1	48	0,02
Поливинилфторид	$-\text{CH}_2\text{CHF}-$	<1	—	0,1
Невинильные полимеры				
Поли- <i>n</i> -ксилилен	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$	0	76	0,002
Полибензил	$-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$	0	53	0,006

Таблица 26

## Выход мономера при пиролизе диеновых полимеров [82]

Полимер	Выход мономера, вес. %	Полимер	Выход мономера, вес. %
Полибутадиен-1,3	1	Поли-2,3-диметилбутадиен-1,3	6
Натуральный каучук (креп)	2	Полиметилпентадиен-1,3	26
Балата	2	Полихлоропрен <sup>a</sup>	2
Полиизопрен (синтетический)	5		


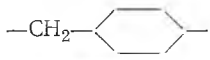
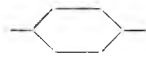
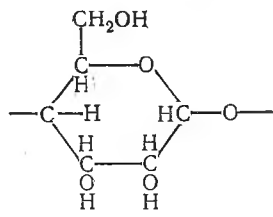
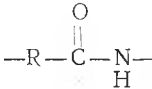
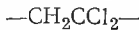
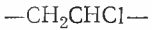
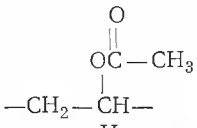
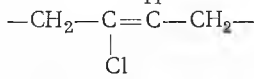
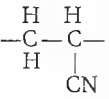
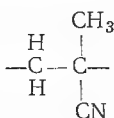
<sup>a</sup> Выделение HCl соответствовало 68% хлора, содержащегося в этом полимере.

мерного характера; однако для изучения структуры и механизма более полную информацию можно получить с помощью молекулярной перегонки.

При окончательном анализе эксперимента, проведенного в высоком вакууме, выход мономера уже сам по себе является хорошим критерием для обсуждения механизма деструкции (табл. 25—27).

Таблица 27

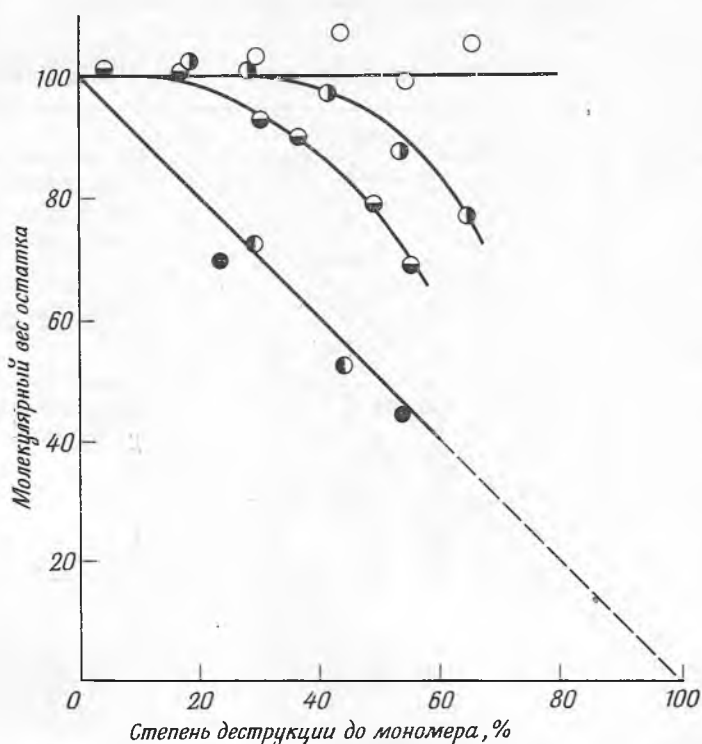
Основные продукты пиролиза различных полимеров

Полимер	Структурная единица	Основные летучие вещества	Литература
Поли- <i>n</i> -ксилилен		4% ксилола; толуол, бензол, метилстирол, метилэтилбензол	38
Полибензил		7% толуола; бензол, ксилол	37
Полифенилен		H <sub>2</sub>	84
Целлюлоза		Левоглюкозан; CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	35
Полиамиды		Различные углеводороды, CO <sub>2</sub>	1
Поливинилиденхлорид		HCl	84
Поливинилхлорид		HCl; бензол	19
Поливинилацетат		CH <sub>3</sub> COOH	
Полихлоропрен		HCl	82
Полиакрилонитрил		Небольшие количества HCN; акрилонитрил	79
Полиметакрилонитрил		~85% метакрилонитрила	20

## 1. МЕХАНИЗМЫ ДЕСТРУКЦИИ

## А. Полиметилметакрилат

Полиметилметакрилаты подвергались интенсивному исследованию [11, 13, 22]. В классических работах Мелвилла с сотрудниками показано, что при малом молекулярном весе скорость выделения летучих веществ не зависит от размера молекулы и что молекулярный вес остатка не меняется, пока степень



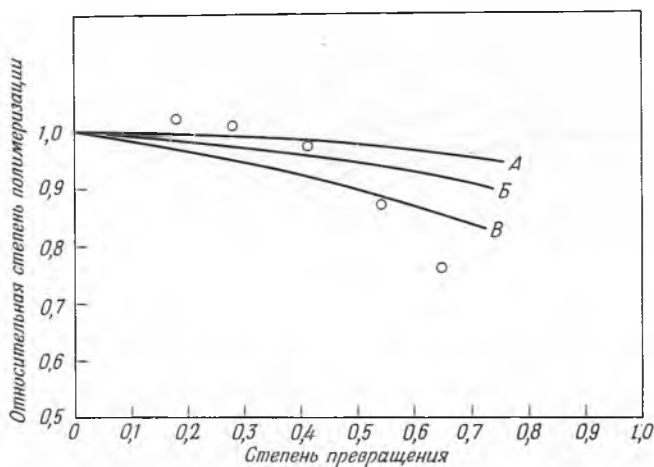
Р и с. 95. Изменение молекулярного веса при термической деструкции полиметилметакрилата [22].

Начальный молекулярный вес: ○ 44 300; ● 94 000; ● 179 000; ● 650 000; ● 725 000; молекулярный вес остатка выражен в процентах от начального молекулярного веса.

превращения не превышает 0,1—0,2. Из рис. 95 видно, что во время термического разложения молекулярный вес полимера стремится сохранить довольно высокое значение. Такое поведение до сих пор наблюдалось только для некоторых полиметилметакрилатов. В других случаях молекулярный вес сразу же начинает уменьшаться и часто резко падает до очень низких значений при низких степенях превращения. Основные выводы, сделанные Мелвиллом при изучении полиметилметакрилата, сводятся к тому, что инициирование пропорционально числу молекул и что длина «зипа» настолько велика, что большинство молекул распадается полностью. Отсюда логически следует инициирование на концевых группах [22], хотя существуют и другие возможности.

Рис. 96 позволяет сравнить с теорией экспериментальные данные для одного из полимеров, показанных на рис. 95. Теоретические кривые пост-

роены для случая инициирования на концевых группах и отсутствия передачи. Видно, что такая простая картина является хорошим приближением к действительности; но в то же время ясно, что более быстрое падение экспериментальных точек по сравнению с теоретическими кривыми указывает на более сложный характер процесса. Если исключить влияние диффузии, то это преждевременное отклонение качественно можно объяснить наличием слабо выраженной передачи [62], инициирования по закону случая [8] или обоими этими факторами. Видно, что длина «зипа»  $1/\varepsilon = 1$  составляет в данном случае около 3000.



Р и с. 96. Сравнение теоретической [62] и экспериментально найденной зависимости относительной среднечисловой степени полимеризации от степени превращения.

Начальный молекулярный вес 94 000;  $N = 1880$ ;  $\circ$  — экспериментальные данные [22]; A —  $\varepsilon = 10^{-4}$ ; B —  $\varepsilon = 2 \cdot 10^{-4}$ ; B —  $\varepsilon = 4 \cdot 10^{-4}$ .

На рис. 97 показана зависимость скорости выделения летучих веществ от степени превращения для двух образцов полиметилметакрилата. Полимер с молекулярным весом 150 000 — это промышленный материал, который разлагается при 240—270°, но только до степени превращения 0,5. Для того чтобы дальнейшее разложение произошло за приемлемый отрезок времени, нужно поднять температуру выше 300°, как и в случае полимера с молекулярным весом 5 000 000. Последний был получен при продолжительном выдерживании (больше года) при  $-30^\circ$ . Вообще для большинства образцов полиметилметакрилата характерна большая начальная скорость деструкции, которая падает до нуля при степени превращения меньше 0,5.

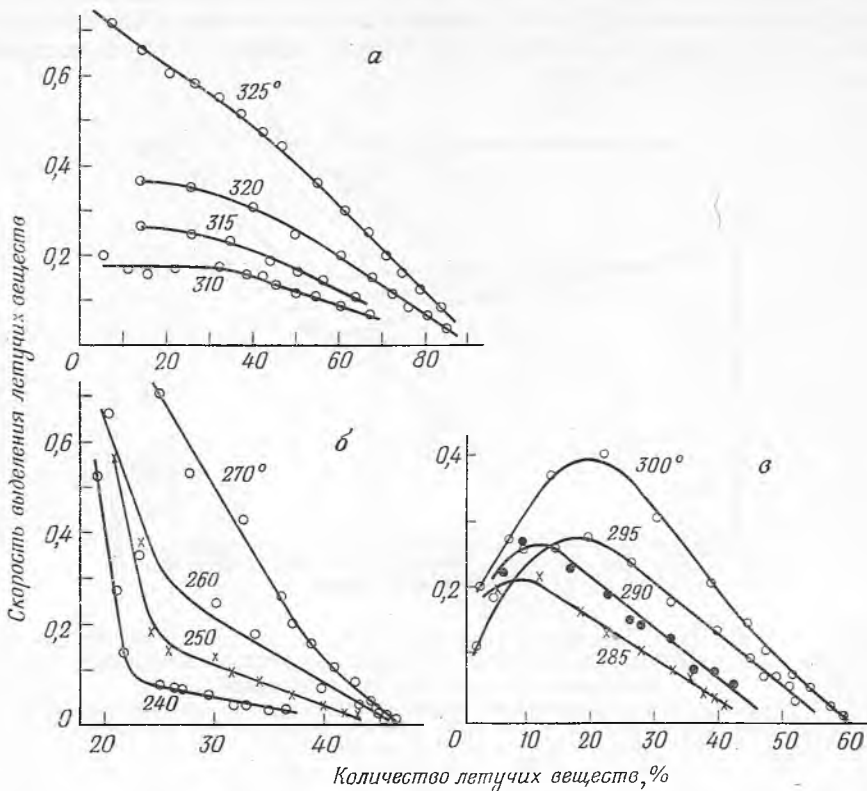
Начальная энергия активации деструкции для полимера с молекулярным весом 150 000, а также полимеров, полученных под действием света или перекиси бензоила [22], составляет около 32 ккал/моль. При более высокой степени превращения энергия активации доходит до 47 ккал/моль.

Теоретически было предсказано [28], что энергия активации должна зависеть от размера цепи исходного полимера, и получено соответствующее соотношение. Эта зависимость является следствием того, что если длина «зипа» больше, чем СП, молекулы полностью распадаются после каждого акта инициирования на концах молекул, и, следовательно, скорость разло-

жения определяется уравнением

$$dM/dt = 2k_1(W/m),$$

где  $k_1$  — скорость иницирования на концевых группах;  $W$  — вес исследуемого образца;  $m$  — молекулярный вес мономерного звена;  $dM/dT$  —



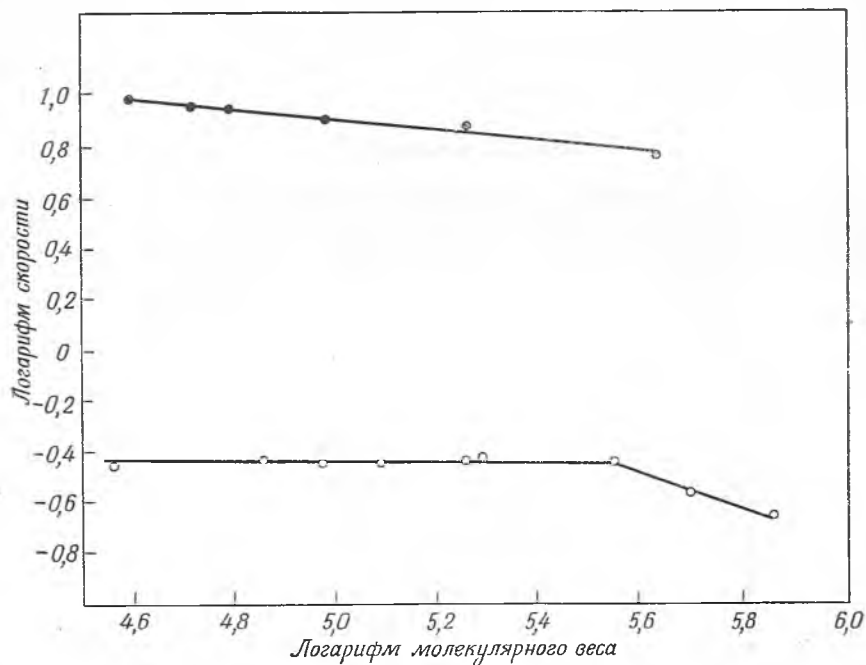
Р и с. 97. Скорость выделения летучих веществ при пиролизе акрилатных полимеров [87].  
 а — полиметилметакрилат,  $M = 5\,000\,000$ ; б — полиметилметакрилат,  $M = 150\,000$ ;  
 в — полиметилакрилат.

число молей мономера, образующихся за 1 сек. Если длина «зипа» значительно меньше, чем СП, то скорость выражается в виде

$$dM/dt = k_2(k_1W/k_4Nm)^{1/2},$$

где  $N$  есть СП. Таким образом, при небольшом молекулярном весе скорость не зависит от СП, а энергия активации равна  $E_1$ , в то время как при больших молекулярных весах скорость пропорциональна  $N^{-1/2}$ , а энергия активации равна  $E_1/2 + E_2 - E_4/2$ . Такое изменение в энергиях активации наблюдали при молекулярном весе, равном примерно 100 000 [11]. Исследованию подвергали [11] фракции полимера, полученного под действием окислительно-восстановительной системы (окислитель — перекись водорода). В этом случае молекулы должны иметь концевые гидроксильные группы, и поэтому тот факт, что иницирование на концевых группах все же происходит, вызывает некоторое удивление.

Доказательство инициирования на концевых группах можно получить из рис. 98, где в логарифмической форме представлена зависимость между скоростью и СП. Как это и должно быть при инициировании на концевых группах, в одном случае [22] скорости сначала не зависят, а потом начинают уменьшаться с увеличением размера молекул, причем наклон кривой, соответствующий большему размеру молекул, близок к  $-0,5$ . В другом случае [8] увеличение размеров молекул приводит лишь к небольшому



Р и с. 98. Логарифмическая зависимость начальной скорости выделения летучих веществ при деструкции полиметилметакрилата от среднечислового молекулярного веса.

○ данные работы [22]; ● данные работы [8].

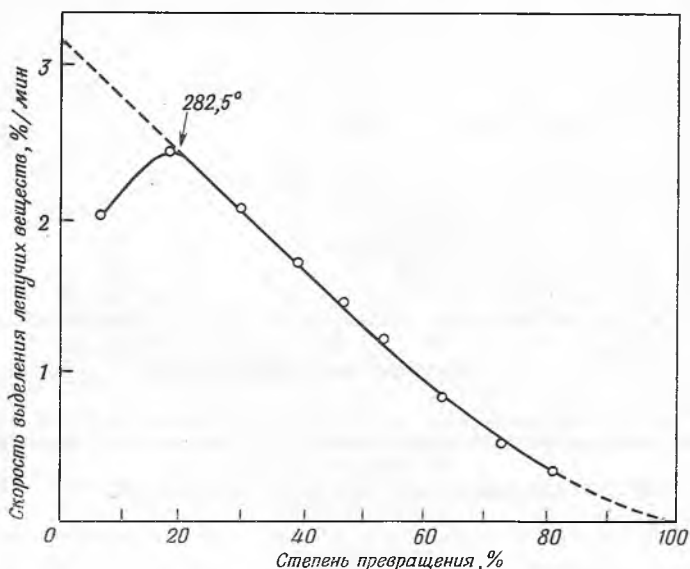
уменьшению скорости. Можно представить себе и другой переход. При очень большом молекулярном весе число концов падает до пренебрежимо малой величины, и можно предположить, что преобладающим становится инициирование по закону случая. Это предположение подтверждается тем, что полимер с молекулярным весом 5 000 000 (рис. 97) обладает энергией активации 55 ккал/моль. В этом случае скорость также не должна зависеть от СП. В большой работе, посвященной термической деструкции полиметилметакрилата, Брокхаус и Дженкел [8] для объяснения увеличения энергии активации при высокой конверсии предположили, что часть вещества участвует в инициировании по закону случая. Они сделали вывод, что ненасыщенные концевые группы иницируют деполимеризацию примерно половины полимера, полученного под действием перекиси бензоила, в то время как другая половина участвует в инициировании по закону случая, поскольку для этого вещества скорость сначала возрастает с СП, а затем при высокой СП становится постоянной. Такое поведение заметно отличается от поведения менее стабильного материала, показанного на рис. 98.

Недавно были получены теоретические соотношения [17, 18], пригодные для подобных полиметилметакрилату систем с полидисперсным исходным веществом и со смешанным иницированием.

При изучении фотоиницированной термической деполимеризации было найдено [13], что при малых молекулярных весах показатель интенсивности остается вблизи 0,5 и что существуют кинетические цепи, длина которых превышает величину степени полимеризации. Это было объяснено передачей цепи, которая, таким образом, существует даже для полиметилметакрилата, хотя, конечно, и в незначительной степени. Все же, для того чтобы полностью отделить влияние передачи от влияния иницирования по закону случая, нужно проделать еще очень большую работу.

### Б. Поли- $\alpha$ -метилстирол

При пиролизе поли- $\alpha$ -метилстирола, как и при пиролизе полиметилметакрилата, выход мономера составляет почти 100%. Кривые скоростей разложения поли- $\alpha$ -метилстирола указывают на большую длину «зипа»



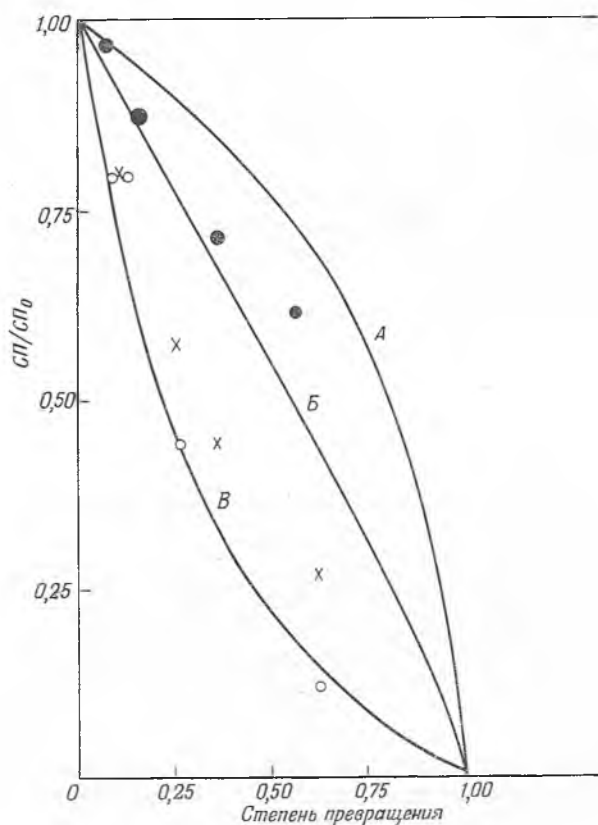
Р и с. 99. Типичная кривая скорости выделения летучих веществ при деструкции поли- $\alpha$ -метилстирола [9].

Стрелкой обозначена точка, где температура пиролиза достигла 282,5°.

(рис. 104). Слабо выраженные максимумы на рис. 104 в случае поли- $\alpha$ -метилстирола не имеют физического смысла [33], а связаны с неточностями эксперимента. Точно так же найдено, что при превращении на 90% скорость не стремится к нулю. Если проводить реакцию дальше, то получаются кривые, подобные приведенным на рис. 89 для случая заметной передачи цепи. Тщательный анализ скорости разложения при высокой степени превращения показывает (рис. 99), что в полном согласии с теорией (рис. 89) скорость стремится к нулю, когда превращение приближается к 100% [9]. Качественно это объясняется, по-видимому, тем, что количество мономера, отцепляющегося за один «зип», изменяется по мере того, как СП полимера



падает, так как в отличие от полиметилметакрилата СП поли- $\alpha$ -метилстирола начинает уменьшаться с самого начала реакции (рис. 100). Однако медленность падения СП является довольно редким явлением и свидетельствует в пользу большой длины «зипа». Поскольку, как будет показано далее, инициирование здесь протекает по закону случая, путем сравнения с расчетными кривыми молекулярного веса (рис. 89) можно приближенно



Р и с. 100. Изменение среднечисловой степени полимеризации при деструкции поли- $\alpha$ -метилстирола [9].

Начальный среднечисловой молекулярный вес:  $\circ$  120 000;  $\times$  620 000;  
 $\bullet$  97 000; — теоретические кривые; кривые А, Б и В соответствуют кривым В, Г и Д на рис. 89.

оценить длину «зипа». Экспериментальные точки для полимера с молекулярным весом 97 000 ложатся, по-видимому, несколько выше теоретической кривой Г на рис. 89. Поэтому примем  $N/(1/\varepsilon - 1) = 403/300$ . Для полимера с молекулярным весом 97 000  $N = 97\,000/59$ , и, следовательно,  $1/\varepsilon - 1 = 1230$  [9]. Как и в случае полиметилметакрилата, чем больше первоначальный размер, тем резче падает СП. Тот факт, что кривая располагается ниже диагонали, указывает на наличие передачи или инициирования, протекающих по закону случая. Наличие каких-либо слабых мест внутри молекул также должно вызвать резкое уменьшение молекулярного веса. Зависимость скорости от СП указывает на протекание инициирования по закону случая; такое поведение при пиролизе до сих пор отчетливо не наблюдалось ни для одного другого полимера.

На рис. 101 показано изменение начальной скорости в зависимости от среднечислового молекулярного веса [9]. Если длина «зипа» намного больше, чем СП, то при инициировании по закону случая начальная скорость пропорциональна СП. При больших значениях СП начальная скорость

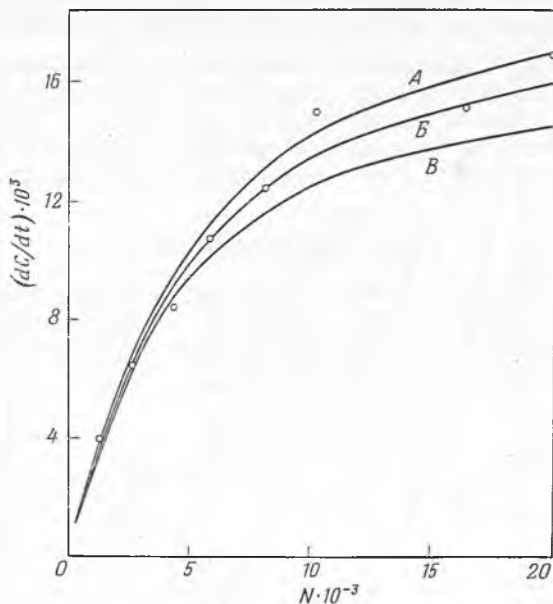


Рис. 101. Зависимость начальной скорости выделения летучих веществ при деструкции поли- $\alpha$ -метилстирола от  $N$  ( $2 \times \text{СП}$ ) [9].

— теоретические кривые, соответствующие инициированию по закону случая; O экспериментальные данные;  $dC/dt$  — количество веществ, улетучившихся за 1 мин.

не зависит от СП. Как видно из графика, экспериментальные данные не удовлетворяют ни одному из этих случаев. Общее выражение для зависимости начальной скорости от  $N$  имеет вид [65]

$$\frac{1}{k_1} \left( \frac{dC}{dt} \right)_0 = (1 + \sigma)(N - 4) - \frac{4s}{(N - 1)} + \frac{(N - 3)\sigma}{(N - 1) \cdot 2}, \quad (40)$$

где

$$s = \left( \frac{1 + \sigma}{4} \right) (N - 3 + L)(N - L - 1) - (2 + \sigma) \left( 1 - \frac{3\varepsilon}{4} \right) \left( \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^2} \right) \times \\ \times \left\{ \left( \frac{N - 3}{2} \right) \left( \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \right) - 1 - \left[ \left( \frac{L}{2} - 1 \right) \left( \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \right) - 1 \right] (1 - \varepsilon)^{(N - L - 1)/2} \right\}.$$

При  $\varepsilon \rightarrow 0$ ,  $N \gg L$  и  $L \gg 1$  можно воспользоваться приближением

$$(1/N) (dC/dt)_0 = k_1 (1 + \sigma/2) - k_1 (1 + \sigma/2) (\varepsilon N/6), \quad (41)$$

которое справедливо только для относительно малых  $N$ . Построив зависимость  $(1/N) (dC/dt)_0$  от  $N$ , можно провести прямую линию через точки с малыми  $N$ . Точка пересечения этой прямой с осью ординат даст значение  $k_1 (1 + \sigma/2)$ , а из наклона мы получим  $\varepsilon$ . Длина «зипа»  $1/\varepsilon - 1$ , полученная таким образом, равна 1340. Величина  $k_1 (1 + \sigma/2)$  равна  $3,42 \times 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$ , что является верхним пределом для  $k_i$ . Раздельное определе-

ние  $k_1$  и  $\sigma$  невозможно, и они не влияют на кривые зависимости начальной скорости от  $N$ , поскольку величина  $k_1(1 + \sigma/2)$  постоянна для данного  $\epsilon$ . Вследствие этого теоретическая кривая  $B$  на рис. 101 была вычислена в предположении, что  $\sigma = 0$ , а  $1/\epsilon - 1 = 1340$ . Были использованы и два других значения  $1/\epsilon - 1$ : одно на 10% ниже (кривая  $B$ ), другое на 10% выше (кривая  $A$ ). Можно видеть, что значение 1340 точно в пределах  $\pm 10\%$  и что поведение экспериментальных точек соответствует ходу теоретических кривых. В отличие от полиметилметакрилата не наблюдается больших изменений в энергии активации; значение, полученное при возрастающих  $N$ , было равно  $65 \pm 5$  ккал/моль. Как и для полиметилметакрилата, предполагается, что некоторую роль играет передача цепи, но пока нет никаких экспериментальных данных, на основании которых можно было бы отличить ее от инициирования по закону случая. Длины «зипа», вычисленные по начальной скорости и по уменьшению СП, хорошо совпадают (соответственно 1340 и 1120), однако никакие измерения не позволяют определить отдельно  $k_1$  и  $\sigma$ . Исследование термической деструкции высокомолекулярного поли- $\alpha$ -метилстирола (влияние концевых групп) связано со значительными трудностями получения полимеров, которое можно осуществить лишь с помощью ионных катализаторов.

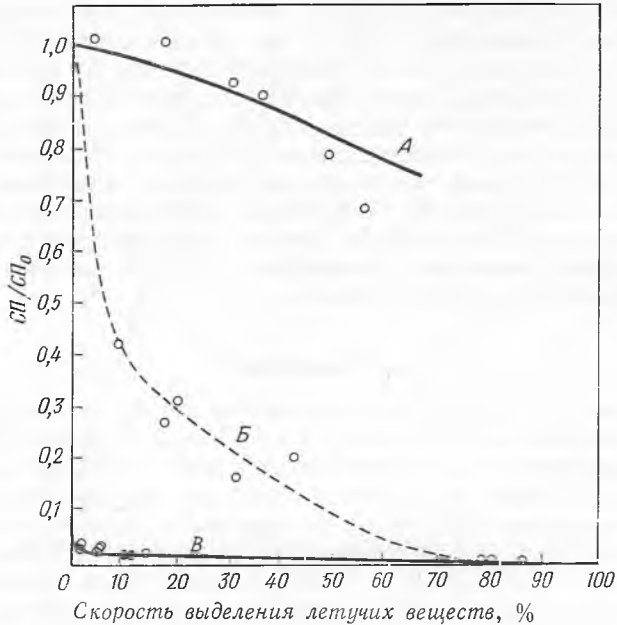
## В. Полиэтилен

Термическая деструкция полиэтилена протекает по механизму, совершенно противоположному механизму разложения двух ранее рассмотренных полимеров. Однако наличие разветвленности в полимере изменяет механизм, по-видимому, вследствие увеличения отношения внутримолекулярной передачи к межмолекулярной [87]. При пиролизе любого полиэтилена выделяется не более 1% мономера. Молекулярные веса полиэтиленов резко уменьшаются [48]. Методом инфракрасной спектроскопии было показано, что на начальных стадиях деструкции разветвленного полиэтилена винильные группы образуются медленнее, чем двойные связи других типов. Это указывает на преимущественный разрыв цепей по местам разветвлений или вблизи этих мест. Ход изменения среднечисловой СП для линейного полиэтилена (полиметилен, полученный полимеризацией диазометана под действием эфирата трехфтористого бора) представлен кривой  $B$  на рис. 102. Эта кривая показывает быстроту падения СП при разрывах, протекающих по закону случая. При конверсии в пределах 2% СП уменьшается в 1000 раз. Кривые скоростей для сильно разветвленного полиэтилена показаны на рис. 105. Отсутствие максимума и форма кривых указывают на реакцию с большой длиной «зипа»; с другой стороны, кривые линейных полимеров, имеющие максимумы, хорошо согласуются с теорией деструкции по закону случая. На рис. 103 приведена скорость выделения летучих веществ из линейного полимера с молекулярным весом около 5 000 000. Полагая  $L = 72$ , из величин максимумов можно непосредственно получить константы скоростей деструкции по закону случая. Были вычислены теоретические кривые, имеющие то же значение максимума; оказалось, что они хорошо согласуются с экспериментальными данными. Для константы скорости получено следующее выражение:

$$k = 1,93 \cdot 10^{16} e^{-68100/RT} \text{ сек}^{-1}. \quad (42)$$

Используя константы скорости, полученные из данных по скорости выделения летучих веществ, можно рассчитать теоретические кривые обратных величин СП и сравнить их с экспериментальными данными

(рис. 87). При  $L = 72$  расчетные кривые довольно хорошо согласуются с начальными экспериментальными точками. Подбор константы скорости не помогает полностью подогнать расчетные кривые к экспериментальным данным. Более высокие значения  $L$  позволяют получить необходимую форму теоретических кривых соответствующим образом (см. пунктирные кривые на рис. 87), однако необходимые для этого значения  $L$  неприемлемы, и нельзя подобрать такого одного значения  $L$ , которое удовлетворяло



Р и с. 102. Относительная среднечисловая степень полимеризации нелетучего остатка при деполимеризации [87].

Кривая	Полимер	Начальный молекулярный вес
А	Полиметилметакрилат	177 000
Б	Полистирол	230 000
В	Полиметилен	5 000 000

$A - Z = 2,5 \cdot 10^3$ ;  $B - Z = 3 + 12 ?$   
 $B$  — относительная степень полимеризации  $(\text{СП}/\text{СП}_0) \cdot 10$ ,  $Z = 0$ ,  $L = 72$ .

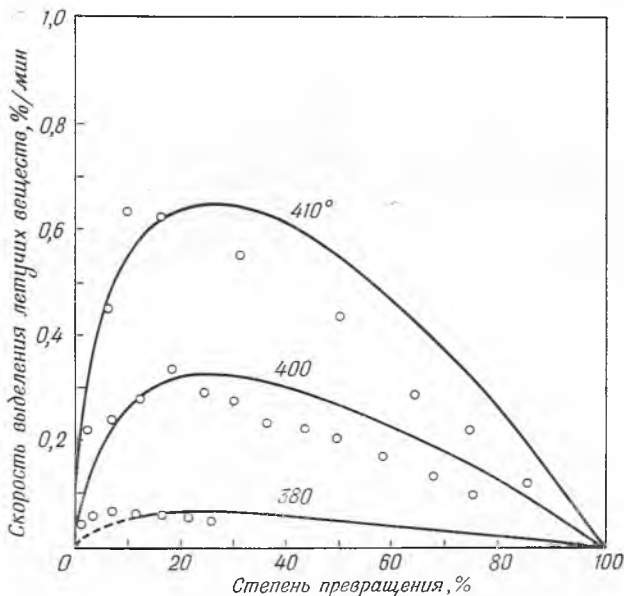
бы всем экспериментальным данным. Чем выше требуемое значение  $L$ , тем ниже температура (рис. 87). Предполагается, что такие расхождения могут быть вызваны большим и быстрым изменением вязкости в ходе пиролиза. Возможно также, что высокая начальная скорость деструкции связана с присутствием следов кислорода. Таким образом, деструкция линейного полиэтилена происходит в основном по закону случая; причиной этого являются межмолекулярная передача и, весьма вероятно, инициирование

по закону случая. Следовательно, если роль инициирования мала по сравнению с передачей, константа скорости суммарного процесса связана с элементарными актами следующим образом:

$$k = k_1 + k_3 R \approx k_3 R = k_3 (I/k_k)^{1/2}, \quad (43)$$

где  $I$  — скорость инициирования.

Различное поведение разветвленных полиэтиленов трудно интерпретировать. Влияние разветвлений на начальную скорость легко рассчитать [88].



Р и с. 103. Зависимость скорости выделения летучих веществ при пиролизе линейного полиэтилена от степени превращения [88].

— теоретическая кривая для деструкции по закону случая;  
 ○ экспериментальные данные.

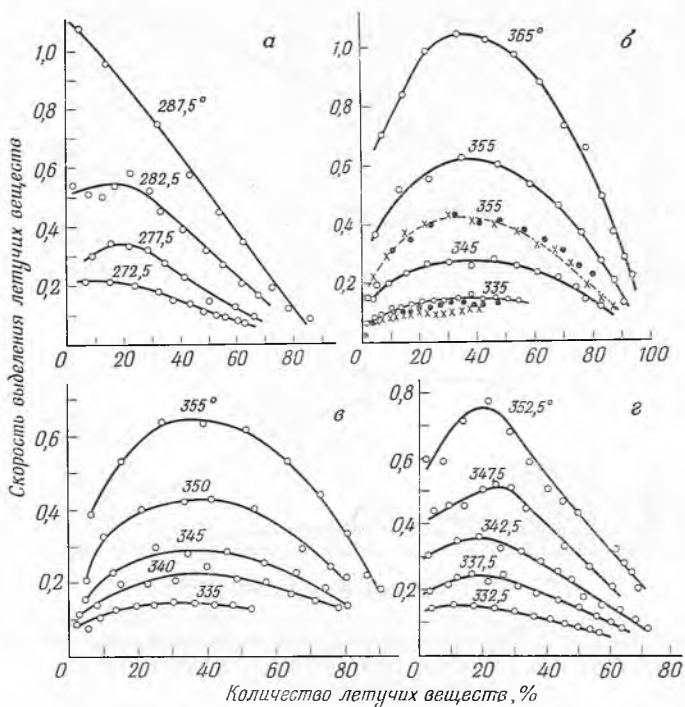
Для цепей с разветвлениями размером в  $S$  мономерных единиц ( $S < L$ ) начальная скорость определяется уравнением

$$(dC/dt)_0 (1/k) = [L(L-1)/N] + [S(S-1)/2] (b/N) + (k'/k) (Sb/N). \quad (44)$$

Здесь первый член соответствует образованию летучего вещества из линейной цепи. Второй член учитывает увеличение, обусловленное разветвлениями. Третий, и последний, член представляет собой поправку, учитывающую тот факт, что место разветвления может иметь другое, вероятно, большее значение константы скорости расщепления. Более полный расчет [57], проведенный в том же направлении, не объясняет отсутствия максимумов у разветвленного полиэтилена. Такое anomальное поведение, наблюдаемое и для других насыщенных алифатических полимеров (рис. 105), является доказательством внутримолекулярной передачи [87]. Возможно, различие в кривых скорости линейного и разветвленного полиэтиленов может быть использовано как аналитический способ обнаружения разветвленности в этих веществах.

## Г. Полистирол

Деполимеризация полистирола является примером деструкции по механизму промежуточного типа [36]. Выход мономера, составляющий в данном случае около 40%, имеет среднее значение между выходами мономеров для полиэтилена и полиметилметакрилата. Длина «зипа» при деполимеризации полистирола также, по-видимому, имеет промежуточную величину. Рис. 101 подтверждает эту точку зрения, так как кривая изменения СП имеет промежуточную форму. Скорость выделения летучих веществ приведена



Р и с. 104. Скорость выделения летучих веществ при пиролизе стирольных полимеров [87].

*а* — поли- $\alpha$ -метилстирол; *б* — полистирол, начальный молекулярный вес: ● 584 000, ○ 230 000, × 106 000; *в* — поли- $\alpha$ -дейтеростирол; *г* — поли-*м*-метилстирол.

на рис. 104. Вещества с молекулярным весом 584 000 и 106 000—это фракции образца, молекулярный вес которого равен 230 000. Благодаря фракционированию вещество, по-видимому, стало более чистым, и, следовательно, скорость его деструкции уменьшилась. С другой стороны, в изученных пределах степени превращения скорость не зависит от начального молекулярного веса. Начальные скорости могут зависеть от  $(СП)^{-1}$ , но, так же как и при любом распаде по закону случая, т. е. когда появляются кривые с максимумом, при степени превращения меньше 1% обнаружить влияние степени полимеризации практически невозможно. Максимумы скоростей наблюдаются при превращении, превышающем 25%,—обычно между 30 и 40%. Теоретической трактовки механизма, которая количественно описывала бы такое поведение, пока еще нет. Можно надеяться, что расчет систем с иницированием на концевых группах с помощью электронных вычислительных машин поможет выяснить эту проблему.

В работах [21, 85] показано, что зависимость скорости образования чистого мономера от степени превращения проходит через максимум и имеет практически ту же форму, что и аналогичная зависимость для суммарной скорости выделения всех летучих веществ. Этот результат указывает на то, что с увеличением степени превращения число участвующих в деполимеризации радикалов проходит через максимум. Поскольку молекулярный вес в течение реакции значительно падает, по крайней мере для промежуточных частиц, это можно объяснить иницированием на концевых группах. Недавно на основании этого было показано [16], что скорости, вычисленные по изменению СП, наблюдаемому экспериментально, очень хорошо совпадают с экспериментальной кривой скорости. Этот результат не означает, что в исходном полимере обязательно происходит иницирование на концевых группах. Механизм иницирования в исходном полимере может заметно изменяться в зависимости от метода получения полимера.

Грасси [21] предположил, что иницирование на концевых группах в общем случае более выгодно для деполимеризации, так как «эффект клетки» способствует рекомбинации больших радикалов, образующихся при разрывах внутри цепей, в то время как малые радикалы, образующиеся при разрыве концевых связей, легко отделяются от остальной части молекулы. Поскольку в более поздних работах [8, 9] уже описан ряд систем с иницированием по закону случая, преобладание иницирования на концевых группах весьма сомнительно, и, следовательно, не имеет смысла привлекать представление об эффекте клетки.

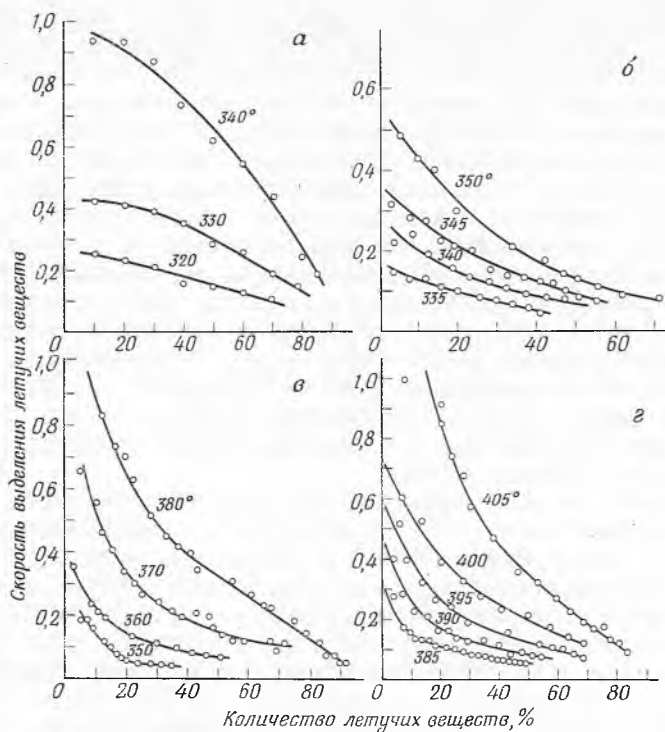
Относительно большее значение СП, при котором размер молекул в деструктирующем полистироле перестает быстро уменьшаться (рис. 102), указывает на длину «зипа» больше 3 (вычислено по выходу мономера). Поэтому необходимо предположить наличие заметной внутримолекулярной передачи. Межмолекулярную передачу или разрыв по закону случая, т. е. иницирование, считают ответственными за снижение СП. Криоскопическое исследование точек с высокой конверсией показало, что падение молекулярного веса достаточно плавно продолжается во всей области конверсии.

При исследовании дейтерированных полимеров найдено, что начальное падение молекулярного веса уменьшается вдвое, если стирол дейтерирован в  $\alpha$ -положении [86]. Это подтверждает по меньшей мере наличие межмолекулярной передачи. Более высокий выход мономера (70%) при пиролизе поли- $\alpha$ -дейтеростирола подтверждает, что появление немномерных продуктов связано с межмолекулярной и внутримолекулярной передачей. Количественное определение зависимости межмолекулярной передачи от внутримолекулярной основано на расчетах для систем с иницированием на концевых группах.

#### Д. Другие полимеры

На рис. 97 и 104—107 показан для сравнения ряд полимеров, сгруппированных по сходству структуры мономерного звена. Выходы мономеров для этих полимеров приведены в табл. 25. За исключением полимеров алифатических углеводородов, малый выход мономера связан с наличием максимумов на кривых скорости. Общая тенденция в выходах мономеров и характер кривых скорости подтверждают представление о том, что результаты термической деструкции определяются конкуренцией между деполимеризацией и межмолекулярной передачей [87]. Наличие передачи, межмолекулярной или внутримолекулярной, приводит к образованию немномерного вещества и, следовательно, уменьшает выход мономера. Представляется

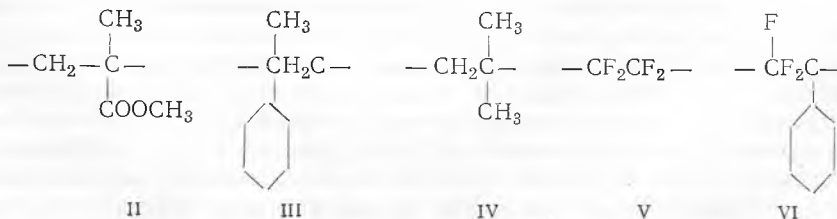
вероятным, что если в данной системе обнаружен один из типов передачи, то в некоторой степени присутствует и второй. Очевидно также, что малая доля межмолекулярной передачи будет сказываться более заметно на изменении СП, чем на выходе мономера. Как это следует из опыта работы с малыми молекулами, особенно легко отрываются при реакциях передачи атомы



Р и с. 105. Скорость выделения летучих веществ при пиролизе полимеров алифатических углеводородов [87].

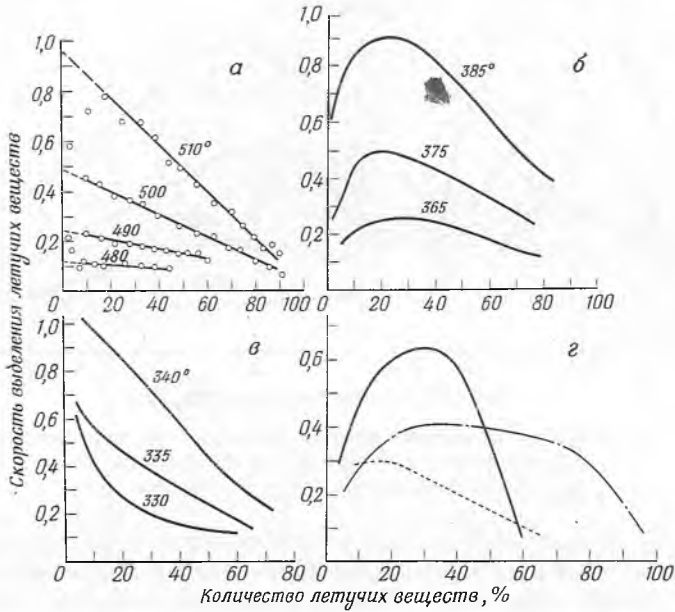
*a* — полиизобутилен; *b* — поливинилциклогексан; *v* — полипропилен; *z* — полиэтилен.

водорода от третичных атомов углерода. Атомы хлора также являются слабым местом, как и при передаче цепи в реакциях полимеризации. В передаче легче всего участвуют активные радикалы; стабилизация радикалов вследствие сопряжения или наличие пространственных затруднений уменьшает вероятность передачи. Монотонно убывающие скорости деструкции, а также повышенные выходы мономеров наблюдались для следующих типов полимеров, характеризующихся отсутствием атомов водорода у третичных атомов углерода:





На важную роль положения у третичного атома углерода указывалось ранее в связи с результатами по полидейтеростиролам [86]. Пониженный выход мономера и появление максимума на кривой скорости для политрифторхлорэтилена (рис. 106) объясняют неустойчивостью атома хлора по отношению к передаче. Во фторэтиленовых полимерах (рис. 106) передача атомов водорода очевидна, хотя образуется также и большое количество фтористоводородной кислоты.



Р и с. 106. Скорость выделения летучих веществ при пиролизе фторированных полимеров [87].

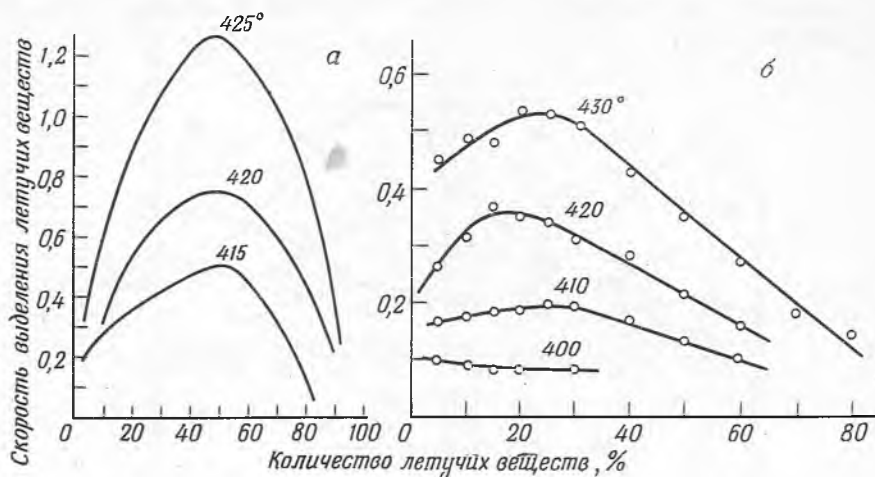
*a* — политетрафторэтилен; *б* — политрифторхлорэтилен; *в* — политрифторстирол; *г*: — — — политрифторэтилен при 400°, ——— поли-асимметричный дифторэтилен при 410°, ..... полифторэтилен при 375°.

Отсутствие максимума и относительно низкий выход мономера при пиролизе полимеров предельных углеводородов показывают, что преобладает внутримолекулярная передача [87]. Это справедливо для разветвленного полиэтилена, поскольку его кривая скорости отличается от соответствующей кривой, полученной для линейного полимера [88]. В пользу этого говорит также и простое структурное рассмотрение других полимеров предельных углеводородов [87]. Вообще, за исключением полимеров тетрафторэтилена, более высоким температурам соответствует более низкий выход мономера и максимумы на кривых скорости, обусловленные более интенсивной передачей.

На рис. 107 показаны скорости выделения летучих веществ для двух полимеров, в основной цепи которых имеются ароматические кольца. Оба эти полимера термически вполне стабильны, так как для их быстрого пиролиза необходимы температуры выше 400°, и характеризуются кривыми с максимумом, свидетельствующими о значительной роли процессов, протекающих по закону случая, в механизме их разложения.

Пиролиз полиамидов и полиэфиров изучен относительно мало [1, 80]. Однако эти полимеры отличаются от вышеописанных веществ в том отношении, что они намного чувствительнее к следам влаги и кислотных ката-

лизаторов, которые используются при их получении [80]. Обычно они характеризуются кривыми скорости с максимумом и образуют при пиролизе очень большое число летучих веществ, главным образом углеводородов. Эти данные говорят о том, что в целом деструкция протекает по закону случая. Однако образование при пиролизе этих полимеров значительных



Р и с. 107. Скорость выделения летучих веществ при пиролизе полимеров с феноленовыми группами в основной цепи [87].  
а — поли-*p*-ксилилен; б — полибензил.

количеств  $\text{CO}_2$  и чувствительность к кислотам подтверждают предположение о том, что при температуре пиролиза ( $300\text{--}350^\circ$ ) в полимере остается еще достаточное количество воды, чтобы в некоторой степени могло происходить и гидролитическое расщепление. Вряд ли до сих пор был исследован хотя бы один абсолютно сухой образец. Большие экспериментальные ошибки являются, по-видимому, наилучшим подтверждением этого [80].

## 2. ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ

В табл. 25 наряду с выходами мономеров приведены для сравнения найденные скорости выделения летучих веществ при  $350^\circ$  и энергии активации. Необходимо отметить, что эти значения относятся к отдельным изученным образцам. Ранее были рассмотрены возможные изменения этих значений в зависимости от метода полимеризации, размера молекул и предыстории образца.

Достаточно полные данные по энергиям активации кинетических стадий деполимеризации существуют только для полиметилметакрилата (табл. 28). Однако если допустить, что энергия активации обрыва для всех полимеров, перечисленных в табл. 28, имеет то же значение, что и для полиметилметакрилата [13], то для ряда полимеров можно оценить также и энергию активации иницирования. Эти оценки приведены в табл. 28 наряду с данными по теплоте полимеризации  $H_p$  и энергии активации роста цепи при полимеризации  $E_p$ . В таблице указаны также виды иницирования, если о них что-либо известно, и значения длины цепи  $N$  для тех случаев, когда от нее зависит энергия активации. Для полиэтилена и политетрафторэтилена нет данных по энергии активации роста в полимеризации, поэтому в таблице против этих полимеров стоят знаки неравенства. Кроме того, поскольку полиэти-

лен разлагается почти полностью за счет передачи [88], использованы данные, основанные на изучении газофазного процесса [49]. Хотя цифры, приведенные в табл. 28, остаются в значительной степени под вопросом, все же ясно, что энергии активации инициирования достаточно велики.

Таблица 28

Энергии активации (ккал/моль) для деполимеризации и полимеризации [9]

Полимер	Деполимеризация						Полимеризация	
	$E_0$ (суммарная)		$E_1$		$E_2$	$E_4^a$	$H_p$	$E_p$
	на концевых группах	по закону случая	на концевых группах	по закону случая				
Метилметакрилат	48 (малая $N$ ) 32 (большая $N$ )	58	48	99	18,5	20	13	5,5
$\alpha$ -Метилстирол		65		65	42,5	(20)	9	34
Стирол	58		88		24	(20)	17	7
Этилен	68		<116		>22	(20)	22	
Тетрафторэтилен	80		<104		$E_3 \sim 20$ >38	(20)	38	

<sup>a</sup> В скобках приведены произвольно выбранные значения.

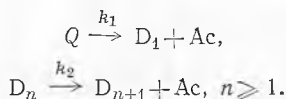
Энергия диссоциации участвующих в процессе связей равна, по-видимому, разности между значениями  $E_1$  и  $E_4$ . В некоторых случаях эта величина достаточно близка к среднему значению энергии диссоциации C — C-связи (80 ккал/моль). Большие значения энергии C — C-связи для полиэтилена и политетрафторэтилена подтверждают иницирование по закону случая. Предположение о том, что для этих полимеров  $E_4 = 20$  ккал/моль, может служить только для качественных выводов.

### 3. РАЗЛОЖЕНИЕ БОКОВЫХ ГРУПП

До сих пор обсуждались только такие полимеры, деструкция которых состоит в разрыве связей между звеньями основной цепи. Полимеры другого типа разлагаются путем разрыва связей между боковыми группами и основной цепью; при этом образуются малые молекулы и, как правило, углеродистый остаток. Реакция такого типа в некоторой степени происходит при пиролизе фторэтиленовых полимеров (рис. 106). Таким же образом разлагаются полимеры винилхлорида, винилиденхлорида и винилацетата. После отрыва первой молекулы HCl от поливинилхлорида или от поливинилиденхлорида в основной цепи образуется двойная связь, по отношению к которой атом хлора находится в аллильном положении [7]. Эти атомы

хлора примерно в 100 раз более чувствительны к атакам. Благодаря этому начинается легкое последовательное отщепление молекул HCl, начиная от мест, соседних с двойной связью. В результате образуется последовательность сопряженных связей, вызывающая изменение окраски полимера [7]. Структурные изменения (например, разветвленность), ведущие к появлению атомов хлора у третичных атомов углерода, могут облегчить первоначальное выделение HCl [14]. Способствовать образованию лабильных атомов хлора могут также и другие дефекты молекулы, образующиеся при полимеризации или при вальцевании полимера [14].

Аналогичный механизм был предложен для термической деструкции поливинилацетата [19], при которой образуются главным образом уксусная кислота и остаток:



Здесь цепная молекула  $Q$  превращается в цепь  $D_1$ , содержащую одну двойную связь; при этом выделяется молекула уксусной кислоты  $Ac$ . Последующие молекулы  $Ac$  отрываются от цепи намного легче ( $k_2 > k_1$ ). Обрыв цепи происходит тогда, когда реакция протекает на конце цепи или в некоторой точке со структурным дефектом, блокирующим дальнейшее образование молекул уксусной кислоты.

В начале реакции

$$\Sigma D_n = k_1 Q t, \quad (45)$$

$$dAc/dt = k_2 \Sigma D_n + k_1 Q \approx k_1 k_2 Q t, \quad (46)$$

$$2Ac = k_1 k_2 Q t^2. \quad (47)$$

Для ранних стадий реакции прямая линия для  $dAc/dt$  была получена экспериментально [19]. Дальнейшие исследования показали, что на кривых скорости имеются максимумы, сдвигающиеся в сторону меньших времен при более высоких температурах. В соответствии с предполагаемым механизмом этот максимум может появиться тогда, когда инициирование уравновешивается обрывом. Последовательность актов развития цепи будет в среднем иметь время жизни  $N/k_2$  сек, так как на образование каждой молекулы уксусной кислоты требуется  $1/k_2$  сек, а в полимерной молекуле имеется  $N$  единиц (среднечисловое значение). Следовательно, время, необходимое для появления максимума, будет временем жизни кинетической цепи. Из  $N/k_2 = t_{\text{макс}}$  можно вычислить  $k_2$ . Абсолютные константы скорости можно получить, комбинируя суммарную скорость и энергию активации со значениями  $k_2$ . Они равны

$$k_1 = 10^{8,85} e^{-33\,200/RT},$$

$$k_2 = 10^{8,5} e^{-20\,400/RT}. \quad (48)$$

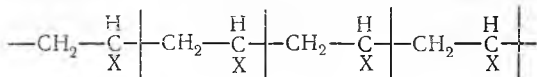
#### IV. ПИРОЛИЗ СОПОЛИМЕРОВ

##### 1. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НА ПРОДУКТЫ РАЗЛОЖЕНИЯ

Деструкция сополимеров, хотя она и может быть полезной для аналитических целей, изучена относительно мало [4, 46, 83]. Многие из опубликованных работ ограничиваются анализом продуктов. Особенно интересно, что при пиролизе сополимера мономер часто образуется со значительно меньшим выходом, чем из соответствующего гомополимера.

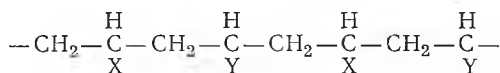
Была развита теоретическая трактовка деструкции сополимеров [83], которая связывает выходы мономера при пиролизе со строением и распределением мономерных звеньев в сополимере.

Рассмотрим винильный гомополимер



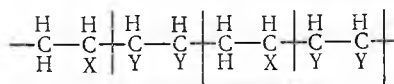
VII

При термической деструкции в результате разрыва связей в указанных местах образуется мономер. Разрыв других связей цепи приводит к такому же результату, если длина цепей очень велика и можно пренебречь концевыми эффектами. Таким образом, при пиролизе винильный полимер может разлагаться с разрывом связей, образованных в процессе полимеризации, или связей, которые были двойными связями в мономере. Первый тип связи в дальнейшем будем называть «внешней» связью, т. е. внешней по отношению к исходному мономерному звену, а второй — «внутренней» связью. Гомополимер может разлагаться с разрывом любого типа связи, и обычно нельзя различить, каким образом происходит деструкция. Пиролиз сополимеров может быть похожим на пиролиз гомополимеров и может отличаться от него. Следующие примеры иллюстрируют существующие возможности для чередующихся сополимеров состава 1 : 1. В случае сополимера типа



VIII

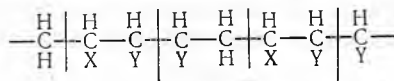
при разрыве как внутренних, так и внешних связей образуются одни и те же продукты. Таким образом, как и в гомополимере, строение сополимера не уменьшает вероятности образования мономера данного типа. Однако в сополимере IX, состоящем из мономерных звеньев  $\text{CH}_2\text{CHX}$  и  $\text{CHYCHY}$ , при разрыве внешних связей образуются исходные мономеры:



IX



При разрыве внутренних связей образуются «гибридные» мономеры, т. е. молекулы, содержащие осколки обоих первоначальных звеньев:



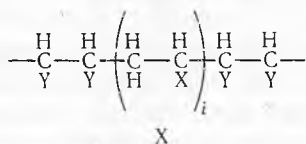
IX



Таким образом, возможны два типа деструкции, каждый из которых характеризуется своими продуктами разложения. Если вероятность обоих типов

деструкции одинакова и если выход мономерных веществ составляет 100%, то после пиролиза мы получим по 25% каждого из продуктов —  $\text{CH}_2\text{CHX}$ ,  $\text{CH}_2\text{CHY}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  и  $\text{CHXCHY}$ .

Однако в сополимере обычно мономерные звенья распределены более или менее беспорядочно и разрыв связей может происходить по закону случая. В общем случае в любом сополимере X существуют последовательности А-звеньев ( $\text{CH}_2\text{CHX}$ ), ограниченные с обеих сторон В-звеньями ( $\text{CH}_2\text{CHY}$ ):



Ясно, что гибридные продукты будут образовываться только на границах последовательности из  $i$  звеньев за счет разрыва внутренних связей мономерных звеньев и что образование гибридных мономеров вызывает снижение выхода двух исходных мономеров. По существу проблема состоит в том, чтобы связать выход мономеров с вероятностью существования границ между последовательностями и с отношением вероятностей разрыва внутренних и внешних связей мономерного звена, т. е. с долей внутренних мономерных связей, разорвавшихся при деструкции. Введем параметр  $\theta$ , определяемый следующим образом:

$$\theta = 2 \left( \frac{\text{Число разорвавшихся внутренних мономерных связей}}{\text{Число внутренних мономерных связей в полимере}} \right). \quad (49)$$

Очевидно, что при  $\theta = 1,0$  все связи разрываются с равной вероятностью, т. е. происходит деструкция по закону случая. Поскольку доля разорвавшихся внутренних связей может изменяться от 0 до 1, значение  $\theta$  может изменяться только в пределах от 0 до 2.

Кинетическая теория сополимеризации дает следующее уравнение для состава сополимера, выраженное через молярное отношение  $z = A/B$  мономеров А и В, образующих сополимер:

$$dB/(dA + dB) = (z + r_b)/(r_a z^2 + 2z + r_b). \quad (50)$$

Мольная доля звеньев В в сополимере равна  $dB/(dA + dB)$ , мольная доля звеньев А =  $1 - dB/(dA + dB)$ , а константы  $r_a$  и  $r_b$  представляют собой константы сополимеризации [2, 42, 60, 63]. Справедливость этого выражения проверена на многих примерах; значения  $r_a$  и  $r_b$  известны для многих пар мономеров.

Кроме того, теория сополимеризации [2, 60, 63] дает относительно простое выражение для последовательностей из А- или В-звеньев в цепи сополимера. Вероятность  $P_i(A)$  образования в данном сополимере последовательности из  $i$  А-звеньев, ограниченной В-звеньями, определяется как

$$P_i(A) = P_{ba} P_{aa}^{i-1} P_{ab} = \left( \frac{z}{z + r_b} \right) \left( \frac{r_a z}{r_a z + 1} \right)^{i-1} \left( \frac{1}{r_a z + 1} \right). \quad (51)$$

Здесь  $P_{ba}$ ,  $P_{aa}$  и  $P_{ab}$  обозначают относительные вероятности образования связей В — А, А — А и А — В в сополимере. Вероятность  $P_i(A)$  нормирована умножением на  $dB/(dA + dB)$ , так что произведение представляет собой долю А-последовательностей с длиной  $i$  от средней концентрации

А. Отсюда следует, что

$$dA/(dA + dB) = [dB/(dA + dB)] \sum_{i=1}^{i=\infty} iP_i(A). \quad (52)$$

При пиролизе сополимера, состоящего из звеньев типа  $\text{CH}_2\text{СНХ}$  и  $\text{СНУСНУ}$  и полностью распадающегося на мономерные продукты, выход А дается выражением

$$Y(A) = [dB/(dA + dB)] \sum_{i=1}^{i=\infty} [i - (\theta/2)] P_i(A). \quad (53)$$

Если  $\theta = 0$  и разрываются только внешние связи, то все звенья А выделяются в виде мономера, т. е.  $Y(A) = dA/(dA + dB)$ . Если  $\theta = 2$  и разрываются только внутренние связи, то на каждую последовательность из А-звеньев, находящуюся между В-звеньями, будет потеряна одна молекула А. В полимере, где все звенья А изолированы между звеньями В, мономер А совсем не выделяется, т. е.  $Y(A) = 0$ . Таким образом, потеря молекул мономера А при пиролизе равна  $\theta/2$  на каждую последовательность из А-звеньев; при беспорядочном разрыве связей ( $\theta = 1$ ) на каждую последовательность теряется  $1/2$  молекулы А. Окончательно уравнение для выхода мономера А имеет вид

$$Y(A) = \frac{dA}{dA + dB} \left( 1 - \frac{\theta}{2} \frac{1}{r_a z + 1} \right). \quad (54)$$

Выход мономера В описывается уравнением

$$Y(B) = \frac{dB}{dA + dB} \left( 1 - \frac{\theta}{2} \frac{z}{z + r_b} \right). \quad (55)$$

Очевидно, что образование новых веществ в результате потери исходных мономерных звеньев находит свое отражение в отрицательных членах приведенных выше уравнений. Выход этих гибридных продуктов, состоящих из осколков звеньев А и В, равен

$$\begin{aligned} Y'(A) &= \frac{dA}{dA + dB} \left( \frac{\theta}{2} \frac{1}{r_a z + 1} \right), \\ Y'(B) &= \frac{dB}{dA + dB} \left( \frac{\theta}{2} \frac{z}{z + r_b} \right). \end{aligned} \quad (56)$$

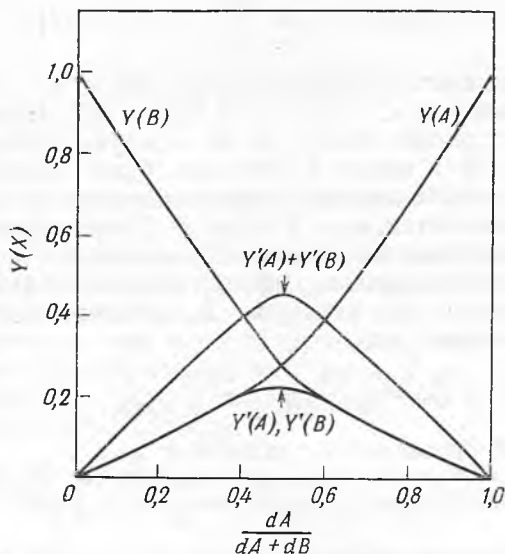
Для случая, когда сополимер состоит из звеньев типа  $\text{СНХСНХ}$  и  $\text{СНУСНУ}$ , выход  $\text{СНХСНУ}$  равен  $Y'(A) + Y'(B)$  или  $2Y'(A)$ .

Уравнение (56) имеет максимум в точке  $z = (r_b/r_a)^{1/2}$ , которая соответствует отношению мономеров, приводящему к сополимеру состава  $dA/(dA + dB) = 0,5$ . Величина максимума, равная  $\theta/4 [1 + (r_a r_b)^{1/2}]$ , имеет наибольшее значение при  $r_a r_b = 0$ .

Теоретические кривые зависимости выходов, вычисленных по уравнениям (54) — (56), от состава сополимера, вычисленного по уравнению (50), приведены на рис. 108. Были использованы следующие значения параметров:  $\theta = 1$ ,  $r_a = r_b = 0,1$ . Для  $\theta = 0$  или  $r_a r_b \rightarrow \infty$   $Y'(A)$  и  $Y'(B)$  равны нулю для всех значений  $dA/(dA + dB)$ , и в данном случае  $Y(A) = dA/(dA + dB)$  и  $Y(B) = dB/(dA + dB)$ . Следовательно,  $Y(A)$  и  $Y(B)$  изображаются пересекающимися прямыми диагональными линиями. При  $r_a = r_b = 0$  может образоваться только сополимер состава  $dA/(dA + dB) = 0,5$ . Сополимер не может иметь  $dA/(dA + dB)$  больше 0,5, если  $r_a = 0$ , а  $r_b$  имеет конечное значение, или меньше 0,5, если  $r_b = 0$ , а  $r_a$  имеет конечное значение. Если образуется только один гибридный мономер, то его

выход описывается верхней кривой с максимумом (рис. 108). Когда образуются два гибридных мономера, выходы обоих мономеров соответствуют нижней кривой.

Известно немного таких сополимеров, при пиролизе которых образуются только мономерные вещества, и обычно возникают дополнительные осложнения. Главное из них состоит в том, что в сополимерах отношение мономерных продуктов к немномерным, т. е. димерным, тримерным и т. д.,



Р и с. 108. Зависимость выхода мономера от состава сополимера [83].

Выход мономера вычислен по уравнениям (54) — (56), состав сополимера — по уравнению (50);  $\theta = 1$ ,  $r_a = r_b = 0,1$ .

может изменяться. Следовательно, приходится ввести дополнительную константу  $Y_0(A)$  (выход А из гомополимера А) и расширить понятие  $\theta$ . Поэтому уравнение для  $Y(A)$  принимает вид

$$Y(A) = Y_0(A) \frac{dA}{dA + dB} \left( 1 - \frac{\theta}{2} \frac{1}{r_a z + 1} \right). \quad (57)$$

Выражения для выходов других мономеров преобразуются аналогичным образом.

Теперь  $\theta/2$  обозначает не долю разорвавшихся внутренних связей, а только число звеньев А, потерянных на каждую последовательность А, и может принимать почти любые значения, включая и отрицательные, которые указывают на повышение выхода мономера по сравнению с гомополимером.

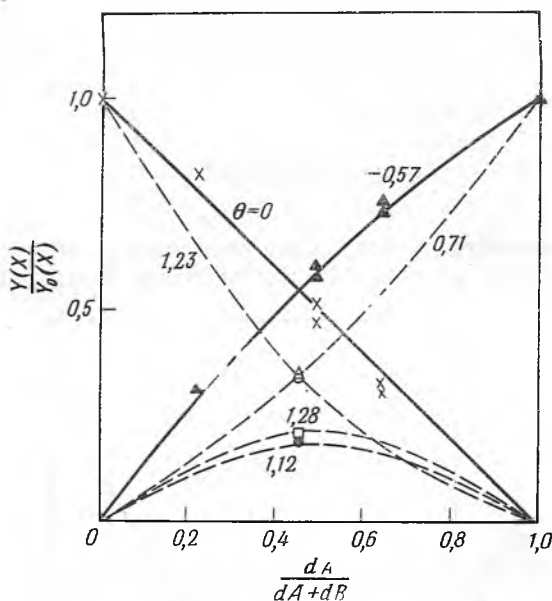
## 2. ВЫХОД МОНОМЕРОВ ПРИ ПИРОЛИЗЕ РАЗЛИЧНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

### А. Винильные сополимеры

Изложенную выше теорию можно иллюстрировать с помощью результатов, полученных на сополимерах стирола с метилметакрилатом и  $\beta$ -дейтеростирола с метилметакрилатом. Сплошными линиями на рис. 109



показаны результаты, полученные для сополимеров метилметакрилата со стиролом. Значения  $\theta$ , найденные экспериментально, также приведены на графике. Стрицательное значение  $\theta = -0,57$  для выхода стирола показывает, что в сополимере меньше образуется димера, тримера и т. д., которые в чистом полистироле снижают выход мономера до 42%. Выход метилметакрилата из гомополимера равен 100%, и, следовательно, дальнейшее увеличение его невозможно.



Р и с. 109. Относительный выход мономера при пиролизе сополимеров метилметакрилата со стиролом и метилметакрилата с  $\beta$ -дейтеростиролом [83].

— — — — — теоретический выход для сополимеров метилметакрилата со стиролом; — — — — — теоретический выход для сополимеров метилметакрилата с  $\beta$ -дейтеростиролом; экспериментальные данные:  $\blacktriangle$  — стирол,  $\times$  — метилметакрилат,  $\circ$  —  $\beta$ -дейтеростирол,  $\square$  — метилметакрилат,  $\bullet$  —  $\beta$ -дейтерометилметакрилат.

При пиролизе сополимера  $\beta$ -дейтеростирола с метилметакрилатом получают четыре мономерных продукта. Их выходы и значения  $\theta$ , определенные по выходам, показаны на рис. 109. Результаты, полученные для недейтерированных сополимеров, позволяют нам исправить значения  $\theta$ , учитывая влияние большого количества мономера, образующегося при пиролизе полистирола, и изменения отношения мономерных продуктов к мономерным, вызванного сополимеризацией. Для этого нужно для стирола вычесть  $0,57/2$  из  $1,28$ , а для  $\beta$ -дейтеростирола прибавить  $0,57/2$  к  $0,71$ . Исправленные экспериментальные значения  $\theta$ , полученные по выходу каждого мономера, даны в табл. 29.

Достаточно хорошее постоянство  $\theta$  свидетельствует в пользу изложенной трактовки. Поскольку это значение по существу равно 1, разрыв связей происходит по закону случая, т. е. при пиролизе образуется только половина первоначальных звеньев. Качественные результаты, полученные при

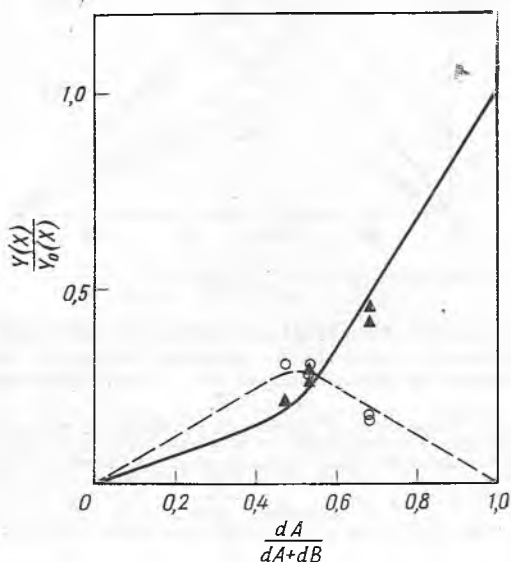
изучении сополимеров  $\beta$ -С<sup>14</sup>-стирола с *n*-метилстиролом и *m*-метилстиролом [46], также указывают на  $\theta \approx 1$ , т. е. на разрыв связей по закону случая.

Таблица 29

Экспериментальные значения  $\theta$   
для некоторых мономеров

Мономер	$\theta$
$\beta$ -Дейтеростирол	1,00
Метилметакрилат	1,23
Стирол	0,99
$\beta$ -Дейтерометилметакрилат	1,12

Данные по термической деструкции сополимеров стирола с диметилфумаратом представлены на рис. 110. Гибридными мономерами могут быть



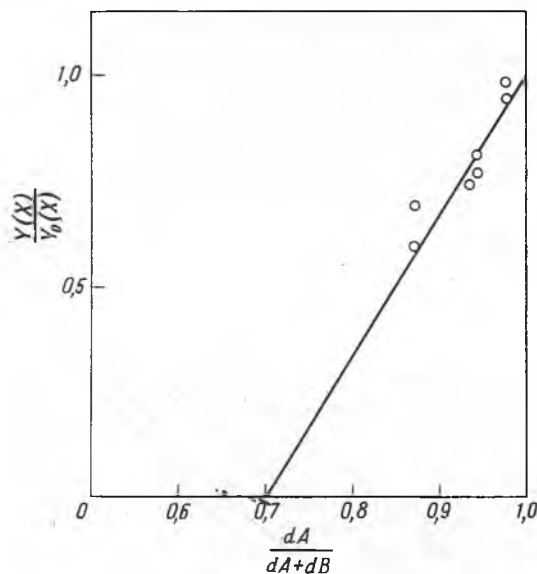
Р и с. 110. Относительный выход мономеров при пиролизе сополимеров стирола с диметилфумаратом [83].

Экспериментальные данные:  $\blacktriangle$  стирол;  $\circ$  метилакрилат;  $\theta_a = \theta_b = 1,25$ .

метилакрилат и  $\beta$ -фенилметилакрилат. Однако  $\beta$ -фенилметилакрилат, так же как и диметилфумарат, недостаточно летуч для того, чтобы его можно было определить с помощью масс-спектрометра без обогреваемой системы напуска. Поэтому на рис. 110 указаны только два продукта. Пунктирная линия относится к метилакрилату, сплошная — к стиролу. При расчете этих кривых использованы значения  $r_a = 0,21$ ,  $r_b = 0,025$  и  $\theta = 1,25$ . Экспериментальные точки достаточно хорошо совпадают с этими теоретическими кривыми. Согласно полученным данным, процесс происходит в основном по закону случая с несколько более частым разрывом внут-

ренных связей мономерных звеньев; доля разорвавшихся внутренних связей составляет 0,63.

На рис. 111 показаны результаты деполимеризации ряда сополимеров стирола с метилкротонатом. В данном случае единственным выделенным и идентифицированным продуктом было одно из исходных веществ — стирол. Эти полимеры содержат большой избыток стирола вследствие малой активности метилкротоната в сополимеризации. При расчете теоретической кривой использованы значения  $r_a = 16$ ,  $r_b = 0$  и  $\theta = 4,75$ . Такая величина  $\theta$  означает, что при пиролизе теряется 2,36 молекулы стирола на каждую последовательность стирольных звеньев. Вследствие отсутствия гибридных



Р и с. 111. Относительный выход стирола при пиролизе сополимеров стирола с метилкротонатом [83].

○ экспериментальные данные;  $\theta = 4,75$ .

мономеров потерю стирола нельзя связать с долей разорвавшихся внутренних связей. Большое значение  $\theta$  указывает на повышенное образование димера, тримера и т. д.

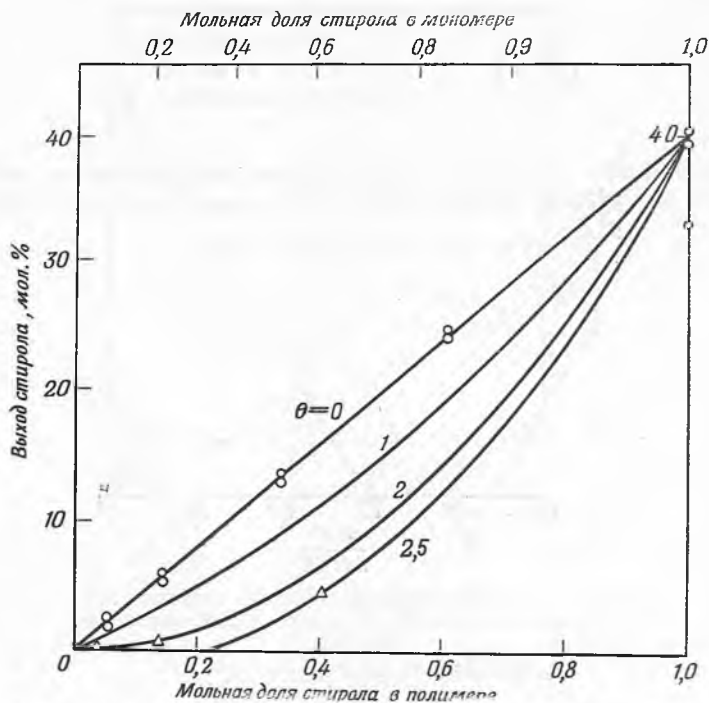
Из сополимера метилметакрилата со стильбеном метилметакрилат выделяется полностью [83], а стирол вообще не обнаружен. Это значит, что  $\theta = 0$ , т. е. внутренние связи совсем не разрываются. По-видимому, при разложении этого сополимера связь  $\text{CHC}_6\text{H}_5 - \text{CHC}_6\text{H}_5$  не разрывается. При пиролизе сополимеров стирола с  $\alpha$ -метилстиролом, а также с *m*- и *n*-метилстиролом [83], как правило, исходные мономеры выделяются полностью. Этого следовало ожидать, так как никакие гибридные мономеры здесь не могут образоваться.

Приведенная выше теория пиролиза сополимеров предполагает соединение мономерных звеньев по типу «голова к хвосту». Наличие структур «голова к голове» и «хвост к хвосту» очень осложнило бы положение. Однако само по себе согласие теории с экспериментальными данными указывает на незначительную роль этих структур в образовании продуктов пиролиза. Это согласуется также с нашими общими представлениями о структуре полимеров.

### Б. Диеновые сополимеры

При пиролизе сополимеров стирола с бутадиеном, стирола с изопреном и метилметакрилата с изопреном, а также и гомополимеров, состоящих из перечисленных выше диеновых мономеров, выходы мономеров, как правило, очень невелики. Как это видно из табл. 26, выходы мономеров из гомополимеров составляют от 1 до 5%. Поэтому с достаточной точностью можно изучить только выход винильных мономеров.

На рис. 112 приведены результаты, полученные для сополимера стирола с бутадиеном. Кривые выхода стирола из сополимера ложатся значительно



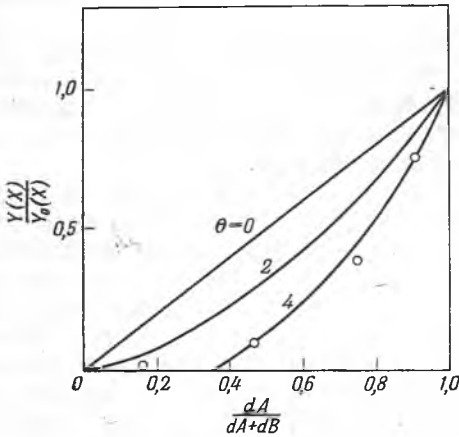
Р и с. 112. Выход стирола при пиролизе смесей полистирола с полибутадиеном и сополимеров стирола с бутадиеном [83].

Экспериментальные данные: ○ смеси; △ сополимеры.

ниже диагонали, на которую они должны были бы попасть, если бы выход был пропорционален количеству стирола в сополимере. Результаты пиролиза смеси гомополимеров стирола и бутадиена показывают, что причиной этого является структура сополимера. Выход стирола из смеси пропорционален содержанию в ней стирола. Выход не изменяется, если к сополимеру добавить 2% фенил- $\beta$ -нафтиламина, кумината, ацетата калия, дифенилртути и перекиси бензоила. По-видимому, выходы определяются взаимным расположением звеньев цепи. Как видно из рис. 113 и 114, аналогичные результаты получены и для других диеновых сополимеров. Экспериментальные значения выходов, показанные на рис. 112—114, не совпадают с теоретическими кривыми, построенными при одном значении  $\theta$ ; при увеличении мольной доли винильного мономера наблюдается тенденция к сдвигу в сторону более высоких значений  $\theta$ . Величина  $\theta = 4$  означает, что на каж-

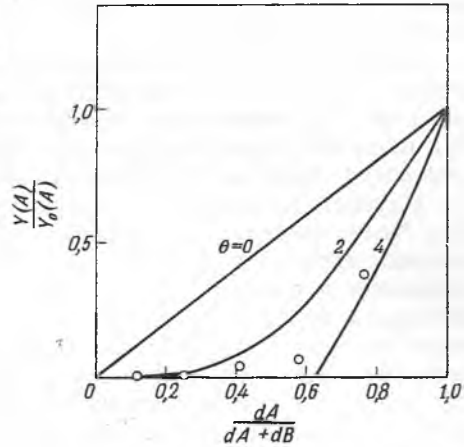
дую последовательность теряются две мономерные молекулы. Поэтому при малых значениях  $dA/(dA + dB)$ , когда лишь немногие из последовательностей содержат больше двух звеньев, теряется практически весь мономер. Поскольку соединения с малыми молекулами, которые можно было бы связать с потерянным веществом, не обнаружены и большая часть продуктов состоит из димеров, тримеров и т. д., следует заключить, что потерянный мономер связывается с диеновыми звеньями в большие «содимеры», «сотримеры» и т. д.

Кривая зависимости выхода диенового мономера от состава сополимера имеет максимум. Это показывает, что изоляция звеньев, склонных к преиму-



Р и с. 113. Относительный выход стирола при пиролизе сополимеров стирола с изопреном [83].

○ экспериментальные данные.



Р и с. 114. Относительный выход метилметакрилата при пиролизе сополимеров метилметакрилата с изопреном [83].

○ экспериментальные данные.

ущественному образованию димеров и т. д., между звеньями со значительно меньшей склонностью к этому уменьшает способность звеньев первого типа к образованию димеров. Однако, так как ни в одном случае выход диеновых мономеров не превышал нескольких процентов, количественно и с достаточной тщательностью этот эффект не исследовали.

При  $\theta = 4$  выход звеньев А будет падать до нуля, если в соответствующих последовательностях содержится меньше двух звеньев А. Поэтому кривая для  $\theta = 4$  на рис. 114 пересекает ось абсцисс при  $dA/(dA + dB) = 0,63$ . При меньших значениях  $dA/(dA + dB)$  теоретические выражения дают не имеющие смысла отрицательные значения выхода.

Из всего этого ясно, что пиролиз сополимеров, если его использовать так, как это описано выше, является потенциально мощным методом анализа полимеров. Применение этого метода представляет большие возможности для различения смесей полимеров от блок-, привитых и других сополимеров.

### 3. КИНЕТИКА ДЕСТРУКЦИИ СОПОЛИМЕРОВ

Скорости деструкции сополимеров изучены относительно мало [23, 27]. Определена скорость выделения летучих веществ для сополимеров стирола с *m*-дивинилбензолом [27] и метилметакрилата с гликольдиметакрилатом [23]. В каждом случае было выделено всего несколько процентов второго мономера. Априори можно было ожидать, что влияние небольшого числа

сшивок в соединении со структурой, по существу идентичной структуре первого мономера, вряд ли будет особенно заметно.

В случае сополимера метилметакрилата это предположение, по-видимому, оправдывается, и заметных эффектов не обнаружено. Несколько меньшие экспериментальные значения скоростей можно объяснить меньшей скоростью выделения мономера из образцов. Это объяснение представляется разумным, так как сшитые полимеры плавятся значительно хуже.

При пиролизе стирольного сополимера наблюдается отчетливый индукционный период. Различие в поведении сополимеров может быть обусловлено их неплавкостью, а также неодинаковыми механизмами, т. е. длинами «зипа». В стирольном сополимере передача может быть уменьшена влиянием пространственной сетки.

Увеличение числа поперечных связей в сополимере стирола с большими количествами ди- и тривинилбензола [91] приводит к тому, что скорость выделения летучих веществ значительно уменьшается, а остаток увеличивается. При пиролизе гомополимеров ди- и тривинилбензола углеродистый остаток составляет около 50% первоначального веса образца.

Изучали также сополимер метилметакрилата с акрилонитрилом [23]. Как было найдено, присутствие небольших количеств второго мономера заметно уменьшает скорость разложения. Кроме того, энергия активации уменьшается с 32 до 10 ккал/моль в течение первой трети реакционного периода, а молекулярный вес быстро падает, что резко отличается от поведения полиметилметакрилата. Эти результаты, в частности более резкое уменьшение молекулярного веса, служат хорошим подтверждением того, что радикалы, вместо того чтобы отщеплять мономер, атакуют  $\alpha$ -водород акрилонитрильного звена. Таким образом, по мере увеличения содержания акрилонитрила в сополимере характер пиролиза меняется от процесса с большой длиной «зипа» до процесса с коротким «зипом». На этой основе можно объяснить многие из полученных экспериментальных результатов.

## V. ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТЕЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

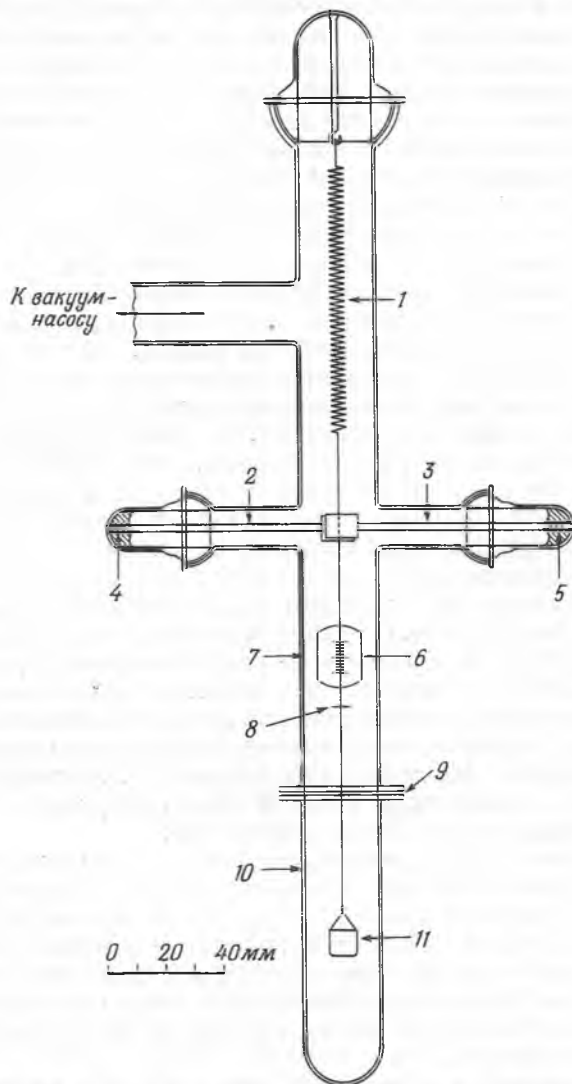
Существуют два основных метода измерения скоростей деструкции полимеров: 1) измерение потери в весе образца и 2) измерение количества образовавшихся паров. Второй метод может быть как динамическим, так и статическим. Если при пиролизе образуются продукты, не испаряющиеся при комнатной температуре, то вес паров при комнатной температуре не равен потере в весе. Поэтому применение этих двух методов и полученные с их помощью сведения могут значительно различаться.

### 1. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Простейший метод измерения потери в весе состоит в том, что образец полимера весом 1—10 г периодически нагревают в токе инертного газа [43, 89] или в вакууме и периодически взвешивают. При этом образец перед соприкосновением с воздухом нужно охладить до комнатной температуры; температура реакции и, следовательно, скорость должны быть невысокими. Это необходимо для того, чтобы во время нагревания и охлаждения потеря в весе была незначительна.

Более изящный метод состоит в применении пружинных весов, позволяющих производить непрерывное взвешивание полимера, подвергаемого пиролизу в вакууме [31]. Схема таких весов, которые применялись при многих исследованиях полимеров, показана на рис. 115. Лучше использовать

вольфрамовую пружину, а не кварцевую, особенно из-за более быстрого затухания колебаний. К тому же вольфрам не такой хрупкий, как кварц.



Р и с. 115. Вольфрамовые пружинные весы для исследования пиролиза полимеров [31].

Эти весы были рассчитаны на нагрузку от 0 до 100 мг. Как установлено, растяжение пружины воспроизводится с ошибкой  $\pm 2$  мк, что соответствует  $\pm 0,013$  мг.

На рис. 115 показаны детали конструкции. Пружина 1 из отожженной вольфрамовой проволоки диаметром 0,076 мм имеет 45 витков с внешним диаметром 6 мм. Общий вес пружины, включая удлинения на обоих концах, составляет примерно 100 мг. Эта пружина вставлена в пирексовую трубку 10 и подвешена на пирексовом стержне, припаянном к верхнему концу шарового шлифа, закрывающего трубку. Шаровой шлиф служит для центри-

рования пружины в трубке 7. На нижнее удлинение пружины подвешивают платиновый тигель 11, вес которого 368,2 мг. Длина пружины, подвешенной без тигля, равна 40 мм, а с тиглем — 95 мм. Фрикционные зажимы 2 и 3 служат для удерживания пружины в центральном положении и в растянутом до нормальной длины состоянии (95 мм) при снятом тигле или при поворотах весов. Зажимы состоят из двух небольших латунных пластин, покрытых тонкими листочками каучука со стороны, обращенной к пружине. Эти зажимы прикреплены к латунным стержням, жестко соединенным с шаровыми шлифами 4 и 5 апъезоновой замазкой. Если зажимы находятся в вертикальном положении, то скользящим перемещением шаровых шлифов в горизонтальной плоскости можно зажать или освободить пружину. Указатель 8 (проволочка из фосфористой бронзы диаметром 0,025 мм) закреплен на вольфрамовой проволоке удлинения пружины твердой апъезоновой замазкой. Нижнюю часть стеклянного сосуда 10 присоединяют к верхней части 7 с помощью притертого соединения 9 на смазке. Для отсчета показаний вольфрамовых пружинных весов используют чувствительный катетометр с ценой деления 1 мк, микроскоп которого должен перемещаться в вертикальном и горизонтальном направлениях. Различия в коэффициентах линейного расширения катетометра и подставки, на которой крепятся весы, влияют на положение указателя пружинных весов 8 относительно линий отсчета катетометра и, следовательно, вносят заметную ошибку. Этот источник ошибок в данных весах исключен введением микрошкалы 6, укрепленной на противоположной по отношению к катетометру стенке стеклянной трубки 7 на том уровне указателя весов 8, на котором он находится, когда тигель подвешен на пружине. Стеклянная шкала длиной 10 мм имеет цену деления 0,1 мм. Измеряя вертикальное расстояние между указателем весов и некоторой точкой на шкале 6 до или после измерения положения указателя относительно перекрестия катетометра, можно устранить ошибку, обусловленную тепловым расширением катетометра и подставки весов. Микроскоп можно фокусировать на шкалу 6 или на указатель 8. Нижний конец прибора помещают в печь, температуру которой можно регулировать. Подробную методику измерения можно найти в работе [33].

При измерении потерь в весе полимеров по этому методу важно, чтобы вес образца был достаточно мал, а скорость пиролиза нужно выбирать так, чтобы избежать разбрызгивания [3, 32]. Вязкий характер подвергаемого пиролизу вещества часто вызывает бульканье и разбрызгивание вещества из тигля. Это может привести также к сильным колебаниям тигля, затрудняющим измерения. Влияние разбрызгивания можно устранить, если взять образец весом 5—10 мг вместо 100 мг; описанный прибор при этом работает вполне удовлетворительно.

Недавно появились самопишущие микровесы для работы в вакууме, которые можно применять вместо пружинных весов [34]. Прибор для пиролиза с такими весами по существу является автоматическим. Подобные усовершенствования, повышающие воспроизводимость метода, делают применение пиролиза для анализа полимеров весьма заманчивым.

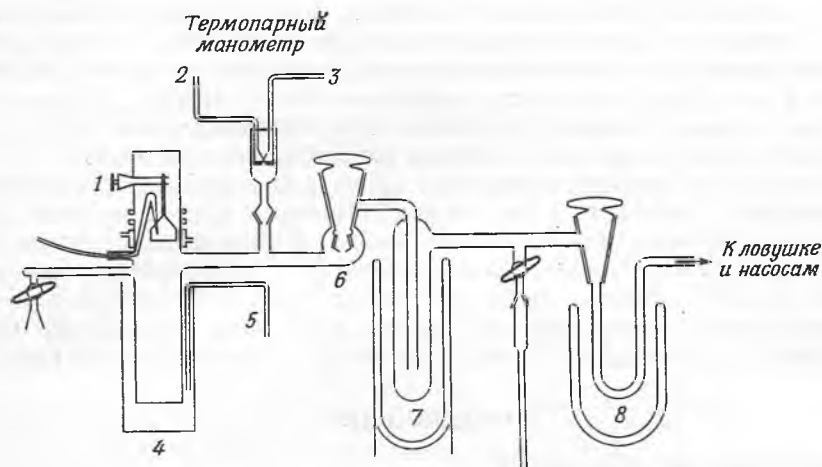
## 2. МЕТОД ДАВЛЕНИЯ ЛЕТАЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Второй метод определения скорости деструкции полимеров основан на измерении количества выделяющегося газообразного мономера или других газообразных продуктов. Эти продукты можно, например, непрерывно собирать в замкнутый сосуд и измерять повышение давления в нем [11]. Другой вариант этого же метода состоит в том, что на линии, по которой



откачивают продукты пиролиза, ставят диафрагму с относительно малым отверстием [22]. Если откачивающая система поддерживает постоянно вакуум за диафрагмой, то давление перед диафрагмой будет пропорционально скорости пиролиза. Давление паров над полимером в любом случае не должно превышать  $50 \text{ мк рт. ст.}$ , а полимер должен исследоваться в виде тонкой пленки. В противном случае концентрация мономера в полимере может быть достаточной, чтобы вновь происходила полимеризация.

Соответствующая установка (рис. 116) состоит из обогреваемой вакуумной камеры, стеклянного стаканчика, который можно опускать в печь,



Р и с. 116. Установка для пиролиза полимеров [9].

1 — выход хромель-константановой термопары к потенциометру; 2 — контур накала; 3 — вывод термопары к самописцу; 4 — печь; 5 — вывод термопары к пропорциональному регулятору Гардсмана; 6 — отверстие; 7, 8 — сосуды Дьюара с жидким азотом.

не нарушая вакуума, термодарного манометра с самописцем и отверстия, обеспечивающего создание измеримого давления при малой скорости пиролиза. Принцип работы такого прибора заключается в том, что установившееся давление в объеме слева от отверстия определяется скоростью образования летучего вещества. Если при пиролизе образуется преимущественно чистый мономер, то скорость испарения по существу эквивалентна весовой потере. Прибор калибруют при испарении мономера с постоянной скоростью из калиброванного капилляра, присоединяемого к крану, показанному на схеме в крайнем левом положении. Таким образом получают калибровочный график, связывающий показания самописца со скоростью прохождения мономера через систему ( $\text{мг/мин}$ ). Если в приборе используют термодарный манометр, то калибровочная кривая не линейна, а имеет такую же кривизну, как и кривая давление — напряжение для термодарного манометра. В данном приборе, показанном на схеме, максимальное напряжение термодарного манометра было равно  $14 \text{ мв}$ , а самописец регистрировал область  $10\text{--}14 \text{ мв}$ , что соответствовало давлению приблизительно  $0,50 \text{ мк рт. ст.}$  В другом случае [22], когда использовали манометр Пирани, в области низких давлений была получена линейная калибровочная кривая. Если закрыть кран, находящийся справа от манометра, то этот же прибор можно легко использовать для статических измерений.

Метод измерения состоит в следующем. Образец полимера весом 12—120 мг помещают в стаканчик и растворяют в бензоле. После испарения растворителя при комнатной температуре образовавшуюся пленку прогревают в приборе приблизительно 20 мин при температуре около 200°. При этом из образца удаляются остатки растворителя, а молекулярный вес полимера не изменяется. Затем печь нагревают до температуры пиролиза, включают самописец и стаканчик опускают в печь. Когда разложится 30—60% полимера, стаканчик вынимают из печи. С помощью калибровочной кривой прибора кривую, полученную на ленте самописца, преобразуют в зависимость скорости разложения (мг/мин) от времени. Суммарную потерю в весе за данное время можно получить, если проинтегрировать полученные кривые на данном отрезке с помощью планиметра. Таким способом получена кривая для поли- $\alpha$ -метилстирола, приведенная на рис. 97. Метод потери в весе дает зависимость потери в весе от времени; для определения скорости в данный момент необходимо продифференцировать экспериментальную кривую, измеряя ее наклон в данный момент времени.

Температуру полимера измеряют хромель-константановой термопарой, находящейся в контакте с полимером. Отмечают момент времени, когда температура образца становится постоянной. В дальнейшем средние колебания температуры должны быть меньше 0,2° (минимальное изменение, которое можно измерить ручным потенциометром). Температура печи регулируется пропорциональным регулятором Гардсмана, работающим от второй термопары, помещенной между стенками печи и вакуумной камеры.

#### ОБОЗНАЧЕНИЯ

- A — число молей мономера A;
- B — число молей мономера B;
- $V$  — число связей в молекуле;
- $V_0$  — первоначальное число связей в молекуле;
- $V$  — общее число связей в смеси макромолекул;
- $V_0$  — первоначальное общее число связей в смеси макромолекул;
- $V_t$  — общее число связей в смеси макромолекул в момент времени  $t$ ;
- $C$  — весовая доля улетучившегося полимера;
- СП — среднечисловая степень полимеризации;
- СП (0) — начальная среднечисловая степень полимеризации;
- СП ( $t$ ) — среднечисловая степень полимеризации в момент времени  $t$ ;
- СП' — средневесовая степень полимеризации;
- СП — среднечисловая степень полимеризации улетучившихся молекул;
- СП' — средневесовая степень полимеризации улетучившихся молекул;
- $k_1$  — константа скорости иницирования;
- $k_2$  — константа скорости роста цепи;
- $k_3$  — константа скорости передачи;
- $k_4$  — константа скорости обрыва;
- $L$  — число мономерных звеньев в наименьшей молекуле, которая еще не может улетучиться без разложения;  $l \geq L$ ;
- $n$  — число мономерных звеньев в продукте ( $n$ -мере), образовавшемся при деструкции;
- $N$  — число мономерных звеньев в исходной молекуле;
- $N$  — общее число мономерных звеньев в смеси макромолекул;
- $p$  — доля связей;
- $p$  — кажущаяся константа скорости выделения летучих веществ;
- $P$  — вероятность;

- $q_n$  — число улетучившихся  $n$ -меров;  
 $Q$  — число макромолекул;  
 $Q_i$  — число молекул, состоящих из  $i$  звеньев;  
 $Q_n$  — число молекул, состоящих из  $n$  звеньев;  
 $Q_N$  — число исходных макромолекул, состоящих из  $N$  мономерных звеньев;  
 $R$  — концентрация свободных радикалов;  
 $R$  — газовая постоянная;  
 $z$  — отношение  $A/B$ ;  
 $\alpha$  — доля разорвавшихся связей;  
 $\varepsilon$  — отношение суммы вероятностей передачи и обрыва к сумме вероятностей роста цепи, передачи и обрыва;  
 $\theta$  — удвоенная доля внутренних мономерных связей, разорвавшихся при деструкции сополимера;  
 $\sigma = k_3R/2k_1$  — константа передачи;  
 $\tau = kt$  или  $k_1t$  — приведенное время.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Achhammer B. G., Reinhart F. W., Kline G. M., J. Res. Nat. Bur. Stand., 46, 327 (1953); Nat. Bur. Stand. Circ. № 525, p. 253, 1953.
2. Alfrey T., Goldfinger G., J. Chem. Phys., 12, 205 (1944).
3. Atherton A., J. Polymer Sci., 5, 378 (1950).
4. Bachman G. B., Hellman H., Robinson K. R., Finhold R. W., Kahler E. J., Filar L. J., Heisey L. V., Lewis L. L., Micucci D. D., J. Org. Chem., 12, 108 (1947).
5. Blatz P. J., Tobolsky A. V., J. Phys. Chem., 49, 77 (1945).
6. Bouchardt G., Bull. soc. chim. France, 24, 108 (1875).
7. Boyer R. F., J. Phys. and Coll. Chem., 51, 80 (1947).
8. Brockhaus, Von H., Jenckel E., Makromol. Chem., 18/19, 262 (1955).
9. Brown D. W., Wall L. A., J. Phys. Chem., 62, 848 (1958).
10. Burnett G. M., Mechanism of Polymer Reactions, Interscience Publishers, New York, 1954.
11. Bywater S., J. Phys. Chem., 57, 879 (1953).
12. Chalmers W., J. Am. Chem. Soc., 56, 912 (1934).
13. Cowley P. R. E. J., Melville H. W., Proc. Roy. Soc., A210, 461; A211, 320 (1952).
14. Polymer Degradation Mechanisms, Nat. Bur. Stand. Circ. № 525, 1953, Druessedow D., Gibbs C. F., p. 69, Kenyon A. S., p. 81, Scarbrough A. L., Kellner W. L., Rizzo P. W., p. 95, Havens C. B., p. 107.
15. Dunning W. J., Quart. Rev., 9, 23 (1955).
16. Gordon M., Trans. Faraday Soc., 53, 1662 (1957).
17. Gordon M., J. Phys. Chem., 64, 19 (1960).
18. Gordon M., Shenton L. R., J. Polymer Sci., 38, 157, 179 (1959).
19. Grassie N., Trans. Faraday Soc., 48, 379 (1952); 49, 835 (1953).
20. Грасси Н., Химия процессов деструкции полимеров, Издательство, Москва, 1959.
21. Grassie N., Kerr W. W., Trans. Faraday Soc., 53, 234 (1957).
22. Grassie N., Melville H. W., Proc. Roy. Soc., A199, 1 (1949).
23. Grassie N., Melville H. W., Proc. Roy. Soc., A199, 39 (1949).
24. Harries C. D., Ber., 35, 662 (1902).
25. Ipatiev V. N., Wittorf R., J. prakt. Chem., 55, 2 (1897).
26. Jellinek H. H. G., Degradation of Vinyl Polymers, Academic Press, New York, 1955.
27. Jellinek H. H. G., J. Polymer Sci., 4, 13 (1949).
28. Kossiakoff A., Rice F. O., J. Am. Chem. Soc., 65, 590 (1943).
29. Kuhn W., Ber., 63, 1503 (1930).
30. Kuhn W., Z. physik. Chem., A159, 368 (1932).
31. Madorsky S. L., Rev. Sci. Instr., 21, 393 (1950).
32. Madorsky S. L., J. Polymer Sci., 8, 185 (1954).
33. Madorsky S. L., J. Polymer Sci., 9, 133 (1952); 11, 491 (1953).
34. Madorsky S. L., частное сообщение.

35. Madorsky S. L., Hart V. E., Straus S., J. Res. Nat. Bur. Stand., 56, 343 (1956).
36. Madorsky S. L., Straus S., J. Res. Nat. Bur. Stand., 40, 417 (1948).
37. Madorsky S. L., Straus S., J. Res. Nat. Bur. Stand., 53, 361 (1954).
38. Madorsky S. L., Straus S., J. Res. Nat. Bur. Stand., 55, 223 (1955).
39. Madorsky S. L., Straus S., Thompson D., Williamson L., J. Res. Nat. Bur. Stand. 42, 499 (1949).
40. Mark H., Simha R., Trans. Faraday Soc., 36, 611 (1940).
41. Mark H., Whitby G. S., Collected Papers of Wallace H. Carothers, Interscience Publishers, New York, 1940.
42. Mayo F. R., Lewis F. M., J. Am. Chem. Soc., 66, 1594 (1944).
43. Michaelsen J. D., Wall L. A., J. Res. Nat. Bur. Stand., 58, 327 (1957).
44. Midgley T., Jr., Henne A. L., J. Am. Chem. Soc., 51, 1215 (1929).
45. Montroll E. W., Simha R., J. Chem. Phys., 8, 721 (1940).
46. Morthland F. W., Brown W. G., J. Am. Chem. Soc., 78, 469 (1956).
47. Nier A. O., Rev. Sci. Instr., 18, 398 (1947).
48. Oakes W. G., Richards R. B., J. Chem. Soc., 1949, 2929.
49. Rice F. O., Rice K. K., The Aliphatic Free Radicals, Johns Hopkins Press, Baltimore, 1935.
50. Rice F. O., Herzfeld K. F., J. Am. Chem. Soc., 56, 284 (1934).
51. Schulz G. V., Z. physik. Chem., B51, 127 (1942); B52, 50 (1942).
52. Sillen L. G., Svensk Kem. Tidskr., 55, 211, 266 (1943).
53. Simha R., J. Appl. Phys., 12, 569 (1941).
54. Simha R., Arch. Biochem. Biophys., 53, 515 (1954).
55. Simha R., Trans. N. Y. Acad. Sci., 14, 151 (1952).
56. Simha R., J. Polymer Sci., 9, 465 (1952).
57. Simha R., J. Chem. Phys., 24, 796 (1956).
58. Simha R., Polymer Degradation Mechanisms, Nat. Bur. Stand. Circ. № 525, p. 39, 1953.
59. Simha R., Trans. Faraday Soc., 54, 1345 (1958).
60. Simha R., Branson H., J. Chem. Phys., 12, 253 (1944).
61. Simha R., Wall L. A., J. Polymer Sci., 6, 39 (1951).
62. Simha R., Wall L. A., J. Phys. Chem., 56, 707 (1952).
63. Simha R., Wall L. A., J. Res. Nat. Bur. Stand., 41, 521 (1948).
64. Simha R., Wall L. A., Blatz P. J., J. Polymer Sci., 5, 615 (1950).
65. Simha R., Wall L. A., Bram J., J. Chem. Phys., 29, 894 (1958).
66. Staudinger H., Ber., 44, 2212 (1911).
67. Staudinger H., Helv. Chim. Acta, 46, 2426 (1913).
68. Staudinger H., Helv. Chim. Acta, 5, 743 (1922).
69. Staudinger H., Helv. Chim. Acta, 5, 756 (1922).
70. Staudinger H., Helv. Chim. Acta, 7, 842 (1924).
71. Staudinger H., Helv. Chim. Acta, 9, 549 (1926).
72. Staudinger H., Helv. Chim. Acta, 9, 529 (1926).
73. Staudinger H., Angew. Chem., 38, 226 (1925).
74. Staudinger H., Fritsch J., Ber., 57, 1203 (1924).
75. Staudinger H., Fritsch J., Helv. Chim. Acta, 5, 785 (1922).
76. Staudinger H., Geiger E., Helv. Chim. Acta, 5, 785 (1926).
77. Staudinger H., Schweitzer R., Ber., 62, 2395 (1929).
78. Staudinger H., Steinhof A., Ann., 517, 35 (1935).
79. Straus S., частное сообщение.
80. Straus S., Wall L. A., J. Res. Nat. Bur. Stand., 60, 39 (1958).
81. Taylor H. S., Tobolsky A. V., J. Am. Chem. Soc., 67, 2063 (1945).
82. Wall L. A., J. Res. Nat. Bur. Stand., 41, 315 (1948).
83. Wall L. A., Polymer Degradation Mechanisms, Nat. Bur. Stand. Circ. № 525, p. 239, 1953.
84. Wall L. A., неопубликованные данные.
85. Wall L. A., Brown D. W., неопубликованные данные.
86. Wall L. A., Brown D. W., Hart V. E., J. Polymer Sci., 15, 157 (1955).
87. Wall L. A., Florin R. E., J. Res. Nat. Bur. Stand., 60, 451 (1953).
88. Wall L. A., Madorsky S. L., Brown D. W., Straus S., Simha R., J. Am. Chem. Soc., 76, 3430 (1954).
89. Wall L. A., Michaelsen J. D., J. Res. Nat. Bur. Stand., 56, 27 (1956).
90. Williams C. G., Phil. Trans., 150, 241 (1860).
91. Winslow F. H., Matreyek W., J. Polymer Sci., 22, 315 (1956).

# VI. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Л. А. Уолл

Leo A. Wall (National Bureau of Standards)

## I. ВВЕДЕНИЕ

За последние 10 лет масс-спектрометр нашел широкое применение в химическом анализе. Опубликованы обзоры, касающиеся техники анализа и возможностей его применения [20, 23, 42, 50]. В настоящей главе рассматриваются исследования мономеров и полимеров с помощью масс-спектрометрии и некоторые особенности этого метода.

Вещество, подвергаемое масс-спектрометрическому анализу, должно находиться в газообразном или парообразном состоянии. При нагревании соответствующих частей масс-спектрометра в принципе можно работать с веществами, обладающими молекулярным весом до 1000—2000. Молекулы большего размера испаряются лишь с разложением. Поэтому полимеры для масс-спектрометрического исследования необходимо разлагать каким-либо образом. Наиболее общими процессами, применяемыми для превращения полимеров в более или менее летучие вещества, являются пиролиз, фотолиз, радиолиз и окисление; эти процессы деструкции часто изучают с помощью масс-спектрометра.

При разложении полимеров с помощью одного из перечисленных способов образуются в зависимости от структуры полимера летучие вещества различных типов и в разных количествах. В масс-спектрометре под действием электронного удара каждое вещество дает характерную для него масс-спектрограмму.

В последние годы в качестве масс-спектрометров был использован ряд приборов, основанных на несколько различных принципах. В классическом масс-спектрометре, основанном на работах Томсона [45], Астона [4] и других исследователей [8, 19, 35, 44], используется магнитный анализатор. Более новый прибор [51, 52], в котором для разделения масс используется дрейфовая трубка, называется масс-спектрометром с разделением по времени пролета. Существует также много масс-спектрометров специального назначения [5, 6, 31, 51].

## II. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

В классическом приборе ионизированная частица с массой  $m$ , зарядом  $e$  и начальной кинетической энергией, равной нулю, разгоняется разностью потенциалов  $V$ ; ее скорость  $v$  определяется соотношением

$$mv^2/2 = Ve. \quad (1)$$

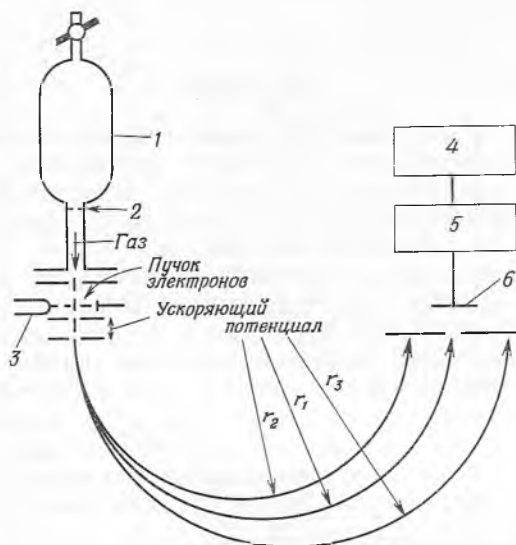
Затем, попав в однородное магнитное поле напряженностью  $H$ , ион начинает двигаться по круговой траектории. Радиус кривизны траектории  $r$  будет таким, что центробежная сила  $mv^2/r$  уравновешивает силу воздействия магнитного поля  $Hev$ . Таким образом,

$$mv^2/r = Hev, \text{ или } (m/e)^2 = r^2 H^2 / v^2. \quad (2)$$

После подстановки значения  $v$  из уравнения (1) получают классическое уравнение масс-спектрометрии

$$m/e = r^2 H^2 / 2V. \quad (3)$$

Для огромного большинства ионов в аналитическом масс-спектрометре  $e$  представляет собой заряд электрона. Таким образом, при постоянных  $H$  и  $V$  ионы с различными массами будут пролетать по разным круговым траекториям. При изменении  $V$  или  $H$  ионы с различными массами фокусируются



Р и с. 117. Схема принципа действия обычного масс-спектрометра.

1 — баллон; 2 — диафрагма; 3 — катод; 4 — регистрирующее устройство; 5 — усилитель; 6 — пластина коллектора.

на коллекторе, и их токи усиливаются и регистрируются. В аналитических масс-спектрометрах происходят четыре главных процесса, схематически показанных на рис. 117: 1) ионизация пучком электронов, 2) ускорение ионов в электрическом поле, 3) разделение ионов в магнитном поле по величине удельного заряда, 4) прием и регистрация.

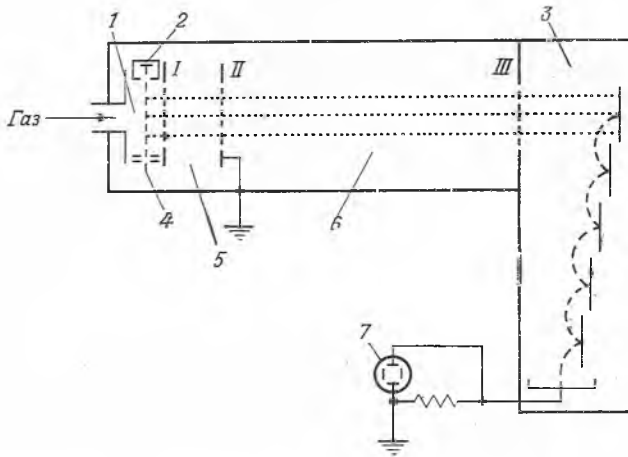
Для успешной работы необходимо поддерживать вакуум не ниже  $10^{-7}$  мм рт. ст. В большинстве случаев пробу исследуемого вещества вводят через тонкое отверстие в диафрагме из резервуара, давление в котором составляет около 0,05 мм рт. ст. Регистрируемые ионные токи пропорциональны парциальным давлениям ионизируемых веществ в резервуаре.

### III. МАСС-СПЕКТРОМЕТР С РАЗДЕЛЕНИЕМ ПО ВРЕМЕНИ ПРОЛЕТА

В настоящее время широко распространены и выпускаются промышленностью масс-спектрометры, основанные на разделении по скоростям [17, 32, 51, 52, 53]. Для работы этих приборов не нужны большие электромагниты. Основным недостатком этих приборов является ограниченная разрешающая способность; однако усовершенствованные модели обладают разрешающей способностью, достаточной для большинства аналитических

целей [51, 52]. С другой стороны, времяпролетный масс-спектрометр обладает ценными преимуществами, одним из которых является быстрота получения спектра (порядка микросекунд). Таким образом, за 1 сек можно получить несколько сотен или даже тысяч спектров. Благодаря этому можно использовать прибор, например, в качестве детектора в газовой хроматографии, позволяющего идентифицировать выделяющиеся компоненты одновременно с их обнаружением [24]. Высокая скорость и возможность регистрации полного спектра масс открывают большие возможности для изучения быстропротекающих реакций.

Точность масс-спектрометра такого типа в основном зависит от электронных устройств, а не от точности установки деталей и строгой однород-



Р и с. 118. Схема принципа действия безмагнитного масс-спектрометра с разделением по времени пролета [51].

1 — область ионизации; 2 — ловушка электронов; 3 — магнитный электронный умножитель; 4 — катод; 5 — область ускорения; 6 — область разделения; 7 — осциллограф.

ности и стабильности магнитного поля. Таким образом, его конструкция намного проще, чем устройство обычного магнитного прибора.

Действие времяпролетного масс-спектрометра основано на разделении по скоростям, т. е. на том, что при равной кинетической энергии скорость иона или частицы зависит от их массы. Следовательно, время, необходимое иону для того, чтобы пролететь заданное расстояние, также зависит от его массы. Предположим, что ион с массой  $m$ , зарядом  $e$  и нулевой начальной кинетической энергией ускоряется в электрическом поле с разностью потенциалов  $V$ ; тогда скорость иона в зависимости от ускоряющей разности потенциалов определяется уравнением (1). После ускорения иону требуется некоторое время  $t$  для того, чтобы преодолеть расстояние  $D$ . Это время определяется уравнением

$$t = 0,707 (D/V^{1/2}) (m/e)^{1/2}. \quad (4)$$

Схема прибора с разделением по времени пролета приведена на рис. 118. Проба, поступающая в ионизационную камеру через газовый ввод, ионизируется под действием импульсного пучка электронов от катода. Некоторое количество образовавшихся ионов эжектируется из области ионизации в область ускорения, где ионы разгоняются импульсами напряжения,

приложенными к сетке I. Пройдя сетку II, ионы попадают в область дрейфа, или так называемую область разделения. Время пролета ионов до детектора — магнитного электронного умножителя — зависит от их удельного заряда. При одинаковых зарядах более легкие ионы раньше достигают детектора. К прибору подключен осциллограф, дающий регистрируемую на фотопленке развертку спектра масс.

#### IV. ИЗМЕРЕНИЕ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ПОЛИМЕРОВ

Достигнуты значительные успехи в применении масс-спектрометрии к анализу высококипящих веществ [14—16, 18, 36]. При нагреваемых системах отбора проб и напуска можно анализировать углеводороды до  $C_{40}$ . Таким путем получены спектры углеводородов с молекулярным весом до 600. В случае фторированных углеводородов можно получить спектры соединений с втрое большим молекулярным весом, так как эти углеводороды обладают почти такой же летучестью, как и соответствующие углеводороды. Однако спектры масс более тяжелых молекул, в частности молекул, молекулярный вес которых намного превышает 1000, нельзя получить непосредственно. Следовательно, для применения масс-спектрометрии к полимерам необходимо разложить их до летучих веществ.

Теоретические и экспериментальные данные, касающиеся пиролиза полимеров, рассмотрены в главе V. Для анализа полимеров нужно иметь определенную и воспроизводимую методику разложения и ввода в ионизационную камеру масс-спектрометра. Другими словами, методика должна обеспечивать результаты, зависящие от характера или структуры полимера, но не от применяемых технических приемов. Пиролиз можно осуществить либо раздельно [7, 26, 46], либо внутри самого прибора в непосредственной близости от ионизационной камеры.

##### 1. РАЗДЕЛЬНЫЙ ПИРОЛИЗ

Термическое разложение можно провести в обыкновенной запаянной ампуле, содержащей несколько миллиграммов полимера и помещаемой в печь. Сосуд для пиролиза (рис. 119) напоминает ампулу для отбора проб с небольшим боковым отростком. Сверху ампула имеет 3-миллиметровый капилляр, запаянный на конце и подогнанный к приемному устройству масс-спектрометра. Результаты пиролиза зависят от температуры, времени нагревания, а также от размеров образца. Воспроизводимые результаты можно получить следующим образом [47].

Пробу вводят в измельченном виде или в виде раствора. Наиболее удобно вводить в боковой отросток с помощью пипетки 2 мл раствора полимера в низкокипящем растворителе (концентрация около 0,0005 г/мл). После испарения растворителя сосуд подключают к системе высокого вакуума. При разрежении  $10^{-5}$  мм рт. ст. сосуд отпаивают. Объем такого сосуда составляет около 45 мл.

Пиролиз полимера осуществляют путем прогревания бокового отростка, содержащего полимер, с помощью электрического тока в течение 20 мин при  $400^\circ$ . Для конденсации летучих продуктов пиролиза сам сосуд погружен в жидкий воздух.  $400^\circ$  — это наименьшая температура, при которой происходит полное разложение большинства полимеров.

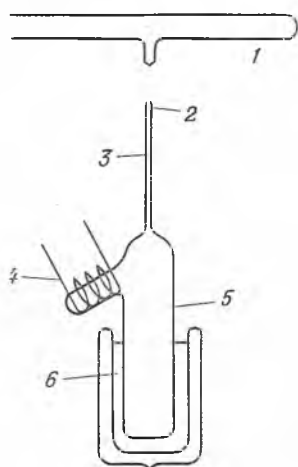
После пиролиза сосуд присоединяют к масс-спектрометру, конец тонкого капилляра отламывают и летучие продукты поступают непосредственно в систему напуска. Общий объем системы напуска и сосуда для пиролиза известен. Парциальное давление каждого из компонентов можно найти, зная коэффициент чувствительности прибора. Чувствительность по данному соединению определяется высотой характеристического пика, полученного в том случае, когда давление чистого вещества в системе напуска



составляет 1 *мк рт. ст.* Затем по уравнению состояния идеального газа вычисляют вес данного компонента, а затем выход в процентах.

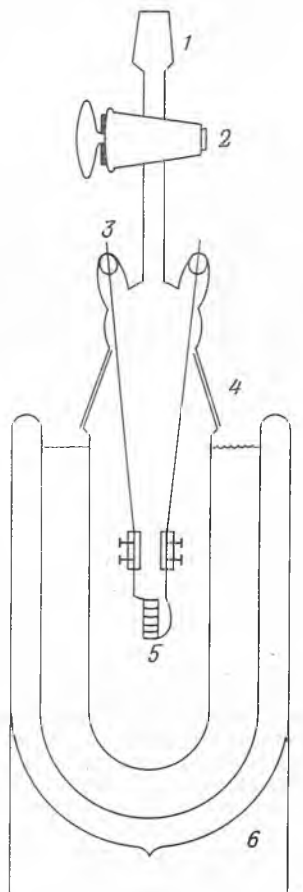
Результаты пиролиза в значительной степени зависят от размера образца. Выход изопрена, полученного из 0,01 г натурального каучука (креп), составляет 18%, в то время как при весе образца 0,001 г выход составляет 2%. По-видимому, при пиролизе образца весом 0,01 г на начальной стадии образуется достаточное для снижения эффективности молекулярной перегонки количество газа, что препятствует удалению первоначальных продуктов. Поэтому димеры, тримеры и т. д. в дальнейшем расщепляются до мономера.

Влияние времени и температуры на получаемые результаты устраняется, если пиролиз доводят до конца. Когда значения этих параметров



Р и с. 119. Запаянный сосуд для пиролиза, используемый при молекулярной перегонке [47].

1 — гребенка к высокому вакууму; 2 — отламываемый кончик; 3 — капилляр диаметром 3 мм; 4 — печь, 400°; 5 — сосуд для пиролиза; 6 — сосуд Дьюара с жидким воздухом.



Р и с. 120. Прибор для пиролиза полимеров с нитью накала [55].

1 — шлиф 12/30; 2 — кран; 3 — вводы к нити накала; 4 — шлиф 40/50; 5 — печь с нитью накала; 6 — сосуд Дьюара с жидким азотом.

превышают некоторые определенные величины, необходимые для полного разложения, т. е. полной перегонки вещества из бокового отростка в охлаждаемую часть сосуда, то получают воспроизводимые измерения, если при этом образец имеет вес не более 2 мг. Таким способом получены количественные результаты как для сополимеров [48], так и для гомополимеров [47].

В одном из вариантов этого метода применяют прибор, показанный на рис. 120.

Используемый образец полимера имеет вес порядка нескольких десятых долей миллиграмма. В зависимости от растворимости образец осаждают из раствора на спираль или в твердом виде помещают в небольшую никелевую трубчатую печь, снабженную спиралью или нитью накала. После сборки и откачки сосуд погружают в жидкий азот и затем пиролизуют полимер. Время пиролиза составляет 5 сек, температура — около 800°. Предполагают, что при этом происходит полный пиролиз. Сообщалось, что такое быстрое нагревание приводит к повышению выхода мономера; однако никаких количественных данных, подтверждающих это, представлено не было, и использование метода, по-видимому, ограничено качественной идентификацией полимеров [55].

Количественный анализ неоднородных смесей, образующихся при пиролизе полимеров, затруднен из-за больших различий в летучести. Молекулярные веса продуктов разложения часто колеблются от 2 (для водорода) почти до 1000. Конечно, анализ более тяжелых компонентов нельзя выполнять обычным путем, однако и такой анализ можно провести, если подогреть систему напуска и ампулы с образцом. Тем не менее даже при анализе смеси таких продуктов, как бутадиев и стирол, нужно быть весьма осторожным, чтобы при поступлении компонентов в систему напуска их соотношение оставалось таким же, как в смеси. Более тяжелые продукты могут отставать. Такие сильно полярные вещества, как вода, спирты, кислоты и аммиак, также имеют тенденцию адсорбироваться на стеклянной поверхности сосуда для пиролиза и системы напуска. Это затруднение можно частично обойти, если, например, использовать настолько малые образцы, чтобы в газообразном состоянии находилось максимально возможное число продуктов. Описанные ранее методы достаточно хорошо подходят для этой цели.

Другой подход состоит в разделении продуктов разложения до масс-спектрометрического анализа на фракции, обладающие приблизительно одинаковой степенью летучести.

Прибор для такого разделения показан на рис. 121 [43]. Сосуд 1 для образца представляет собой запаянную с одного конца трубку из боросиликатного стекла длиной 45 мм с внутренним диаметром 6 мм. Эта трубка в свою очередь помещена в трубку 2, которая также выполнена из боросиликатного стекла и запаяна с одного конца. Трубка 2 соединена с остальной частью прибора шаровым соединением. В приборе можно создавать вакуум до  $10^{-6}$  мм рт. ст. с помощью механического насоса и большого диффузионного ртутного насоса (на схеме не показаны), снабженного ловушкой с жидким азотом 10.

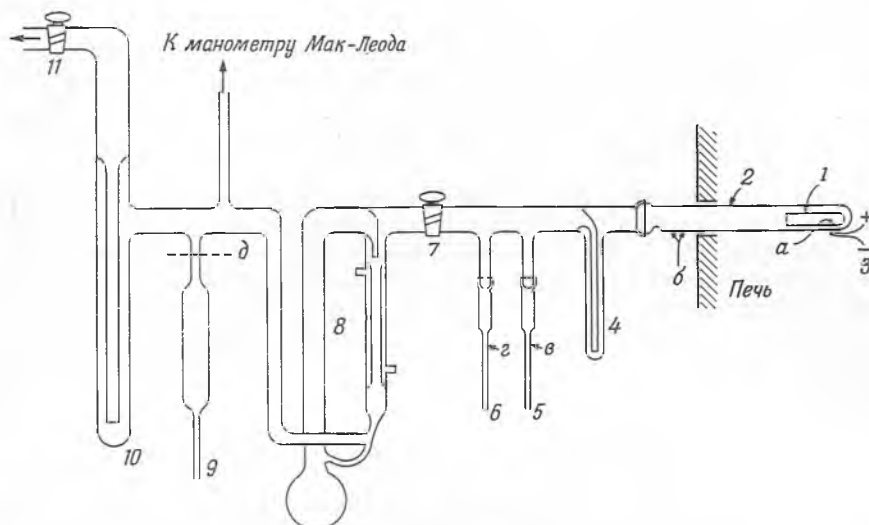
Образец весом 20—50 мг предварительно нагревают в вакууме при 100—150° для удаления всех летучих веществ. В большинстве случаев при этом не происходит заметной потери веса. Затем образец помещают в трубку 1 в точке *a* и создают в системе вакуум  $10^{-5}$  —  $10^{-6}$  мм рт. ст. Трубчатую печь, имеющую обмотку из нихромовой проволоки, предварительно нагревают до необходимой температуры, а затем перемещают в такое положение, чтобы образец, находящийся в трубке 1, оказался примерно в центре печи. Температуру измеряют с помощью платина-платинородиевой термодпары 3, присоединенной к трубке 2 под образцом. Соотношение между показаниями термодпары и температурой внутри трубки 1 устанавливают по температурам плавления нитрата серебра (212°), перхлората калия (368°) и бихромата калия (398°), помещенных в трубку в положение *a*. Нужная температура устанавливается обычно в течение 5 мин. Нагревание продолжают еще 30 мин, после чего печь удаляют. Температуру поддерживают с точностью  $\pm 1^\circ$ .

Собирают следующие фракции:

1. Остаток; нелетуч при температуре пиролиза.
2. Фракция  $V_{\text{пир}}$ ; улетучивается при температуре пиролиза, но не при 25°.
3. Фракция  $V_{25}$ ; улетучивается при 25°, но не при —80°.
4. Фракция  $V_{-80}$ ; улетучивается при —80°, но не при —190°.
5. Фракция  $V_{-190}$ ; улетучивается при —190°.

Во время пиролиза кран 11 остается закрытым. Летучие вещества, конденсирующиеся при —190°, остаются в системе справа от этого крана и конденсируются в ловушке с жидким азотом 4. Та часть летучих веществ, которая не конденсируется при температуре жидкого азота, удаляется из части вакуумной системы, находящейся справа

от крана 7, с помощью небольшого диффузионного ртутного насоса 8, способного поддерживать давление около 25 мм рт. ст. После окончания пиролиза кран 7 закрывают и с помощью манометра Мак-Леода измеряют давление несконденсировавшегося газа. Пробу этого газа отбирают в сосуд 9, отплавляемый в точке *д*, и анализируют в масс-спектрометре. Определив предварительно объем, заключенный между кранами 7 и 11, зная давление, создавшееся в приборе в процессе пиролиза, и результаты масс-спектрометрического анализа газообразной фракции  $V_{-190}$ , можно вычислить общий вес этой фракции.



Р и с. 121. Прибор для пиролиза полимеров с частичным фракционированием образующихся продуктов [43].

Конденсат в ловушке 4 разделяют на две фракции. Фракцию  $V_{-80}$  собирают в предварительно взвешенную пробирку 5, погружая ловушку 4 в сухой лед, а пробирку 5 в жидкий азот. Через 30 мин пробирку запаивают в точке *в*. Затем собирают фракцию  $V_{25}$ ; при этом ловушка 4 находится при комнатной температуре, а предварительно взвешенную пробирку 6 погружают в жидкий азот и, так же как и пробирку 5, через 60 мин запаивают в точке *г*. Пробирки 5 и 6 взвешивают с точностью до 0,02 мг и их содержимое анализируют в масс-спектрометре.

Фракция  $V_{\text{пир}}$ , которая улетучивается при температуре пиролиза, но не при комнатной температуре, конденсируется внутри трубки 2 в месте *б*, между концом печи и барьером, находящимся в трубке вблизи шлифа. Эту фракцию собирают, растворяя ее в бензоле; после упаривания раствора во взвешенном платиновом тигле находят ее вес. В некоторых случаях ее вес определяют, вычитая сумму весов фракций  $V_{-190}$ ,  $V_{-80}$  и  $V_{25}$  из общей убыли веса образца.

Как правило, фракции  $V_{-190}$ ,  $V_{-80}$  и  $V_{25}$  легко поддаются масс-спектрометрическому анализу; по известным весам этих фракций можно определить выход различных продуктов пиролиза. Средний молекулярный вес фракции  $V_{\text{пир}}$  обычно составляет несколько сотен; для анализа этой фракции и остатка иногда с успехом можно использовать криоскопическое определение молекулярного веса, а также инфракрасную и ультрафиолетовую спектроскопию.

## 2. ПИРОЛИЗ ВНУТРИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

В некоторых работах [10—12] описан пиролиз различных полимеров, произведенный внутри масс-спектрометра в непосредственной близости к ионизационной камере. При этом использовали масс-спектрометр «Nier 60°», снабженный магнитной разверткой и автоматическим регистрирующим устройством.

Небольшую печь помещают непосредственно над входом ионного источника с помощью пирексовой трубки (внешний диаметр 6 мм); эта трубка соединяет ионизационную камеру с внутренней частью печи. Верхний конец трубки закрыт медным держателем образца, к которому подведены спайи термопары. Держатель представляет собой вертикальную чашечку емкостью в несколько кубических сантиметров, вытянутую книзу и открывающуюся непосредственно внутрь пирексовой трубки. Конструкция прибора предусматривает короткий (приблизительно 37 мм) и беспрепятственный путь для образца в ионизационную камеру. Для этого в ионном источнике вместо обычной пластинки используется отражатель ионов, выполненный в виде платиновой сетки.

После создания в системе вакуума температуру печи медленно повышают, чтобы давление поддерживалось в области рабочих давлений данного прибора. После начального выделения окклюдированных или растворенных летучих соединений температуру повышают до тех пор, пока не начнется разложение полимера. Для полистирола эта температура составляет около 330°; при повторении экспериментов получаются совпадающие результаты.

Другой масс-спектрометрический метод исследования [54] пиролиза полимеров состоит в том, что камеру для пиролиза припаивают непосредственно к системе напуска и по мере выделения газообразных продуктов получают их масс-спектры или просто наблюдают характерные пики исследуемого вещества. По изменению интенсивности таких пиков можно определить скорость образования различных продуктов, в том числе и мономера. Этот метод требует непрерывной работы масс-спектрометра в течение всего эксперимента.

## V. МАСС-СПЕКТРЫ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

Использование масс-спектрометра в качестве аналитического прибора основано на том, что под действием электронного удара сложные молекулы ионизируются и образуют различные ионы, характерные для ионизирующейся молекулы. Несколько примеров приведено в табл. 30. В таблице

Таблица 30

Масс-спектры некоторых олефинов

Положительный ион (X=F или H)	Относительное содержание в масс-спектрах			
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>6</sub>
C	0,38	12,6	0,18	12,6
CX	0,68	100,0	0,31	100,0
CX <sub>2</sub>	1,84	29,5	0,83	12,1
CX <sub>3</sub>	0,25	2,83	1,72	77,1
C <sub>2</sub>	1,80	3,03	0,12	4,06
C <sub>2</sub> X	7,33	1,44	0,77	4,13
C <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	50,1	0,99	5,78	5,04
C <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	54,5	63,1	24,7	14,2
C <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	100,0	33,8	1,18	36,1
C <sub>3</sub>			1,23	0,77
C <sub>3</sub> X			8,98	1,96
C <sub>3</sub> X <sub>2</sub>			14,4	2,59
C <sub>3</sub> X <sub>3</sub>			60,9	5,87
C <sub>3</sub> X <sub>4</sub>			24,7	1,21
C <sub>3</sub> X <sub>5</sub>			100,0	72,0
C <sub>3</sub> X <sub>6</sub>			69,2	28,6

не указаны пики, связанные с природным изотопом углерода  $C^{13}$ , и пики, относящиеся к двухзарядным ионам. Пик  $CX_3^+$  как для этилена, так и для тетрафторэтилена является пиком перегруппировки, поскольку такой структурной единицы в исходной молекуле нет. Спектры, представленные в табл. 30, выражены в относительных интенсивностях различных образовавшихся ионов (по отношению к наиболее интенсивному пику, принятому за 100).

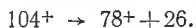
Чувствительность прибора изменяется от вещества к веществу и обычно выражается высотой пика (интенсивностью данного иона), приходящейся на 1 *мк рт. ст.* парциального давления рассматриваемого вещества в резервуаре прибора.

Потенциалы появления, т. е. минимальные напряжения, необходимые для образования ионов, составляют обычно 10—20 *в.* Это минимальное напряжение, применяемое для ускорения ионизирующих электронов. Чтобы сообщить электронам энергию, достаточную для обычных анализов, применяют напряжение порядка 50—70 *в.* Спектрограммы осколков зависят от энергии электронов и температуры в ионизационной камере. В аналитических приборах эти величины поддерживаются на постоянном уровне, поэтому получают воспроизводимые спектрограммы. Большинство ионов, образовавшихся в подобного рода аналитических приборах, несут единственный положительный заряд. Хотя источник генерирует и отрицательные ионы, они обычно не принимаются во внимание, так как для их определения нужно было бы изменить знаки напряжений, используемых в приборах. В будущем отрицательные ионы, возможно, и найдут свое применение в анализе. Ионы с двойным зарядом образуются в ограниченных количествах и полезны при некоторых определениях.

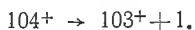
При работе с масс-спектрометрами прежних конструкций приходилось сталкиваться с тем, что некоторые органические молекулы образуют ионы, у которых отношения масс к зарядам не выражаются целыми числами. Это было результатом метастабильных переходов [9, 22, 27, 30, 41]. В ионизационной камере масс-спектрометра ионы наиболее возбужденных молекул с периодом полураспада менее  $10^{-7}$  *сек* диссоциируют на осколки. Если период полураспада составляет около  $10^{-6}$  *сек*, то некоторые молекулярные ионы будут ускоряться перед диссоциацией. Напряжение, при котором после диссоциации будет обнаружен новый ион, соответствует не массе исходного иона  $M_0$  и не массе осколка  $M_1$ , а кажущейся массе  $M_2$ , определяемой соотношением

$$M_2 = M_1^2 / M_0. \quad (5)$$

Масс-спектр мономерного стирола содержит несколько пиков, образующихся в результате метастабильных переходов [37]. Один из них появляется при массе 58,5 и, по-видимому, соответствует замедленному переходу



Другой пик появляется в виде расширения (плеча) на пике 102 в результате перехода



Еще один замедленный переход в стироле



дает пик при 33,8.

Пики, вызванные метастабильными переходами, обладают, как правило, слабой интенсивностью. Их расплывчатая форма, однако, затрудняет

Таблица 31

Анализ спектра моноизотопного полистирола, пиролизованного  
в масс-спектрометре [10]

Молекуляр- ный вес иона	Относительное содержание в продуктах пиролиза			Разность (A-B-C)
	полистирол (A)	смесь димеров и тримеров (B)	стирол (C)	
27	1,70	—	3,8	-2,1
39	4,77	—	6,4	-1,63
50	5,40	—	8,3	-2,90
51	12,8	1,00	16,0	-4,2
52	3,74	—	5,4	-1,66
62	1,10	—	1,5	-0,40
63	3,68	—	4,1	-0,42
65	6,45	4,04	1,0	1,41
74	2,20	—	2,7	-0,50
75	1,78	—	2,0	-0,22
76	2,74	—	2,5	0,24
77	14,5	3,74	11,0	-0,26
78	23,0	1,70	17,0	4,3
79	1,62	0,72	—	0,90
89	1,80	—	1,0	0,80
91	100,0	100,0	—	—
102	4,60	—	4,4	0,20
103	26,9	4,45	21,0	1,45
104	57,9	2,85	55,0	—
105	1,90	1,64	—	0,26
115	7,10	5,17	—	1,93
116	1,62	2,07	—	-0,45
117	23,5	22,0	—	1,5
128	1,65	1,56	—	0,09
129	3,53	3,74	—	-0,19
130	4,00	—	—	4,00
178	1,63	1,63	—	0
179	1,47	1,43	—	0,04
193	5,77	4,71	—	1,06
194	8,33	11,6	—	-3,3
206	1,36	1,14	—	0,22
207	11,4	14,4	—	-3,0
208	5,80	2,50	—	3,30
221	1,35	1,30	—	0,05
312	1,73	1,14	—	0,59
416	0,02	—	—	0,02
520 <sup>a</sup>	0,02	—	—	0,02

<sup>a</sup> Масса неопределенна; возможна ошибка в несколько единиц.

измерение соседних пиков, поэтому в большинстве современных масс-спектрометров эти пики подавляются. Это достигается подбором таких напряжений, при которых нормальные ионы приходят к коллектору с нулевой энергией. Тогда метастабильные ионы, потеряв часть энергии при метастабильной диссоциации, не достигают коллектора.

## VI. МАСС-СПЕКТРЫ ПИРОЛИЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

В табл. 31 спектр, полученный для полистирола [10], сравнивается со спектрами мономерного стирола и смеси димер — тример (средний молекулярный вес 264), полученной из полистирола, пиролизованного обычным путем [33]. Очевидно, что наблюдаемый спектр полистирола почти полностью исчерпывается названными веществами. Однако небольшие пики при массах 416 и 520 указывают на присутствие малых количеств тетрамера и пентамера.

В спектре полиперфторфенила были обнаружены чрезвычайно высокие массы [12]. Использовавшийся полимер был получен из *n*-диодтетрафторбензола по реакции Ульмана; его анализ на иод показывает, что средняя степень полимеризации равна 11. В табл. 32 приведены спектры, полученные при возрастающих температурах. Указаны только основные ионы.

Таблица 32

Масс-спектр полиперфторфенила в масс-спектрометре при непрерывно возрастающих температурах [12]

Ион <sup>a</sup>	Молекулярный вес	Относительное содержание при температуре испарения					
		208°	276°	309°	331°	408°	431°
X <sub>4</sub>	592	31	—	—	—	—	—
X <sub>5</sub>	740	100	—	—	—	—	—
X <sub>5</sub> I	867	—	10,2	7,9	—	—	—
X <sub>5</sub> I <sub>2</sub>	994	—	37	5,4	1,5	—	—
X <sub>6</sub>	888	21	100	24,4	—	—	—
X <sub>6</sub> I	1015	—	88	73	5,1	—	—
X <sub>6</sub> I <sub>2</sub>	1142	—	9,1	100	20	1,8	—
X <sub>7</sub>	1036	—	16	50	12,5	2,2	—
X <sub>7</sub> I	1163	—	0,9	28,8	49	24,5	17
X <sub>7</sub> I <sub>2</sub>	1290	—	—	11,1	100	100	23
X <sub>8</sub>	1184	—	—	7,6	7,3	5,7	29
X <sub>8</sub> I	1311	—	—	1,3	18	18,5	37
X <sub>8</sub> I <sub>2</sub>	1438	—	—	0,4	10	22,4	100
X <sub>9</sub>	1332	—	—	—	1,1	1,8	7
X <sub>9</sub> I	1459	—	—	—	1	6	21
X <sub>9</sub> I <sub>2</sub>	1586	—	—	—	0,6	3,1	28
X <sub>10</sub>	1480	—	—	—	—	1	3
X <sub>10</sub> I	1607	—	—	—	0,6	0,8	11
X <sub>10</sub> I <sub>2</sub>	1734	—	—	—	0,2	—	11
X <sub>11</sub> I	1755	—	—	—	—	—	4

<sup>a</sup> X—фторированное фениленовое кольцо C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>.

По-видимому, из-за небольшого размера исходной молекулы большинство спектров относится к испаряющимся веществам. Фракционирование, наблюдаемое с повышением температуры, указывает на то, что происходит испарение, а не разложение.

Поливинилхлорид разлагается в две стадии [11]. Между 127 и 220° выделяются хлористый водород и небольшое количество бензола. После того как их выделение прекращается, дальнейшее нагревание до максимальной температуры (389°) приводит к образованию различных ароматических углеводородов, среди которых находятся нафталин и, по-видимому, антрацен. Самый большой пик соответствовал массе 596.

Таблица 33

Верхние пределы масс в масс-спектрах полимеров, пиролизованных в масс-спектрометрах [10—13]

Полимер	Температура, °C	Ион	Масса
Полиамид	—	—	~400
Целлюлоза	—	—	191
Полистирол	330	C <sub>40</sub> H <sub>40</sub>	520
Полиэтилен	386	C <sub>49</sub> H <sub>96</sub>	684
Натуральный каучук	264	C <sub>80</sub> H <sub>127</sub>	1087
Поликсилилен	310	C <sub>72</sub> H <sub>71</sub>	935
Полифенил	390	C <sub>66</sub> H <sub>46</sub>	838
Полиперфторфенил	431	C <sub>66</sub> F <sub>44</sub> I	1755

Исследовали и другие полимеры [11—13], включая полиэтилен, натуральный каучук, поликсиллен, полифенил, полиамиды и целлюлозу. Из них получается много различных веществ; в большинстве случаев соответствующие ионы с трудом поддаются идентификации. Однако наиболее крупные из наблюдаемых масс для сравнения приведены в табл. 33. Эти данные интересны потому, что они позволяют установить минимальную величину  $L$  — степени полимеризации наименьшего полимера, который еще не может испариться без разложения. Легко видеть, что  $L$  может принимать довольно большие значения, и, следовательно, молекулярный вес разлагающегося полимера может быть довольно большим. Молекулярный вес разлагающегося полимера достигает значения  $L$  при 100%-ной конверсии.

Значение  $L$ , полученное при пиролизе полиметилена [40], соответствовало молекулярному весу 1008. Таким образом, по-видимому, в пар могут превращаться вещества, массы которых несколько больше указанных. Существенно отметить, что эти массы меньше для веществ, обладающих большей плотностью энергии сцепления.

## VII. МАСС-СПЕКТРЫ ДЕЙТЕРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Мономеры, меченные дейтерием, весьма удобны для изучения механизмов полимеризации и деструкции полимеров. Другие устойчивые изотопы также можно использовать для этой цели. Анализ такого типа мономеров



удобнее всего проводить с помощью масс-спектрометра. Однако в спектрах дейтерированных соединений возникает несколько осложнений.

Подробно были изучены масс-спектры дейтерированных производных метана, которые содержат от одного до четырех атомов дейтерия [21]. Присутствие дейтерия очень сильно сказывалось на относительном содержании различных ионов. Было найдено, что вероятность отрыва атома дейтерия отличается от вероятности отрыва атома водорода. Эта вероятность зависит также и от других атомов, входящих в исследуемую молекулу. Вообще говоря, масс-спектр каждого компонента смеси дейтерированных молекул требует тщательного анализа.

В работах [34, 38, 39] исследованы масс-спектры различных дейтерированных алкилбензолов, указывающие на присутствие перегруппированных ионов. На основании полученных результатов можно предположить, что перед расщеплением исходный молекулярный ион перегруппировывается в ион тропилия.

В еще большей степени такие явления обнаружены при масс-спектрометрическом исследовании стирола и дейтерированных стиролов [37]. Установлено, что в этом случае перед расщеплением исходный ион перегруппировывается в ион циклооктатетраенила.

Спектры стирола и дейтерированных стиролов представлены в табл. 34. Следует отметить, что в спектрах  $\alpha, \beta, \gamma$ -тридейтеростирола значительные количества  $C_6$ -ионов, содержащих три атома дейтерия, обнаружены при массе 81. Кроме того, из табл. 34 видно, что простой статистический расчет позволяет получить спектры, которые довольно хорошо совпадают с экспериментальными. Спектры всех изученных молекул, обладающих одним и тем же числом атомов дейтерия, очень сходны, даже если атомы дейтерия занимают разные положения в молекулах. В масс-спектре циклооктатетраена [3] интенсивности всех осколочных ионов приблизительно вдвое больше соответствующих интенсивностей в спектре стирола. Относительные интенсивности, однако, почти одинаковы; наблюдаются также аналогичные метастабильные переходы. В обоих масс-спектрах одним из наиболее интенсивных является ион  $C_8H_8^+$ , который в спектре стирола составляет 38%, а в спектре циклооктатетраена — 82%. По-видимому, в спектре циклооктатетраена ион  $C_8H_8^+$  не является ионом бензола; следовательно, и в спектре стирола он может быть не бензольным.

Совершенно очевидно, что по масс-спектрам стирола положение атома (или атомов) дейтерия в молекуле установить невозможно. Для того чтобы получить такого рода данные, лучше применять инфракрасную спектроскопию и ядерный магнитный резонанс. Однако во многих случаях масс-спектрометрию можно использовать для анализа смеси и определения относительного содержания молекул с одним, двумя или более атомами дейтерия. Для некоторых молекул, в частности олефинов или ароматических соединений, исходный молекулярный ион появляется при значительно более низком напряжении ионизации, чем осколочные ионы. Тогда при достаточно низком напряжении ионизации масс-спектр стирола должен иметь единственный пик — при массе 104; стиролы, содержащие один атом дейтерия, должны иметь пик при 105, а стиролы с двумя атомами дейтерия — при 106. Соответственно более высокие пики будут появляться при более высоком содержании дейтерия в молекулах. Таким образом, в распоряжении исследователей имеется удобный прямой метод анализа некоторых дейтерированных мономеров. Положение атомов дейтерия обычно известно из методов синтеза, которые применяют для получения данного вещества.

Масс-спектры стирола и дейтеростирола<sup>a</sup> [37]

<i>m/z</i>	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	Вычисленный C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> D	α-D-Стирол	β-D-Стирол	γ-D-Стирол	Вычислен- ный C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> D <sub>2</sub>	β, β-D <sub>2</sub> -Сти- рол	Вычислен- ный C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> D <sub>3</sub>	α, β, β-D <sub>3</sub> - Стирол
12	0,27	0,27	0,15	—	0,22	0,27	—	0,27	—
13	0,30	0,26	0,16	—	0,27	0,22	0,11	0,19	0,07
14	0,26	0,23	0,36	—	0,23	0,22	0,06	0,20	—
15	0,92	0,64	0,37	—	0,72	0,45	0,38	0,29	0,21
16	—	0,35	0,24	—	0,14	0,52	0,47	0,52	0,23
17	—	—	—	—	—	0,21	0,22	0,50	0,21
18	—	—	—	—	—	—	—	0,02	0,14
24	0,09	0,09	0,06	0,04	0,09	0,09	0,07	0,09	0,08
25	0,54	0,47	0,24	0,15	0,49	0,41	0,28	0,34	0,28
26	4,54	3,47	2,13	1,24	3,39	2,57	1,95	1,82	1,92
27	8,19	6,65	4,08	2,17	6,24	4,86	3,48	3,89	2,66
28	1,13	3,63	4,46	5,85	1,99	4,78	1,68	4,95	4,10
29	—	0,56	0,09	0,07	0,45	1,52	2,86	2,67	1,56
30	—	—	—	—	—	0,24	0,09	0,62	2,80
31	—	—	—	—	—	—	—	0,08	0,09
36	0,30	0,30	0,26	0,23	0,30	0,30	0,27	0,30	0,28
37	2,98	2,61	2,24	1,95	2,28	2,24	2,13	1,86	1,86
38	4,42	3,69	3,29	2,81	2,91	3,11	3,14	2,70	2,88
39	11,40	8,22	7,91	6,52	7,76	5,97	6,52	4,40	5,36
40	0,19	4,31	4,02	2,88	4,92	6,30	3,70	6,58	4,08
41	0,27	0,20	0,18	0,18	0,84	1,36	2,02	3,13	2,77
42	—	0,17	0,18	0,14	0,28	0,18	0,16	0,35	1,06
43	—	—	—	—	—	0,10	0,36	0,15	0,24
44	—	—	—	—	—	0,04	0,06	0,05	0,12
48	0,15	0,15	0,13	0,14	0,15	0,15	0,14	0,15	0,14
49	2,10	1,84	1,53	1,54	1,52	1,58	1,34	1,31	1,16
50	16,8	12,8	12,1	11,3	10,1	9,51	9,65	6,78	8,18
51	24,4	19,5	17,5	15,9	15,2	15,9	15,0	13,4	13,8
52	6,20	12,3	9,45	7,69	12,5	15,1	8,66	16,7	8,9
53	1,03	3,49	3,11	3,05	4,40	6,16	5,23	9,25	6,58
54	0,14	0,68	0,70	0,79	0,68	1,88	1,96	3,38	2,41
55	0,01	0,11	0,10	0,10	0,23	0,43	0,64	1,00	1,60
56	—	—	—	—	—	0,07	0,09	0,25	0,41
57	—	—	—	—	—	—	—	0,05	0,15
60	0,29	0,29	0,23	0,25	0,26	0,26	0,26	0,29	0,24
61	1,94	1,70	1,33	1,43	1,44	1,46	1,27	1,21	1,02
62	3,37	2,77	2,35	2,43	2,44	2,28	2,14	1,92	1,82
63	7,85	5,75	5,25	5,14	4,96	4,24	4,43	3,20	3,62
64	0,59	3,24	3,08	2,80	3,53	4,45	2,73	4,60	3,17
65	1,78	0,97	0,99	1,03	0,89	1,37	1,83	2,38	2,37
66	0,10	1,13	1,01	0,93	1,04	1,08	0,76	0,87	0,95
67	—	0,08	0,04	0,03	0,05	0,68	0,69	1,00	0,71
68	—	—	—	—	—	0,06	0,02	0,37	0,50
69	—	—	—	—	—	—	—	0,04	0,02

Продолжение табл. 34

$m/e$	$C_8H_8$	Вычислен- ный $C_8H_7D$	$\alpha$ -D-Стирол	$\beta$ -D-Стирол	$\eta$ -D-Стирол	Вычислен- ный $C_8H_6D_2$	$\beta$ , $\beta$ -D <sub>2</sub> -Сти- рол	Вычислен- ный $C_8H_5D_3$	$\alpha$ , $\beta$ , $\beta$ -D <sub>3</sub> -Сти- рол
72	0,09	0,09	0,08	0,09	0,11	0,09	0,08	0,09	0,08
73	1,30	1,14	1,04	0,96	1,21	0,98	0,80	0,81	0,76
74	6,47	5,01	4,37	4,32	3,78	3,68	3,39	2,80	2,79
75	4,02	4,13	3,53	3,50	4,02	4,21	3,41	4,18	3,11
76	4,38	3,70	3,24	3,27	3,31	3,32	2,75	3,15	2,35
77	20,8	9,98	9,89	9,57	7,40	5,15	5,83	3,33	3,84
78	38,2	22,5	22,1	23,1	19,8	13,4	14,1	7,51	6,84
79	0,43	28,7	21,6	20,7	29,4	23,8	21,6	15,5	18,7
80	—	0,38	0,07	0,04	0,25	20,6	12,8	24,2	17,0
81	—	—	—	—	—	0,32	0,06	13,8	8,68
82	—	—	—	—	—	—	—	0,27	0,04
84	0,09	0,09	0,08	0,08	0,10	0,09	0,08	0,09	0,09
85	0,27	0,24	0,17	0,18	0,18	0,20	0,21	0,17	0,15
86	0,42	0,35	0,29	0,31	0,27	0,29	0,33	0,25	0,27
87	0,71	0,54	0,50	0,48	0,47	0,43	0,38	0,34	0,36
88	0,06	0,30	0,26	0,23	0,33	0,40	0,28	0,61	0,31
89	2,25	0,87	1,02	1,23	0,48	0,34	0,92	0,25	0,35
90	0,02	1,41	1,08	0,86	1,64	1,21	0,89	0,63	0,94
91	0,37	0,07	0,05	0,32	0,03	0,81	0,72	1,20	0,66
92	—	0,32	0,03	0,05	0,42	0,10	0,03	0,41	0,27
93	—	—	—	—	—	0,28	0,01	0,15	0,18
94	—	—	—	—	—	—	—	0,23	0,01
96	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,04	0,02	0,02
97	0,24	0,21	0,15	0,16	0,14	0,18	0,11	0,15	0,08
98	0,89	0,70	0,54	0,51	0,50	0,54	0,33	0,41	0,22
99	0,18	0,33	0,30	0,35	0,36	0,44	0,42	0,51	0,38
100	0,05	0,09	0,08	0,08	0,08	0,14	0,13	0,20	0,15
101	0,95	0,38	0,31	0,27	0,27	0,15	0,11	0,09	0,08
102	7,35	2,43	2,15	1,99	1,38	0,78	0,62	0,27	0,24
103	45,1	11,2	9,43	9,55	8,76	3,49	2,92	1,29	1,59
104	100	39,5	36,6	40,0	38,1	15,2	13,0	4,11	3,84
105	—	100	100	100	100	33,9	36,6	19,6	16,7
106	—	—	—	—	—	100	100	28,2	29,9
107	—	—	—	—	—	—	—	100	100

<sup>a</sup> В колонках под заголовком «вычисленный» приведены масс-спектры  $C_8H_7D$ ,  $C_8H_6D_2$  и  $C_8H_5D_3$ , вычисленные из  $C_8H_8$  на основе случайного распределения атомов D.

## VIII. РАДИОЛИЗ, ФОТОЛИЗ, ОКИСЛЕНИЕ

Действие излучения на полимеры рассматривалось в предыдущей главе. Приемы масс-спектрометрического анализа, используемые при пиролизе, можно применять для анализа продуктов радиолиза. Однако при радиолизе образуется лишь небольшое количество летучих веществ,

и для получения удовлетворительных результатов приходится брать довольно большие образцы — не менее 1 г. Исследование радиоллиза дейтерированных полимеров [49] позволяет по анализу образовавшейся смеси дейтерия и водорода получить сведения о местах молекул, подвергшихся действию излучения. Было также показано, что при радиоллизе полиэтилена образуются углеводороды, состав которых зависит от боковых цепей полимера [25].

Методы, подобные описанным выше, применялись также для изучения летучих продуктов окисления и старения полимеров [1, 2]. Несколько десятых долей грамма полимера в виде пленки помещают в сосуд, снабженный краном, через который его можно эвакуировать, а также заполнить воздухом или кислородом; с помощью такого устройства можно легко собрать летучие вещества для масс-спектрометрического анализа. Перед анализом продуктов окисления сосуд охлаждают жидким азотом и откачивают воздух или кислород. Сосуды делают из кварца и стекла пирекс, соединяя их с помощью переходов. Кварцевая часть позволяет изучать продукты фотоллиза полимеров под действием ультрафиолетового облучения при температурах около 100°. Во многих из упомянутых выше исследований разложение или деструкцию полимеров доводят до очень малой степени превращения; поэтому следы примесей, например растворителей, которые очень трудно удалить из полимера, осложняют общую картину.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Achhammer B. G., Reiney M. J., Wall L. A., Reinhart F. W., Study of Degradation of Polystyrene, Using Mass Spectrometry, in Polymer Degradation Mechanisms, Nat. Bur. Stand. Circ. № 525, p. 205, 1953.
2. Achhammer B. G., Reinhart F. W., Kline G. M., J. Res. Nat. Bur. Stand., 46, 327 (1953); Nat. Bur. Stand. Circ. № 525, p. 253, 1953.
3. Am. Petrol. Inst. Catalog of Mass Spectral Data, Serial № 690, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pa.
4. Астон Ф. В., Масс-спектры и изотопы, Госиноиздат, Москва, 1948.
5. Bennett W. H., J. Appl. Phys., 21, 143 (1950).
6. Bennett W. H., The Nonmagnetic Radio-Frequency Mass Spectrometer, in Mass Spectroscopy in Physics Research, Nat. Bur. Stand. Circ. № 522, p. 111, 1953.
7. Bentley F. F., Rappaport G., Anal. Chem., 26, 1980 (1954).
8. Bleakney W., Phys. Rev., 34, 157 (1929).
9. Bloom E. G., Mohler F. L., Lengel J. H., Wise C. E., J. Res. Nat. Bur. Stand., 41, 129 (1948).
10. Bradt P., Dibeler V. H., Mohler F. L., J. Res. Nat. Bur. Stand., 50, 201 (1953).
11. Bradt P., Mohler F. L., J. Res. Nat. Bur. Stand., 55, 323 (1955).
12. Bradt P., Mohler F. L., Anal. Chem., 27, 875 (1955).
13. Bradt P., Mohler F. L., частное сообщение.
14. Brown R. A., 2nd Annual Meeting ASTM E-14 Committee on Mass Spectrometry, New Orleans, 1954.
15. Brown R. A., Melpolder F. W., Young W. S., Petroleum Processing, 7, 204 (1952).
16. Brown R. A., Skahan D. J., Cirillo V. A., Melpolder F. W., Anal. Chem., 31, 1531 (1959).
17. Cameron A. E., Eggers D. F., Jr., Rev. Sci. Instr., 19, 605 (1948).
18. Clerc R. J., Hood H., O'Neal M. J., 2nd Annual Meeting ASTM E-14 Committee on Mass Spectrometry, New Orleans, 1954.
19. Dempster A. J., Phys. Rev., 11, 316 (1918).
20. Dibeler V. H., Organic Analysis, Vol. 3, Interscience Publishers, New York, 1956, p. 387—441.
21. Dibeler V. H., Mohler F. L., J. Res. Nat. Bur. Stand., 45, 441 (1950).
22. Dibeler V. H., Wise C. E., Mohler F. L., Phys. Rev., 71, 381 (1947).
23. Dunning W. J., Quart. Rev., 9, 23 (1955).
24. Gohlke R. S., Anal. Chem., 31, 535 (1959).
25. Harlen F., Simpson W., Waddington F. B., Waldron J. D., Baskett A. C., J. Polymer Sci., 18, 589 (1955).

26. Harms D. L., *Anal. Chem.*, **25**, 1140 (1953).
27. Hipple J. A., *Phys. Rev.*, **71**, 594 (1947).
28. Hipple J. A., *J. Phys. and Coll. Chem.*, **52**, 456 (1948).
29. Hipple J. A., Condon E. U., *Phys. Rev.*, **68**, 54 (1945).
30. Hipple J. A., Fox R. E., Condon E. U., *Phys. Rev.*, **69**, 347 (1946).
31. Hipple J. A., Sommer H., Work on Cyclotron Resonance at the National Bureau of Standards, in *Mass Spectroscopy in Physics Research*, Nat. Bur. Stand. Circ. № 522, p. 123, 1953.
32. Katzenstein H. S., Friedland S. S., *Rev. Sci. Instr.*, **26**, 324 (1955).
33. Madorsky S. L., Straus S., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **40**, 417 (1948).
34. Meyerson S., Rylander P. N., *J. Chem. Phys.*, **27**, 901 (1957).
35. Nier A. O., *Phys. Rev.*, **50**, 1041 (1936).
36. O'Neal M. J., Jr., Wier T. P., Jr., *Anal. Chem.*, **23**, 830 (1951).
37. Quinn E. I., Mohler F. L., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **62**, 39 (1959).
38. Rylander P. N., Meyerson S., *J. Chem. Phys.*, **27**, 1116 (1957).
39. Rylander P. N., Meyerson S., Grubb H. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 842 (1957).
40. Simha R., Wall L. A., *J. Polymer Sci.*, **6**, 39 (1951).
41. Sommer H., Thomas H. A., Hipple J. A., *Phys. Rev.*, **82**, 697 (1951).
42. Стюарт Д., Масс-спектрометрия, в книге «Физические методы органической химии» (Вайсбергер А., ред.), т. III, Издательский центр «Химия», Москва, 1954, гл. XXII.
43. Straus S., Madorsky S. L., *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1212 (1956).
44. Tate J. T., Smith P. T., *Phys. Rev.*, **46**, 773 (1934).
45. Thomson J. J., *Rays of Positive Electricity and Their Application to Chemical Analyses*, Longmans, Green, New York, 1913; 2nd ed., 1921.
46. Tryon M., Horowitz E., Mandel J., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **55**, 219 (1955).
47. Wall L. A., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **41**, 315 (1948).
48. Wall L. A., Pyrolysis of Copolymers, in *Polymer Degradation Mechanisms*, Nat. Bur. Stand. Circ., № 525, p. 239, 1953.
49. Wall L. A., Brown D. W., *J. Phys. Chem.*, **61**, 129 (1957).
50. Washburn H. W., *Mass Spectrometry, in Physical Methods in Chemical Analysis* (Berl. W. G., Ed.), Vol. I, Academic Press, Inc., New York, 1950.
51. Wiley W. C., *Science*, **124**, 817 (1956).
52. Wiley W. C., McLaren I. H., *Rev. Sci. Instr.*, **26**, 1150 (1955).
53. Wolff M. M., Stephens W. E., *Rev. Sci. Instr.*, **24**, 616 (1953).
54. Zemany P. D., *Nature*, **171**, 391 (1953).
55. Zemany P. D., *Anal. Chem.*, **24**, 1709 (1952).

# VII. УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ

*М. Трайон, Э. Горовиц*

M. Tryon, E. Horowitz (National Bureau of Standards)

## I. ВВЕДЕНИЕ

Использование измерений поглощения в ультрафиолетовой области для аналитических целей широко распространилось за последние 10 лет главным образом благодаря быстрому усовершенствованию приборов. По-видимому, наиболее важным было усовершенствование электронной части прибора, сделавшее возможным точную и чувствительную запись спектра.

Ультрафиолетовым излучением принято называть часть спектра электромагнитного излучения, характеризующуюся длинами волн примерно от 2000 до 4000 Å, что соответствует частотам порядка  $10^{15}$  сек<sup>-1</sup>. Излучение с длинами волн меньше 2000 Å, т. е. дальняя ультрафиолетовая область, настолько сильно поглощается и кислородом, и кварцем — материалом, из которого сделаны призмы, что для получения лучших результатов необходимо применение эвакуированных спектрометров и отражательных решеток. Длины волн приблизительно от 4000 до 7000 Å относятся к видимой части спектра.

В качестве единицы длины волны для ультрафиолетовой и видимой частей спектра обычно используют ангстрем ( $1 \text{ Å} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ) и миллимикрон ( $1 \text{ ммк} = 10 \text{ Å}$ ).

## II. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Поглощение молекулой одного кванта видимого или ультрафиолетового излучения вызывает переход электрона с одного энергетического уровня на другой, более высокий уровень. Для области спектра с длинами волн 2000—7000 Å эти переходы почти полностью относятся к  $\pi$ -электронам сопряженных систем. Поглощение более жесткого излучения с длинами волн меньше 2000 Å происходит за счет  $\sigma$ -связей и  $\pi$ -электронов несопряженных двойных связей. Таким образом, видно, что анализ и идентификация полимеров по ультрафиолетовым спектрам поглощения связаны с определенными существенными ограничениями. Обычные приборы не подходят для измерений в дальней ультрафиолетовой области; поэтому только полимеры с довольно высоким содержанием сопряженных систем дадут характерные спектры поглощения. Исследования в дальней ультрафиолетовой области могут оказаться весьма плодотворными при анализе таких полимеров, как полибутадиев, полиизопрен и т. п.

С другой стороны, эта относительная нечувствительность обычно применяемой для ультрафиолетовой области аппаратуры к полимерам может быть очень полезной для определения примесей или следов веществ с системой сопряженных связей или ароматических соединений в высоко-

полимерах. Если сам полимер слабо поглощает или вовсе не поглощает в той части спектра, в которой примесь поглощает сильно, то возможность использования этого обстоятельства в аналитических целях очевидна.

Поскольку полосы поглощения в ультрафиолетовой части спектра возникают в результате перехода электронов в более возбужденное состояние, очевидно, что спектры поглощения характерны не для молекулярных структур, а скорее для самих атомов. Следовательно, зависимости между спектрами поглощения в этой области и молекулярной структурой, найденные только на основе спектральных наблюдений без других подтверждающих данных, являются весьма сомнительными.

Можно сделать все же некоторые обобщения. Например, соединения со сходными хромофорными группами будут иметь сходные спектры поглощения; но даже незначительные изменения, например разница в числе или положении алкильных групп, могут вызвать заметное изменение спектра.

### III. ПРИБОРЫ

При абсорбционной спектрометрии в ультрафиолетовой области обычным источником света является водородная лампа. Водородная лампа с тлеющим разрядом излучает почти сплошной спектр в области от 1600 до 6000 Å, включающей диапазон ультрафиолетовых волн, обычно используемый для измерений поглощения. Интенсивность излучения изменяется в зависимости от длины волны, и, таким образом, при прямой записи процента пропускания необходимы средства компенсации эмиссионных характеристик источника. Такие источники, как ртутная лампа, которая имеет дискретный или линейчатый спектр в этой области, нельзя использовать для получения полного спектра, однако они могут пригодиться в тех случаях, когда излучение источника совпадает с полосой поглощения исследуемого вещества.

В монохроматорах большинства современных выпускаемых промышленностью приборов используется призмная оптика. Чаще всего применяется кварц, так как он дает хорошую дисперсию в области от 1850 до 13 000 Å; флюорит можно использовать при длинах волн от 1850 до 1200 Å, как это показано в оригинальной работе Шумана [49]. Для более коротких волн, как это было показано Лайманом [31], необходимо применять отражательные решетки и создавать вакуум во всем приборе.

#### 1. СПЕКТРОМЕТРЫ

Существуют два основных типа приборов, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Первый тип — это однолучевой, измеряющий по отдельным точкам прибор; в сочетании с измерительной системой по схеме уравновешенного моста он является наилучшим прибором для точных количественных измерений. Основным недостатком его является большая затрата времени, если требуется определить спектр, а не поглощение при одном лишь значении длины волны. Необходимость строить график от руки и производить измерения на дискретных длинах волн, а не в сплошной области спектра снижает ценность применения однолучевых приборов для качественной съемки спектров.

С другой стороны, двухлучевой регистрирующий прибор идеально подходит для качественного изучения спектра; однако для количественных целей он менее точен, чем однолучевой. В двухлучевом приборе в зависи-

мости от регистрирующего устройства спектр получается непосредственно в процентах пропускания или поглощения. Поправка на атмосферное поглощение или поглощение растворителя вводится автоматически использованием одного луча для эталона, а второго для образца. Самописец регистрирует непосредственно их отношение. В однолучевом приборе это достигается проведением измерений в два приема — сначала измеряют образец, а затем эталон — или установкой прибора на 100%-ное пропускание по эталону с последующим измерением образца на той же длине волны. Для того чтобы избежать разброса результатов при работе с однолучевыми приборами, независимо от способа компенсации необходима высокая стабильность источника света и измерительной цепи. Один из недостатков двухлучевого прибора, который, однако, можно устранить в однолучевом приборе, связан с измерением поглощения вблизи сильного поглощения эталона. Для двухлучевых приборов в этой области интенсивность обоих лучей приближается к нулю, и поэтому энергии, достигающей приемника, недостаточно для предотвращения дрейфа в приборе. Это может привести к появлению аномальных полос. В однолучевых приборах эти области четко выявляются, так как становится невозможным установить прибор на 100%-ное пропускание для эталона.

## 2. ДЕТЕКТОРЫ

В видимой и ультрафиолетовой частях спектра в качестве детектора чаще всего используют фотоэлемент эмиссионного типа. При измерении спектров поглощения, где важно соотношение образца и эталона, неоднородная спектральная чувствительность фотоэлемента не имеет значения, за исключением того, что в некоторых областях ширина щели может чрезмерно увеличиться, что в свою очередь может вызвать расширение полос поглощения. Кроме соответствующей чувствительности и стабильности, используемый в спектрометрии фотоэлемент должен обладать линейной зависимостью тока от интенсивности освещения.

Для того чтобы достичь соответствующей чувствительности и уменьшить ширину щели в монохроматоре, сигнал, возникающий в фотоэлементе, обычно необходимо усилить в ламповом усилителе. Применение фотоумножителя совместно с соответствующим электронным усилителем позволяет полностью использовать разрешающую способность оптики монохроматора. Благодаря простоте усиления сигнала, возникающего в эмиссионном фотоэлементе, этот тип детекторов более удобен для измерения малых интенсивностей, используемых в спектрофотометрии, чем фотосопротивления.

Все фотоэлектрические детекторы позволяют использовать для измерения интенсивности гальванометры с непосредственным отсчетом. Однако для более точных измерений применяют потенциометры и индикаторы с уравновешенным мостом, которые и использованы в ряде выпускаемых промышленностью приборов.

## V. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

### 1. РАСТВОРЫ

Поскольку появление спектра поглощения в области от 2000 до 7000 Å связано с наличием сопряжения в молекуле, многие вещества относительно прозрачны для ультрафиолетового излучения. Это обеспечивает довольно большой выбор растворителей для веществ, подлежащих изучению в указанной области спектра (табл. 35). Для полимеров число подходящих раство-



рителей ограничивается условиями растворимости. В отдельных случаях табл. 35 может быть расширена, если представляют интерес только некоторые частоты поглощения и, следовательно, важна прозрачность растворителя только в определенной области. Особое внимание необходимо обратить на возможность искажения спектров вследствие реакций или ассоциации между растворенным веществом и растворителем. Использование спиртов

Таблица 35

## Растворители для ультрафиолетовой спектрофотометрии

Растворитель	Ультрафиолетовая граница <sup>а</sup> , А	Растворитель	Ультрафиолетовая граница <sup>а</sup> , А
Вода	2000	Этилпропионат	2750 б
<i>n</i> -Гексан	2000	Бутилацетат	2770 б
<i>n</i> -Гептан	2000	Бензол	2800
Метилциклогексан	2000	Толуол	2850 б
Метилловый спирт	2100	Ксилол	2900 б
Этиловый спирт	2100 б	Лигроин	2970 б
Изопропиловый спирт	2100	Вазелин	2970 б
Циклогексан	2100	Этилбензоат	3050 б
2,2,4-Триметилпентан	2150	Пиридин	3050
Диэтиловый эфир	2200	<i>n</i> -Бутиловый спирт	3170 б
Ацетонитрил	2200	Этилоксалат	3200 б
Глицерин	2300 б	Тетрагидрофуран	3200
Хлороформ	2450	Амиловый спирт	3270 б
Дихлорэтан	2450	Метилэтилкетон	3300 б
Уксусная кислота	2500 б	Тетрагидронафталин	3300 б
Амилацетат	2500 б	Ацетон	3300
Муравьиная кислота	2550 б	Циклогексанон	3400
Этилацетат	2550 б	Бензиловый спирт	3470 б
Этилформиат	2570 б	Сероуглерод	3800 б
Метилформиат	2600		
Четыреххлористый углерод	2650		

<sup>а</sup> Ультрафиолетовая граница дается как длина волны, при которой оптическая плотность слоя толщиной 1 см равна 1. Ниже 2200 А значения границы нужно определять непосредственно на собственном приборе вследствие приборных различий в калибровке по длинам волн, в рассеянном свете и эффективной ширине щели.

<sup>б</sup> Приблизительные значения, определенные из данных, представленных Броде [Brode W. R., J. Phys. Chem., 30, 56 (1926)].

в качестве растворителей для полимеров может привести к ошибочным выводам, если возможность образования водородных связей или ассоциаций других типов не может быть учтена или устранена. Возможное загрязнение таких растворителей, как простые эфиры и вещества, подобные тетрадекану, перекисями и гидроперекисями может привести к побочным реакциям, в результате чего спектр поглощения исходного вещества может полностью измениться.

Во многих случаях количество вещества, которое можно обнаружить в растворе, очень мало. Так, фенил- $\beta$ -нафтиламин можно количественно определить в толуольном растворе при концентрации порядка  $1 \cdot 10^{-5}$  г/мл даже в присутствии больших количеств полимера, например каучука.

Простота установления точной концентрации и, следовательно, простота количественных расчетов на основании закона Ламберта — Бера [см. раздел V-2-A-(1)] являются одним из преимуществ работы с растворами. Для подготовительной работы существенно и другое преимущество растворов — относительная легкость изменения концентрации или длины оптического пути, так что по одному раствору можно подобрать наиболее удобную для более детального изучения толщину пленки или концентрацию.

К числу недостатков этого метода относятся ограниченная растворимость многих полимерных веществ и трудности, возникающие при работе с полимерами, содержащими непрозрачные наполнители, например сажу или окись цинка. Для устранения подобного рода помех можно применять методы экстракции и другие методы разделения.

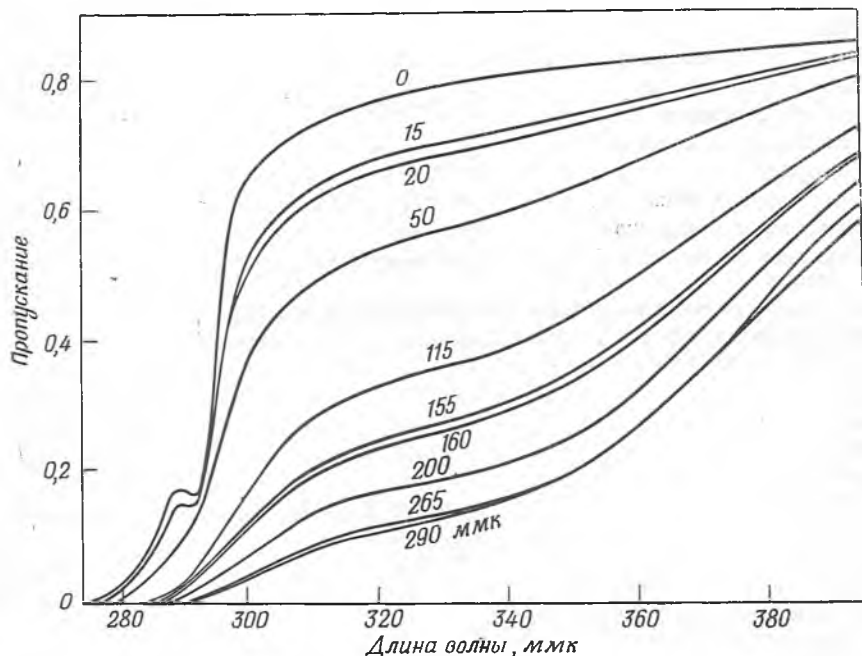
## 2. ПЛЕНКИ

Прием, дающий при анализе многих твердых веществ, например полимеров, большие преимущества, состоит в использовании этих веществ в виде тонких пленок. Любой растворитель, который не разрушает анализируемое вещество и не вступает с ним в реакцию, можно использовать для получения пленки при условии, что перед спектральным определением его можно полностью удалить из пленки. В этом случае ультрафиолетовый спектр поглощения растворителя не имеет значения. Для получения однородной по толщине пленки необходимо, чтобы подложка, на которую выливают раствор, была ровной и плоской. Разлив по поверхности воды возможен только для тех растворов, удельный вес которых меньше удельного веса воды и которые не растворимы в воде. Если вода не подходит, то можно использовать поверхность ртути. Пленку можно отлить непосредственно на оптически плоской кварцевой пластинке, которая в данном случае служит окончательной подложкой пленки. Этот метод особенно полезно применять для веществ с малой структурной прочностью или для получения очень тонких пленок.

В некоторых случаях можно получать достаточно тонкие пленки, спрессовывая образец между двумя кварцевыми пластинками; получившийся «сэндвич» затем используют для измерения. При таком методе вообще не нужно растворителя. Большинство полимеров во время прессования необходимо нагревать до температуры, превышающей температуру стеклования. При этом следует принимать меры для предотвращения разложения или окисления полимера.

Преимуществами применения пленок являются отсутствие поправок на поглощение растворителя и легкость хранения образцов. Можно также использовать пленки для исследования влияния целого ряда последовательных превращений на спектр одного и того же образца. Одним из ограничений этого метода является проблема воспроизводимого получения пленок известной толщины. Эту толщину обычно нельзя измерить с той точностью, с какой можно измерить толщину слоя раствора в кювете; нельзя ее и воспроизвести так же точно, как концентрацию раствора. Кроме того, отливка пленок обычно требует больше времени, чем работа с растворами, и нужно готовить ряд пленок разной толщины, чтобы подобрать пленку, наиболее подходящую для спектральных измерений.

Пример использования пленок для измерения в ультрафиолетовой области дан на рис. 122. На этом рисунке показаны спектр поглощения пленки полистирола и изменение поглощения пленки под действием сильного ультрафиолетового облучения на воздухе. Все измерения проведены на одной и той же пленке. Небольшая полоса поглощения при 290 мкм



Р и с. 122. Влияние облучения на прозрачность в ультрафиолетовой области пленки чистого полистирола в присутствии мономера.

ХЗМ (0,0173 см) после экспозиции в течение указанного времени в часах под лампой дневного света S-1 при 60° на воздухе.

обусловлена примесью мономера. Заметное снижение прозрачности при продолжительной выдержке приписано фотоинициированному окислению системы полимер — мономер; по результатам измерений подобного рода вычислена скорость такого процесса [43].

### 3. ТАБЛЕТКИ

В ряде случаев практически невозможно приготовить образец в виде раствора или пленки вследствие нерастворимости материала или из-за отсутствия растворителя, достаточно прозрачного в исследуемой области спектра. В подобных случаях можно использовать метод таблетирования, особенно если исследуется твердое хрупкое вещество, например сополимер стирола с дивинилбензолом. Метод состоит в получении тесной смеси тонкоизмельченных полимера и бромистого калия и последующем прессовании смеси в вакууме под высоким давлением; при этом получается прозрачный образец. Этот метод возник в связи с нуждами инфракрасной спектрометрии, однако оказалось, что в некоторых случаях его можно использовать и в ультрафиолетовой области. При этом возникает проблема воспроизводимости размеров частиц для получения воспроизводимых результатов; необходимо

## Исследования спектров полимеров в ультрафиолетовой области

Полимер <sup>а</sup>	Исследованный компонент <sup>б</sup>	Литература
Аценафтилен		
Сополимер с метилметакрилатом	} Аценафтилен (К)	17
Сополимер со стиролом		
Тройной сополимер с метилметакрилатом и стиролом		
Акрилонитрил		
Сополимер с бутадиеном	Ингибиторы (К)	6
Сополимер с бутадиеном	Полимер	42
Сополимер с метилизопропенилкетонем	Метилизопропенилкетон (К)	42
Сополимер с винилметилпиридином	Винилметилпиридин (К)	54
Тройной сополимер с бутадиеном и метилизопропенилкетонем	Метилизопропенилкетон (К)	42
Амиды	Полимер	5, 30
Амиды	Продукты деструкции	1, 11
Анетол	Мономер (К)	29
<i>m</i> -Бромстирол	} Мономер (О, К)	29
<i>o</i> -Бромстирол		
<i>n</i> -Бромстирол		
Бутадиен	Полимер	24, 27
Сополимер с <i>n</i> -хлорстиролом	<i>n</i> -Хлорстирол (О, К)	29, 38
Тройной сополимер с 2-этоксипропенилкетонем и метилизопропенилкетонем	} Метилизопропенилкетон (К)	42
Сополимер с метилизопропенилкетонем		
Сополимер с <i>m</i> -метилстиролом	<i>m</i> -Метилстирол (О, К)	29
Сополимер со стиролом	Стирол (К)	24, 37
Сополимер со стиролом	Стирол в загрузке реактора (К)	26
Сополимер со стиролом	Ингибиторы и антиоксиданты (К)	6, 40, 59
Сополимер с замещенными винилароматическими мономерами	Мономеры (О, К)	29
<i>m</i> -втор-Бутилстирол	} Мономер (О, К)	29
<i>m</i> -трет-Бутилстирол		
Винилацеталь	Полимер	39
Винилиденхлорид	Продукты окисления	35
$\beta$ -Винилнафталин	Мономер (О, К)	29
Винилпиридин	} Полимер	27
Винилпиридинийхлорид		
Винилформаль	Продукты деструкции	8
Винилфталат	Фталат (К)	33
$\alpha$ -Винилфуран	Мономер (О, К)	29
Винилхлорид	Полимер	4
Винилхлорид	Продукты деструкции	10, 12, 32, 46
Сополимер с винилацетатом	Полимер	4, 39
Сополимер с винилацетатом	Фталат (К)	50

Полимер <sup>а</sup>	Исследованный компонент <sup>б</sup>	Литература
2-Винил-5-этилпиридин	Мономер (О, К)	29
2,3-Дихлорстирол	} Мономер (О, К)	29
2,4-Дихлорстирол		
2,5-Дихлорстирол		
2,6-Дихлорстирол		
3,4-Дихлорстирол		
3,5-Дихлорстирол		
3,4-Диметоксистирол		
2,4-Диметилстирол		
2,5-Диметилстирол		
3,4-Диметилстирол		
3,5-Диметилстирол		
Изопрен	Полимер	7
Натуральный каучук	Ускорители (О, И)	22, 28
Натуральный каучук	Антиоксиданты (И)	22
Натуральный каучук	Желтизна (К)	25
Смесь натурального каучука с SBR	SBR (К)	24
Сополимер с изобутиленом	Ингибиторы (К)	6
Сополимер с фенолформальдегидом	Полимер	24
Лигнин	Фенольный гидроксил (К)	14
<i>m</i> -Метоксистирол	} Мономер (О, К)	29
2-Метокси-5- <i>трет</i> -бутилстирол		
2-Метокси-5-метилстирол	Мономер (К)	42
Метилизопропенилкетон	Полимер	4, 15, 39, 44
Метилметакрилат	Фрагменты катализатора (О)	23
Метилметакрилат	Добавки (О, К)	16
Метилметакрилат	Продукты деструкции	16
Метилметакрилат	Данные по эрозии	39, 45
2-Метил-4-метокси-5-изопропилстирол	} Мономер (О, К)	29
3-Метил-4-метоксистирол		
<i>m</i> -Метилстирол	} Мономер (О)	9
<i>n</i> -Метилстирол		
Сложный эфир	Полимер	4, 44
Сложный эфир	Фталат, фумарат, стирол (К)	20
Сложный эфир	Фталевый ангидрид (К)	3, 50
Сложный эфир	Дикарбоновые кислоты (И)	55
Смесь с полистиролом	Полистирол (К)	21
Сополимер этилакрилата с метилметакрилатом	Добавки (О, К)	16
Стирол	Полимер	4, 27, 39, 44, 51
Стирол	Мономер (О)	18, 36, 41, 43, 47, 56
Стирол	Ускорители и ингибиторы (О)	58
Стирол	Продукты окисления (О)	35, 43, 56

Продолжение табл. 36

Полимер <sup>а</sup>	Исследованный компонент <sup>б</sup>	Литература
Алкидные смолы, модифицированные стиролом	Связанный стирол (К)	21
Алкидные смолы, модифицированные стиролом	Фталат (К)	50
2,4,5-Триметилстирол	} Мономер (О)	9
2,4,6-Триметилстирол		
<i>m</i> -Трифторметилстирол	} Мономер (О, К)	29
<i>n</i> -Феноксистирил		
<i>m</i> -Фторстирол		
<i>m</i> -Хлорстирол		
<i>o</i> -Хлорстирол		
<i>n</i> -Хлорстирол	} Полимер	4
Хлортрифторэтилен		
Целлюлоза		
Бумага, обработанная меламинам- вой смолой	Меламин (К)	19
Высокоочищенная древесная масса	Пентозаны (К)	52, 53
Ацетат	Полимер	4, 39, 44
Ацетат	Гидроксил (К)	34
Ацетобутират	Полимер	4, 39
Ацетокарбанилат	Гидроксил (К)	34
Ацетофталат	Фталат (К)	33
Ацетопропионат	Полимер	39
Трифенилметилловый эфир ацетата	Гидроксил (К)	34
Нитрат	Полимер	4, 39
Пропионат	Полимер	39
<i>n</i> -Цианстирол	Мономер (О, К)	29
Этилцеллюлоза	Полимер	4, 39
Фталат	Фталат (К)	33

<sup>а</sup> Для сополимеров см. компонент, который стоит первым в алфавитном порядке.

Цель исследования компонента обозначена следующим образом: О — определение, И — идентификация, К — количественный анализ.

также хорошее соответствие показателей преломления полимера и наполнителя для уменьшения релеевского рассеяния. Более подробно этот метод описан в главе VIII, раздел IV-4

#### 4. ПИРОЛИЗ

Пиролиз можно использовать для нерастворимых полимеров, а также для материалов, столь перегруженных непрозрачными наполнителями, что прямой анализ становится невозможным. Метод основан на пиролитическом разложении в отсутствие кислорода; затем продукты разложения перегоняют и анализируют с помощью ультрафиолетовой спектроскопии. Этот метод в некоторых случаях очень полезен для качественных исследований; с количественной же стороны он еще недостаточно изучен. Дальнейшие подробности метода изложены в главе V.

## V. ПРИМЕНЕНИЕ К АНАЛИЗУ



Абсорбционная спектрометрия в ультрафиолетовой области в применении к анализу полимеров используется в наибольшей степени для определения, идентификации и количественного анализа различных веществ, содержащихся в полимере. Многие полимеры не имеют четких спектров поглощения в этой области, поэтому можно определять небольшие количества инородных веществ или добавок, характеризующихся определенными полосами поглощения. Табл. 36 содержит ссылки на исследования ультрафиолетовых спектров полимеров и составных частей, обычно встречающихся в этих полимерах. Эта таблица не является исчерпывающей, а только указывает на большое разнообразие полимеров и типов веществ, для которых подобные измерения позволили добиться успешных результатов.

## 1. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Как уже упоминалось в разделе II, общая интерпретация структуры на основании ультрафиолетовых спектров поглощения трудна и часто является сомнительной. Однако частоты групп с некоторыми оговорками можно использовать как ключ для интерпретации результатов, полученных другими методами. Сравнение спектров неизвестных систем с известными спектрами с учетом частоты и интенсивности максимумов поглощения, ширины полос поглощения и изменения или сдвигов максимумов поглощения в различных растворителях является ценным вспомогательным средством при установлении строения. В табл. 37 указаны некоторые из полос ультрафиолетового поглощения, которые были приписаны характерным химическим группам.

Таблица 37

Полосы поглощения функциональных групп в ультрафиолетовой области

Функциональная группа	Длина волны полосы поглощения, А	Функциональная группа	Длина волны полосы поглощения, А
C=O, алифатическая	2800	NO <sub>2</sub>	3020
C=O, сопряженная с C=C	≥3100	C—C	1350
COOH, алифатическая	2100	C=C	2300—
COCl, алифатическая	2400		2500
CONH <sub>2</sub> , алифатическая	2100		3110
Фенил	2700		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> R, R алифатический	2700		
OH	2300		3760
SH	2270		
NO <sub>2</sub>	3660		

Герцог с сотрудниками, как сообщили Шайбе и Фаусс [47], изучили структуру лигнина методом абсорбционной ультрафиолетовой спектрометрии. Они пришли к заключению, что лигнин содержит бензольные кольца с двумя или тремя этерифицированными гидроксильными группами и что группы, связывающие отдельные бензольные кольца, состоят из углерод-

ных цепей, содержащих примерно три атома углерода. Эти углеродные цепи не содержат ни двойных связей, ни карбонильных групп, сопряженных с ароматическим ядром. В ходе этой работы авторы исследовали спектры более чем 60 веществ и установили взаимосвязь между поглощением и структурой. Авторы подразделили исследованные соединения на несколько групп, характеризующихся подобием в спектрах поглощения.

Применение поляризованного ультрафиолетового излучения может оказать большую помощь при изучении структуры ориентированных молекул. Например, характерные полосы поглощения *n*-хинона проявляются только тогда, когда электрический вектор излучения параллелен карбонильной группе.

Если растягивать пленку полистирола при температуре, близкой к температуре текучести, то можно получить пленку с двойным лучепреломлением. Это ориентированное состояние сохраняется при быстром охлаждении. Анизотропный эффект фенильной группы, измеренный с помощью поляризованного ультрафиолетового излучения, составляет только 5%. На основании этого можно предположить, что даже в сильно растянутом полистироле бензолные кольца очень слабо ориентированы или же степень параллельности валентных связей очень мала [48].

## 2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

### А. Уравнения для расчета концентраций

#### (1) Закон Ламберта — Беера

Для того чтобы произвести количественный анализ по спектрам поглощения, необходимо иметь количественное соотношение между концентрацией или толщиной и количеством поглощенной энергии. Пусть на образец толщиной *d* падает монохроматическое излучение с начальной интенсивностью *I*<sub>0</sub>; тогда некоторое количество прошедшего излучения с интенсивностью *I* обнаруживают по другую сторону образца. Уменьшение интенсивности можно рассматривать как следствие поглощения энергии излучения последовательным рядом тонких слоев толщиной *dx*. Уменьшение интенсивности при прохождении через слой такой толщины составляет  $-dI$ . Тогда

$$-dI \approx dx I_n, \quad (1)$$

где *I*<sub>*n*</sub> — интенсивность излучения, падающего на слой *dx*. Принимая, что энергия не рассеивается и что поглощающие центры поглощают независимо, получаем

$$-dI = k dx I_n. \quad (2)$$

После интегрирования по всей толщине образца имеем

$$\int_{I_0}^I -dI/I_n = \int_0^d k dx; \quad \ln(I/I_0) = kd. \quad (3)$$

Это выражение можно переписать также в виде

$$I/I_0 = e^{-kd} \quad \text{для твердых образцов,} \quad (4a)$$

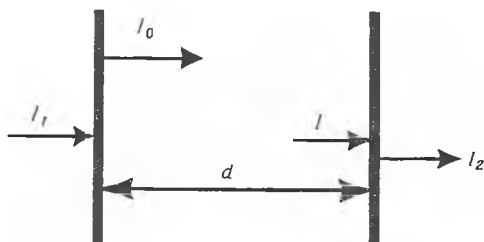
$$I/I_0 = e^{-\alpha cd} \quad \text{для жидких образцов,} \quad (4б)$$

где *k* — константа пропорциональности для твердых образцов, известная как коэффициент поглощения; *d* — толщина образца или кюветы;  $\alpha$  —



константа пропорциональности для растворов, называемая молярным коэффициентом поглощения, если концентрация  $c$  выражена в *моль/л*. Эти уравнения выражают закон Ламберта — Беера. Уравнение (46) показывает, что для очень разбавленных растворов поглощение  $(I_0 - I)/I_0$  прямо пропорционально концентрации.

Более точное определение членов в уравнениях, применяемых для твердых образцов и растворов, дано Гибсоном [13]. На рис. 123  $I_1$  обозначена энергия излучения, падающего на внешнюю поверхность твердого образца,  $I_0$  — энергия излучения, проникающего в образец,  $I$  — энергия излучения, падающего на противоположную внутреннюю поверхность,



Р и с. 123. Схема поглощения света в твердом образце.

Пропускание света  $T$  — отношение  $I_2/I_1$ ; внутреннее пропускание  $T_i$  — отношение  $I/I_0$ .

и  $I_2$  — энергия излучения, выходящего из образца. Тогда  $T = I_2/I_1$  — пропускание образца ( $100T$  — процент пропускания),  $T_i = I/I_0$  — внутреннее пропускание образца,  $A_i = -\lg T_i = \lg (1/T_i) = \lg (I_0/I)$  — поглощение образца.

Пусть  $d$  представляет длину пути поглощения в образце. Тогда  $a_i = A_i/d$  — показатель поглощения материала. Иногда применяют другие величины, полученные из перечисленных выше, например удельное пропускание  $T_i^{1/d}$ , удельное поглощение  $l = T_i^{1/d}$  и поглощательную способность  $1 - T_i$ . Толщина слоя  $d$  или единица толщины всегда должны были указаны.

Подобным же образом дается ряд определений для растворов, где  $T_{\text{раствор}}$  — общее пропускание раствора в кювете,  $T_{\text{растворитель}}$  — общее пропускание той же или парной кюветы, заполненной растворителем. Тогда  $T_s = T_{\text{раствор}}/T_{\text{растворитель}}$  — пропускаемость образца,  $A_s = -\lg T_s = \lg (1/T_s)$  — оптическая плотность образца.

Пусть  $d$  представляет длину пути поглощения между граничными слоями раствора, а  $c$  — концентрацию растворенного вещества. Тогда  $a_s = A_s/dc$  — показатель поглощения раствора. Молярный показатель поглощения  $a_M$  соответствует случаю, когда концентрация  $c$  выражена в *моль/л*, а толщина слоя  $d$  — в *см*. Толщина слоя и концентрация всегда должны быть указаны.

В литературе часто встречаются и другие обозначения и термины. Например, вместо  $T_s$ ,  $A_s$  и  $a_s$ , часто применяют соответственно  $T$ ,  $A$  и  $a$ , вместо показателя поглощения  $a_s$  — термин коэффициент экстинкции, обозначаемый  $k$ . Подобным же образом вместо молярного показателя поглощения  $a_M$  пользуются термином молярный коэффициент экстинкции  $\epsilon$ . Молярный коэффициент экстинкции обычно записывают или откладывают на графике в виде  $\epsilon \cdot 10^{-2}$  или  $\lg \epsilon$ .

Предполагая, что поглощение является аддитивным, закон Ламберта — Беера можно представить в более общем виде, чтобы пояснить его исполь-

зование для количественного анализа смесей:

$$A_{\text{набл}} = A_1 + A_2 + A_3 + \dots, \quad (5)$$

где  $A_1, A_2, A_3, \dots$ , — величины оптической плотности отдельных компонентов.

Например, в случае двухкомпонентной смеси, в которой каждый компонент имеет характеристическую полосу, из уравнения (5) получаем для длины волны  $\lambda'$

$$A'_{\text{набл}} = A'_1 + A'_2 = (a'_1 c_1 + a'_2 c_2) d \quad (6)$$

и для длины волны  $\lambda''$

$$A''_{\text{набл}} = A''_1 + A''_2 = (a''_1 c_1 + a''_2 c_2) d. \quad (7)$$

Уравнение (6) относится к длине волны  $\lambda'$ , при которой компонент 1 поглощает наиболее сильно, а уравнение (7) — к длине волны  $\lambda''$ , при которой наиболее сильно поглощает компонент 2. Практически нужно знать пять констант: величины показателей поглощения каждого компонента при каждой длине волны  $a'_1, a'_2, a''_1, a''_2$  и толщину кюветы  $d$ . Тогда по измеренной общей оптической плотности смеси при двух длинах волн  $A'_{\text{набл}}$  и  $A''_{\text{набл}}$  можно вычислить концентрации путем совместного решения уравнений (6) и (7). В результате получают следующие выражения:

$$c_1 = \frac{a''_2 A'_{\text{набл}}/d - a'_2 A''_{\text{набл}}/d}{a'_1 a''_2 - a''_1 a'_2}, \quad (8)$$

$$c_2 = \frac{a''_1 A'_{\text{набл}}/d - a'_1 A''_{\text{набл}}/d}{a''_1 a'_2 - a'_1 a''_2}. \quad (9)$$

## (2) Отклонения от закона Ламберта — Беера

Заметные отклонения от закона Ламберта — Беера возникают по ряду причин. Во-первых, требование монохроматичности излучения, лежащее в основе вывода этого закона, на практике может быть выполнено лишь приблизительно. Фактический диапазон длин волн, проходящих через образец к детектору, для каждой данной настройки длины волны является функцией ширины щели и дисперсии оптики для данной длины волны. Такой диапазон длин волн называется «проходящей полосой». Использование чувствительных детекторов, например фотоумножителей, и соответствующих усилителей тока позволяет свести к минимуму ширину щели. Ошибка из-за конечного диапазона используемых длин волн мала, если образец имеет широкую и сравнительно плоскую вблизи максимума полосу поглощения. Если ширина этой полосы больше, чем проходящей полосы, то отклонение, обусловленное этим фактором, невелико.

Вторым важным источником отклонений являются различные типы рассеяния энергии излучения, обусловленного собственными размерами молекул, флуоресценция и, хотя и слабое, комбинационное рассеяние.

Третьим источником отклонений является отсутствие сведений обо всех поглощающих веществах в образце. Как было показано для многокомпонентных систем, измеряемое поглощение складывается из поглощения всех присутствующих веществ. Поэтому правильное применение к системе закона Ламберта — Беера требует знания поглощения всех компонентов образца.

Еще один источник ошибок заключается в том, что поглощающие центры могут не быть независимо поглощающими. С наибольшей вероятностью это происходит при высоких концентрациях. Поэтому обычно наблюдают кривые зависимости общей оптической плотности от концентрации, которые

линейны до некоторой предельной концентрации и заметно искривляются при более высоких концентрациях.

Такие отклонения не мешают использованию абсорбционных измерений для количественных анализов. Однако совершенно очевидно, что закон Ламберта — Беера не следует применять без испытания на возможные отклонения. Кривая, полученная при таком построении, может быть использована как рабочая кривая независимо от того, применим закон или нет. Однако экстраполяция таких кривых за пределы проведенных измерений является сомнительной.

### Б. Фенил-β-нафтиламин в каучуке SBR

Одним из примеров количественного использования ультрафиолетовой абсорбционной спектрофотометрии является метод, применяемый на заводах синтетического каучука для контроля концентрации антиоксиданта фенил-β-нафтиламина (неозон Д) в сыром бутадиенстирольном каучуке SBR. Имеется описание американского стандартного метода испытаний [2]. Метод использует сильную широкую полосу поглощения вблизи длины волны 3090 Å. При этой длине волны в качестве растворителей можно использовать толуол или метилциклогексан. Точно взвешенный образец каучука, содержащий приблизительно 1,5—2 мг фенил-β-нафтиламина (обычно 0,12 г SBR), растворяют в 200 мл толуола или метилциклогексана в мерной колбе емкостью 250 мл. После растворения объем доводят до 250 мл и измеряют оптическую плотность раствора  $A$  при длине волны 3090 Å. Используют кварцевые кюветы толщиной 1 см, а в качестве фона — тот же растворитель, заливаемый в парную кювету. Если оптическая плотность лежит за пределами 0,4—1,0, то концентрацию исходного раствора изменяют так, чтобы ввести поглощение в указанный интервал, и соответственно изменяют вычисления.

Для вычислений требуется определить две константы. Во-первых, определяют отдельно показатель поглощения фенил-β-нафтиламина по той же общей методике с использованием соответствующего разбавления, чтобы ввести оптическую плотность в пределы 0,4—1,0. Во-вторых, должна быть известна поправка на общее поглощение самого полимера при 3090 Å. К счастью, полимеры SBR не имеют полосы поглощения в этой области, так что поправка мала, хотя относительное количество полимера значительно больше, чем количество фенил-β-нафтиламина. Вычисления выполняют по следующей формуле:

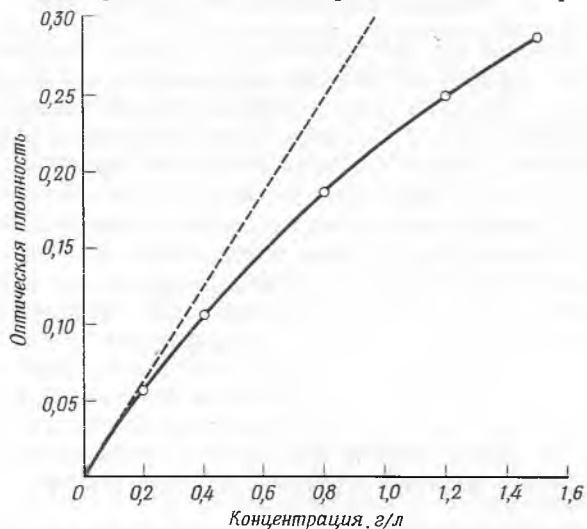
$$\text{Содержание неозона Д (вес. \%)} = 25 (A_s - A_p) a_s / W,$$

где  $A_s$  — измеренная оптическая плотность;  $A_p$  — поправка на фоновое поглощение полимера;  $W$  — вес исходного сухого образца;  $a_s$  — показатель поглощения, выраженный как отношение оптической плотности раствора с толщиной слоя 1 см к его концентрации в г/л.

Обычное количество неозона Д в SBR составляет примерно 1,25 вес. %. Приведенный выше метод дает точность, соответствующую стандартному отклонению одного определения приблизительно 0,007% неозона Д, что установлено на основании нескольких сотен определений.

Интересной дополнительной особенностью этого метода явилось определение поправки на фоновое поглощение полимера при используемой длине волны [57]. Истинное поглощение свободного от неозона Д полимера при этой длине волны и при обычно используемой концентрации слишком слабое, чтобы можно было производить прямые измерения с достаточной

точностью. Поэтому были использованы значительно более высокие концентрации, чем при определении неозона Д, и установлена зависимость оптической плотности от концентрации полимера. Эта кривая приведена на рис. 124. Как можно видеть, полученные данные нельзя представить прямой линией. На основании этих данных было предложено эмпирическое соотношение; при этом требовалось, чтобы кривая проходила через начало координат с конечным положительным наклоном. Приближение с помощью метода наименьших квадратов этой эмпирической зависимости к экспериментальным данным дало кривую, показанную на рис. 124, которая позволяет точно вычислить поправку на поглощение полимером в области обычно используемых концентраций. Такая экстраполяция имеет разумную основу,



Р и с. 124. Поглощение каучука SBR в толуоле при длине волны 3090 Å.

— — — начальный наклон, равный 0,34 л/г; ——— уравнение кривой  $A = c / (2,94 + 1,71 c)$ , где  $A$  — оптическая плотность раствора,  $c$  — концентрация, г/г.

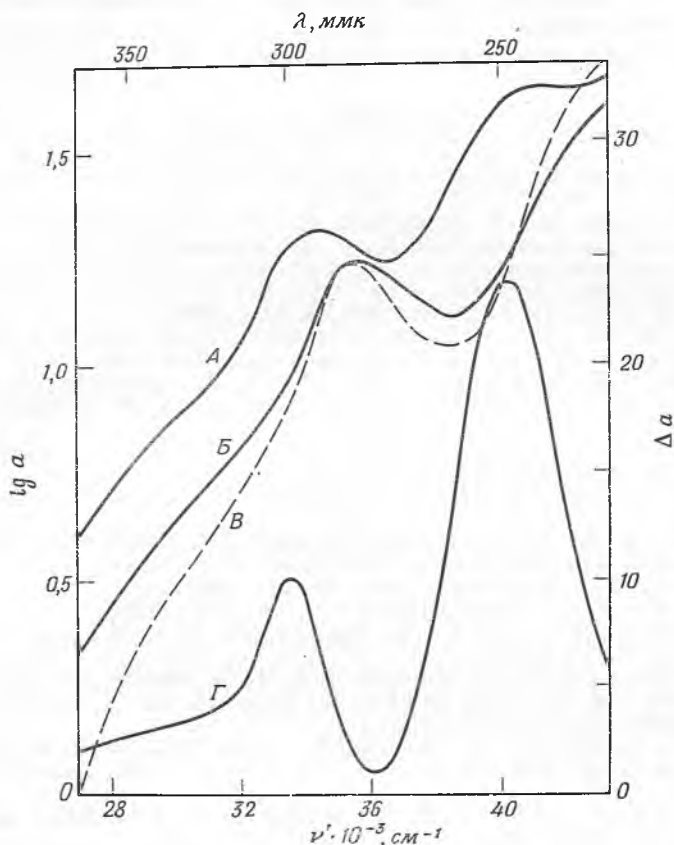
так как известна нижняя граница для нулевой концентрации. Однако экстраполяция к концентрациям, превышающим измеренные, весьма сомнительна.

Было установлено, что величина поправки на 1 г полимера в 250 мл толуола (0,085) заметно меньше, чем величина, полученная в метилциклогексане (0,115). Это различие реально и может быть приписано различию в рассеянии полимером в этих двух растворителях. Толуол является значительно лучшим растворителем для полимера, чем метилциклогексан, и поэтому дает возможность для меньшего рассеяния. Кроме того, лучшее соответствие между показателями преломления каучука и толуола также может приводить к меньшей потере энергии при рассеянии. Показатель преломления при 20° для толуола равен 1,4955, для метилциклогексана 1,4230 и для каучука SBR 1,535.

### В. Фенольные группы в лигнине

Интересный метод определения фенольных групп при получении лигнина, разработанный Гольдшмидом [14], демонстрирует большие преимущества, которые можно получить при применении ультрафиолетовой спектроско-

пии к сложным системам. Метод основан на смещении максимума поглощения фенольных гидроксильных групп в длинноволновую область при превращении в ионы фенолята. Это смещение особенно заметно при сравнении кривых поглощения нейтрального и щелочного растворов. Рис. 125 показывает кривые, полученные на «нативном лигнине» западной тсуги\*.



Р и с. 125. Ультрафиолетовое поглощение «нативного лигнина» западной тсуги [14].

А — щелочной раствор (в 0,1 н. NaOH); Б — нейтрализованный раствор; В — нейтральный раствор в этаноле; Г — разностная кривая ( $\Delta\alpha$ ), полученная вычитанием кривой Б из кривой А.

В этом методе используют пик поглощения около 300 мкм в разностном спектре.

Разностные спектры получают непосредственно простым приемом в спектрофотометре Бекмана (модель DU), используя в качестве соответствующего «фонового» раствора нейтральный раствор. Приготавливают исходный раствор лигнина в буферном водно-щелочном растворителе и делят на две аликвотные части. Одну из них нейтрализуют, а затем оба раствора разбавляют до одного и того же объема. Таким образом, концентрация образцов в обоих растворах, несомненно, одинакова. Перевод наблюдаемого различия в величинах поглощения в содержание фенольных гидроксильных групп тре-

\* Разновидность хвойного дерева. — Прим. перев.

бует знания показателей поглощения исследуемых веществ. Из-за отсутствия известных веществ Гольдшмид использовал измерения, проведенные на модельных веществах, для определения величины молярного показателя поглощения для гидроксильной группы.

Уэйдлин [59] также использовал сдвиг в поглощении, вызванный образованием иона фенолята, для определения фенольных антиоксидантов в каучуке. Этот метод снижает мешающее влияние других соединений, присутствующих в этанольном экстракте каучука.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Achhammer B. G., Reinhart F. W., Kline G. M., J. Res. Nat. Bur. Stand., **46**, 391 (1951).
2. ASTM Standards, Part 9, D1416-58aT, p. 1788, Philadelphia, 1958.
3. ASTM Standards, Part 8, D1307-56, p. 602, Philadelphia, 1959.
4. The Spectral-Transmissive Properties of Plastics for Use in Eye Protection, Am. Standards Association, Inc., New York, 1955.
5. Anslow G. A., Disc. Faraday Soc., **9**, 299 (1950).
6. Banes F. W., Eby L. T., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **18**, 535 (1946).
7. Bateman L., Koch H. P., J. Chem. Soc., **1944**, 600.
8. Beachell H. C., Fotis P., Hucks J., J. Polymer Sci., **7**, 353 (1951).
9. Bryant K. C., Kennedy G. T., Tanner E. M., J. Chem. Soc., **1949**, 2389.
10. Campbell J. E., Rauscher W. H., J. Polymer Sci., **18**, 461 (1955).
11. Ford R. A., Nature, **176**, 1023 (1955).
12. Fox V. W., Hendricks J. G., Ratti H. J., Ind. Eng. Chem., **41**, 1774 (1949).
13. Gibson K. S., Spectrophotometry, Circular 484, United States Department of Commerce, Nat. Bur. Stand., Washington, D. C., 1949.
14. Goldschmid O., Anal. Chem., **26**, 1421 (1954).
15. Goodeve J. W., Trans. Faraday Soc., **34**, 1239 (1938).
16. Haslam J., Grossman S., Squirrel D. C. M., Loveday S. F., Analyst, **78**, 92 (1953).
17. Herington E. F. G., Jones J. I., J. Polymer Sci., **4**, 725 (1949).
18. Herzfeld S. H., Roginsky A., Corrin M. L., Harkins W. D., J. Polymer Sci., **5**, 207 (1950).
19. Hirt R. C., King F. T., Schmitt R. G., Anal. Chem., **26**, 1273 (1954).
20. Hirt R. C., Schmitt R. G., Stafford R. W., Anal. Chem., **27**, 354 (1955).
21. Hirt R. C., Stafford R. W., King F. T., Schmitt R. G., Anal. Chem., **27**, 226 (1955).
22. Hively R. A., Cole J. O., Parks C. R., Field J. E., Fink R., Anal. Chem., **27**, 100 (1955).
23. Katchalsky A., Wechsler H., J. Polymer Sci., **1**, 229 (1946).
24. Kaye H. P., Rubber Age, **60**, 443 (1947).
25. Kidder G. A., Anal. Chem., **26**, 311 (1954).
26. Kivenson G., Osmar J. J., Jones E. W., Anal. Chem., **21**, 769 (1949).
27. Klevens H. B., J. Polymer Sci., **10**, 97 (1953).
28. Kress K. E., Anal. Chem., **23**, 313 (1951).
29. Laitinen H. A., Miller F. A., Parks T. D., J. Am. Chem. Soc., **69**, 2707 (1947).
30. Liquori A. M., Mele A., Carelli V., J. Polymer Sci., **10**, 510 (1953).
31. Lyman T., The Spectroscopy of the Extreme Ultraviolet, 2nd ed., Longmans, New York, 1928.
32. Mack G. P., Kunststoffe, **43**, 94 (1953).
33. Malm C. J., Genung L. B., Kuchmy W., Anal. Chem., **25**, 245 (1953).
34. Malm C. J., Tanghe L. J., Laird B. C., Smith G. D., Anal. Chem., **26**, 188 (1954).
35. Matheson L. A., Boyer R. F., Ind. Eng. Chem., **44**, 867 (1952).
36. McGovern J. J., Grim J. M., Teach W. C., Anal. Chem., **20**, 312 (1948).
37. Meehan E. J., J. Polymer Sci., **1**, 175 (1946).
38. Meehan E. J., Parks T. D., Laitinen H. A., J. Polymer Sci., **1**, 247 (1946).

39. Modern Plastics Encyclopedia, Plastics Catalogue Corp., New York, 1948, p. 828—830.
40. Nawakowski A. C., Anal. Chem., 30, 1868 (1959).
41. Newell J. E., Anal. Chem., 23, 445 (1951).
42. Pepe J. J., Kniel I., Czuhra M., Jr., Anal. Chem., 27, 755 (1955).
43. Reiney M. J., Tryon M., Achhammer B. G., J. Res. Nat. Bur. Stand., 51, 155 (1953).
44. Rice R. B., Fiedler E. F., Pyle J. J., Modern Plastics, 24, 156 (May 1947).
45. Rohm and Haas Co., Plexiglas Handbook for Aircraft Engineers, Manual № PL-26a, Philadelphia, 1952, p. 7—8.
46. Scarbrough A. L., Kellner W. L., Rizzo P. W., Modern Plastics, 29, 111 (May 1952).
47. Scheibe G., Fauss R., Koll.-Z., 125, 139 (1952).
48. Scheibe G., Hartwig S., Müller R., Z. Elektrochem., 49, 383 (1943).
49. Schuman V., Wien. Sitzber., 102, 415, 526, 994 (1893).
50. Shreve O. D., Heether M. R., Anal. Chem., 23, 441 (1951).
51. Smakula A., Angew. Chem., 47, 777 (1934).
52. Smith E. D., Rogers L. N., Anal. Chem., 25, 931 (1953).
53. Smith E. D., Rogers L. N., Tappi, 36, 390 (1953).
54. Stafford C., Jr., Toren P. E., Anal. Chem., 31, 1687 (1959).
55. Stafford R. W., Shay J. F., Francel R. J., Anal. Chem., 26, 656 (1954).
56. Tobolsky A. V., Eisenberg A., O'Driscoll K. F., Anal. Chem., 31, 203 (1959).
57. Tryon M., неопубликованная работа.
58. von Hippel A., Wesson L. G., Ind. Eng. Chem., 38, 1121 (1946).
59. Wadelin C. W., Anal. Chem., 28, 1530 (1956).

# VIII. ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ

*М. Трайон, Э. Горовиц*

M. Tryon, E. Horowitz (National Bureau of Standards)

## I. ВВЕДЕНИЕ

В начале XX века Кобленц [37] установил, что инфракрасный спектр поглощения весьма характерен для данного вещества. Это открытие привело к развитию инфракрасной абсорбционной спектрометрии как аналитического метода. Такой спектр является в действительности многопараметровым измерением и поэтому может дать столько же информации, как и большое число простых измерений таких параметров, как плотность, показатель преломления, растворимость и т. д. Два вещества могут иметь почти одинаковые величины упомянутых выше параметров, но вероятность того, что они имеют идентичные инфракрасные спектры поглощения, того же порядка, что и шансы двух человек иметь одинаковые отпечатки пальцев. Другим преимуществом является то, что спектры можно легко и быстро получить, причем для этого требуются лишь небольшие количества вещества (при специальной методике можно использовать количества порядка  $10^{-6}$  г) и даже самые маленькие образцы часто могут быть расшифрованы без изменения.

Инфракрасная область спектра, наиболее часто используемая в аналитической работе, лежит между длинами волн 2 и 15 мк, т. е. в пределах волновых чисел от 5000 до  $650\text{ см}^{-1}$ . Волновое число определяется как обратная величина длины волны, выраженной в сантиметрах. Между длиной волны и частотой существует следующее соотношение:

$$\lambda\nu = c, \text{ или } \nu = c/\lambda, \quad (1)$$

где  $\lambda$  — длина волны;  $\nu$  — частота;  $c$  — скорость света. Поскольку скорость и длина волны света изменяются при прохождении через различные среды, именно частота является наиболее характерным свойством. Кроме того, частота связана с энергией фотона соотношением

$$E = h\nu, \quad (2)$$

где  $h$  — постоянная Планка.

Из уравнения (1) видно, что волновое число  $1/\lambda$  пропорционально частоте. Волновые числа обычно используют вместо частот для удобства, а также для того, чтобы избежать необходимости использовать величину скорости света, которая является экспериментальной константой и может слегка изменяться в зависимости от метода измерения.

Область 2—15 мк, или  $5000\text{—}650\text{ см}^{-1}$ , используют наиболее часто, так как в этом интервале, как было найдено, лежат полосы поглощения, наиболее характерные для молекулярных структур. Кроме того, в этой области хлористый натрий, являющийся наиболее распространенным материалом для призм и окошек кювет, прозрачен и обнаруживает удовлетворительные дисперсионные характеристики.

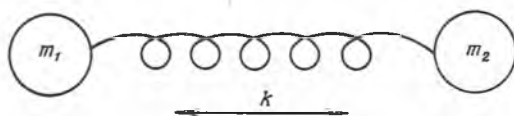


Недавние усовершенствования в выпускаемых промышленностью приборах расширили используемый интервал до ближней инфракрасной области 0,5—3  $\mu\text{к}$ , или 20 000—3333  $\text{см}^{-1}$ . Поглощение энергии в области более высоких частот вызвано вторичными и более высокими гармоническими колебаниями связи С — Н, а также основными колебаниями связей О — Н и N — Н. Кварцевая оптика дает высокую степень дисперсии при этих длинах волн, а также удовлетворительную прозрачность кювет вплоть до длин волн несколько больше 3  $\mu\text{к}$ .

Хотя спектральную область выше 15  $\mu\text{к}$  также начинают применять, о применении этой области для полимеров слишком мало сообщалось в литературе и не выявлено никаких особых преимуществ для анализа полимеров. Имеется обширный обзор общего аналитического применения спектральной области от 15 до 35  $\mu\text{к}$  [24].

## II. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Частотами поглощения данной системы являются частоты колебаний атомов в молекуле наряду с комбинациями и гармониками этих колебаний. Математические выражения для вычисления этих частот были получены Герцбергом [61] и Вильсоном, Дециусом и Кроссом [141]. Используя теорию



Р и с. 126. Модель связи углерод — водород.

гармонических колебаний, можно получить теоретические выражения для данной системы масс (атомных весов) и констант упругости (констант силы связей). Пример идеализированного случая может служить для иллюстрации применения этой теории при вычислении частот поглощения.

Атомы в органической молекуле благодаря действию сил валентных связей, соединяющих атомы, колеблются около положения равновесия. Поэтому в качестве первого приближения можно считать, что эти колебания подчиняются закону Гука. Если сделать такое предположение, то можно использовать механическую модель молекулярной группы, в которой пружины заменяют валентные связи, а простые массы, относящиеся друг к другу как атомные веса, заменяют атомы. Группа С — Н может быть моделирована двумя массами  $m_1$  и  $m_2$  с относительными весами 12 и 1 соответственно и связывающей их пружиной с модулем  $k$ , как показано на рис. 126.

Частота колебаний такой системы в простом гармоническом движении описывается, согласно закону Гука, следующим образом:

$$\nu = (1/2\pi c) [k (1/m_1 + 1/m_2)]^{1/2}, \quad (3)$$

где  $\nu$  — частота,  $\text{см}^{-1}$ ;  $c$  — скорость света;  $m_1$  и  $m_2$  — массы атомов;  $k$  — модуль упругости, или константа сил валентной связи. Подстановка в уравнение (3) значений  $\pi$  и  $c$  и переводных коэффициентов, так что  $k$  выражается в  $10^5$   $\text{дин/см}$ , а  $m_1$  и  $m_2$  — в грамм-атомных весах, дает уравнение

$$\nu = 1307 [k (1/m_1 + 1/m_2)]^{1/2} \text{ см}^{-1}. \quad (4)$$

По литературным данным, величина  $k$  для связи С — Н в метане равна приблизительно  $5 \cdot 10^5$  *дин/см*. Подставляя значения  $k$ ,  $m_1$  и  $m_2$ , получим

$$\nu_{\text{С-Н}} = 1307 [5 (1/12 + 1/1)]^{1/2} = 3040 \text{ см}^{-1}.$$

При этом вычислении предполагается также, что другие заместители, присоединенные к атому углерода, настолько тяжелы, что не в состоянии следовать за колебаниями атомов С и Н. Примером является молекула хлороформа СНСl<sub>3</sub>. Инфракрасный спектр хлороформа имеет сильную полосу поглощения около  $2915 \text{ см}^{-1}$ , что находится в хорошем соответствии с вычисленным значением, если учесть сделанные допущения и упрощения. Очевидно, что в большинстве случаев колебания других атомов будут влиять на колебания группы С — Н и сами подвергаться их влиянию. Таким образом возникают более сложные выражения.

Такие выражения становятся чрезмерно усложненными при увеличении числа колеблющихся систем сверх сравнительно небольшого предела. Поэтому теоретическое вычисление основных частот и силовых констант для полимерных систем возможно в настоящее время лишь в некоторых ограниченных случаях, например для полиэтилена [75, 124], но в общем случае не может быть выполнено. Тем не менее значительный успех был достигнут в установлении характеристических частот поглощения для большого числа функциональных групп во многих органических соединениях. Таким образом, качественные основные частоты для группировок могут быть использованы для интерпретации спектра. Вообще было обнаружено, что простые функциональные группы, например С — Н, О — Н, С = С, С = N, N — Н, С ≡ С и С = О, имеют сильные полосы поглощения между 2 и 7 *мк*. В то же время полосы поглощения более сложных структур, например фенильной, ацетатной, ацетильной и других подобных групп, а также так называемое «скелетное» поглощение и поглощение, обусловленное колебаниями более крупных осколков молекулы, лежат в более длинноволновой области. Кримм [73] сообщил о некоторых попытках применить более фундаментальные расчеты к наблюдаемым спектрам полимеров.

### III. ПРИБОРЫ

#### 1. ИСТОЧНИКИ ИНФРАКРАСНОГО СВЕТА

Используемая в инфракрасной абсорбционной спектрометрии энергия обычно получается в результате нагревания нити или стержня за счет омического сопротивления при пропускании электрического тока. Идеальный источник должен излучать энергию в соответствии с уравнением Планка для излучения абсолютно черного тела [9]

$$W_\lambda = A c_1 \lambda^{-5} / (e^{c_2/\lambda T} - 1), \quad (5)$$

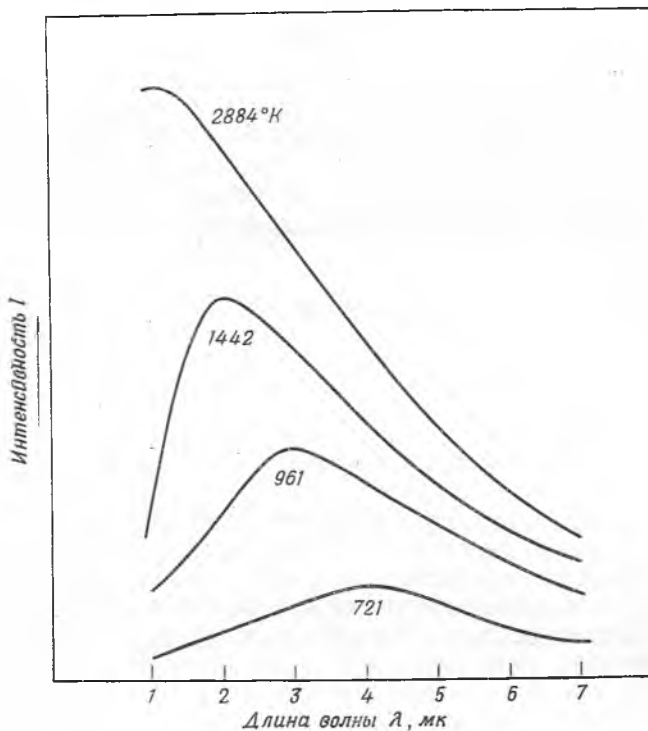
где  $W_\lambda$  — энергия излучения с длиной волны  $\lambda$  в *мквт/см<sup>2</sup>* на 0,01 *мк* зоны спектра;  $c_1$  и  $c_2$  — константы с числовыми значениями  $3,7403 \cdot 10^8$  *мквт/см<sup>2</sup>* на 0,01 *мк* зоны спектра и 14 384 *мк·град* соответственно;  $\lambda$  — длина волны, *мк*;  $T$  — температура, °К;  $A$  — коэффициент формы, характеризующий излучательную способность и форму излучателя (для абсолютно черного тела  $A = 1$ ).

Из анализа этой функции видно, что при больших  $\lambda$   $W_\lambda \approx 1/\lambda^5$ ; при малых  $\lambda$   $W_\lambda \rightarrow 0$ . Общий вид этой функции показан на рис. 127.

Как можно видеть из рис. 127, длина волны, соответствующая максимальной интенсивности, зависит от температуры источника. Этот эффект описывается законом смещения Вина [9]

$$\lambda_{\text{макс}} T = 2897,4 \text{ мк} \cdot \text{град}, \quad (6)$$

где  $\lambda_{\text{макс}}$  — длина волны, мк;  $T$  — температура, °К. Это выражение показывает, что пик испускания при комнатной температуре (25°) лежит вблизи



Р и с. 127. Схематическое изображение закона смещения Вина.

$I$  — интенсивность излучения при длине волны  $\lambda$  абсолютно черного тела, имеющего указанную температуру.

длины волны 9,7 мк. Это означает, что общее инфракрасное излучение окружающих предметов максимально вблизи этой длины волны. Далее, общая интенсивность источника уменьшается с понижением его температуры. При повышении температуры сильно возрастает общая энергия излучения, но лишь слабо увеличивается количество энергии, пригодной для инфракрасной спектроскопии. Теоретическое количество пригодной энергии, разумеется, уменьшается еще сильнее в результате того, что ни один имеющийся источник не является абсолютно черным телом.

Тем не менее имеется ряд доступных источников, которые достаточно хорошо приближаются к идеальному и служат вполне удовлетворительно. Одним из них является стержень из карбида кремния, известный под названием глобар. Этот источник обычно работает при 1400°. Другим источником является смесь окислов циркония, иттрия и тория, известная под названием штифт Нернста. Обычно его используют при температуре около 1900°.

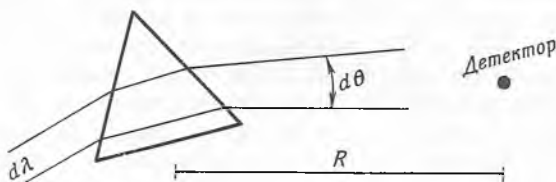
Менее интересными в настоящее время источниками для аналитической инфракрасной спектроскопии являются угольные и циркониевые дуги, применяемые для очень низких частот.

## 2. МОНОХРОМАТОРЫ

Для дисперсии излучения, испускаемого источником, служат призмы и решетки.

### А. Призмы

Угловая дисперсия призмы определяется как  $d\theta/d\lambda$ , линейная дисперсия — как  $R(d\theta/d\lambda)$ ; их выражают обычно в миллиметрах на 1 Å.  $d\theta$ ,  $d\lambda$  и  $R$  схематически показаны на рис. 128. Разрешающая способность призмы определяется как  $\lambda_{\text{ср}}/d\lambda$ , где  $d\lambda$  — наименьшая обнаруживаемая разница между двумя монохроматическими лучами. Апертура призмы определяется как разрешающая способность, деленная на дисперсию. Очевидно,



Р и с. 128. Схематическое изображение дисперсии призмы.

призмы, обладающие большой апертурой, высокой разрешающей способностью и хорошей дисперсией, наиболее желательны, в особенности для инфракрасной спектрофотометрии, где используются малые энергии и необходимо разрешение многих полос поглощения. Хорошая дисперсия упрощает механическую задачу точного выделения длин волн.

Преимуществами применения призм как средства для выделения волн различной длины в монохроматоре являются относительно высокая скорость развертки по длинам волн, отсутствие астигматизма и ложных линий

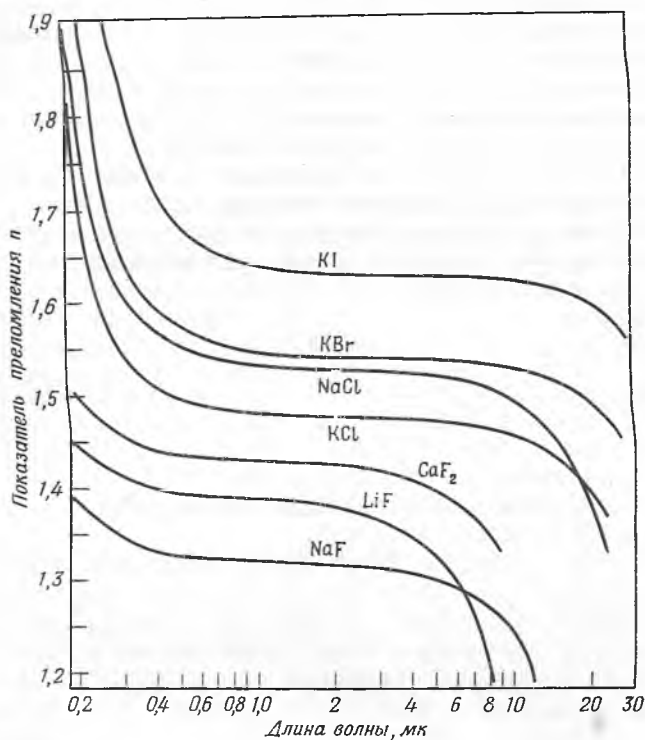
Таблица 38

Типичные материалы, применяемые для призм в инфракрасной спектроскопии

Материал	Область прозрачности, мк	Используемая область дисперсии, мк	Материал	Область прозрачности, мк	Используемая область дисперсии, мк
Кварц	0,11—3,5	0,2—3,5	Иодистый калий	0,25—31	—
Фтористый литий	0,11—6	1—5,9	Хлористое серебро	1—20	—
Фтористый кальций	0,125—9,0	2—8,9	Иодистый цезий	1—50	25—50
Хлористый натрий	0,2—15	2,5—15	Фтористый барий	Ультрафиолет—	—
Хлористый калий	0,38—21	15—21		12	
Бромистый калий	0,21—27	15—27			
Бромистый цезий	2,5—38	14—38	Синтетический сапфир	2—6,5	—
KRS-5 (смешанные кристаллы бромида — иодида таллия)	0,5—40	24—40	Трисульфид мышьяка	2—12	—
			Полиэтилен	15—50	—

и доступность высококачественных материалов. Недостатками являются ограничения в апертуре и дисперсии, трудности в уменьшении рассеянного света и нелинейная дисперсия в используемом диапазоне длин волн.

Галогениды щелочных и щелочноземельных металлов — типичные материалы, наиболее пригодные для инфракрасной области. Наиболее широко применяемые материалы перечислены в табл. 38 в порядке возрастания



Р и с. 129. Кривые дисперсии для различных материалов, используемых в качестве призм в инфракрасной области [143].

верхнего предела используемых длин волн. На рис. 129 представлено соотношение между показателем преломления и длиной волны для нескольких наиболее часто применяемых материалов для призм. Чем больше наклон, тем больше дисперсия. Более подробное рассмотрение табл. 38 и рис. 129 показывает, что общая применимость оптики и окошек кювет из хлористого натрия лежит в области от 2 до 15 мк, которая представляет наибольший интерес для аналитической работы.

### Б. Решетки

Общее уравнение для дисперсии решетки выводится из закона Брэггов и имеет вид

$$dr/d\lambda = n/(L/N) \cos r, \quad (7)$$

где  $r$  — угол отражения,  $\lambda$  — длина волны,  $L$  — длина решетки,  $N$  — число линий на решетке,  $n$  — порядок спектра (первый, второй или более высокий)

порядок отражения). Линейная дисперсия дается выражением  $l (dr/d\lambda)$ , где  $l$  — расстояние между решеткой и детектором.

Одним из преимуществ использования решеток является доступность широкого спектрального диапазона, особенно если применяют ряд отражающих решеток. В этом случае природа основы решетки не ограничивает ее применимость. Преимуществами являются также возможность широких апертур для решеток (так как могут быть изготовлены большие решетки), линейная дисперсия, высокие степени дисперсии при тонком нанесении штрихов и отсутствие рассеянного света. К недостаткам следует отнести относительно малые скорости развертки, трудности в ограничении спектра до одного порядка отражения и возможное появление ложного поглощения из-за несовершенства нанесения штрихов решетки.

Для получения максимально высокого разрешения при детальном изучении инфракрасных спектров наиболее желательным устройством является спектрометр с дифракционными решетками, соединенный с призматическим монохроматором в качестве первичного источника.

### 3. ДЕТЕКТОРЫ

Для обнаружения излучения вплоть до длин волн около  $1,2 \text{ мк}$  может быть использована специально приготовленная светочувствительная эмульсия. Однако в целом фотографический метод не пригоден для обычной инфракрасной аналитической техники, так как наиболее характерные колебания органических молекул происходят при длинах волн, лежащих за пределами чувствительности эмульсий.

Недавно стали доступны полупроводниковые детекторы, сделанные из сульфида свинца, селенида свинца и теллурида свинца. Сульфид свинца можно использовать вплоть до  $3 \text{ мк}$ , а теллурид свинца — до  $5 \text{ мк}$ . Тем не менее необходимы более чувствительные устройства, которые позволили бы обнаруживать чрезвычайно малые энергии, характерные для более длинных волн. В настоящее время широко используются вакуумные термпары, поглощающие излучение с большой эффективностью. Эти термпары соединены с высокоэффективными усилителями. До того как успехи электроники привели к созданию таких высокоэффективных бесшумных усилителей, для получения внутреннего усиления в качестве первой ступени применяли термостолбики. Пригодна также газовая ячейка Голея, в которой записывается изменение давления газа в зависимости от поглощенной энергии излучения. Представляют интерес также термисторные полупроводниковые детекторы. Эти детекторы, имеющие одинаковую чувствительность вплоть до длины волны  $40 \text{ мк}$ , малоинерционны, их просто приспособить и легко усилить. Используется также болометр, по крайней мере в одном из выпускаемых приборов.

### 4. ФОТОМЕТРЫ

Сигнал, полученный от детектора, может быть измерен различными способами. В однолучевых приборах в качестве индикаторов непосредственного отсчета используют высокочувствительные гальванометры. Однако обычно применяют мостиковую схему, которую уравнивают либо ручным способом, как в приборах с измерением по точкам, либо механически, как в регистрирующих приборах. Для количественных анализов желателен прибор, работающий по схеме уравновешенного моста.

При работе с однолучевым прибором необходимо измерять пропускание как с образцом, так и без образца, так что процент пропускания исследуемого материала может быть вычислен как отношение этих двух измерений.

В настоящее время применяются два типа двухлучевых систем: 1) приборы, измеряющие отношение количества энергии в эталонном луче и луче, прошедшем через образец [55, 64, 109, 131]; 2) приборы с нулевой точкой, в которых разницу в энергиях эталонного луча и луча, прошедшего через образец, используют для приведения в действие сервомеханизма, сводя эту разницу к нулю введением калиброванного экрана на пути эталонного луча. Положение экрана служит мерой процента поглощения образца [14, 57, 142]. Оба типа двухлучевых приборов записывают спектры непосредственно в процентах пропускания или поглощения, что устраняет необходимость вычисления отношений и повторного построения кривых.

Как однолучевой, так и двухлучевой методы позволяют вводить поправки, например поправку на поглощение растворителя для растворов или на поглощение воздуха. Однако двухлучевой прибор дает непосредственно отношение, и при наличии в эталонном растворителе или воздухе сильных полос поглощения энергия обоих лучей может быть настолько мала, что сигнал, идущий на самописец, будет слишком слабым для нормальной работы прибора. В этом случае в самописце могут появляться дрейф или аномальные полосы. Эти подозрительные области выявляются при применении однолучевого прибора, и подобные «ловушки» можно обойти.

#### IV. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

##### 1. ПЛЕНКИ

Одним из методов приготовления образцов, особенно удобным для изучения полимеров, является метод пленок. Наиболее прямой метод заключается в нанесении густой полимерной пасты на поверхность окошка из каменной соли и испарении растворителя. Применение контролируемых количеств полимера и растворителя и некоторых воспроизводимых способов нанесения пасты на окошко, например с помощью приспособления, аналогичного типографскому ракелю, позволяет довольно хорошо контролировать толщину получаемой пленки. Такой метод успешно применяли Барнес и сотр. [20], а также Динсмор и Смит [44] для исследований натурального и синтетического каучуков с помощью инфракрасной спектрофотометрии.

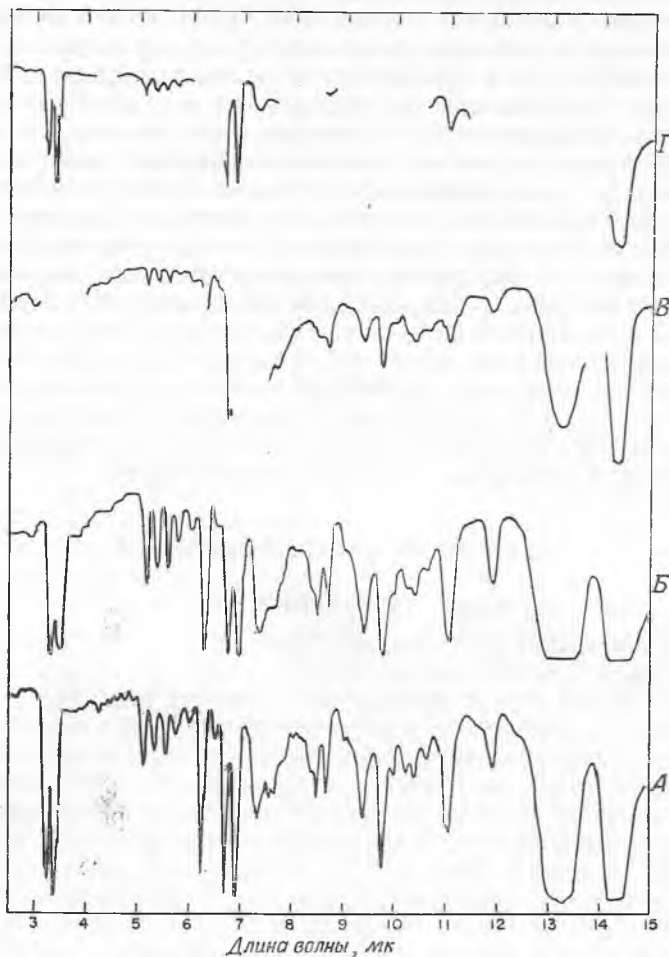
Пленки можно получать также из более разбавленных растворов на поверхности ртути или воды в подходящих ограничительных кольцах, определяющих площадь пленки и поддерживающих ее. Рейни и сотр. [96] успешно использовали туго натянутую регенерированную целлюлозу. Этот метод разработали для того, чтобы избежать возможной окклюзии следов ртути на пленке и предотвратить помутнение, которое иногда происходит при использовании водной поверхности.

Из некоторых полимеров, например полиэтилена, удовлетворительные пленки можно получать нагреванием и прессованием материала. Конечно, в этом случае необходимо соблюдать осторожность, чтобы предотвратить термическую деструкцию образца.

Тонкие слои некоторых полимеров можно наносить на окошко, расплавляя материал на нагретой поверхности окошка из каменной соли. Здесь также нужно считаться с возможностью термической деструкции.

Многие полимерные материалы можно разрезать на тонкие слои с помощью микротомы или других аналогичных приспособлений. Благодаря

быстроте и относительной простоте этот метод заслуживает более детальной разработки. В частности, это относится к определению подходящей для резания температуры образца. Дэвисон и Бейтс [43] использовали тонкие образцы, отрезанные от куска вулканизированной резины, содержавшей сажу.



Р и с. 130. Инфракрасные спектры пропускания полистирола, полученного различными препаративными методами. А — пленка толщиной 0,061 мм; Б — таблетка диаметром 16 мм (0,1 г пересаженного полистирола, 0,3 г КВг, отформована в вакууме); В — паста минеральное масло — пересаженный полистирол (кювета толщиной 0,025 мм); Г — раствор 100 г/г в  $CCl_4$  (толщина кюветы 0,1 мм).

Проблема низкой прозрачности (около 1%) была в значительной степени решена путем использования отражающего микроскопа с большой численной апертурой, который собирал значительную часть рассеянной прошедшей энергии. Эти авторы получили спектр вулканизата, содержавшего натуральный каучук, синтетический каучук SBR и сажу, в котором основные полосы поглощения, обусловленные натуральным каучуком, бутадиеновыми и стирольными звеньями, были отчетливо разрешены.



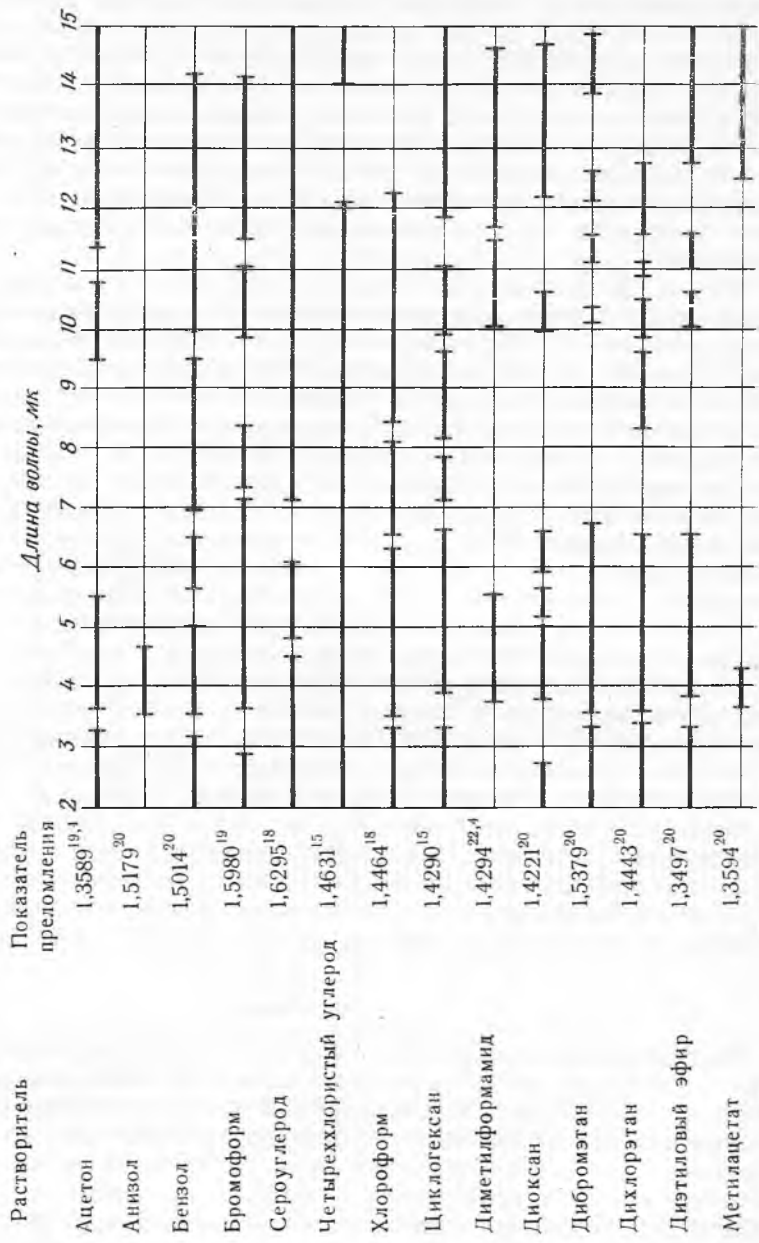
Преимущества использования пленок состоят в том, что нет необходимости вводить поправки на поглощение растворителя или окошка кюветы и что образец находится в особенно удобной для хранения или дальнейших исследований форме. Имеющиеся недостатки не столь очевидны. К ним относятся отсутствие точных сведений о толщине пленки, в особенности для обычно необходимых очень тонких пленок (0,025—0,2 мм), изменение спектра в зависимости от напряжения и кристалличности пленок, которые не воспроизводятся от опыта к опыту, а также возможное присутствие остаточного растворителя. Во многих случаях от этих тонких пленок получают интерференционные полосы, которые затрудняют интерпретацию спектра. Однако для обычной качественной работы большинство этих недостатков можно преодолеть или их влияние может быть столь малым, что им можно пренебречь.

На рис. 130 кривая А показывает спектр, полученный для полистирола в виде тонкой пленки. Для приготовления пленки 0,12 г полимера с молекулярным весом 237 000 растворяли в 5 мл бензола; при этом образовывался вязкий раствор. Кусок регенерированной целлюлозной пленки толщиной 0,13 мм размачивали в дистиллированной воде и туго натягивали на обычные пята для вышивания. После высыхания целлюлозная пленка становилась гладкой и очень туго натянутой. Натянутую на пята пленку ставили на выровненный горизонтально кусок плоского стекла. На поверхность целлюлозной пленки внутри пята ставили латунное кольцо с отточенным краем диаметром 63 мм. Края латунного кольца плотно прижимались к поверхности целлюлозной пленки. Полимерный раствор выливали на поверхность целлюлозной пленки внутри латунного кольца и оставляли бензол испаряться при комнатной температуре и атмосферном давлении. После испарения достаточного количества бензола оставалась прозрачная гладкая пленка полистирола, которую отделяли, смачивая подложку или внешнюю поверхность целлюлозной пленки дистиллированной водой. Целлюлозная пленка при этом растягивалась и отделялась от жесткой пленки полистирола, которая оставалась натянутой на края латунного кольца. Затем полистирольную пленку помещали в вакуумную печь и нагревали до 70° при давлении меньше 1 мм рт. ст. в течение 8 час. После такой обработки в пленке остается менее 1% бензола. Подходящий для закрепления в приборе образец отрезали от этой пленки и снимали его спектр. Толщина пленки, вычисленная по ее площади, весу и плотности полистирола, составляла 0,061 мм. Толщина, измеренная микрометром, составляла  $0,063 \pm 0,008$  мм.

## 2. РАСТВОРЫ

Растворы находят ограниченное применение в инфракрасной спектроскопии, поскольку все органические соединения имеют полосы поглощения в инфракрасной области. Тем не менее для тщательного исследования частей спектров или для количественного анализа, где требуются лишь величины поглощения для нескольких длин волн, подходящий выбор растворителя делает эту методику практически удобной. В некоторых случаях влияния слабых полос поглощения растворителя можно избежать введением поправочных множителей при использовании однолучевого прибора или прямой компенсацией при двухлучевом приборе.

На рис. 131 показан ряд наиболее употребительных для инфракрасной области растворителей и области спектра, для которых они применимы. Более обширный список привел в своей работе Пристера [90]. Годду и Делкер [53] опубликовали аналогичные данные по растворителям, используемым





в области 1—3 мк. Рассмотрение спектров чистых органических соединений, например опубликованных Американским нефтяным институтом [10], может указать на другие подходящие для отдельных материалов растворители.

Основными преимуществами использования растворов являются точность контроля концентрации, отсутствие влияния кристаллизации и напряжений, легкость защиты образца от окисления и загрязнения и относительная легкость подбора интенсивности полос поглощения за счет разбавления или изменения толщины кюветы. К недостаткам следует отнести ограничение лишь несколькими областями спектра (так как растворитель имеет свои полосы поглощения), влияние взаимодействия растворителя — полимер на спектр (смещение, обусловленное водородными связями и т. п.), необходимость в применении мер предосторожности с целью предотвращения возможных побочных реакций между полимером и растворителем или примесями в нем (в частности, могут присутствовать перекиси или гидроперекиси в простых эфирах и растворителях типа тетрадекана) и, конечно, обязательное условие растворимости образца.

Требуемые относительные концентрации растворов зависят от особенностей поглощения, представляющего интерес. Тем не менее большинство углеводородных полимеров можно исследовать при концентрациях 10—100 г/л и при использовании кюветы толщиной 0,1 мм.

Спектр раствора полистирола в четыреххлористом углероде показан на рис. 130 (кривая Г). Концентрация данного образца составляла 100 г/л, толщина кюветы была 0,1 мм. Прерывистая часть кривой относится к областям, где растворитель имеет сильные полосы поглощения.

При исследовании инфракрасных спектров жидкий образец или раствор проще всего помещать в кювету, сделанную из двух окошек из прозрачного материала, соединенных друг с другом стенками на определенном расстоянии. Материалы, обычно применяемые для окошек, перечислены в табл. 38. Чаще всего применяют окошки из каменной соли или бромистого калия, однако в особых случаях другие материалы могут оказаться более подходящими. Например, если исследуемый материал содержит заметное количество воды, используют хлористое серебро.

Для большинства качественных работ толщиной кюветы или жидкого слоя считают высоту стенок между окошками. Однако для количественной работы толщину необходимо измерять. Простой метод измерения расстояния между окошками с использованием самого прибора для инфракрасной спектrophотометрии основан на измерении интерференционных полос, возникающих при отражении луча от поверхностей окошек кюветы. Смит и Миллер [121] вычисляли толщину кюветы с помощью следующего выражения:

$$2L = n\lambda_1\lambda_2/(\lambda_1 - \lambda_2), \quad (8)$$

где  $L$  — толщина кюветы,  $мк$ ;  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — длины волн,  $мк$ ;  $n$  — число интерференционных полос или максимумов на кривой пропускания между  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ . Сатерленд и Виллис [132] применяли этот же метод и при двухлучевом приборе, так что фоновая энергия была относительно постоянной. Они откладывали волновое число каждого последующего максимума и минимума на кривой пропускания относительно его номера в произвольной нумерации  $N$ . Наклон образующейся при этом прямой равен  $4L$ , что основано на соотношении

$$N = 4L/\lambda. \quad (9)$$

## 3. ПАСТЫ (СУСПЕНЗИИ)

Пожалуй, наиболее общим методом приготовления образцов из ломкого нерастворимого материала для исследований с помощью инфракрасной спектрофотометрии является метод паст. Этот метод состоит в превращении материала в тонкий порошок и растирании или перемешивании этого порошка с подходящей суспендирующей жидкостью. Суспендирующая среда не должна иметь сильных полос поглощения в области, представляющей интерес для полимера. Нуджол\* и гексахлорбутадиен наиболее часто используют в качестве суспендирующих жидкостей. Они позволяют получить довольно полный спектр, так как полосы поглощения нуджола отсутствуют в гексахлорбутадиене, и наоборот. Другие подходящие жидкости перечислены в табл. 39.

Таблица 39

Жидкости, обычно используемые для паст  
в инфракрасной спектроскопии

Жидкость	Используемая инфракрасная область, мк	Показатель преломления, $n_D^{25}$
Нуджол	2—3,2; 3,6— 6,8; 7,3—40	—
Перфторкеросин	2—7,2	1,3311
Гексахлорбутадиен	2—6,1; 6,6— 8,0; 13,3—14,3	1,5542
Перфторированное смазочное масло	2—7,2	—

При исследовании этим методом также возникают трудности, хотя во многих случаях относительная легкость приготовления и наличие для сопоставления многих опубликованных спектров, полученных этим методом, часто компенсируют некоторые недостатки. Необходимо обращать внимание на возможность деструкции полимера при растирании в довольно жестких условиях. Из-за больших различий в показателях преломления полимера и суспендирующей жидкости могут возникать аномальные полосы и большие потери энергии.

Этот метод приготовления образцов не очень подходит для количественных результатов из-за невозможности получить воспроизводимую однородную суспензию, в результате чего длина пути луча через полимер нерегулярна. Тем не менее в некоторых случаях можно получить достаточно воспроизводимые результаты для отдельных материалов.

Для того чтобы получить приемлемые полуколичественные результаты, необходимо тщательно контролировать условия, например время растирания, производить просеивание для контроля максимального размера частиц и тщательное смешение при заданных условиях. В качестве примера типа спектра, получаемого методом паст, на рис. 130 приведена кривая *B* для полистирола. Образец был приготовлен растиранием полистирола с минеральным маслом в шаровой вибромельнице до тонкой однородной дисперсии. Эта дисперсия была пастообразна и легко вводилась в разборную кювету между окошками из хлористого натрия, разделенными свинцовыми боковыми стенками толщиной 0,025 мм.

\* Медицинское парафиновое масло. — Прим. перев.

## 4. ТАБЛЕТКИ

Метод таблеток [27, 111] обеспечивает получение образцов для инфракрасной спектрофотометрии из твердых нерастворимых материалов; при этом вся область 2—15 мк может быть исследована без необходимости внесения поправки на полосы поглощения растворителя или суспендирующей жидкости. Это основано на том факте, что многие из галогенидов щелочных металлов полностью прозрачны в этой области и что при большом давлении гранулы соли достаточно текучи и дают компактную прозрачную массу. Если принимают соответствующие меры предосторожности, исключающие попадание воздуха между гранулами соли и исследуемым материалом, и если используют полированные матричные пластинки, то получают светлые полированные образцы, пригодные для спектральных исследований в течение длительного периода времени.

Подходящий чистый галогенид щелочного металла готовят в тонкоизмельченном виде растиранием или лиофильной сушкой (возгонкой воды из замороженного водного раствора). Этот порошок затем растирают с определенным количеством тонкоизмельченного полимера до образования однородной смеси. Смесь помещают в специальную форму, приспособленную для вакуумирования. Имеется много конструкций таких форм [59, 111, 127]. После откачки в течение нескольких часов смесь в течение нескольких минут подвергают действию высокого давления под прессом и извлекают таблетку для спектрального исследования. Пример такой методики в применении к тонкоизмельченному полистиролу приведен на рис. 130 (кривая Б).

Давление, необходимое для получения хороших прозрачных таблеток, изменяется в зависимости от применяемой соли. Наиболее широко используется бромистый калий, однако хорошие таблетки готовили также из хлористого калия, хлористого натрия и даже из бромистого цезия. Порядки величин давления, необходимого для различных применявшихся солей, и показатели преломления приведены в табл. 40.

Таблица 40

Материалы, используемые при изготовлении таблеток для инфракрасной спектрометрии гранулированных веществ

Соль	Давление <sup>а</sup> , кг/см <sup>2</sup>	Показатель преломления <sup>б</sup> n <sub>D</sub>
Бромистый цезий . . . . .	4095	1,5820
Иодистый калий . . . . .	4250	1,6670
Бромистый калий . . . . .	5825	1,5594
Хлористый калий . . . . .	6300	1,4904
Иодистый натрий . . . . .	6300	1,7745
Бромистый натрий . . . . .	7875	1,6412
Хлористый натрий . . . . .	9920	1,5443

<sup>а</sup> Ford M. A., Wilkinson G. R., J. Sci. Instr., 31, 338 (1954).

<sup>б</sup> Lange's Handbook of Chemistry, 9th ed., Handbook Publ., Inc., Sandusky, Ohio, 1956.

Основные конструкции прессформ и пуансонов очень похожи. Для иллюстрации можно указать на один пример [59].

Прессформа состоит из трех частей, изготовленных из закаленной стали. Два плунжера, показанные в центре рис. 132, притерты с торцов друг к другу и имеют оптически отполированные торцовые поверхности. Плунжеры плотно подогнаны к стенкам формы. Образец, растертый до частиц размером менее 200 меш, смешивают с необходимым количеством бромистого калия, растертого до частиц такого же размера, и полученную смесь помещают в углубление между двумя плунжерами. В стенке прессформы имеется небольшое отверстие, расположенное на 6 мм выше верхнего предела перемещения нижнего плунжера. Форму и плунжеры в собранном виде ставят на одну из больших плит, показанных на схеме, внутри толстого резинового кольца, снабженного боковой трубкой. Другую плиту укладывают сверху. Если этот сложный «сэндвич» подвергнуть действию небольшого давления, то верхняя и нижняя плиты с резиновым кольцом образуют воздухонепроницаемую камеру, в которой заключена прессформа. С помощью механического вакуумного насоса, подсоединенного к трубке, отходящей от резинового кольца, вакуумируют пространство вокруг прессформы и удаляют воздух из прессформы через небольшое отверстие в ее стенке. Иногда для удаления всего воздуха, адсорбированного на порошкообразном материале, требуется откачка в течение нескольких часов. Затем систему ставят под пресс; при этом резиновое кольцо сдавливается и плунжеры прессуют порошок в светлую твердую таблетку.

Гетерогенная система, образующаяся при подобной обработке, была предметом многочисленных рассматриваний [126]. Большое влияние на спектр оказывают размеры частиц образца и соли. Такая система является промежуточной между суспензией молекул в твердом теле (раствор) и единым твердым образцом между окошками из соли. Вполне правдоподобно, что в некотором интервале размеров частиц образца часть энергии излучения может пройти через таблетку, вообще не проходя через образец. Возможно также, что при размере частиц, превышающем определенную величину, энергия излучения, падающая на одну небольшую часть таблетки, может полностью поглотиться рядом поглощающих свет частиц. Рассмотрение таких эффектов, обусловленных гетерогенностью системы, с помощью статистических расчетов показывает, что наблюдаемое поглощение зависит от формы и размера частиц. Таблетки с большими частицами пропускают больше энергии, чем таблетки с той же массой, распределенной среди меньших частиц. Изменение массы и плотности суспендируемого материала не сильно влияет на наблюдаемое поглощение.

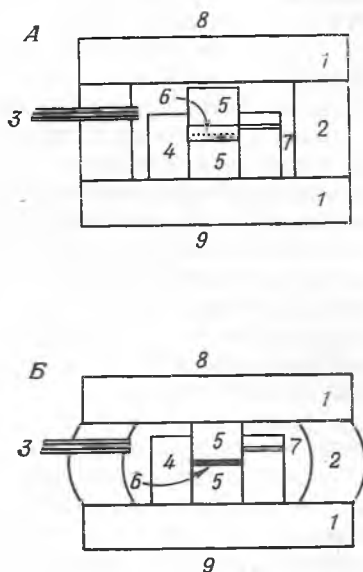


Рис. 132. Схема вакуумной прессформы для таблеток.

А — положение прессформы до откачки; Б — положение прессформы во время формирования таблеток под высоким давлением; 1 — стальные плиты, отшлифованные сверху и снизу, поверхности которых служат для защиты плит пресса; 2 — резиновое кольцо; 3 — отвод к вакуумной линии; 4 — тепло прессформы из закаленной стали; 5 — плунжеры прессформы из закаленной и полированной стали; 6 — материал для таблеток; 7 — отверстие для откачки в теле прессформы; 8 — крышка; 9 — основание.

Другим важным фактором, влияющим на рассматриваемые свойства, является соответствие между показателями преломления соли и полимера. Рассеяние энергии на каждой поверхности раздела полимер — соль может привести к большой потере проходящей энергии, в особенности для более коротких длин волн, если показатели преломления сильно различаются. Естественно, что рассеяние может быть вызвано и другими причинами, например пустотами, возникающими при недостаточном давлении, адсорбцией воздуха или присутствием даже незначительного количества воды. Все эти причины способствуют образованию мутных, а не прозрачных таблеток.

Метод таблетирования применяли для определения содержания материала в количествах порядка долей миллиграмма. В данном методе уникальный спектроскопический прибор сочетает применение таблеток, состоящих в основном из материала наполнителя и позволяющих легко манипулировать с мельчайшими образцами, с системой конденсоров, позволяющей концентрировать луч прибора в предельно малое пятно на таблетке и, таким образом, полностью использовать всю доступную энергию прибора. Этот метод позволяет использовать образцы с размерами от обычно применяемых в инфракрасной спектроскопии примерно до 1  $\mu$ ; последние можно исследовать с помощью отражающего микроскопа. Отражающий микроскоп обычно используют как однолучевой прибор [35], в то время как систему конденсоров применяют в двухлучевых приборах и таким образом получают непосредственно спектр поглощения.

Система конденсоров состоит из двух плосковыпуклых линз из хлорида серебра, имеющих противоореальное и противоотражательное покрытия. Соответствующую пластинку, обработанную подобным образом, используют и для эталонного луча. Испытуемый образец располагают между двумя линзами в точке минимума площади сечения луча. Линейное уменьшение системы линз составляет около  $\frac{1}{3}$ . Андерсен и Вудолл [12], которым удалось получить хорошие спектры с образцами всего 10  $\mu$ , утверждают, что можно с некоторой потерей в разрешении работать с образцами не больше 5  $\mu$ . Они рекомендуют использовать приблизительно 100—200 вес. ч. бромистого калия, растертого до частиц, проходящих через сито 100 меш. После добавления исследуемого образца необходимо дальнейшее растирание образца и соли для смешения и уменьшения величины частиц до 200 меш. Для приготовления таких мелких таблеток были разработаны специальные прессформы.

Остроумное применение системы отражающего микроскопа к двухлучевому прибору [27] позволило использовать образцы меньше 1  $\mu$ . При этом методе применяют микроскоп для луча, проходящего через образец, и газовую кювету для эталонного луча с целью компенсации увеличения длины пути луча, проходящего через образец.

## 5. ПИРОЛИЗ

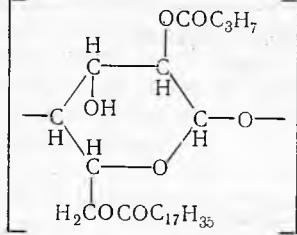
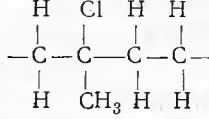
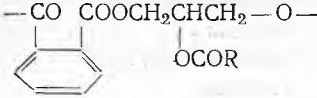
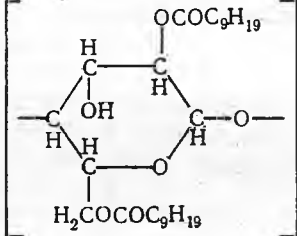
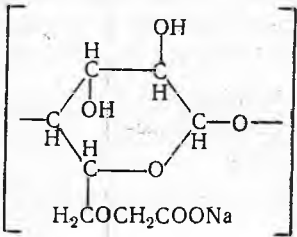
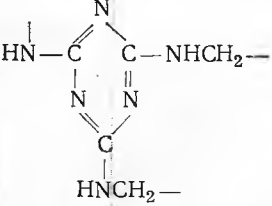
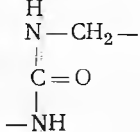
Применение пиролиза для идентификации полимеров основано на обширных исследованиях Симхи и Уолла [117], Мадорского [76] и других авторов. Этот метод описан в главе V. Инфракрасную спектроскопию применяли для анализа продуктов разложения [58, 65]. В частности, таким способом можно подготовить для исследования с помощью инфракрасной спектроскопии перегруженные наполнителями и нерастворимые полимеры (глава V, раздел V).

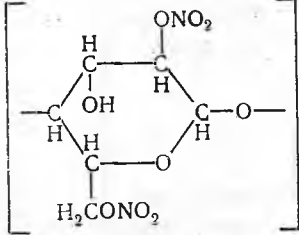
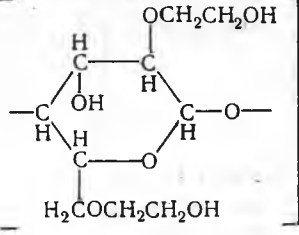
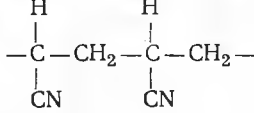
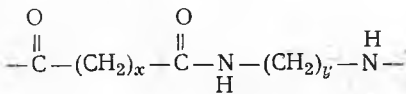
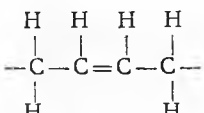
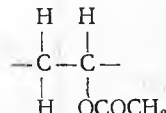
Этот метод применяют для количественного анализа смесей полимеров [23, 137]. Одной из таких систем является вулканизованная смесь натураль-



## Литература, посвященная инфракрасным спектрам полимеров

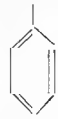

Полимер	Торговое название <sup>а</sup>	Характеристическая группировка <sup>б</sup>	Литература
Акрилонитрил-бутадиен-фенольная смола	Хайкар фенольный		58
Алкидная смола	Дураплекс, парплекс, синтекс		4
Ацетицеллюлоза	Тениацетат, пластацел, никсон С/А, кодапак I и IV, вьюпак		11, 29, 60, 68, 74, 87, 138
Ацетобутират целлюлозы	Тенитбутират, никсон САВ, кодапак II		29, 68, 87
Ацетопропионат целлюлозы	Фортицел, тенитпропионат		87
Бензилцеллюлоза	—		68

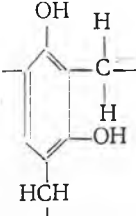
Полимер	Торговое название <sup>а</sup>	Характеристическая группировка <sup>б</sup>	Литература
Бутиростеарат целлюлозы	—		68
Гидрохлорированный каучук	Плайофилм, тензолит, марбон		94, 107, 112, 138
Глицеринфталат	Глифталъ		123, 129
Капрат целлюлозы	—		68
Карбоксиметилцеллюлоза	КМЦ		17, 18, 20, 25, 44, 58, 135
Меламиноформальдегид	Мелмак, цимел, пласкон		58
Мочевинформальдегид	Битл, цибаноид, пласкон, уформит		58, 68

Полимер	Торговое название а	Характеристическая группировка б	Литература
Нитроцеллюлоза	Целлулоид, нитрон, пиралин, никсон С/Н, ксилонит		15, 16, 68, 74, 87, 94, 101
Оксиэтилцеллюлоза	Целлосайз, силсайз		29
Полиакрилонитрил	Орлон		58
Полиамид	Найлон, зител		2, 7, 11, 45, 52, 58, 68, 77, 87, 94, 135
Полибутадиен	BR		25, 37, 46, 56, 67, 87, 136
Поливинилацетат	Винилит А, гелва, эльвацет, мовилит		7, 19 21, 45, 60, 68, 87, 123, 135

Полимер	Торговое название <sup>а</sup>	Характеристическая группировка <sup>б</sup>	Литература
Поливинилбутираль	Винилит ХУНЛ, бутацит, бутвар, сафлекс	$  \begin{array}{c}  \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---C---} \\  \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \\  \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\  \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \diagup \\  \quad \quad \quad \text{H} \\  \quad \quad \quad   \\  \quad \quad \quad \text{C} \\  \quad \quad \quad   \\  \quad \quad \quad \text{C}_3\text{H}_7  \end{array}  $	87
Поливиниловый спирт	Эльванол, гелватол, сольвар, полико 118	$  \begin{array}{c}  \text{H} \quad \text{H} \\    \quad   \\  \text{---C---C---} \\    \quad   \\  \text{H} \quad \text{OH}  \end{array}  $	7, 19, 21, 28, 45, 52, 68, 87, 135
Поливинилхлорид	Винилит Q, геон, коросил, фламенол, ПВХ, марвинол	$  \begin{array}{c}  \text{H} \quad \text{H} \\    \quad   \\  \text{---C---C---} \\    \quad   \\  \text{H} \quad \text{Cl}  \end{array}  $	7, 45, 52, 60, 68, 85, 86, 112, 135
Поливинилиденхлорид	Саран	$  \begin{array}{c}  \text{Cl} \\    \\  \text{---CH}_2\text{---C---} \\    \\  \text{Cl}  \end{array}  $	87
Поливинилформаль	Формвар	$  \begin{array}{c}  \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \\    \quad \quad \quad   \\  \text{---C---CH}_2\text{---C---CH}_2\text{---} \\    \quad \quad \quad   \\  \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\  \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \diagup \\  \quad \quad \quad \text{H} \\  \quad \quad \quad   \\  \quad \quad \quad \text{C} \\  \quad \quad \quad   \\  \quad \quad \quad \text{H}  \end{array}  $	21, 58
Поли-2,5-дихлорстирол	—	$  \begin{array}{c}  \text{---CHCH}_2\text{---} \\    \\  \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2  \end{array}  $	68
Полиизобутилен	Вистанекс	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{---C---C---} \\    \quad   \\  \quad \quad \text{H} \\  \quad \quad   \\  \quad \quad \text{H} \\  \quad \quad   \\  \quad \quad \text{CH}_3  \end{array}  $	19, 87, 134, 135

Полимер	Торговое название <sup>а</sup>	Характеристическая группировка <sup>б</sup>	Литература
Полиметилакрилат	Акрилонд	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	135
Полиметакрилонитрил	—	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CN} \\   \\ \text{—} \end{array}$	22
Полиметилметакрилат	Плексиглас, люцит	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	22, 68, 87, 94, 135, 138
Поли- <i>m</i> -метилстирол	—	$\begin{array}{c} -\text{CHCH}_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 \end{array}$	30
Поли- $\alpha$ -метилстирол	Смола 276-V9 Дау	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	87
Полипропилен	Моплен, профакс	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{—} \end{array}$	11, 91
Полисилоксаны	Силиконовые полимеры	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	58, 68, 120
Полистирол	Стирон, лустрекс, полифлекс, дайлен	$\begin{array}{c} -\text{CHCH}_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	1, 60, 68, 71, 94, 123, 135
Полисульфиды	Триокол	$\begin{array}{c} \text{S} \\    \\ -\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2- \\    \\ \text{S} \end{array}$	18, 20
Политетрафторэтилен	Тефлон	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	11, 68

Полимер	Торговое название а	Характеристическая группировка б	Литература
Политрифторхлорэтилен	Кель-Ф	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{F} \end{array}$	58, 68, 72
Полиуретан	Спандекс, вул-колан	$-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{R}'-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	11, 39, 87
Полифенилбутадиен	—	$-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 	93
Полихлоропрен	Неопрен, CR	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\   \quad \quad \quad   \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	18, 20, 44, 47, 58, 84, 112
Полиэтилен	Политен, алка-тен, алатон	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	7, 41, 49, 52, 60, 68, 87, 88, 90, 103— 105, 135
Полиэтилентерефталат	Дакрон, тери-лен	$\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ 	11, 36, 42, 54, 58
Полиэфир	Параплекс X-100, па- ракон, дапон, гластик, виб- рин	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	58, 68, 70, 78, 81, 114

Полимер	Торговое название <sup>а</sup>	Характеристическая группировка <sup>б</sup>	Литература
Природный полиизопрен	(цис-) Натуральный каучук, NR, (транс-) балата, гуттаперча	$\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{CH}_3 & \text{H} & \text{H} \\   &   &   &   \\ -\text{C} & -\text{C} & =\text{C} & -\text{C}- \\   & & &   \\ \text{H} & & & \text{H} \end{array}$	6, 17, 18, 20, 44, 46, 58, 98, 107, 108, 112, 113, 123, 129, 135, 138, 140
Резорцинформальдегид	Пенаколит		87
Сополимер бутадиена с акрилонитрилом	Нитрильный каучук, NBR, хайкар OR, пербунан, буна N	$\begin{array}{cccccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\   &   &   &   &   &   \\ -\text{C} & -\text{C} & =\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}- \\   & & &   &   &   \\ \text{H} & & & \text{H} & \text{H} & \text{CN} \end{array}$	29, 48, 66, 68, 89, 100—102, 123
Сополимер бутадиена со стиролом	Буна S, SBR	$\begin{array}{cccccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\   &   &   &   &   &   \\ -\text{C} & -\text{C} & =\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}- \\   & & &   &   &   \\ \text{H} & & & \text{H} & \text{C}_6\text{H}_5 & \text{H} \end{array}$	6, 18, 20, 23, 58, 108, 113, 133
Сополимер винилиденхлорида с акрилонитрилом	Саран F-120	$\begin{array}{cccc} & \text{Cl} & & \text{H} \\ &   & &   \\ -\text{CH}_2 & -\text{C} & -\text{CH}_2 & -\text{C}- \\ &   & &   \\ & \text{Cl} & & \text{CN} \end{array}$	87
Сополимер винилхлорида с акрилонитрилом	Виньон N	$\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & & \text{H} \\   &   & &   \\ -\text{C} & -\text{C} & -\text{CH}_2 & -\text{C}- \\   &   & &   \\ \text{H} & \text{Cl} & & \text{CN} \end{array}$	58, 68

Полимер	Торговое название <sup>а</sup>	Характеристическая группировка <sup>б</sup>	Литература
Сополимер винилхлорида с винилацетатом	Виньон, винилит V	$  \begin{array}{cccc}  \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{Cl} \\    &   &   &   \\  -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}- \\    &   &   &   \\  \text{H} & & \text{H} & \text{H} \\  & & \text{O} & \text{C} & \text{O} & \text{C} & \text{H}_3  \end{array}  $	11, 68, 87, 101, 135, 138
Сополимер винилхлорида с винилиденхлоридом	Саран, апла, велон, ви	$  \begin{array}{cccc}  \text{Cl} & \text{H} & \text{Cl} & \text{H} \\    &   &   &   \\  -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}- \\    &   &   &   \\  \text{Cl} & \text{H} & \text{H} & \text{H}  \end{array}  $	33, 58, 87, 135
Сополимер изобутилена с изопреном	Бутилкаучук, IIR	$  \left[ \begin{array}{c}  \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\    &   &   &   \\  -\text{C} & -\text{C} & =\text{C} & -\text{C}- \\    &   & &   \\  \text{H} & \text{CH}_3 & & \text{H} \\  & & & \left( \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H} \end{array} \right) \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_x  \end{array} \right]  $	6, 18, 20, 47, 58
Триацетат целлюлозы	—	$  \left[ \begin{array}{c}  \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\    &   &   &   \\  \text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}- \\    &   &   &   \\  \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\  & & \text{O} & \text{C} & \text{O} & \text{C} & \text{H}_3 \\  & & \text{O} & \text{C} & \text{O} & \text{C} & \text{H}_3 \\  & & \text{H}_2 & \text{C} & \text{O} & \text{C} & \text{O} & \text{C} & \text{H}_3  \end{array} \right]  $	101
Фенолформальдегид	Бакелит фенольный, дурес, дурит, герезит, индур, инсурук, синвар	$  \begin{array}{c}  \text{OH} \\    \\  \text{—} \text{C}_6\text{H}_3 \text{—} \text{CH}_2 \text{—}  \end{array}  $	58, 68, 94, 97, 114
Хлорсульфированный полиэтилен	Хайпалон S-2	$  \left( \begin{array}{cccccccc}  \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\    &   &   &   &   &   &   &   \\  -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}- \\    &   &   &   &   &   &   &   \\  \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{Cl} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H}  \end{array} \right)_{12} - \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{SO}_2\text{Cl} \end{array}  $	122
Целлюлоза	Хлопок, вискозный шелк	$  \left[ \begin{array}{c}  \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\    &   &   &   \\  \text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}- \\    &   &   &   \\  \text{H} & \text{OH} & \text{H} & \text{H} \\  & & \text{O} & \text{C} & \text{O} & \text{C} & \text{H}_3 \\  & & \text{H}_2 & \text{C} & \text{O} & \text{C} & \text{H}_3  \end{array} \right]  $	87



Продолжение табл. 41

Полимер	Торговое название <sup>а</sup>	Характеристическая группировка <sup>б</sup>	Литература
Шерсть	—		87
Эпоксиды	Эпон, аралдит, гизол, эпоксицит	$R_1[-O-R_2-O-R_3]_n-O-R_2-O-R_1$	58, 68
Этилцеллюлоза	Этоцел, никсон Е/С		19, 68, 87, 138

<sup>а</sup> Торговые названия являются примерами химических классов, приведенных в первом столбце. Дополнительные примеры см. [144—146].

<sup>б</sup> Характеристические группировки не являются точным изображением строения полимеров они указывают главным образом на химические группы, которые обуславливают наблюдаемые инфракрасные спектры.

ного каучука и SBR (сополимер бутадиена и стирола, содержащий приблизительно 75% бутадиена). Используя эмпирическое соотношение между соседними полосами, одна из которых характеризует продукты пиролиза натурального каучука, а другая — продукты пиролиза полибутадиена, был разработан количественный метод, который является более быстрым и точным, чем существующий химический метод [137].

Ограничением этого метода является недостаточность литературы по спектрам, указателем к которой является табл. 41. Во многих случаях, когда неизвестный спектр не совпадает ни с одним из ранее полученных спектров известных полимеров, исследование спектра на такие функциональные группы, как карбонильная, гидроксильная, аминогруппа, галоген, ароматические структуры, ненасыщенность и т. д., в совокупности с химическим анализом дает ключ для идентификации полимера.

Сочетание метода пиролиза с газовой хроматографией должно сильно повысить достоверность анализа полимеров, в особенности в случае сложных смесей [13]. Применение метода газовой хроматографии для получения чистых или относительно чистых компонентов пиролизной смеси должно

способствовать более уверенной идентификации компонентов с помощью инфракрасных спектров и, следовательно, улучшению анализа исходного полимера. Методы, позволяющие проводить пиролиз полимеров непосредственно в газовом хроматографе [92, 128], должны уменьшить возможность потери продуктов, характеризующих строение полимера.

## V. КАЧЕСТВЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Упомянутое выше использование основных частот поглощения, вычисленных из теории, слишком сложно для практического применения к молекулам, состоящим более чем из нескольких атомов, и невозможно для высокополимеров. Тем не менее были установлены многочисленные зависимости между характеристическими частотами и строением функциональных групп. Это позволяет идентифицировать такие группы, как OH, C≡N, NH, SH, C=O, C—N, и более крупные группы, например олефиновые заместители, карбоксильные и сложноэфирные группы, амиды, имиды, ароматические кольца и многие другие.

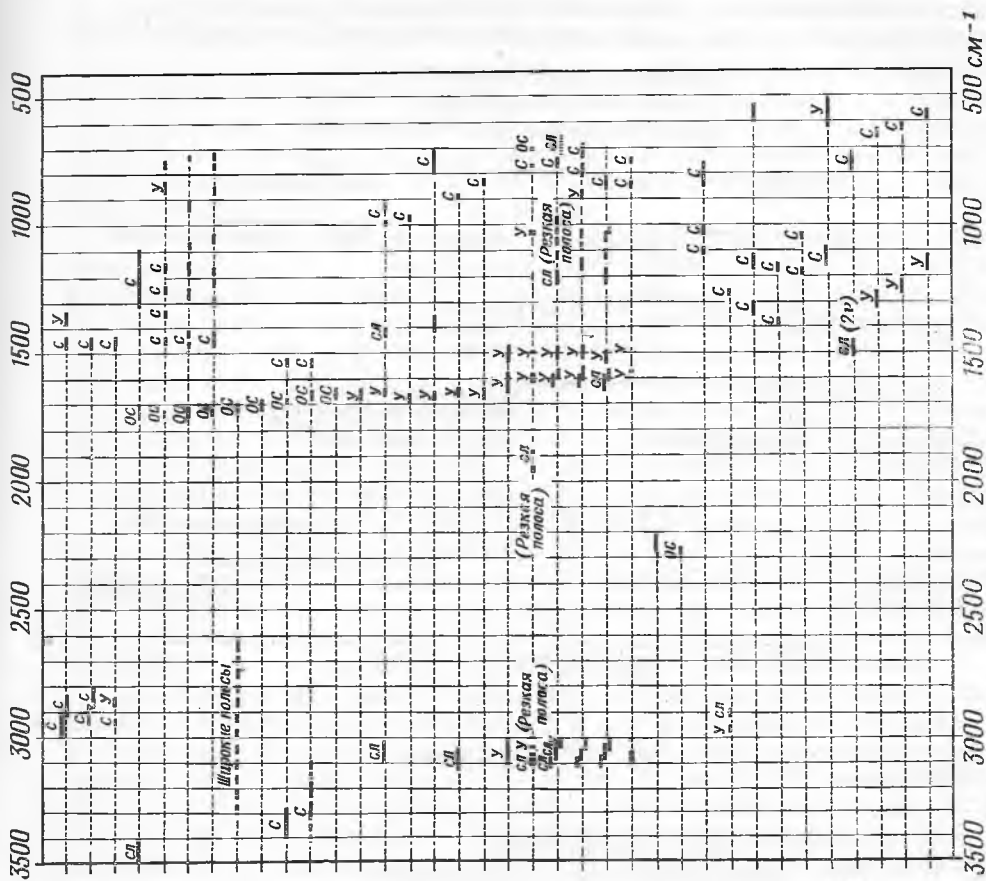
Характеристические частоты представляют собой не абсолютные значения частот, а довольно узкие области частот, внутри которых обнаруживается поглощение этих групп в большом числе химических соединений. Необходимо соблюдать некоторую осторожность при использовании таких данных из-за сдвигов частот поглощения, вызванных взаимодействием с растворителем, образованием водородных связей, кристаллизацией или высокой степенью упорядоченности под действием внутренних напряжений в твердых образцах.

Опубликовано несколько таблиц, показывающих зависимость между функциональными группами и наблюдаемыми полосами поглощения [38, 53, 69, 95]. В табл. 42 перечислены некоторые из наиболее часто встречающихся функциональных групп и длины волн их наиболее сильных полос поглощения. Очевидно, что альдегиды, кетоны и карбоксильные группы нельзя различить только по положению полосы поглощения карбонильной группы;

Таблица 42

Области характеристического поглощения химических групп

Группа	Область поглощения, см <sup>-1</sup>	Группа	Область поглощения, см <sup>-1</sup>
N—D	2600—2410	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C (алифатическая)	1367
C—D	2200—2000	CH <sub>3</sub> или CH <sub>2</sub>	1475—1430
O—H	3760—3360	NO <sub>2</sub>	1550 и 1340
O—D	2778—2630	C≡N	2300—2200
N—H	3470—3049	Фенил	1500—1065 и 850—700
C—H	3279—2703	Карбонил	1850—1650
S—H	2690—2560	Альдегиды и кетоны	1725—1690
C—O (ненасыщенный C)	1300—1170	Карбоксил	1700—1670
C—O (насыщенный C)	1170—1050	Карбоксилатные ионы	1610—1560
C—Cl	750—600	Аминокислоты	1615—1510
CH <sub>3</sub> C (алифатическая)	1375		
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C (алифатическая)	1380, 1370 (дуплет)		



**Алифатические соединения**

- CH<sub>3</sub>
- CH<sub>2</sub>
- [CH<sub>2</sub>CHR]<sub>n</sub>

**Сложные эфиры**

- Полиакрилаты
- Полиакрилаты (крст.)
- Полисебакинаты (крст.)

**Полиакрилаты**

**Полиуретаны**

- Полиамиды R<sub>n</sub>NH-C=O-R'<sub>n</sub>
- RNR'C=OR''

**Полиены (неполярные)**

- CH=CH<sub>2</sub>
- CH=CH- (транс-)
- CH=CH- (цис-)
- CR=CH<sub>2</sub>
- CR=CH-

**Ароматические соединения**

- C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (боквал)
- o-Фенил
- m-Фенил
- p-Фенил
- 2-Пиридил

**Нитрил [50]**

**Изоцианат [38]**

**Соединения SiO, SiC**

**кремния SiCH<sub>3</sub>**

**Соединения RSO<sub>2</sub>R' [3]**

**сера RSO<sub>2</sub>Cl [7]**

**RSO<sub>3</sub>M<sup>+</sup> [7]**

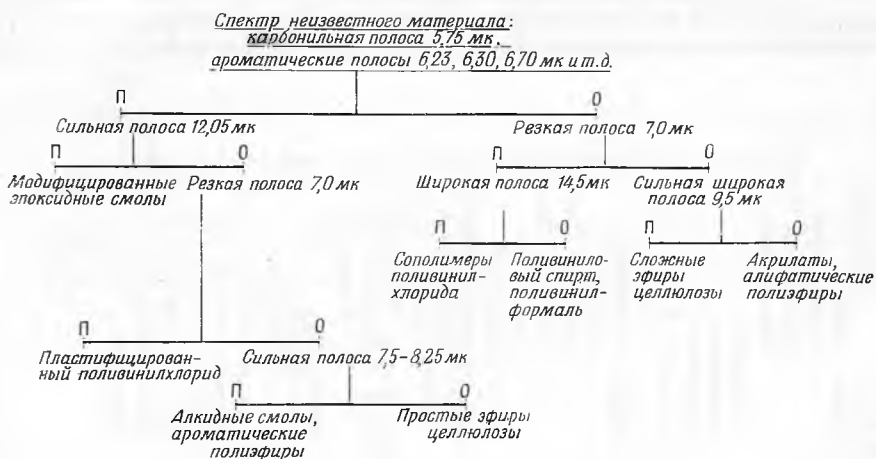
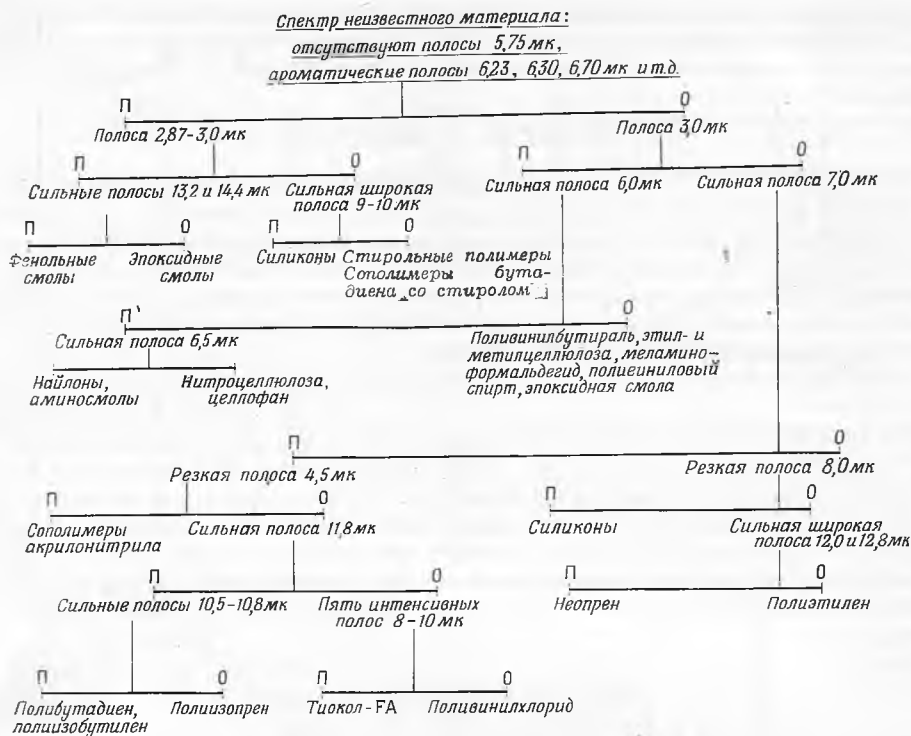
**Простые эфиры (алифатические)**

- =CCl<sub>2</sub> или -CCl<sub>3</sub> [3]
- CH<sub>2</sub>Cl
- CHRCl
- CR<sub>2</sub>Cl [7]

Р и с. 138. Диаграмма корреляций в инфракрасных спектрах полимеров [43].

Обозначения для интенсивности полос: ос — очень сильная, с — сильная, у — умеренная, сл — слабая.

альдегиды имеют также характеристическую полосу поглощения С — Н, а карбоксильные группы — характеристическую полосу поглощения О — Н.



Р и с. 134. Схема для систематической идентификации полимеров по их инфракрасным спектрам.

П — полоса присутствует; О — полоса отсутствует.

Использование данных табл. 42 и других опубликованных более обширных данных по корреляции помогает при идентификации функциональных групп. Однако непосредственное сравнение спектра неизвестного вещества со спектрами известных веществ позволяет установить и более детальное

строение всей молекулы (табл. 41). Такой метод сравнения имеет преимущество в специфичности многих полос поглощения, обусловленных скелетными колебаниями, которые характеризуют молекулу в целом. Эти полосы поглощения соответствуют длинам волн более 7 мк и не так легко поддаются классификации, как группы характеристических частот. Однако они важны при анализе для идентификации исследуемого вещества. На рис. 133 показана корреляционная диаграмма, построенная Дэвисоном и Бейтсом [43] специально для полимерных веществ.

На рис. 134 приведена схема для систематического анализа спектра неизвестного полимера. Это расширенный вариант схемы, разработанной Кагарисом и Вайнбергером [68], к которой добавлены синтетические каучуки. Такая схема позволяет исследователю либо прямо идентифицировать полимер во многих случаях, либо в крайней мере выбрать тип полимера для сравнения спектров известных веществ со спектрами неизвестных. Спектры для сравнения при идентификации неизвестных веществ предложены для синтетических волокон Комиссией по стандартным методам испытаний [11], для пиролизатов полимеров Барнесом и сотр. [17] и Хармсом [58] и для твердых пластиков Хаусдорфом [60] и Кагарисом и Вайнбергером [68].

Ачхэммер и сотр. [2] обнаружили образование прочных водородных связей между молекулами нейлона, на что указывает сдвиг поглощения иминогруппы (NH), обычно лежащего около 2,83—2,93 мк, в сторону более длинных волн при одновременном увеличении интенсивности поглощения. Этот сдвиг пика поглощения и увеличение его интенсивности можно приписать образованию водородных связей линейного типа (NH — O).

Саломон и сотр. [106, 107] показали, что инфракрасные спектры поглощения натурального каучука меняются при изомеризации, вулканизации и окислении. При циклизации натурального каучука кислотой исчезает сильная полоса около  $835\text{ см}^{-1}$  (11,97 мк) и появляется полоса  $765\text{ см}^{-1}$  (13,07 мк). Спектр натурального каучука также заметно меняется при изомеризации, сопровождающей дегидрохлорирование гидрохлорированного каучука. В этом случае полоса  $835\text{ см}^{-1}$  не изменяется, однако появляется значительно более сильная полоса  $890\text{ см}^{-1}$  (11,24 мк), приписываемая обра-

зованию структуры типа  $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ C = CH_2 \\ \diagup \\ R \end{matrix}$ . При вулканизации натурального

каучука серой не происходит значительного изменения спектра. Применение  $S_2Cl_2$  дает производное каучука, которое содержит приблизительно 30% S и 12% Cl; в этом случае исчезает полоса  $835\text{ см}^{-1}$  и одновременно появляются полосы  $890$  и  $970\text{ см}^{-1}$  (10,31 мк). Появляется также новая полоса  $785\text{ см}^{-1}$  (12,74 мк), обусловленная, по-видимому, образованием связей C — Cl. Окисление каучука приводит к образованию полос в области  $1670\text{ см}^{-1}$  (5,99 мк), обусловленных связью C=O, и широкой полосы  $3500\text{ см}^{-1}$  (2,86 мк), приписываемой группе OH.

## VI. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

### 1. ПРИМЕНЕНИЕ ЗАКОНА ЛАМБЕРТА

Теоретическое соотношение между количеством энергии, прошедшей через материал при данной длине волны, и толщиной материала дается законом Ламберта

$$T = I/I_0 = e^{-kL}, \quad (10)$$

где  $T$  — пропускание [51] или отношение интенсивности прошедшего излучения  $I$  к интенсивности падающего излучения  $I_0$ ;  $e$  — основание натуральных логарифмов;  $k$  — коэффициент поглощения на 1 см, характерный для каждого поглощающего тела и длины волны;  $L$  — толщина, см. Часто это выражение используется в его логарифмическом виде;  $\lg(1/T)$  определяется как оптическая плотность  $A$ . Константа перевода натуральных логарифмов в десятичные обычно входит в величину коэффициента поглощения  $k$ . Следовательно,

$$A = \lg(1/T) = \lg(I_0/I) = kL. \quad (11)$$

В случае системы более чем с одной поглощающей группой для каждого поглощающего компонента нужно ввести отдельное слагаемое в приведенное выше выражение:

$$A = L(k_1 + k_2 + k_3 + \dots). \quad (12)$$

Очевидно, что  $k$  может казаться непостоянным, если неизвестны все отдельные величины  $k$  и от образца к образцу изменяются относительные количества этих поглощающих компонентов. Это одна из главных причин наблюдаемых отклонений от закона Ламберта. Другими факторами, вызывающими отклонение, являются рассеяние энергии в образце из-за неоднородностей или пустот и рассеяние энергии внутри прибора. Еще более важной причиной является то, что ширина щели прибора в инфракрасной области обычно имеет тот же порядок величины, что и полоса поглощения, используемая для количественных измерений. Такая относительно широкая щель пропускает целый диапазон длин волн, условным значением которого является длина одной волны, выбранной для вычисления. В результате часть фиксируемой энергии мало зависит от толщины образца, поэтому кажется, что с увеличением толщины  $k$  уменьшается. Тем не менее в пределах сравнительно близких толщин и при использовании фиксированных щелей этот фактор остается постоянным, и закон Ламберта часто может быть весьма эффективно использован при количественном исследовании.

Кун [74] применил этот метод для определения степени нитрования нитрата целлюлозы, а Мэйнард и Мошель [79] — для определения кристалличности полихлоропрена. Последние исследователи использовали внутренний эталон как меру толщины пленки, преодолев таким образом некоторые из трудностей, встречающихся при применении пленок для количественной работы. В качестве внутреннего эталона для определения толщины пленки или общей концентрации полимера была использована валентная полоса C—H-связи, лежащая около 3,4 мк. Для измерения толщин могут быть также использованы валентная полоса двойной связи C=C около 6,0 мк и деформационная полоса связи C—H около 6,9 мк. Мэйнард и Мошель показали, что пропорциональность между интенсивностью полос при 12,8 и 10,5 мк чувствительна к степени кристалличности и температуре полимеризации.

Митчел и сотр. [83] определили содержание ацетильных групп в ацетате целлюлозы на основании измерений поглощения остаточных гидроксильных групп в полимере в ближней инфракрасной области.

Журнал «Analytical Chemistry» публикует данные по инфракрасному количественному анализу (серии CS); приводятся сведения об анализируемых компонентах, пределы количественных измерений и точность рассматриваемого метода, используемые длины волн, толщина щели, метод приготовления образцов и т. д. Некоторыми примерами, относящимися к полимерам, являются CS-97 — акрилонитрил в сополимерах акрилонитрила

с бутадиеном [119], CS-98 — *цис*-1,4-изомер в 1,4-полиизопрене [119], CS-77 — полиакрилонитрил в покрытиях [3] и CS-119 [34] — анализ смесей неопрена, бутилкаучука, SBR и натурального каучука. В табл. 43 приведен ряд ссылок на литературу, относящуюся к применению инфракрасной спектроскопии для количественного анализа полимеров.

Таблица 43

## Литература, посвященная количественным методам инфракрасной спектроскопии полимеров

Полимер	Компонент	Литература
Ацетилцеллюлоза	ОН, ацетил	83
Полиизопрен	Структура мономерного звена <i>цис</i> -1,4-, <i>транс</i> -1,4-, 1,2-, 3,4-	26, 119
Полиметилметакрилат	Метилметакрилат, мономер	82
Полипропиленгликоли	ОН	32
Полиуретан	1,5-Нафталиндиизоцианат	39
Полиуретан	<i>n</i> -Фенилендиизоцианат	39
Полиэтилен	CH <sub>3</sub>	41
Полиэтилен окисленный	C=O	41
Полиэтилен окисленный	ОН	41
Полиэфир	ОН	63
Резиновая смесь	Бутилкаучук	34
Резиновая смесь	Натуральный каучук	20, 34, 44, 137
Резиновая смесь	Неопрен	34
Резиновая смесь	SBR (GR-S) (сополимер бута- диена со стиролом)	20, 34, 44, 137
Силиконовые полимеры	Метил/фенил	53а, 75
Силиконовые полимеры	CH <sub>3</sub> O	29а
Сополимер акрилонитрила с бутадиеном	Акрилонитрил	3, 5, 23, 44, 119
Сополимер акрилонитрила со стиролом	Акрилонитрил/стирол	110
Сополимер бутадиена с метилметакрилатом	Бутадиен/метилметакрилат	118
Сополимер бутадиена со стиролом	Бутадиен/стирол	25, 56, 82
Сополимер бутадиена со стиролом	Структура мономерного звена <i>цис</i> -1,4-, <i>транс</i> -1,4-, 1,2-,	25, 31, 56, 80, 116, 136
Сополимер винилхлорида с винилацетатом	Ацетат	139
Фенольная смола, смесь	Сополимер акрилонитрила с бутадиеном (буна N)	23
Целлюлоза	C=O	74
Целлюлозные пластики	Нитроцеллюлоза	99
Эластомер, тройной сополимер	Акрилонитрил	125
Эластомер, тройной сополимер	Бутадиен	125
Эластомер, тройной сополимер	Метилизопропенилкетон	125

## 2. ПРИМЕНЕНИЕ ЗАКОНА БЕЕРА

Модификация закона Ламберта, известная как закон Беера, применима к растворам:

$$T = I/I_0 = e^{-KLC}, \quad (13)$$

где  $C$  — концентрация,  $g/l$ ;  $K$  — коэффициент поглощения при концентрации  $1 g/l$  [51]. В этом случае оптическая плотность  $A$  также является суммой оптических плотностей всех поглощающих веществ; поэтому должны быть известны все коэффициенты поглощения, в противном же случае может наблюдаться отклонение от этого закона.

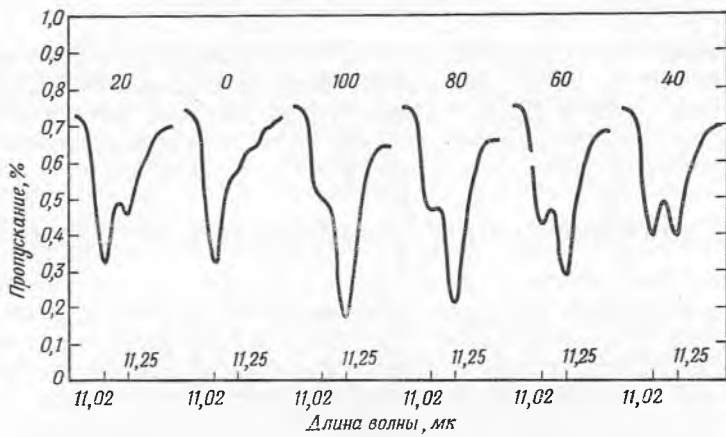
Отклонения от закона Беера могут быть обусловлены причинами, аналогичными рассмотренным для закона Ламберта. Было найдено, что в некоторых случаях *площадь* полосы поглощения более непосредственно связана с концентрацией, чем интенсивность пика поглощения. Такое интегрирование по всему интервалу частот, для которых наблюдается полоса поглощения, может частично скорректировать отклонение, вызванное конечной величиной проходящей полосы.

Излучение источника, отличающееся от того, которое задается положением призмы относительно щели, вследствие рассеяния внутри самого монохроматора может попадать в детектор и тем самым вызывать отклонения. Такое излучение обычно состоит из более коротких волн, которые легче рассеиваются и испускаются источником в наибольшей степени. В современных приборах эти эффекты в значительной мере уменьшены за счет применения внутри прибора подходящих фильтров и экранов от рассеянного излучения. В разных приборах это сделано в неодинаковой степени, поэтому различия в количестве рассеянного излучения от одного прибора к другому — один из факторов, обуславливающих плохое согласие между коэффициентами поглощения, полученными с помощью различной инфракрасной аппаратуры.

Во многих случаях закон Беера не выполняется в необходимом интервале концентрации и для наблюдаемых интенсивностей. Поэтому для конкретных приборов требуются эмпирические соотношения. Во многих случаях использование эмпирических соотношений желательно даже при соблюдении закона Беера, так как такие соотношения могут быть быстро нанесены на график для построения рабочих кривых. Барнес и сотр. [19] использовали этот метод при количественном определении циклогексана в циклогексане. Применение линейного графика закона Беера не давало никакого выигрыша в точности и приводило лишь к потере времени.

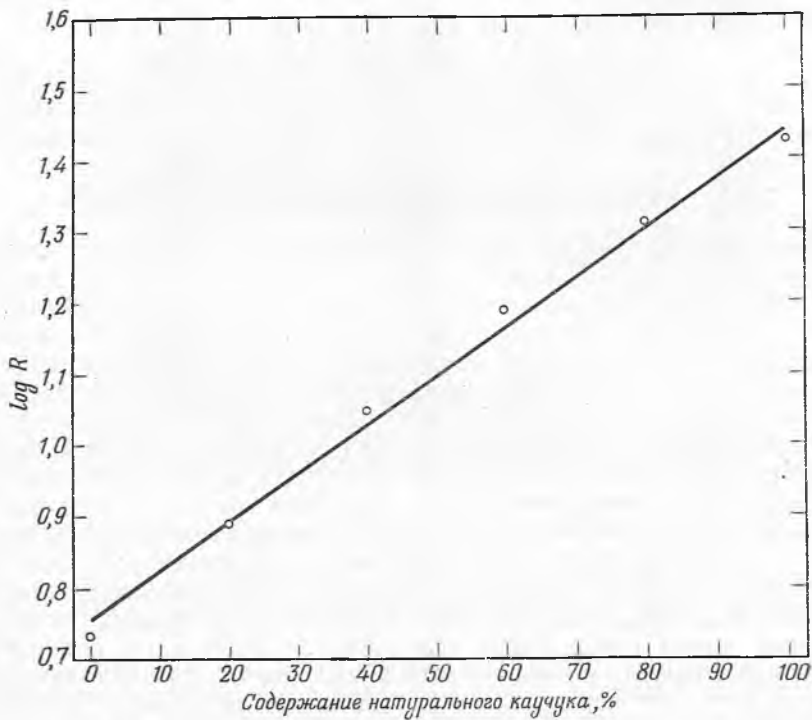
Трайон и сотр. [137] использовали эмпирический метод при определении отношения натурального каучука к SBR в вулканизованных смесях. В этом случае полимер не может быть изучен непосредственно, так как он нерастворим и содержит большое количество сажи и окиси цинка. Образец экстрагировали ацетоном и подвергали пиролизу при  $550^\circ$ . Был снят инфракрасный спектр поглощения пиролизата при двух длинах волн — 11,02 и 11,25  $\mu$ . Типичный спектр показан на рис. 135. Логарифм отношения величин пропускания при этих длинах волн (с поправкой на фоновое поглощение) использовали для определения относительной концентрации натурального каучука в смеси. На известных смесях была получена калибровочная, или рабочая, кривая, показанная на рис. 136. Хотя полученные данные, по-видимому, относительно хорошо согласуются с линейным законом Беера, эмпирическая функция квадратичного типа дает все же лучшее совпадение и снижает ошибку метода. Предыдущие исследования





Р и с. 135. Инфракрасные спектры продуктов пиролиза вулканизованных смесей SBR—натуральный каучук.

Цифры над спектром показывают содержание (вес.%) натурального каучука в исходной смеси перед вулканизацией и пиролизом.



Р и с. 136. Рабочая кривая для определения натурального каучука в смесях SBR — натуральный каучук.

Кривая построена по данным, аналогичным приведенным на рис. 135;  $R$  — десятикратное отношение величин пропускания при длинах волн 11,25 и 11,02 мк; ————— линейная калибровочная кривая; ○ среднее из четырех опытов.

показали, что довольно широкие изменения толщины кюветы не влияют на используемое в этом методе отношение. В такой работе необходимо, чтобы калибровочные кривые были построены для каждого прибора, так как количественная воспроизводимость фактически получаемых величин плоха даже для приборов, выпускаемых одной и той же фирмой.

## VII. ПОЛЯРИЗОВАННОЕ ИНФРАКРАСНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

Поляризация падающего излучения таким образом, что электрический вектор луча становится параллельным плоскости колебаний поглощающей системы, приводит к максимальному поглощению возбуждающей энергии [7, 8]. Хотя разработка теории и практики поляризационной инфракрасной абсорбционной спектроскопии относится в значительной степени к спектрам кристаллов, были описаны некоторые применения и к полимерам [40, 130].

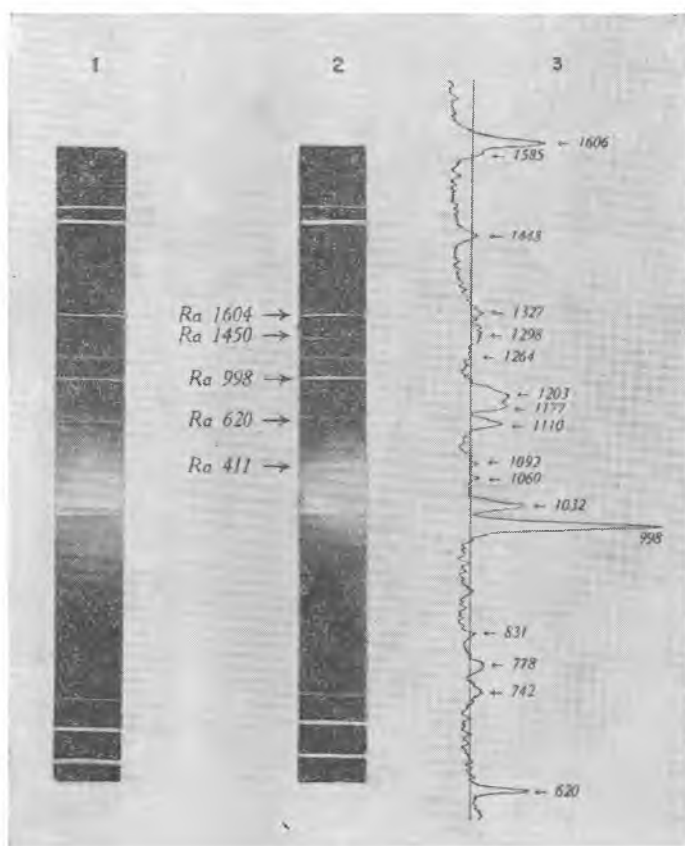
Сатерленд и Джонс [130] исследовали каучук, полиэтилен, гидрохлорированный каучук и поливинилиденхлорид. Они нашли, что каучук и полиэтилен, ориентированные растяжением, проявляют определенные изменения в способности к поглощению. Полоса около  $6 \text{ мк}$  в каучуке, полученная от валентного колебания группы  $\text{C}=\text{C}$ , усиливается, если электрический вектор возбуждающей энергии параллелен направлению удлинения образца. В полиэтилене полоса  $6,9 \text{ мк}$ , обусловленная симметричными деформационными колебаниями водорода в метиленовых группах, усиливается, если электрический вектор перпендикулярен направлению удлинения. Этот эффект еще более заметен для полосы  $13,9 \text{ мк}$ , также связанной с деформационными колебаниями метиленовой группы. Таким образом, очевидно, что применение поляризованного инфракрасного излучения может дать дополнительные сведения об ориентации молекулярных групп в полимере.

## VIII. СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Эффект комбинационного рассеяния (Раман-эффект) основан на испускании, а не на поглощении света. Принцип состоит в том, что прозрачная среда, освещаемая монохроматическим светом, обычно рассеивает свет с той же длиной волны, а также с большими и меньшими длинами волн, чем свет, падающий от источника. Разности частот между падающим и рассеянным светом связаны с колебательными и вращательными частотами в молекуле. Поскольку в качестве источника энергии применяется монохроматический свет, обычно наблюдаются линейчатые спектры, располагающиеся симметрично около центральной линии, соответствующей частоте возбуждающего источника. Линии, имеющие более низкие частоты, чем линия, идущая от источника, называются стоксовскими; линии, имеющие более высокие частоты, — антистоксовскими. Разности частот, связанные с молекулярной структурой, не зависят от частоты применяемой возбуждающей линии, но интенсивность линий комбинационного рассеяния с увеличением длины возбуждающей волны очень быстро уменьшается. Поэтому в тех случаях, когда флуоресценция, ультрафиолетовое поглощение или фотохимические реакции отсутствуют, применяют ультрафиолетовые источники света, например линию ртути  $2537 \text{ \AA}$ . Когда применение ультрафиолетового источника нецелесообразно, можно использовать голубую и фиолетовую линии в видимой области.

Спектр комбинационного рассеяния является видимым или ультрафиолетовым спектром, характеризующим молекулярные колебания, обуславливающие поглощение в инфракрасной области. Однако не все линии

комбинационного рассеяния представлены полосами инфракрасного поглощения, и наоборот. Например, молекулы с центром симметрии дают комбинационное рассеяние с частотами, характеризующими молекулярные колебания, в которых движения частей симметричны относительно центра симметрии молекулы. Такие молекулярные колебания не приводят к появлению инфракрасных полос поглощения. Наоборот, колебания, асимметричные относительно центра, приводят к появлению полос поглощения в инфракрасной области, но не дают линий комбинационного рассеяния.



Р и с. 137. Спектр комбинационного рассеяния полистирола [115].

1 — спектр комбинационного рассеяния стирола, запolyмеризованного при 176°; 2 — спектр комбинационного рассеяния стирола, запolyмеризованного при 156°; 3 — микрофотометрическая кривая области линий, лежащих между 1604 и 620  $\text{см}^{-1}$ ; значения линий указаны стрелками.

Эффекты поляризации также обнаружены для спектров комбинационного рассеяния. В общем случае сильные линии, связанные с симметричными колебаниями, поляризуются наиболее сильно. Хиббен [62] и другие исследователи [50] детально обсудили эффект поляризации и его связь с молекулярной структурой, а также правила отбора, определяющие взаимосвязь между молекулярными колебаниями и частотами комбинационного рассеяния и инфракрасными частотами.

Трудности применения спектроскопии комбинационного рассеяния к полимерам состоят в следующем: 1) сильное релеевское рассеяние или так называемое «фоновое» рассеяние света; 2) поглощение света образом, приводящее к невозможности измерения интенсивности линий комбинационного рассеяния.

Сигнеру и Вейлеру [115] удалось получить резкий спектр комбинационного рассеяния полистирола (рис. 137). Полученные частоты были практически идентичны частотам этилбензола. Кроме того, образец в растворе и в твердом состоянии давал одинаковые частоты.

Геман и Остерхоф [50] исследовали спектры комбинационного рассеяния каучука и балаты и сравнили эти спектры со спектрами триметилэтилена, мирцена, изопрена и лимонена. Эти авторы встретили значительные трудности в снижении фонового рассеяния каучуком и балатой до приемлемого уровня. Удовлетворительные данные были получены лишь от золь-фракции полимеров. Было найдено, что наиболее характерной частотой как для каучука, так и для балаты является частота двойной связи  $1670 \text{ см}^{-1}$ . Сравнение спектров показывает, что основные связи в каучуке очень похожи на связи в триметилэтилене. Имеются указания на различия в спектрах каучука и балаты, каких следует ожидать для спектров *цис*- и *транс*-изомеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Achhammer B. G., Reiney M. J., Reinhart F. W., J. Res. Nat. Bur. Stand., 47, 116 (1951).
2. Achhammer B. G., Reinhart F. W., Kline G. M., J. Res. Nat. Bur. Stand., 46, 391 (1951).
3. Adams M. L., Swann M. H., Anal. Chem., 31, 960 (1959).
4. Adams M. L., Swann M. H., Anal. Chem., 30, 1322 (1958).
5. Adams M. L., Swann M. H., Offic. Dig. Federation Paint and Varnish Production Clubs, 30, 646 (1958).
6. Allison A. R., Stanley I. J., Anal. Chem., 24, 630 (1952).
7. Ambrose E. J., Elliott A., Temple R. B., Proc. Roy. Soc., A199, 183 (1949).
8. Ambrose E. J., Elliott A., Temple R. B., Proc. Roy. Soc., A206, 192 (1951).
9. American Institute of Physics Handbook, D. E. Gray, Ed., McGraw-Hill Book Co., New York, 1957.
10. American Petroleum Institute Research Project 44, Carnegie Institute of Technology, Dept. of Chem., Pittsburgh, Pa.
11. Am. Soc. Testing Materials, 1961 Preprint Report of ASTM Committee D-13, p. 72—78; Appendix II of D276-61T, Tentative Methods for Identification of Fibers in Textiles.
12. Anderson D. H., Woodall N. B., Anal. Chem., 25, 1906 (1953).
13. Anderson D. M. W., Analyst, 84, 50 (1959).
14. Baird W. S., O' Bryan H. M., Ogden G., Lee E., J. Opt. Soc. Am., 37, 754 (1947).
15. Barnes R. B., Phys. Rev., 39, 562 (1932).
16. Barnes R. B., Bonner L. G., J. Opt. Soc. Am., 26, 428 (1936).
17. Barnes R. B., Gore R. C., Stafford R. W., Williams V. Z., Anal. Chem. 20, 402 (1948).
18. Barnes R. B., Liddel U., Williams V. Z., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 83 (1943).
19. Barnes R. B., Liddel U., Williams V. Z., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 659 (1943).
20. Barnes R. B., Williams V. Z., Davis A. R., Giesecke P., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16, 9 (1944).
21. Beachell H. C., Fotis P., Hucks J., J. Polymer Sci., 7, 353 (1951).
22. Beaman R. G., J. Am. Chem. Soc., 70, 3115 (1948).
23. Bentley F. F., Rappaport G., Anal. Chem., 26, 1980 (1954).

24. Bentley F. F., Wolfrath E. F., Srp N. E., Powell W. R., *Spectrochim. Acta*, **13**, 1 (1958).
25. Binder J. L., *Anal. Chem.*, **26**, 1877 (1954).
26. Binder J. L., Rawson H. C., *Anal. Chem.*, **29**, 503 (1957).
27. Blout E. R., Abbate M. J., *J. Opt. Soc. Am.*, **45**, 1028 (1955).
28. Blout E. R., Karplus R., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 862 (1948).
29. Brown L., Holliday P., Trotter I. F., *J. Chem. Soc.*, 1951, 1532.
- 29a. Brown P., Smith A. L., *Anal. Chem.*, **30**, 549 (1958).
30. Bryant K. C., Kennedy G. T., Tanner E. M., *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2389.
31. Бургова М. П., Коротков А. А., *Rubber Chem. and Technol.*, **24**, 756 (1951).
32. Burns E. A., Muraca R. F., *Anal. Chem.*, **31**, 397 (1959).
33. Burton R. L., Cobbs W. H., Jr., Haskell V. C., *J. Polymer Sci.*, **7**, 569 (1951).
34. Cirillo V. A., *Anal. Chem.*, **32**, 299 (1960).
35. Coates V. J., Offner A., Siegler E. H., Jr., *J. Opt. Soc. Am.* **43**, 984 (1953).
36. Cobbs W. H., Jr., Burton R. L., *J. Polymer Sci.*, **10**, 275 (1953).
37. Coblenz W. W., *Investigations of Infrared Spectra, Part I, Infrared Absorption Spectra*, Bull. № 35, Carnegie Institute Publication, Washington, D. C., 1905.
38. Colthup N. B., Gore R. C., *J. Opt. Soc. Am.*, **40**, 397 (1950).
39. Corish P. J., *Anal. Chem.*, **31**, 1298 (1959).
40. Crooks D. A., *Nature*, **160**, 17 (1947).
41. Cross L. H., Richards R. B., Willis H. A., *Disc. Faraday Soc.*, **9**, 235 (1950).
42. Daniels W. W., Kitson R. E., *J. Polymer Sci.*, **33**, 161 (1958).
43. Davison W. H. T., Bates G. R., *Proc. 3rd Rubber Technol. Conf.*, London, **1954**, 281 (1956).
44. Dinsmore H. L., Smith D. C., *Anal. Chem.*, **20**, 11 (1948).
45. Elliott A., Ambrose E. J., Temple R. B., *J. Chem. Phys.*, **16**, 877 (1948).
46. Field J. E., Woodford D. E., Gehman S. D., *J. Appl. Phys.*, **17**, 386 (1946).
47. Field J. E., Woodford D. E., Gehman S. D., *J. Polymer Sci.*, **15**, 51 (1955).
48. Forziati F. H., Rowen J. W., Plyler E. K., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **46**, 288 (1951).
49. Fox J. J., Martin A. E., *Proc. Roy. Soc.*, **A175**, 208 (1940).
50. Gehman S. D., Osterhof H. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 215 (1936).
51. Gibson K. S., *Nat. Bur. Stand. Circ.* 484, 1949.
52. Glatt L., Ellis J. W., *J. Chem. Phys.*, **19**, 449 (1951).
53. Goddu R. F., Deiker D. A., *Anal. Chem.*, **32**, 140 (1960).
- 53a. Grant G. D., Smith A. L., *Anal. Chem.*, **30**, 1017 (1958).
54. Grime D., Ward I. M., *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 959 (1958).
55. Hales J. L., *J. Sci. Instr.*, **26**, 359 (1949).
56. Hampton R. R., *Anal. Chem.*, **21**, 923 (1949).
57. Hardy J. D., Ryer A. I., *Phys. Rev.*, **55**, 1112 (1939).
58. Harms D. L., *Anal. Chem.*, **25**, 1140 (1953).
59. Harvey M. R., Stewart J. E., Achhammer B. G., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **56**, 225 (1956).
60. Hausdorff H. H., *Appl. Spectroscopy*, **5**, 8 (1950).
61. Герцберг Г. Г., *Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул*, Издательство, Москва, 1949.
62. Hibben J. H., *J. Chem. Phys.*, **5**, 706 (1937).
63. Hilton C. L., *Anal. Chem.*, **31**, 1610 (1959).
64. Hornig D. F., Hyde D. E., Adcock W. A., *J. Opt. Soc. Am.*, **40**, 497 (1950).
65. Hummel D., *Kunststoffe*, **46**, 442 (1956); см. также *Analysis of Synthetic Materials, Lacquers and Rubber*, Vols. I and II, Carl Hauser, Munich, 1958.
66. Hurtubise F. G., Krassig H., *Anal. Chem.*, **32**, 177 (1960).
67. Jones R. V., Moberly C. W., Reynolds W. B., *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1117 (1953).
68. Kagarise R. E., Weinberger L. A., *Naval Research Laboratory Report 4369*, Naval Research Laboratory, Washington 25, D. C., May 26, 1954.
69. Kaye W., *Spectrochim. Acta*, **6**, 257 (1954).

70. Kendall D. N., Hampton R. R., Hausdorff H., Pristera F., *Appl. Spectroscopy*, **7**, 179 (1953).
71. King G. W., Hainer R. M., McMahon H. O., *J. Appl. Phys.*, **20**, 559 (1949).
72. Kirby-Smith J. S., Jones E. A., *J. Opt. Soc. Am.*, **39**, 780 (1949).
73. Krimm S., *SPE Journal*, **15**, 797 (1959).
74. Kuhn L. P., *Anal. Chem.*, **22**, 276 (1950).
75. Lady H. J., Bower G. M., Adams R. E., Byrne F. P., *Anal. Chem.*, **31**, 1100 (1959).
76. Madorsky S. L., *J. Polymer Sci.*, **11**, 491 (1953).
77. Magat E. E., Chandler L. B., Faris B. F., Reith J. E., Salisbury L. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1031 (1951).
78. Mann J., Thompson H. W., *Proc. Roy. Soc.*, **A211**, 168 (1952).
79. Maynard J. T., Mochel W. E., *J. Polymer Sci.*, **13**, 235 (1954).
80. Medalia A. I., Freedman H. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4790 (1953).
81. Miller R. G. J., Willis H. A., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 433 (1953).
82. Miller R. G. J., Willis H. A., *J. Appl. Chem.*, **6**, 385 (1956).
83. Mitchell J. A., Bockman C. D., Jr., Lee A. V., *Anal. Chem.*, **29**, 499 (1957).
84. Mochel W. E., Hall M. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 4082 (1949).
85. Narita S., Ichinohe S., Enomoto S., *J. Polymer Sci.*, **36**, 389 (1959).
86. Narita S., Ichinohe S., Enomoto S., *J. Polymer Sci.*, **37**, 251 (1959).
87. *Nat. Bur. Stand., Rubber Section*, Washington, **25**, D. C.
88. Oakes W. G., Richards R. B., *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2929.
89. O'Connor R. T., Dupré E. F., McCall E. R., *Anal. Chem.*, **29**, 998 (1957).
90. Pristera F., *Appl. Spectroscopy*, **6**, 29 (1952).
91. Quynn R. G., Riley J. L., Young D. A., Noether H. D., *J. Appl. Polymer Sci.*, **2**, 166 (1959).
92. Radell E. A., Strutz H. C., *Anal. Chem.*, **31**, 1890 (1959).
93. Radzitski P., de Wilde M. C., Smets G., *J. Polymer Sci.*, **13**, 477 (1954).
94. Randall H. M., *Rev. Sci. Instr.*, **11**, 365 (1940).
95. Randall H. M., Fowler R. G., Fuson N., Dangel J. R., *Infrared Determination of Organic Structure*, D. Van Nostrand Co., New York, 1949.
96. Reiney M. J., Tryon M., Achhammer B. G., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **51**, 155 (1953).
97. Richards R. E., Thompson H. W., *J. Chem. Soc.*, **1947**, 1260.
98. Richardson W. S., Sacher A., *J. Polymer Sci.*, **10**, 353 (1953).
99. Rosenberger H. M., Shoemaker C. J., *Anal. Chem.*, **31**, 1315 (1959).
100. Rowen J. W., Forziati F. H., Reeves R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4484 (1951).
101. Rowen J. W., Plyler E. K., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **44**, 313 (1950).
102. Rowen J. W., Hunt C. M., Plyler E. K., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **39**, 133 (1947).
103. Rugg F. M., Smith J. J., Atkinson J. V., *J. Polymer Sci.*, **9**, 579 (1952).
104. Rugg F. M., Smith J. J., Bacon R. C., *J. Polymer Sci.*, **13**, 535 (1954).
105. Rugg F. M., Smith J. J., Wartman L. H., *J. Polymer Sci.*, **11**, 1 (1953).
106. Salomon G., Van der Schee A. C., *J. Polymer Sci.*, **14**, 181 (1954).
107. Salomon G., Van der Schee A. C., Ketelaar J. A. A., Van Eyk B. J., *Disc. Faraday Soc.*, **9**, 291 (1950).
108. Saunders R. A., Smith D. C., *J. Appl. Phys.*, **20**, 953 (1949).
109. Savitsky A., Halford R. S., *Rev. Sci. Instr.*, **21**, 203 (1950).
110. Scheddel R. T., *Anal. Chem.*, **30**, 1303 (1958).
111. Schiedt U., Reinwein H., *Z. Naturforsch.*, **7B**, 270 (1952).
112. Sears W. C., *J. Appl. Phys.*, **12**, 35 (1941).
113. Sheppard N., Sutherland G. B. B. M., *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 261 (1945).
114. Shreve O. D., *Anal. Chem.*, **24**, 1692 (1952).
115. Signer R., Weiler J., *Helv. Chim. Acta*, **15**, 649 (1932).
116. Silas R. S., Yates J., Thornton V., *Anal. Chem.*, **31**, 529 (1959).
117. Simha R., Wall L. A., *J. Phys. Chem.*, **56**, 707 (1952).
118. Small R. M. B., *Anal. Chem.*, **31**, 478 (1959).
119. Small R. M. B., *Anal. Chem.*, **31**, 1742 (1959).
120. Smith A. L., McHard J. A., *Anal. Chem.*, **31**, 1174 (1959).
121. Smith D. C., Miller E. C., *J. Opt. Soc. Am.*, **34**, 130 (1944).

122. Smook M. A., Pieski E. T., Hammer C. F., *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 2731 (1953).
123. Stair R., Coblenz W. W., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **15**, 295 (1935).
124. Stein R. S., *J. Chem. Phys.*, **23**, 734 (1955).
125. Sterling G. B., Cobler J. G., Erley D. S., Blanchard F. A., *Anal. Chem.*, **31**, 1612 (1959).
126. Stewart J. E., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **54**, 41 (1955).
127. Stimson M. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1805 (1952).
128. Strassburger J., Brauer G. M., Tryon M., Forziati A. F., *Anal. Chem.*, **32**, 454 (1960).
129. Sutherland G. B. B. M., Jones A. V., *Disc. Faraday Soc.*, **9**, 281 (1950).
130. Sutherland G. B. B. M., Jones A. V., *Nature*, **160**, 567 (1947).
131. Sutherland G. B. B. M., Thompson H. W., *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 174 (1945).
132. Sutherland G. B. B. M., Willis H. A., *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 181 (1945).
133. Thompson H. W., Torkington P., *J. Chem. Soc.*, **1944**, 597.
134. Thompson H. W., Torkington P., *Proc. Roy. Soc.*, **A184**, 3-20, 21-41 (1945).
135. Thompson H. W., Torkington P., *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 246 (1945).
136. Treumann W. B., Wall F. T., *Anal. Chem.*, **21**, 1161 (1949).
137. Tryon M., Horowitz E., Mandel J., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **55**, 219 (1955).
138. Wells A. J., *J. Appl. Phys.*, **11**, 137 (1940).
139. Wiberley S. E., Sprague J. W., Campbell J. E., *Anal. Chem.*, **29**, 210 (1957).
140. Williams D., *Physics*, **7**, 399 (1936).
141. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П., Теория колебательных спектров молекул, Издательский дом, Москва, 1960.
142. Wright N., Herscher L. W., *J. Opt. Soc. Am.*, **37**, 211 (1947).
143. Joos G., *Optical Properties of Solids*, *FIAT Rev. Ger. Sci.*, 1939—1946, Part II, *The Physics of Solids*.
144. *Modern Plastics Encyclopedia Issue for 1960*, Breskin Publications, Inc., New York, p. 513—576.
145. Zimmerman O. T., Lavine I., *Handbook of Material Trade Names*, Industrial Research Service, Dover, N. H., 1953.
146. Payne H. F., *Organic Coating Technology*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1954.

# IX. ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ

А. Ф. Форзиати

A. F. Forziati (National Bureau of Standards)

## I. ВВЕДЕНИЕ

Под действием ультрафиолетового излучения большинство полимеров флуоресцирует. Окраска и интенсивность такой флуоресценции заметно зависят от присутствия ускорителей, пластификаторов, наполнителей и примесей, а также от старения образцов. Определенную специфичность можно получить при использовании красителей, которые обнаруживают характеристическую флуоресценцию на некоторых полимерах. Однако в общем случае флуоресценцию можно использовать только как подтверждающую пробу при идентификации полимерных материалов.

## II. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Если вещество излучает энергию *непосредственно после* поглощения энергии излучения, то говорят, что оно флуоресцирует. Поглощаемым излучением может быть видимый свет, ультрафиолетовое или инфракрасное излучение, электроны,  $\alpha$ -частицы, рентгеновские или  $\gamma$ -лучи. Испускаемое излучение обычно лежит в видимой области электромагнитного спектра. Однако при возбуждении атомов излучением высокой энергии могут испускаться рентгеновские, ультрафиолетовые или инфракрасные лучи.

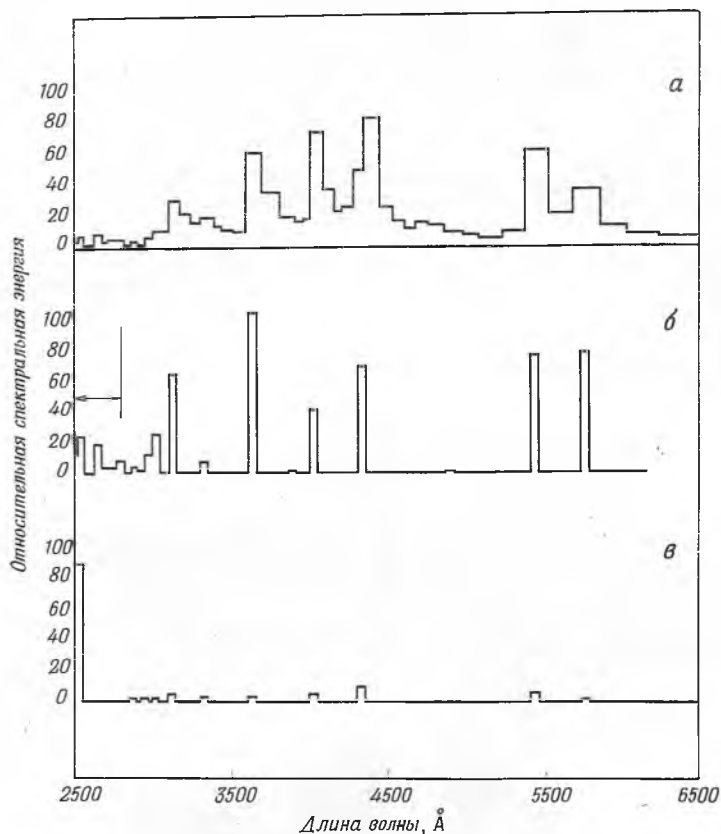
Наиболее часто флуоресценция состоит в поглощении энергии излучения с какой-либо длиной волны и испускания энергии излучения с другой, обычно большей длиной волны. Разница между поглощенной энергией и энергией излучения обычно рассеивается в виде тепла. Если испускание энергии длится дольше  $10^{-8}$  сек после прекращения облучения, то такое явление называют фосфоресценцией, а не флуоресценцией [54, 81, 90, 92]. Излучение, испускаемое флуоресцирующими или фосфоресцирующими полимерами, обычно лежит в видимой области спектра и вызывается поглощением ультрафиолетовых лучей. Полимеры при действии ультрафиолетового излучения ведут себя неодинаково. Объяснение этих различий становится затруднительным для веществ, содержащих наполнители, ускорители, стабилизаторы, пластификаторы или примеси.

Флуоресценция под действием рентгеновских лучей может быть использована для идентификации наполнителей, содержащих тяжелые атомы [1, 11, 56, 62]. Метод состоит в использовании коротковолновых рентгеновских лучей для возбуждения и счетчика Гейгера для обнаружения рентгеновских лучей флуоресценции. Спектры испущенных рентгеновских лучей очень характерны для флуоресцирующих атомов. По интенсивности испускания рентгеновских лучей можно определить количество присутствующего наполнителя.



### III. ИСТОЧНИКИ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Ртутные лампы являются наиболее распространенными источниками ультрафиолетового излучения. Для специальных целей используют также газоразрядные трубки и дуговые и искровые лампы [21]. Распространенность ртутных ламп объясняется их доступностью, надежностью и простотой. Их можно разделить на три типа: 1) лампы низкого давления, 2) лампы среднего давления и 3) лампы высокого давления.

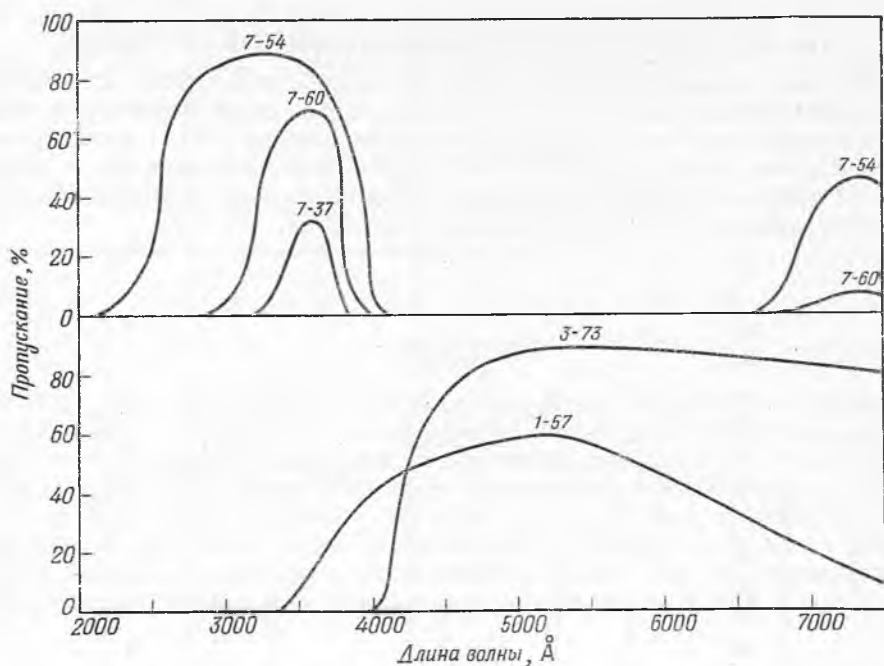


Р и с. 138. Спектр эмиссии ртутных ламп [36, 37, 88, 89].

*a* — типичная лампа высокого давления (кварц), 1000 *вт*; *б* — типичная лампа среднего давления (кварц), 100 *вт*; *в* — типичная лампа низкого давления (кварц), 30 *вт*; стрелкой обозначен диапазон длин волн, не пропускаемых стеклом.

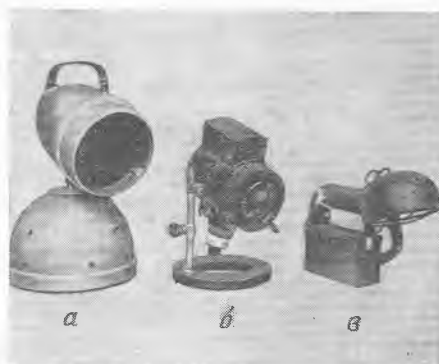
Лампа низкого давления представляет собой кварцевую разрядную трубку с двумя электродами, внутри которой содержатся ртуть и инертный газ. Пары ртути возбуждаются высоким напряжением от преобразователя или от катушки Тесла. Энергия излучения концентрируется в узкой области спектра, как показано на рис. 138, *в*. Если лампа снабжена фильтром Корнинг 7-54 (рис. 139), то она служит простым портативным источником излучения 2537 Å (рис. 140, *в*).

Поскольку большинство полимерных материалов при действии света 3650 Å флуоресцируют более ярко, чем при 2537 Å, обычно используют лампы среднего давления, которые имеют высокую эмиссию в области 3650 Å. Распределение энергии для этих ламп дано на рис. 138, *б*. Типичными



Р и с. 139. Кривые пропускания фильтрами ультрафиолетового и видимого света [18].

лампами этого типа являются Н4 и S4 фирмы «Дженерал электрик», которые выпускаются в различном оформлении. Лампу S4 (рис. 140, а)

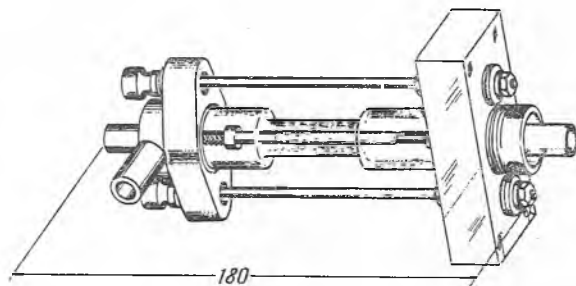


Р и с. 140. Ртутные лампы.

а — лампа среднего давления, модель 108, Свитнер Брос., Инк., Кливленд, шт. Огайо; б — лампа среднего давления, модель 390-А, «Америкэн оптикэл компани», Буффало, шт. Нью-Йорк; в — лампа низкого давления, модель V-41, «Ультрафиолет продактс инк.», Сан-Габриэль, шт. Калифорния.

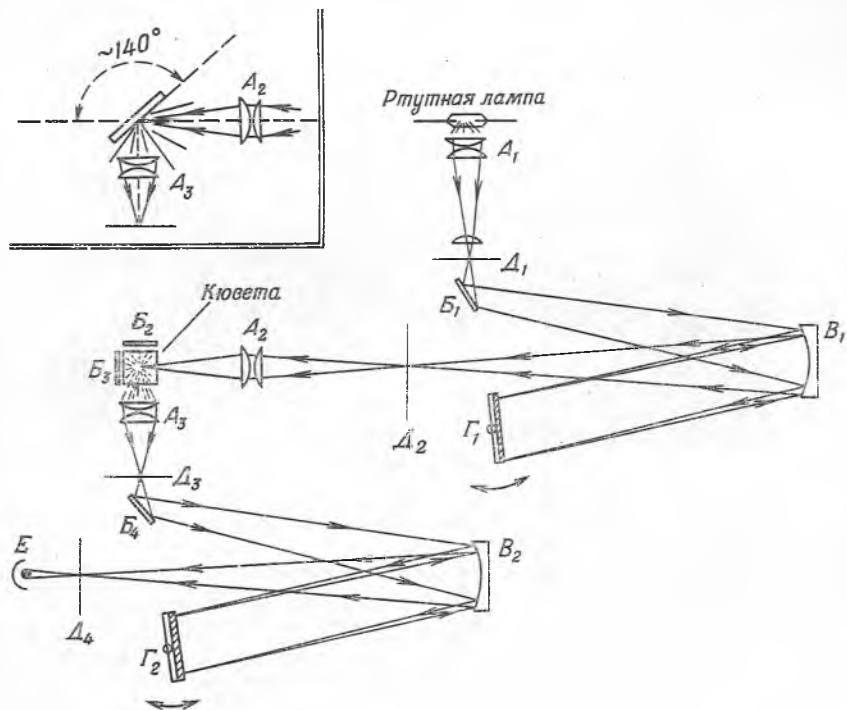
используют для ультрафиолетового облучения больших образцов. Лампу Н4 (рис. 140, б) используют для малых образцов и для микроскопии. С этими лампами в зависимости от требуемой интенсивности и области длин волн

можно применять фильтры Корнинг 7-37, 7-54 и 7-60 (рис. 139), которые пропускают ультрафиолетовое излучение в области  $3650 \text{ \AA}$  и поглощают видимое излучение.



Р и с. 141. Ртутная лампа высокого давления, охлаждаемая водой.  
Модель АН6, «Дженерал электрик», Хендерсонвилль, шт. Новая Калифорния.

Для получения интенсивного излучения, необходимого для исследования спектрального распределения флуоресценции, пользуются ртутными



Р и с. 142. Оптическая схема спектрофлуорометра.

Вверху слева — положение твердого непрозрачного образца;  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$  — кварцевые конденсоры;  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_3$  и  $B_4$  — алюминированные плоские зеркала;  $B_1$  и  $B_2$  — алюминированные вогнутые зеркала;  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  — плоские отражающие решетки;  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  и  $D_4$  — регулируемые щели;  $E$  — детектор, фотоумножитель 1P21 RCA (выход на усилитель и самописец).

лампами высокого давления. На рис. 141 показана лампа этого типа АН6 фирмы «Дженерал электрик» [36, 37]. Спектральное распределение энергии для этой лампы показано на рис. 138, а. Для выделения излучения  $3650 \text{ \AA}$

можно применять фильтр Корнинг 7-54, за которым ставят фильтр 7-37. Первый фильтр нужно охлаждать воздухом, чтобы не было перегрева и растрескивания. Нельзя допускать перестановки фильтров, так как фильтр 7-37 очень подвержен растрескиванию при перегреве.

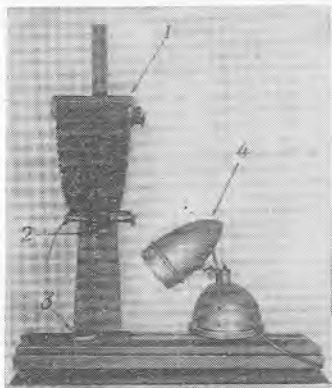
При использовании высокоинтенсивных газоразрядных трубок в сочетании с монохроматором [4—6, 26—28, 45, 46, 94, 101] можно непрерывно изменять длину волны возбуждающего излучения от 2000 до 10 000 Å. Типичный прибор [2], содержащий два монохроматора с дифракционными решетками — один для облучения образца, а другой для дисперсии испускаемой флуоресценции, изображен схематически на рис. 142.

Для исследования больших поверхностей используют большие флуоресцентные лампы, испускающие ультрафиолетовые лучи [97].

При длительном воздействии ультрафиолетового излучения работать с любой из этих ламп необходимо в защитных очках [86].

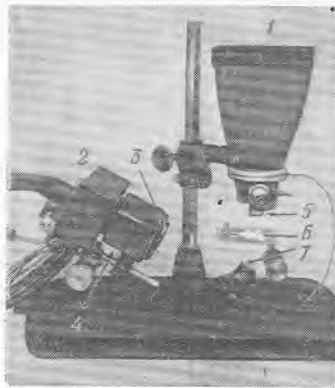
#### IV. ДЕТЕКТОРЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Человеческий глаз является, несомненно, важнейшим детектором флуоресценции полимерных материалов. Многочисленные пробы проводятся путем простого сравнения известного и неизвестного веществ по внешнему



Р и с. 143. Фотографический аппарат для толстых или непрозрачных образцов.

1 — фотопленка; 2 — комбинация из фильтров Корнинг 1-57 и 3-73 (см. текст); 3 — образец; 4 — ртутная лампа среднего давления, снабженная фильтром Корнинг 7-60.



Р и с. 144. Фотографический аппарат для тонких образцов.

1 — фотопленка; 2 — ртутная лампа АН6; 3 — фильтры Корнинг 7-54 и 7-37; 4 — кварцевый конденсор; 5 — комбинация из фильтров Корнинг 1-57 и 3-73; 6 — образец, помещенный на кварцевом (для излучения 2537 Å) или стеклянном (для излучения 3650 Å) предметном стекле; 7 — плоское зеркало, передняя поверхность алюминирована.

виду при действии на образцы ультрафиолетового излучения. Лучше всего это делать в темной комнате после того, как глаза наблюдателя адаптируются к темноте [39, 47]. Очень подходит для этой цели лампа, показанная на рис. 140, а. Интерпретация наблюдаемых окрасок должна основываться на практике.

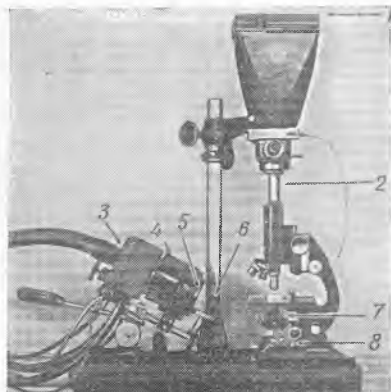
Для фиксации различий во флуоресценции отдельных областей

образцов используют фотографические методы. Типичные устройства показаны на рис. 143—145. Над линзами камеры или в окуляре микроскопа устанавливают фильтр для поглощения ультрафиолетового излучения и пропускают на фотографическую пластинку только видимого излучения. В противном случае пластинка будет засвечиваться ультрафиолетовыми лучами [17, 20, 60]. Можно использовать систему фильтров, состоящую из фильтра Корнинг 1-57, за которым следует фильтр Корнинг 3-73. Ввиду того что фильтр 3-73 флуоресцирует, как и многие поглощающие ультрафиолетовые лучи фильтры, существенно, чтобы интенсивность ультрафиолетового излучения была уменьшена пропусканием его *сначала* через фильтр 1-57. Необходимо испробовать несколько образцов фильтра 3-73 и выбрать тот, который показывает минимальную флуоресценцию. Иначе флуоресценция, индуцируемая в этом фильтре, даст сильную вуаль на пленке.

Часто для обнаружения и измерения интенсивности флуоресценции используют фотоэлементы или фотоумножители [24, 33, 83, 96]. Если желательно получить спектральное распределение энергии излучения, то применяют регистрирующий спектрометр [8, 12, 15, 16, 22, 35, 38, 51, 53, 57, 59, 64, 65, 70, 74, 75, 87, 91]. Подходящий спектрометр может быть дополнительно снабжен фотоумножителем 1P21 RCA на выходной щели монохроматора. Электрический сигнал от фотоумножителя попадает в усилитель, а затем на самописец и дает непрерывную запись зависимости спектральной энергии от длины волны в пределах от 3400 до 6500 Å. Зависимость, полученная таким образом, является лишь относительной. Для получения абсолютных кривых спектрометр должен быть откалиброван с помощью стандартной лампы с известной спектральной эмиссией. Такую лампу можно приобрести в Национальном бюро стандартов [48, 71, 100]. Путем сравнения кривой, полученной от стандартной лампы с помощью спектрометра, с паспортными данными лампы можно построить таблицу или кривую поправок. Таким путем вносятся поправки на изменение чувствительности детектора с длиной волны, а также на различные особенности прибора, например изменение дисперсии с длиной волны в призмных монохроматорах или различие в отражении или пропускании в дифракционных приборах [14, 57, 61, 66, 74, 75, 85].

Для каждой области спектра имеются специальные детекторы. Элементы из сульфида свинца используются для области 5000—30 000 Å, фотоумножители 1P28 и 7102 RCA — для участков спектра 2000—4500 и 6000—9500 Å [23, 82, 93].

Спектры флуоресценции высокомолекулярных соединений, как правило, сплошные и не имеют острых пиков, которые служат для идентификации. Поэтому обычно применяют простые флуорометры, с помощью которых измеряют общую флуоресценцию в относительно широких спектральных областях [3, 29, 31—33, 44, 49, 50, 53, 58, 67, 76, 95].

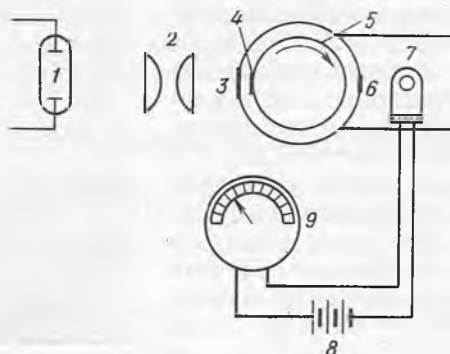


Р и с. 145. Аппарат для флуоромикрофотографии.

1 — фотопленка; 2 — комбинация из фильтров Корнинг 1-57 и 3-73 в тубусе микроскопа; 3 — ртутная лампа АН6; 4 — кварцевый конденсор; 5 — фильтр Корнинг 7-54; 6 — фильтр Корнинг 7-37; 7 — кварцевый конденсор; 8 — зеркало, передняя поверхность алюминирована.

Некоторые из этих приборов предназначены для измерения флуоресценции растворов, но их можно легко приспособить и для твердых образцов. Недавно Плит и Тонер [78] с помощью спектрофотофлуорометра показали, что существует определенная взаимосвязь между химической структурой целлюлозных пленок и длиной волны максимума интенсивности испускаемой флуоресценции.

Для измерения люминесценции, происходящей после выключения падающего света, используют фосфороскопы. Простой фосфороскоп схематически изображен на рис. 146. Ультрафиолетовое излучение от ртутной лампы фокусируют на образец, прочно прикрепленный к вращающемуся цилиндру.



Р и с. 146. Фосфороскоп (вид в плане).

1 — источник ультрафиолетового света; 2 — кварцевый конденсор; 3 — фильтр, пропускающий ультрафиолетовый свет, Корнинг 7-54; 4 — испытуемый образец; 5 — вращающийся цилиндр; 6 — фильтр, пропускающий видимый свет, Корнинг 3-73; 7 — фотозлемент или фотоумножитель; 8 — высоковольтная батарея или другой источник постоянного тока; 9 — микроамперметр или самописец.

дру. Зависимость тока, регистрируемого микроамперметром, от числа оборотов цилиндра в 1 сек дает кривую затухания фосфоресценции. Хотя с помощью этого прибора можно измерять лишь времена затухания больше 10 мсек, на нем можно измерять фосфоресценцию при низких температурах, помещая сухой лед или жидкий азот во вращающийся цилиндр и откачивая кольцевое пространство вокруг цилиндра. Другие фосфороскопы описаны Прингсгеймом [82] и Льюисом и Каша [55].

## V. ПРИМЕНЕНИЕ К АНАЛИЗУ

### 1. РАЗЛИЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ И ДОБАВОК

Несмотря на то что флуоресценция полимерных материалов недостаточно характерна для установления присутствия какого-либо полимера или его идентификации, она может помочь различить некоторые материалы, если рассматривать ее в совокупности с другими свойствами.

Цвета флуоресценции, вызываемой воздействием на некоторые полимерные материалы света 3650 Å, перечислены в табл. 44. Все обозначения цветов указаны по оригинальным работам. Поэтому возможно, что в некоторых случаях одни и те же названия обозначают не совсем одинаковые цвета, а одинаковые цвета обозначены по-разному. Кроме того, нет ника-

Таблица 44

Флуоресценция, вызываемая ультрафиолетовым излучением 3650 Å  
[7, 19, 34, 43, 63, 77, 84, 93, 102, 103]

Материал	Цвет флуоресценции
Абиетиновая кислота (канифоль)	Интенсивный яркий фиолетово-синий
Акароид желтый, порошок или куски	Нет флуоресценции
Акароид красный, порошок или куски	Глубокий темно-красный
Глифталевые смолы	Светло-голубой
Глицериновые эфиры абиетиновой кислоты	Интенсивный яркий фиолетово-синий
Искусственный шелк	
Вискозный	Желтый, как сера
Нитроцеллюлозный	Цвет сырого мяса
Казеин	Светло-желтый
Казеиновая «шерсть»	Слабый белый или слабый фиолетово-синий
Канифоль	
Куски	Зеленовато-желтый с грязно-серым оттенком
Порошок	Желтоватый зелено-белый
Португальская	Беловатый, светло-желтый
Каучук	
Латекс	Светло-пурпурный
Недовулканизованный	Слабый желтый
Сильно вулканизованный	Интенсивный желтый
Хлорированный	Очень бледный, светло-голубой
Лен	
Неотбеленный	От серого до фиолетового
Отбеленный	От серого до белого
Манила-копал, порошок или куски	Нет флуоресценции
Меламиноформальдегидная смола	Голубовато-белый
Мочевиноформальдегидная смола	»
Найлон	»
Полиакриловая кислота	Ярко-голубой с красновато-розовым
Полиакрилонитрил	Яркий светло-желтый или сине-фиолетовый
Полибутадиен	Ярко-фиолетовый
Поливинилацетат	Сверкающий бело-голубой
Поливинилметилловый эфир	Светло-желтый
Поливинилловый спирт	Чистый белый или светло-голубой
Поливинилпирролидон	Голубовато-белый
Поливинилформаль	Беловато-голубой или сине-фиолетовый
Поливинилхлорид	Слабый зеленовато-голубой или коричнева-то-голубой
Полиперхлорвинил	Тусклый серо-голубой
Полиизобутилен	Нет флуоресценции
Полиинден	Интенсивный фиолетовый с голубоватым оттенком
Полимеры и сополимеры бутадиена	Интенсивный фиолетовый
Полиметилакрилат	Тусклый голубовато-белый
Полистирол	Сине-фиолетовый
Полиэтилен	От белого до голубовато-белого

Материал	Цвет флуоресценции
Сандарак, порошок или куски	Красновато-коричневый
Эфиры абиеиновой и малеино- вой кислот	Серо-голубой
Эфир канифоли	
Куски	Голубовато-серый с красноватым отливом
Порошок	Голубовато-белый с пурпурным оттенком
Смола малеинового эфира	
Куски	Голубовато-розовый
Порошок	Голубовато-белый
Смола элеми, порошок или куски	Нет флуоресценции
Смолы сложных эфиров глицерина	Яркий сине-фиолетовый
Сульфонамидформальдегидная смола	Бледно-голубой
Фенолформальдегидные смолы с абиеи- новой кислотой	Очень интенсивный яркий фиолетово-синий
Фенольные смолы	
Крезолформальдегидные	Интенсивный яркий фиолетово-синий
Фенолформальдегидные	
Без наполнителя	Зеленый
Древесная мука, минеральный и текстильный наполнители	Сине-фиолетовый
Литьевые	»
Слой бумаги, ткани или асбеста	»
Хлопок	
Неотбеленный	От красновато-серого до серого
Отбеленный	От красного до серого
Пух	Сине-фиолетовый
Целлюлоза	
Альфа (отбеленная)	Бледный буро-фиолетовый
Ацетат (листы или формованный)	Бледно-голубой
Из еловой и буковой пульпы	Голубой
Из кампешового дерева (исходная неотбеленная пульпа)	Коричневый
Из сосны (исходная неотбеленная пульпа)	От мышино-серого до серо-голубого
Из хлопкового пуха	Сине-фиолетовый
Крафт-бумага (отбеленная)	Грязно-белый
Нитрат	Желто-коричневый
Сульфитная (неотбеленная)	Интенсивный фиолетовый или красновато- фиолетовый
Сульфитная (отбеленная)	Желтый, голубой, серый или белый
Циклогексаноновые смолы	Слабый зеленовато-желтый
Шелк (очищенный и дегуммированный)	Чистый голубой, иногда темно-желтый
Шерсть	
Кардная (белая, основа № 15)	Голубоватый с отчетливым желтым оттенком
Неотбеленная	Чистый голубой
Отбеленная (зефировая пряжа)	Чистый голубовато-белый
Эспарто (отбеленная)	От белого до голубовато-белого
Этилцеллюлоза	Слабый голубоватый



ких данных о чистоте образцов. Следы таких примесей, как ускорители, пластификаторы или стабилизаторы, должны сильно влиять на наблюдаемую окраску.

В некоторых случаях полимер можно окрасить одним или более красителями и наблюдать цвет флуоресценции, вызываемой ультрафиолетовым излучением. В табл. 45 и 48 перечислены некоторые красители, используе-

Таблица 45

Красители, используемые для получения вторичной флуоресценции<sup>а</sup>

Краситель	Цвет (номер индекса) <sup>б</sup>	Краситель	Цвет (номер индекса) <sup>б</sup>
Акронол желтый TCS	49005	Родулин желтый 6G	49005
Аурамин G	41005	Светло-зеленый	—
Бриллиант дианил зеленый G	42700	Сульфат 8-оксихинолина	—
	и 19540	Сульфофлавин FF	—
Кислотный родамин NB	—	Тиофлавин S	49010
Кориофлавин R	46035	Флавофозин 4G (конц.)	46050
Метиленовый голубой	52015	Эозин GGF	45380
Метиленовый желтый N	49005	Эритрозин экстра желтый N	45425
Метиленовый фиолетовый	42535	Эохризин GGNX	46040
Оксидианил желтый O	—		или 46005
Примулин AS	49000		
Родамин 6GD экстра (смесь родамина B и аурамина)	45170 и 41000		

<sup>а</sup> См. также табл. 48.

<sup>б</sup> Номера индексов цвета (С. I.) не приводятся в оригинальных работах; они введены автором. Color Index издан Английским обществом красильщиков и колористов, а также Американской ассоциацией химиков и колористов текстильной промышленности.

мые для этой цели. Эти красители применяют в концентрациях 0,1—2% в этиловом спирте, метиловом спирте, воде или смесях спирта и воды [42, 52, 68, 84, 93]. Применяют около 5 мл раствора на каждый грамм гранулированного или волокнистого полимера. После пропитки в течение приблизительно 30 мин материал отмывают от избытка красителя и подвергают действию ультрафиолетового излучения. Цвета флуоресценции красителей на некоторых полимерных материалах приведены в табл. 46 и 48.

Цвета флуоресценции некоторых добавок приведены в табл. 47. Ароматические фосфатные пластификаторы сильно флуоресцируют, в то время как алифатические фосфаты не флуоресцируют. Таким образом, флуоресценция дает быстрый метод для различения этих пластификаторов.

## 2. РАЗЛИЧИЕ ТЕКСТИЛЬНЫХ ВОЛОКОН

Миллсон [68] сообщил о фосфоресценции текстильных волокон и многих других веществ. Он определил длительность фосфоресценции путем облучения образца в темной комнате и измерения времени, в течение которого фосфоресценция остается заметной для глаз, адаптированных к темноте. Он нашел, что при длительном воздействии на образец ультрафиолетовым

Цвет флуоресценции некоторых окрашенных полимерных материалов [84, 93] а (возбуждение 3650 Å)

Краситель	Полимерный материал							
	казени	хлопковый пух	желатина	полиакрило-нитрил	поливинил-формаль	поливинил-ацетаталь	поливинил-ацеталь	поливинил-ацеталь
Нет	Слабый бело-голубой	Фиолетово-голубой	Практически нет флуоресценции	Фиолетово-голубой	Фиолетово-голубой	Фиолетово-голубой	Фиолетово-голубой	Фиолетово-голубой
Аурамин G	Светло-зеленый	Нет флуоресценции	—	—	Светлый желто-зеленый	—	—	Зеленовато-желтый
Бриллиант ди-анил зеленый G	Голубовато-зеленый	Грязный желто-зеленый	Слабый светло-голубой	Темный зеленовато-голубой	Яркий светло-голубой	Голубой	—	Грязно-зеленый
Корнофлавин R	Желто-коричневый	Оранжевый	—	Светло-коричневый	—	Зелено-желтоватый	—	—
Родамин 6GD экстра	Ярко-красный	Оранжевый с голубыми пятнами	—	Бордово-красный	Ярко-оранжевый	Бордово-красный	—	—
Родамин желтый 6G	Яркий желто-зеленый	Яркий желто-зеленый	Светло-желтый	—	—	Яркий зеленовато-желтый	—	Красновато-фиолетовый

Тиофлавин S	Светло-желтый	Яркий зеленовато-желтый	—	—	Грязно-зеленый	—	Яркий зеленовато-белый
Флавофосфин 4G (конц.)	Зеленовато-коричневый	Желто-зеленый	—	—	—	—	—
Эозин GGF	Ярко-красный	Оранжевый со слабыми голубыми пятнами	—	—	Светло-зеленый	Бордово-красный	Яркий светлый бело-голубой
Эохризин GGX	Коричневый	Нет флуоресценции	—	Коричневый	—	Коричнево-желтый	—
Эритрозин желтый экстра N	Ярко-красный	Смесь оранжевых и голубых пятен	—	Голубоватый бордово-красный	Интенсивный оранжевый	—	Фиолетово-голубой

а См. также табл. 48.

## Флуоресценция некоторых добавок [34, 84, 93, 103] (возбуждение 3650 Å)

Материал	Цвет флуоресценции
Бензилбензоат	Серовато-голубой
Бутилацетилрицинолеат	Глубокий синевато-зеленый
Бутиллактат	Светло-голубой
Бутилолеат	Интенсивный молочно-фиолетовый
Бутилстеарат	Опалесцирующий голубой
Гексилфосфат	Зеленовато-желтый (вероятно, вызванный примесями)
Гидрохинон	Сине-фиолетовый
Глицерилбензоат	Грязный светло-зеленый
Диамилартрат	Опалесцирующий желтый
Дибутилсебагинат	Бледно-голубой
Дибутилфталат	Тусклый голубой
Диметилфталат	Зеленый
Диметилциклогексилдипат	Интенсивный молочно-голубой
Диоктилфталат	Бледный молочно-голубой
Дифенилгуанидин	Красновато-фиолетовый
N, N'-Дифенилендиамин	Красно-фиолетовый
Касторовое масло	Светло-голубоватый
Льняное масло	Яркий зеленовато-желтый
Метилгликольфталат	Голубой с зеленоватым оттенком
Метилциклогексанилоксалат	Желтовато-зеленый
Октилфосфат	Бесцветная
Производные алифатических монокарбоновых кислот	В большинстве случаев бесцветная
Производные алифатических поликарбоновых кислот	В большинстве случаев бесцветная
Сложные эфиры гексантриола	Зеленоватая флуоресценция (возможно, примеси)
Стеариновая кислота	Бледный сине-фиолетовый
Сульфокислоты	В большинстве случаев бесцветные
o-Толуилгуанидин	Интенсивный голубовато-фиолетовый
Триацетин	Светло-голубой
Трибутилфосфат	Бесцветная
Трибутилцитрат	Слабый желтовато-голубой
Трикрезилфосфат	Интенсивный голубой
Триксилилфосфат	Интенсивный голубой
Трипропилфосфат	Бесцветная
Трифенилфосфат	Интенсивный голубой
Трихлорэтилфосфат	Бесцветная
Фенил-2-нафтиламин	От светло-голубого до сине-фиолетового
Циклогексанилоксалат	Светло-голубой
Циклогексанилфталат	Светло-желтый
N-Этиліденанилин	Светло-коричневый

Таблица 48

## Фосфоресценция и флуоресценция неокрашенных и окрашенных тканей [68]

Ткань	Цвет флуоресценции с фильтром № 986 а	Цвет фосфоресценции	Длительность фосфоресценции, сек
<b>Ацетатный сатин светлый</b>			
Неокрашенный	Нет флуоресценции	Бесцветная б	7
1,0% кальконеца флуоресцирующего желтого НЕВ	Сверкающий желтый	Бесцветная	5
1,0% калько флуоресцирующего желтого АВ	» »	»	7
2,0% кальконеца розового В	Розовый оттенок	Нет фосфоресценции	0
2,0% кальконеца бриллиант вишневого ЗВН	Голубовато-розовый	» »	0
0,5% калькозина красного ВХ	Желтовато-алый	Бесцветная	7
<b>Лен</b>			
Неокрашенный	Голубовато-белый	Желтовато-белый	19,5
1,0% калькомина бриллиант фламина S	Желтый	Золотисто-желтый	13,5
1,0% калькомина флуоресцирующего фиолетового G	Яркий бело-голубой	Голубовато-белый	16
1,0% калькодура желтого 4GL (С. I. 25300) <sup>в</sup>	Нет флуоресценции	Светло-желтый	10
<b>Найлон</b>			
Неокрашенный	Голубовато-белый	Ярко-желтый	36
1,0% бриллиант сульфогламина FF (С. I. 56205)	Ярко-желтый	Оранжевый, переходящий в желтый	33
2,0% кальконеца флуоресцирующего желтого АВ, окрашено с глауберовой и поваренной солью	» »	Золотисто-желтый	16,5
2,0% кальконеца флуоресцирующего желтого АВ, окрашено с глауберовой солью и уксусной кислотой	» »	» »	19,5
2,0% калькодура желтого 4GL (С. I. 25300)	Желтый	» »	34
<b>Хлопок</b>			
Неокрашенный	Голубовато-белый	Желтовато-белый	19
1,0% калькомина бриллиант фламина S	Ярко-желтый	Желтый	15,5
1,0% калькомина флуоресцирующего фиолетового G	Яркий голубовато-белый	Голубовато-белый	16
1,0% калькодура желтого 4GL (С. I. 25300)	Нет флуоресценции	Желтовато-белый	10

Ткань	Цвет флуоресценции с фильтром № 986 а	Цвет фосфоресценции	Длительность фосфоресценции, сек
Шелк искусственный			
Неокрашенный	Бело-фиолетовый оттенок	Голубовато-белый	12,5
1,0% калькомина бриллиант флавина S	Ярко-желтый	Желтый	9,5
1,0% калькомина флуоресцирующего фиолетового G	Яркий голубовато-белый	Голубовато-белый	12,5
1,0% калькодуря желтого 4GL (С. I. 25300)	Нет флуоресценции	Светло-желтый	9,5
1,5% калькокоида желтого 5GD (С. I. 67300)	Тусклый желтый	Желтовато-белый	13,75
2,0% калькогена желтого 2GCF (С. I. 53160)	Желтый	Светло-желтый	11,5
1% калькогена желтого RCF	Тусклый желтый	» »	10,5
Шелк натуральный			
Неокрашенный	Голубовато-белый	Желтовато-белый	19,5
1,0% бриллиант сульфоглафина FF (С. I. 56205)	Ярко-желтый	Яркий золотисто-желтый	14,5
1,0% калькомина бриллиант флавина S	Желтый	Зеленовато-желтый	16,5
1,0% калькодуря желтого 4GL (С. I. 25300)	Нет флуоресценции	» »	14
Шерсть			
Неокрашенная	Желтовато-белый	Бесцветная	12
1,0% калькоцида родамина В экстра	Ярко-розовый	Оранжевый	10
0,8% размолотого калькоцида красного ЗВ (С. I. 23910)	Тусклый розовый	Бесцветная	8
1,0% кислотного хром красного В (С. I. 16105 или 17995)	Нет флуоресценции	»	6,75
0,6% калькоцида церезина (С. I. 18070)	Тусклый розовый	»	6
1,4% калькофаста шерстяного розового (С. I. 18810)	Нет флуоресценции	»	7,5
1,0% калькоцида сульфоглафина FF	Сверкающий зеленовато-желтый	Желтовато-оранжевый	14
0,9% калькоцида желтого CW конц. (С. I. 47005)	Нет флуоресценции	Бесцветная	13
0,6% калькохрома желтого 3G (С. I. 14055)	Нет флуоресценции	Тусклый желтый	10

Продолжение табл. 48

Ткань	Цвет флуоресценции с фильтром № 986 а	Цвет фосфоресценции	Длительность фосфоресценции, сек
0,9% размолотого калькоцида желтого 5GC (С. I. 18950)	Тусклый	Тусклый желтоватый	10,5
1,0% калькофаста желтого GRN	Нет флуоресценции	Тусклый желтый	8

<sup>а</sup> По-видимому, то же самое, что и фильтр Корнинг 7-54 (рис. 139).

<sup>б</sup> «Бесцветная», очевидно, означает «беловатая».

<sup>в</sup> С. I. — номер индекса цвета (Color Index).

излучением увеличивается длительность фосфоресценции. Поскольку большинство исследователей отмечали лишь данные по флуоресценции, данные Миллсона приведены отдельно в табл. 48—50.

Таблица 49

Флуоресценция и фосфоресценция неокрашенной пряжи [68]

Пряжа	Цвет флуоресценции с фильтром № 986 а	Цвет фосфоресценции	Длительность фосфоресценции, сек
Аралак новый	Голубовато-белый	Яркий желтоватый	17
Аралак старый	Интенсивный темно-желтый	Желтовато-белый	16,5
Ацетатная омыленная	Голубовато-белый	» »	14
Ацетатная матовая	Фиолетово-белый	Бесцветная	5,5
Ацетатная светлая	Желтовато-белый с пурпурным оттенком	Бесцветная <sup>б</sup>	7
Бемберг матовый	Фиолетово-белый	Бесцветная	16
Бемберг светлый	Яркий желтовато-белый	»	15
Виньон светлый	Желтовато-белый с пурпурным оттенком	Яркий желтоватый	10
Вискоза матовая	Бело-пурпурный оттенок	Бесцветная	14
Вискоза светлая	Желтовато-белый с пурпурным оттенком	»	19
Джут	Голубовато-белый	Желтый	15
Ланиталь	Желтовато-белый	Зеленовато-белый	21
Лен отбеленный	Голубовато-белый	Желтовато-белый	19
Найлон матовый	» »	» »	22,5
Найлон светлый	» »	Ярко-желтый	22,5
Чизальфа	» »	Желтовато-белый	14,5
Хлопок	Желтовато-белый	» »	20
Хлопок мерсеризованный	Золотисто-белый	» »	27,5
Хлопок мерсеризованный отбеленный	Желтовато-белый с золотистым оттенком	Яркий желтовато-белый	26

Пряжа	Цвет флуоресценции с фильтром № 986 <sup>а</sup>	Цвет фосфоресценции	Длительность фосфоресценции, сек
Хлопок отбеленный	Яркий желтовато-белый	Желтовато-белый	17
Шелк натуральный де-гуммированный	Голубовато-белый	Яркий желтовато-белый	23,5
Шелк тюссо	Пятнами желтовато-белый с пурпурным оттенком	Бесцветная	11,5
Шерсть	Желтовато-белый	»	12
Шерсть, обработанная растворимым сульфоксалатом	Голубовато-белый	Желтовато-белый	18,5
Шерсть, отбеленная перекисью	Яркий голубовато-белый	» »	13,5

<sup>а</sup> По-видимому, то же самое, что и фильтр Корнинг 7-54 (рис. 139).

<sup>б</sup> «Бесцветная», очевидно, означает «беловатая».

Таблица 50

## Флуоресценция и фосфоресценция различных веществ [68]

Вещество	Форма	Цвет флуоресценции с фильтром № 986 <sup>а</sup>	Цвет фосфоресценции	Длительность фосфоресценции, сек
Агар-агар	Мелкие частицы	Желтовато-белый	Белый	10
Ацетилцеллюлоза	Порошок	Нет флуоресценции	Нет фосфоресценции	0
Глицин	»	Голубовато-белый	Яркий голубовато-белый	12,5
Гуммиарабик	»	Белый	Голубовато-белый	11
Желатина	Лист	Желтовато-белый	Желтовато-белый	11,5
Трагакантовая ка-медь	Порошок	Тусклый белый	Белый	6,75
Ирландский мох	Куски	Желтый	»	6
Казеин	Мелкие частицы	Яркий голубовато-белый	Голубовато-белый	18
Каустическая сода	Таблетки	Нет флуоресценции	Яркий голубовато-белый	13
Крахмал кукурузный	Порошок	Голубовато-белый	Желтовато-белый	7,5
Метилцеллюлоза	Волокна	Нет флуоресценции	Желтоватый	4,5
Полиметилметакрилат	Порошок	Тусклый белый	Сверкающий голубой	23
Пшеничная мука	»	Голубовато-белый	Желтовато-белый	11,5
Смола даммара	Комки	Желтоватый	Желтоватый	4,5
Смола трагакант	Хлопья	»	Голубой	18



Продолжение табл. 50

Вещество	Форма	Цвет флуоресценции с фильтром № 986 <sup>а</sup>	Цвет фосфоресценции	Длительность фосфоресценции, сек
Спермацетовый воск	Комки	Голубовато-белый	Нет фосфоресценции	0
Тапиока	Порошок	Желтовато-белый с пурпурным оттенком	Тусклый желтовато-белый	8
Фталимид	»	Ярко-голубой	Ярко-оранжевый	6
Шеллак	Мелкие комки	Желтоватый	Светло-оранжевый	5
Этилцеллюлоза	Порошок	Белый	Нет фосфоресценции	0
Эфир канифоли	Комки	Нет флуоресценции	То же	0
Эфир канифоли	Мелкие частицы	Яркий желтовато-белый	Бесцветная	2,5
Яичная скорлупа (изнутри)	Куски	Голубой	Бесцветная <sup>б</sup>	12,5
Яичный альбумин	»	Желтый	Голубовато-белый	15,5

<sup>а</sup> По-видимому, то же самое, что и фильтр Корнинг 7-54 (рис. 139).<sup>б</sup> «Бесцветная», очевидно, означает «беловатая».

### 3. НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ КАУЧУКИ

Флейрент и Бари [30] распознавали различные каучуки по цвету их флуоресценции (табл. 51). Оберто [72, 73] и Файдыш и сотр. [25] нашли, что

Таблица 51

Флуоресценция каучуков [39]

Каучук	Цвет флуоресценции
Буна N	Голубоватый
Буна N''	Ярко-синий
Буна S	Голубоватый
Буна 115	Ярко-синий
Изопреновый	Голубовато-белый
Натуральный креп, белый	Зеленовато-белый
Натуральный креп, копченый	Голубовато-белый

интенсивность флуоресценции каучуков увеличивается с увеличением степени вулканизации. Оберто [73] использовал также измерения флуоресценции для исследования склонности к старению многих каучуков. Берман

и Рахкулик [10] идентифицировали различные ингредиенты в каучуке путем сравнения флуоресценции неизвестного материала с флуоресценцией эталонов известного состава.

#### 4. ДОБАВКИ В ВУЛКАНИЗАТАХ

Беллами, Лори и Пресс [9] использовали флуоресценцию при хроматографической идентификации ускорителей и антиоксидантов в вулканизатах. Основной материал экстрагировали ацетоном и экстракт упаривали досуха. Остаток растворяли в бензоле и раствор наносили на колонку из окиси алюминия. Через колонку пропускали чистый бензол для проявления, т. е. разделения зон различных химических соединений. Зоны антиоксидантов определяли путем наблюдения флуоресценции, вызываемой ультрафиолетовым излучением. Зоны ускорителей локализовали добавкой небольших количеств олеата кобальта к бензольному раствору перед пропуском через колонку из окиси алюминия. Окрашенные продукты реакции образуют в колонке очень характерные окрашенные зоны. Выдавленную колонку разделяют на соответствующие части с помощью флуоресценции или цветных реакций, а адсорбированные вещества вытесняют из окиси алюминия этиловым спиртом. Выделенный материал идентифицируют с помощью других химических проб. Дополнительные сведения о хроматографических методах приведены в главе X.

#### 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА

Было сделано несколько попыток использовать флуоресценцию полимерных веществ для определения их молекулярных весов. Хейнц [41] измерил уменьшение флуоресценции раствора красителя родамина В в зависимости от количества добавленного полимерного вещества. Он построил график зависимости  $F_0/F - 1$  (где  $F_0$  — интенсивность флуоресценции исходного раствора родамина, а  $F$  — интенсивность флуоресценции раствора, содержащего полимер) от концентрации полимера, выраженной в мг/мл раствора. Для концентраций меньше 2 мг/мл была получена прямая линия. Наклон этой линии оказался пропорциональным корню квадратному из молекулярного веса полимера. Константа пропорциональности зависит от химического строения полимера. Например, константа для полистиролов равна 0,163, а для полиизобутиленов 0,214. Таким образом, измеряя уменьшение флуоресценции нескольких растворов родамина В, содержащих небольшие количества полимера, можно получить наклон кривой флуоресценции. Деление этого наклона на константу, характерную для химического типа, к которому относится полимер, дает корень квадратный из молекулярного веса полимера. Утверждается, что точность метода составляет около 3%.

Вебер [99] определил молекулярную агрегацию некоторых альбуминов в зависимости от температуры и рН путем исследования степени поляризации флуоресценции, испускаемой производными альбуминов и флуоресцирующих красителей. Для возбуждения флуоресценции был использован плоскополяризованный ультрафиолетовый свет. Предполагалось, что одна молекула красителя присоединяется к одному агрегату и что подвижность молекул красителя при этом становится такой же, как и у агрегатов. Изменяя степень поляризации испускаемой флуоресценции, можно рассчитать подвижность молекул красителя, а следовательно, и агрегатов. Вычислив подвижность, можно определить размеры агрегатов.

Поляризационные методы были использованы также Хейнцем [40], Валем [98] и Брехбулером и Мага [13] для исследования полистиролов, полиэтилениминовых полимеров и полимеров, содержащих флуоресцирующие концевые группы. Мори [69], Престон и сотр. [79, 80] и Цигеншпек [104] использовали поляризованную флуоресценцию для исследования механизма окрашивания, ориентации волокон и их структуры.

Хотя эти теоретические исследования, по-видимому, открывают некоторые новые возможности, флуоресценция в настоящее время все же служит главным образом в качестве эмпирического сравнительного способа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Adler I., Axelrod J. M., Anal. Chem., 27, 1002 (1955).
2. American Instrument Co., Aminco-Bowman Spectrophotofluorometer, Bull. 2278H, Silver Spring, Md., 1956.
3. American Instrument Co., Aminco Lab. News, 6 (May 1955).
4. Anderson W. T., Jr., J. Opt. Soc. Am., 41, 385 (1951).
5. Baird W. S., J. Opt. Soc. Am., 40, 259 (1950).
6. Bausch and Lomb Optical Company, Grating Monochromators, Rochester, N. Y., 1952.
7. Barron H., Modern Plastics, Chapman and Hall, London, 1946, Chap. XXX, p. 600.
8. Beckman Instruments Co., Bull. 19, Fullerton, Calif., 1957.
9. Bellamy L. J., Lawrie J. H., Press E. W. S., Trans. Inst. Rubber Ind., 22, 308 (1947).
10. Берман М. Л., Рахкулик В. И., Каучук и резина, 16, № 12, 33 (1957).
11. Birks L. S., Brooke E. J., Anal. Chem., 27, 1147 (1955).
12. Bowman R. L., Caulfield P. A., Udenfriend S., Science, 122, 32 (1955).
13. Brechbuhler T., Magat M., J. chim. phys., 47, 679 (1950).
14. Budo A., Ketskemeti I., J. Chem. Phys., 25, 595 (1956).
15. Burdett R. A., Jones L. C., Jr., J. Opt. Soc. Am., 37, 554 (1947).
16. Cary H. H., Beckman A. O., J. Opt. Soc. Am., 31, 682 (1941).
17. Chance B., Legallais V., Rev. Sci. Instr., 30, 732 (1959).
18. Corning Glass Works, Glass Color Filters, Corning, N. Y. 1957.
19. Dankworth P., Eisenbrand J., Lumineszenz-Analyse im filtrierten ultravioletten Licht, 6th Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft, Geest and Portig, Leipzig, 1956.
20. Dickson G., Forziati A. F., Lawson M. E., Jr., Schoonover I. C., J. Am. Dental Assoc., 45, 661 (1952).
21. Doede C. M., Walker C. A., Chem. Eng., 62, 1960 (1955).
22. Dowdall J. P., Stretch H., Analyst., 79, 651 (1954).
23. Eastman Kodak Company, Ektron Detector, Pamphlet № U-2, Special Products Division, Rochester, N. Y.
24. Engstrom R. W., J. Opt. Soc. Am., 37, 420 (1947).
25. Файдыш А. Н., Чечик Л. Е., Чугай А. Д., Каучук и резина, 17, № 8, 28 (1958).
26. Farrand Optical Company, Double Monochromators, Bull. 806, New York, 1950.
27. Farrand Optical Company, Bull. 811, 1955 and Bull. 820, 1957.
28. Fastie W. G., J. Opt. Soc. Am., 40, 800 (1950).
29. Fletcher M. H., White C. E., Sheftel S. M., Anal. Chem., 18, 204 (1946).
30. Fleurent E., Bary P., Rev. gén. caoutchouc, 14, № 134, 3 (1937).
31. Florida C. D., Davey C. N., J. Sci. Instr., 30, 409 (1953).
32. Galvenek P., Jr., Morrison T. J., Jr., U. S. Atomic Energy Commission Rept. ACCO-47, 1954.
33. Gardner H. A., Gardner Laboratory Newsletter, 3, 4 (1956).
34. Gardner H. A., Sward G. G., Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Lacquers, and Colors, 11th ed., Henry A. Gardner Laboratory, Inc., Bethesda, Md., 1954.
35. Gemmil C. L., Anal. Chem., 28, 1061 (1956).
36. General Electric Company, Bull. GET-1248-B, 1946 and Bull. GET-1248-D, 1957, Outdoor Lighting Division, Hendersonville, N. C.

37. General Electric Company, Application Engineering Bulletin LD-1, Cleveland, Ohio, January 1956.
38. Gornall A. G., Kalant H., Anal. Chem., 27, 474 (1955).
39. Hattwick R. G., J. Opt. Soc. Am., 44, 223 (1954).
40. Heintz E., J. chim. phys., 48, 545 (1951).
41. Heintz E., J. phys. radium, 15, 219 (1954).
42. Henk H. J., Kunstseide u. Zellewolle, 19, 426 (1937).
43. Houwink R., Elastomers and Plastomers, Vol. III, Testing and Analysis, Elsevier Publ., N. Y., 1950.
44. Jarrel-Ash Company, G-M Fluorometer, Bull. FL5-1958, Newtonville, Mass.
45. Jarrel-Ash Company, Hilger Scientific Instruments Catalogue D., Newtonville, Mass., October 1952.
46. Jarrel-Ash Company, Jaco News Letter, 1, № 8 (September 1955).
47. José M. O., J. Opt. Soc. Am., 41, 942 (1951).
48. Judd D. B., J. Res. Nat. Bur. Stand., 44, 1 (1950).
49. Kelley M. T., Hemphill H. L., Collier D. M., U. S. Atomic Energy Commission Rept. ORNL-1445, 1954.
50. Kinser C. A., U. S. Geological Survey Circ., 330, 1954.
51. Klerk A. D., Spruit F. J., J. Opt. Soc. Am., 46, 556 (1956).
52. Lauer K., Mansch W., Kunstseide u. Zellewolle, 25, 186 (1947).
53. Laurence D. J. R., Biochem J., 65, 27P (1957).
54. Leverentz H., Luminescence of Solids, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1950, p. 148.
55. Lewis G. N., Kasha M., J. Am. Chem. Soc., 66, 2115 (1944).
56. Liebhafsky H. A., Anal. Chem., 26, 26 (1954).
57. Lipsett F. R., J. Opt. Soc. Am., 49, 673 (1959).
58. Locarte Co., Catalogue № 7, London, 1957.
59. Loofbourov J. R., J. Opt. Soc. Am., 40, 317 (1950).
60. Lourigan G. H., Am. Dyestuff Repr., 44, 348 (1955).
61. Lynch F. J., Baumgardner F. R., Rev. Sci. Instr., 26, 435 (1955).
62. Mack M., Norelco Repr., 3, 37 (1956).
63. Mark H., Raiff R., High Polymeric Reactions, Vol. III, Interscience Publishers, New York, 1941, p. 38.
64. McNally J. S., Anal. Chem., 26, 1526 (1954).
65. McCarter J. A., Anal. Chem., 30, 158 (1958).
66. McNally J. G., Vanselow W., J. Am. Chem. Soc., 52, 3846 (1930).
67. Menlo Research Laboratory, Fluoretor Fluorescence Detector-Comparator (Portable), Menlo Park, Calif., 1950.
68. Millson H. E., The Phosphorescence of Textile Fibers and Other Substances, Calco Technical Bull. № 753, Calco Chemical Division, American Cyanamid Company, Bound Brook, N. J., July 1944.
69. Morey D. R., Textile Res. J., 5, 483 (1934).
70. Nadeau G., Joly L. P., Anal. Chem., 29, 583 (1957).
71. National Bureau of Standards Test Fee Schedule, Supplementary Sheet of May 1, 1960, item 204. 201 h, Washington, D. C.
72. Oberto S., Rubber Chem. and Tech., 11, 310 (1938).
73. Oberto S., Proc. Rubber Tech. Conf., Paper № 75, p. 658, 1938.
74. Parker C. A., Nature, 182, 1002 (1958).
75. Parker C. A., Barnes W. J., Analyst, 82, 606 (1957).
76. Photovolt Corp. Bull. 392, 95 Madison Ave., New York, 1955.
77. Plastics Catalogue Corporation, Plastics Catalogue and Encyclopedia, 575 Madison Avenue, New York, 1945, p. 53.
78. Plitt K. F., Toner S. D., J. Appl. Polymer Sci. (в печати).
79. Preston J. M., Su Y. F., J. Soc. Dyers Colourists, 66, 357 (1950).
80. Preston J. M., Tsien P. C., J. Soc. Dyers Colourists, 66, 361 (1950).
81. Pringsheim P., Fluorescence and Phosphorescence, Interscience Publishers, New York, 1949, p. 3 and 290.
82. Pringsheim P., Fluorescence and Phosphorescence, Interscience Publishers, New York, 1949, p. 10-16.
83. Radio Corporation of America., Phototubes, Cathode-Ray and Special Tubes, Harrison, N. J., 1959, p. 6, 10 and 16.
84. Radley J. A., Grant J., Fluorescence Analysis in Ultraviolet Light, Chapman Hall, London, 1954, Chap. XV, XVI and XVII.
85. Sprinice H., Rowley G. R., Science, 125, 25 (1957).
86. Stair R., Nat. Bur. Stand. Circ. 471, Washington, D. C., October 1948.
87. Stair R., J. Res. Nat. Bur. Stand., 46, 437 (1951).

88. Stair R., Radiometry Section, National Bureau of Standards, Washington, D. C., частное сообщение.
89. Stair R., Bragg T. C., Johnston R. G., J. Res. Nat. Bur. Stand., 52, 133 (1953).
90. Stevens B., Chem. Revs., 57, 439 (1957).
91. Studer F. J., J. Opt. Soc. Am., 38, 467 (1948).
92. Teale F. W. J., Weber G., Biochem. J., 65, 476 (1957).
93. Thinius K., Analytische Chemie der Plaste, Springer-Verlag, Berlin, 1952.
94. Thomas T. B., Schneider E. E., J. Opt. Soc. Am., 41, 1002 (1951).
95. Turner G. K., Turner Fluorometer, Palo Alto, Calif., 1959.
96. Tykociner J. T., Bloom L. R., J. Opt. Soc. Am., 31, 689 (1941).
97. Ultra-Violet Products, Inc., Bull. 3X-40-S, San Gabriel, Calif., 1955.
98. Wahl P., J. Polymer Sci., 29, 375 (1958).
99. Weber G., J. Biochem., 51, 1955 (1952).
100. Wensel H. T., Judd D. B., Roesser W. F., J. Res. Nat. Bur. Stand., 12, 527 (1934).
101. Wilkinson P. G., J. Opt. Soc. Am., 45, 1044 (1955).
102. Wood F., Textile World, 99, № 11, 142 (1949).
103. Yarsley V. E., Plastics Applied, National Trade Press, London, 1946, p. 360.
104. Ziegenspeck H., Koll.-Z., 106, 62 (1944).

# Х. ХРОМАТОГРАФИЯ

*Дж. М. Кассел*

J. M. Cassel (National Bureau of Standards)

## I. ВВЕДЕНИЕ

Среди методов, разработанных для изучения вещества, лишь немногие находят такое широкое применение в различных условиях и открывают такие многообещающие перспективы, как хроматографический анализ. Он особенно эффективен для разделения смесей, а также для выделения и идентификации компонентов. Цвет [130] первым оценил значение хроматографии для анализа и применил ее при исследовании химии хлорофилла. Важность положения, которое заняла хроматография как аналитический метод, подчеркивается недавним появлением ежемесячного журнала «Journal of Chromatography».

В этой главе дана краткая теория хроматографии в целом, а также обсуждены различные методы анализа и применения, уже разработанные в этой быстро развивающейся области. Более детальное обсуждение теории и методов хроматографии читатель может найти в многочисленных монографиях по этому вопросу [16, 26, 80, 118, 119, 139, 140]. В конце главы описано применение хроматографических методов к частным вопросам анализа высокополимерных материалов и образующихся из них продуктов.

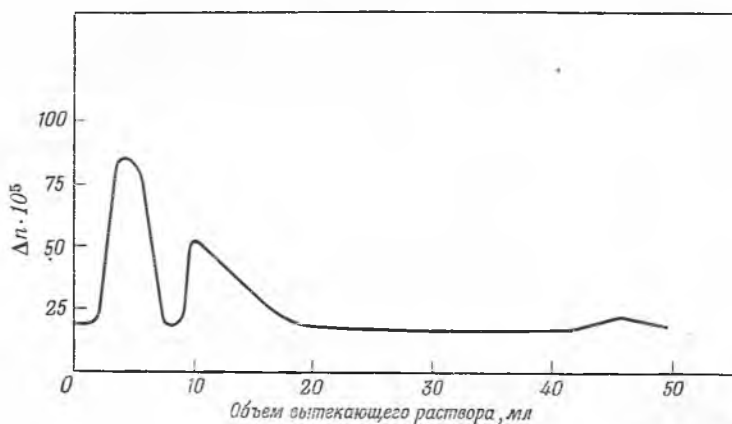
## II. ОБЩИЕ МЕТОДЫ

В настоящее время термин «хроматография» используется как собирательное название для группы методов, которые на первый взгляд могут показаться не совсем одинаковыми. Тем не менее они имеют ряд общих черт. Например, все методы хроматографического разделения включают прохождение образца смеси через колонку или ее физический эквивалент. Эта смесь может быть жидкостью или газом. Колонка содержит неподвижную фазу — вещество, которое может представлять собой твердый абсорбент или жидкий разделяющий агент. Компоненты образца проходят через колонку в составе движущейся фазы — газовой или жидкой. Благодаря избирательному замедлению, вызываемому неподвижной фазой, компоненты смеси перемещаются через колонку с различными эффективными скоростями. Таким образом, наблюдается тенденция к разделению их на отдельные зоны или «полосы», образующие так называемую хроматограмму. Хроматографические методы предназначены для обнаружения, характеристики и, если это необходимо, выделения этих полос в некоторой точке, обычно на выходе из колонки. Предельная разрешающая способность хроматографии достигается с помощью противоточного процесса, включающего распределение между двумя фазами (в результате адсорбции или растворения) на многих стадиях вдоль колонки.

Цель хроматографии — разделение растворенных веществ внутри колонки — достигается путем проявления хроматограммы. Для осуществления этого обычно применяют один из следующих трех методов: проявительный анализ, вытеснительное проявление и фронтальный анализ.

### 1. ПРОЯВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

При проявительном анализе зоны перемещаются вдоль колонки за счет добавления чистого растворителя. Фронты зон при этом становятся более резкими, в то время как задние границы имеют тенденцию растягиваться (хвосты). Количество и концентрация раствора, введенного в колонку перед проявлением хроматограммы, влияют на степень разделения полос и на распределение растворенных веществ в полосах. Чем меньше количество раствора, первоначально введенного в колонку, тем лучше будет разде-



Р и с. 147. Проявительный анализ смеси аминокислот [127].  
Изменение показателя преломления в зависимости от объема вытекающего раствора.

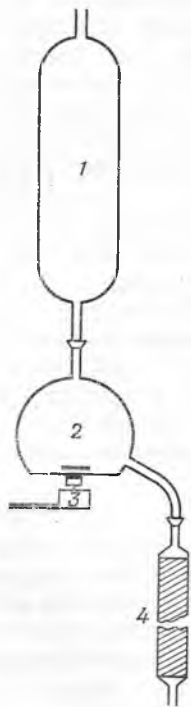
ление полос. Можно подобрать растворители, избирательно вымывающие молекулы отдельных компонентов из колонки. Извлеченные фракции можно анализировать при выходе их из колонки, используя различные оптические методы, например рефрактометрию [127]. На рис. 147 показана типичная для проявительного анализа кривая зависимости показателя преломления вытекающего раствора от его объема. Теоретически каждый компонент должен выходить в чистом виде и может быть идентифицирован обычными аналитическими методами. Процесс вымывания растворителем весьма подходит для препаративных целей. Это является его преимуществом перед фронтальным анализом, при котором в чистом виде получается только часть наименее сильно адсорбируемого компонента. Недостатком является то, что длинные «хвосты» пиков затрудняют разделение.

«Градиентное» проявление представляет особый тип проявительного анализа. Этот метод, предложенный в 1952 г. Альмом, Вильямсом и Тизелиусом [2], состоит в использовании растворяющей среды, состав которой непрерывно изменяется. Это осуществляют, добавляя с известной скоростью растворитель с более высокой элюирующей способностью к известному первоначальному объему второго растворителя с более низкой элюирующей

способностью. Смешение растворителей происходит в смесительной камере, из которой они поступают в колонку. При этом методе вещества адсорбируются из плохого растворителя в зонах на насадке колонки. Проявление зон начинается уже в присутствии плохого растворителя, однако вымывание происходит по мере увеличения элюирующей способности промывающей смеси при непрерывном добавлении более хорошего для данных веществ растворителя. Хороший растворитель необходимо подбирать таким образом, чтобы он вымывал исследуемые вещества из колонки количественно и с очень малой задержкой. Типичный прибор, который можно использовать для получения градиента растворимости, показан на рис. 148.

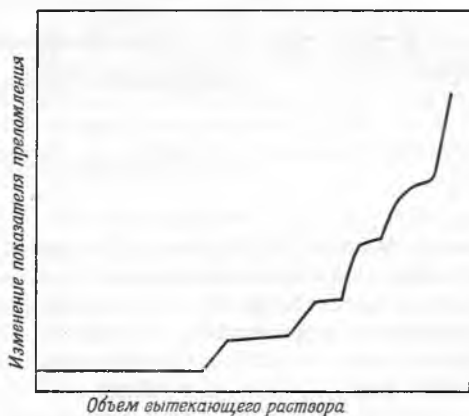
## 2. ВЫТЕСНИТЕЛЬНОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ

Этот метод был введен Тизелнусом в 1943 г. [125]. Так же как и в проявительном анализе, небольшой объем анализируемого раствора вводят в верхнюю часть колонки. После этого колонку промывают вместо чистого растворителя раствором, состоящим из того же растворителя и «проявляющего» вещества, которое адсорбируется сильнее, чем любой из компонентов смеси. Вследствие вытеснения компоненты смеси вынуждены двигаться перед фронтом проявителя. Компоненты также вытесняют друг друга, располагаясь в порядке увеличения адсорбционной способности; при этом компонент с наибольшей адсорбционной способно-



Р и с. 148. Типичный прибор, используемый для анализа методом градиентного проявления.

1 — воронка; 2 — смеситель; 3 — мешалка; 4 — колонка.



Р и с. 149. Хроматография методом вытеснения.

Изменение показателя преломления в зависимости от объема вытекающего раствора.

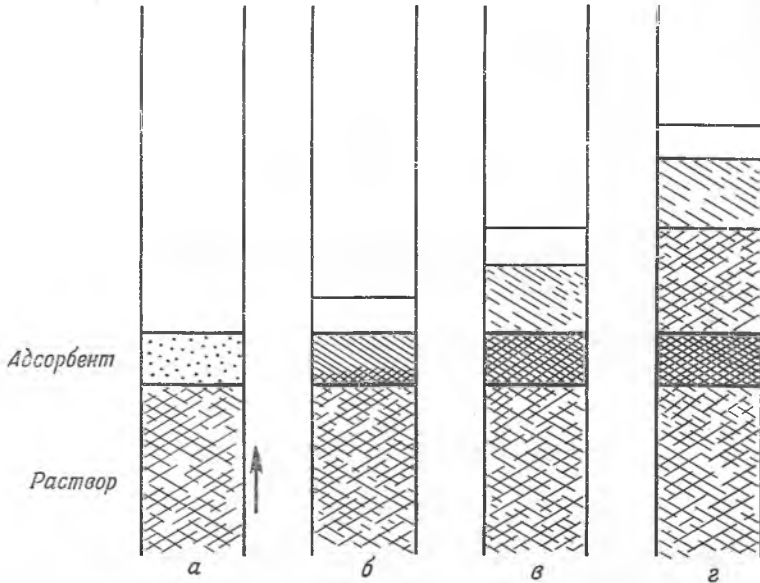
стью передвигается в виде полосы непосредственно перед фронтом проявителя. Различные компоненты выделяются в чистом виде и могут быть проанализированы по одному из свойств раствора, выходящего из колонки.



Типичная кривая вытеснительного проявления приведена на рис. 149, на котором показано изменение показателя преломления в зависимости от объема. Если поддерживать постоянную концентрацию проявителя от опыта к опыту, то высота ступени (рис. 149) будет зависеть не от количества вещества, присутствующего в данной фракции, а только от его природы. Тогда характерная высота может служить для качественной идентификации. Поскольку площадь под ступенькой пропорциональна количеству имеющегося вещества, а высота ступеньки постоянна, длина ступеньки пропорциональна количеству вещества. Большим преимуществом этого метода является то, что лучше всего колонка работает вблизи насыщения. Таким образом, несколько пожертвовав разрешением, при препаративной работе можно анализировать довольно большие количества материала. В качестве адсорбентов в этом методе обычно используют ионообменные смолы.

### 3. ФРОНТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Этот метод, введенный в 1940 г. Тизелиусом [124] и развитый в значительной степени Клэссоном [27, 28], заключается в непрерывном пропу-

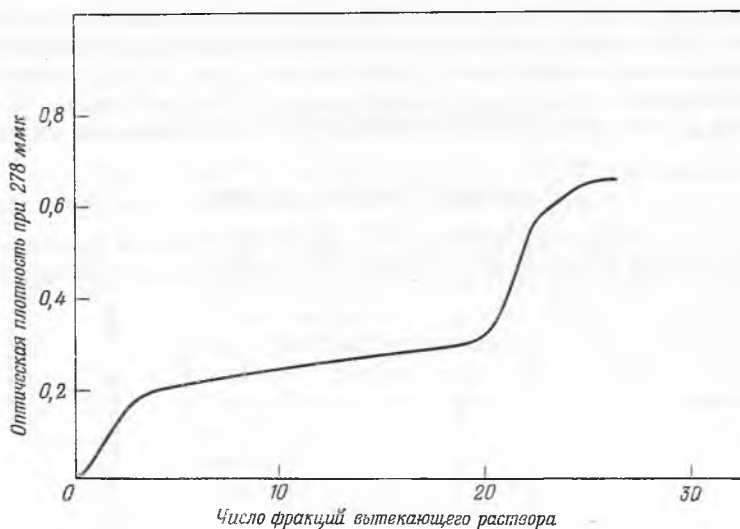


Р и с 150. Последовательные стадии при фронтальном анализе бинарной смеси.

*a* — раствор веществ *A* и *B* вступает в соприкосновение с адсорбентом; *б* — адсорбент насыщен веществом *A* и частично веществом *B*; *в* — появился фронт *A* с чистым растворителем над ним (удерживаемый объем *A*); адсорбент только что насытился веществами *A* и *B*; фронт *A* + *B* должен появиться; *г* — появились фронты *A* и *A* + *B*; удерживаемый объем *B* — общий объем над фронтом *A* + *B*.

скании исходного раствора через колонку. Раствор фильтруют через колонку до тех пор, пока растворенное вещество не появится в фильтрате. Последовательные стадии при фронтальном анализе бинарной смеси показаны на рис. 150. Непрерывный анализ фильтрата проводят обычно одним из оптических методов. Для данного растворителя и адсорбента этот метод обеспечивает обнаружение и идентификацию растворенных веществ. Типичная

кривая фронтального анализа приведена на рис. 151. Аналитическая применимость этого метода состоит в том, что он позволяет определить количество компонентов в смеси по числу появляющихся фронтов, приблизительную природу каждого компонента по величине удерживаемого объема и концентрацию по разности концентраций во фронте [26]. Этот метод дает в чистом виде только наименее удерживаемый компонент смеси, причем с очень низким выходом. Клэссон [27] наблюдал случаи, когда различные



Р и с. 151. Фронтальный анализ смеси иммуноглобулина и сывороточного альбумина [114].

растворенные вещества нельзя было десорбировать из колонки. В этих случаях фронтальный анализ является единственным применимым адсорбционным методом.

### III. МЕТОДИКИ И АППАРАТУРА

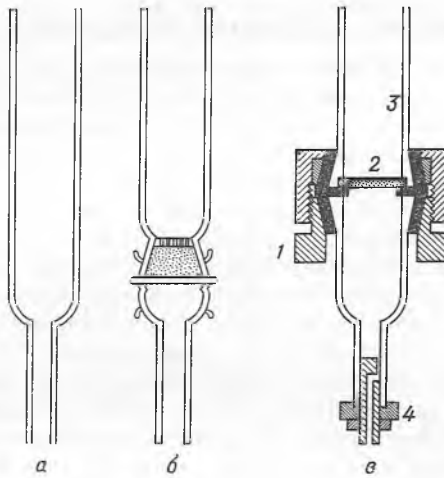
#### 1. АДСОРБЦИЯ

Для проявительного разделения на адсорбционной колонке — старейшего метода хроматографии — используется простейшая аппаратура. Адсорбент обычно помещают в стеклянную трубку с внутренним диаметром от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров и рабочей высотой от 5 до 25 диаметров. Применяют также металлические и пластмассовые трубки [26]. Адсорбент удерживается в трубке пористой диафрагмой. Способ удерживания зависит от метода применения колонки. Если адсорбент необходимо выдавливать для того, чтобы его можно было разрезать на зоны, то лучше использовать подвижную плоскую диафрагму, удерживаемую на маленьких выступах или на небольшом сужении внутри трубки. На рис. 152, б схематически показаны типичные нижние части колонок. Применяют также трубки такого типа с небольшим конусом, что при наличии стеклянного шлифа облегчает выдавливание адсорбента. Если разделенный на фракции образец нужно собрать полностью, то нижнюю часть трубки можно сузить или соединить с короткой трубкой меньшего диаметра

(рис. 152, *a*). Более легко приспособляемое для различных целей устройство (рис. 152, *в*) получается при замене шлифа на рис. 152, *б* соединением, сконструированным таким образом, что растворитель соприкасается только со стеклом и тефлоном.

Такая колонка может легко разбираться. Поскольку ее части полностью взаимозаменяемы, по мере надобности можно изменять длину колонки и пористость дисков (перфорированных пластинок). Тефлоновый клапан позволяет тонко регулировать вытекание жидкости без просачивания или застывания.

Типичными адсорбентами, применяемыми в адсорбционной хроматографии, являются силикагель, окись алюминия, окись магния, целлюлоза и активированный уголь. При набивке адсорбента в колонку необходимо учитывать два обстоятельства. Адсорбент следует набивать равномерно, чтобы зоны при проявлении сохраняли правильный контур; кроме того,



Р и с. 152. Типичные нижние части хроматографических колонок.

*a* — простая трубка с припаянной к ней трубкой меньшего диаметра; *б* — трубка со стеклянным шлифом, позволяющим отсоединять нижнюю часть; *в* — трубка с взаимозаменяемыми частями и с клапаном для регулирования потока растворителя; 1 — разборное соединение, обеспечивающее изменение длины колонки и замену фильтрующего диска; 2 — съемный фильтрующий диск; 3 — толстостенные стеклянные трубки различной длины; 4 — тефлоновый клапан для тонкого регулирования скорости вытекания, предотвращающий утечку и застывание.

адсорбент должен пропускать жидкость. Адсорбент можно набивать в трубку в виде сухого порошка. Обычно его всыпают небольшими порциями и каждую порцию уплотняют или сжимают небольшим плоским диском, прикрепленным к стержню. Встряхивание колонки во время набивки часто дает хорошие результаты. Адсорбент можно уплотнять также, подключая отсос к нижнему концу колонки.

Адсорбент можно смешивать с проявителем или какой-либо другой жидкостью до кашицеобразного состояния; затем кашицу вливают в трубку и высушивают с применением отсоса или давления или без них. Если

адсорбент неоднороден по размерам частиц, то кашица должна быть достаточно густой, чтобы не происходило расслоения в образующейся колонке [16]. Еще один метод состоит в насыпании сухого адсорбента в растворитель, залитый в трубку.

В ходе хроматографирования случается иногда, что отсос или давление, примененные для облегчения вытекания, вызывают в конце концов уплотнение колонки. Существуют две возможности преодолеть эту трудность: во-первых, использование адсорбента в виде крупных зерен или, лучше, смеси частиц разной величины и, во-вторых, использование фильтрующих средств [16]. Обычно фильтрующими средствами являются инертные материалы, такие, как диатомовые земли, которые придают колонке компактность и пористость.

Хроматограммы проявляют, применяя методы проявительного, вытеснительного и фронтального анализов, упоминаемых в разделе II.

## 2. РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Распределительная хроматография, разработанная Мартином и Синжем [87], основана на законе Генри, согласно которому концентрации растворенного вещества в двух жидких фазах находятся в некотором постоянном отношении. Разделение по методу распределительной хроматографии осуществляется путем распределения растворенного вещества внутри колонки между двумя жидкими фазами, одна из которых подвижна, а другая фиксирована адсорбцией на носителе, т. е. на колонке силикагеля, диатомовой земли или крахмала. Носитель является одним из важнейших факторов. Для приготовления носителей из крахмала [92] и силикагеля [16, 50, 64, 87, 129] имеются довольно полные руководства. Мартин [86] описал метод набивки колонок диатомовой землей.

Движение зон внутри распределительной колонки очень чувствительно к составу проявляющего раствора. В общем если подобран подходящий носитель, то можно контролировать скорость движения зон и их разделяемость. Изменением относительной полярности фаз растворенные вещества можно заставлять переходить в неподвижную фазу или выходить из нее.

### А. Хроматография на бумаге

Особым видом распределительной хроматографии является применение бумажных полосок, листов или цилиндров для замены инертных носителей в распределительной колонке. Небольшое количество смеси наносят в виде пятна вблизи конца полоски фильтровальной бумаги. Полоску затем располагают таким образом, что проявляющий растворитель может проходить под действием капиллярных сил через смесь, перемещая ее по направлению своего движения. Движение может быть восходящим, нисходящим или даже горизонтальным, если применяют круговую хроматографию [10]. При строго контролируемых условиях растворенные вещества могут быть идентифицированы по величинам  $R_f$ . Величина  $R_f$  характеризует взаимодействие растворенного вещества, растворителя и сорбента, где

$$R_f = \frac{\text{Расстояние, пройденное растворенным веществом}}{\text{Расстояние, пройденное растворителем}}$$

При использовании листов бумаги и нанесении смеси в угол листа происходит двухмерное разделение. После того как проявляющий растворитель смочит бумагу в одном направлении, бумагу сушат, поворачивают

на 90° и помещают во второй проявляющий растворитель. После окончательного проявления и сушки положение растворенных веществ обычно определяют с помощью флуоресценции или обрызгивания бумаги реагентом, вызывающим окраску.

Насыщенную атмосферу, необходимую при хроматографировании на бумаге, можно получить с помощью различных приспособлений от керамических желобов, идущих через обычные пробирки, до стеклянных цилиндров, аквариумов и специально сконструированных металлических хроматографических камер [10]. Чаще всего для хроматографии применяют бумагу ватман № 1, хотя в некоторых случаях другие виды бумаги могут иметь свои преимущества [7].

### 3. ИОННЫЙ ОБМЕН

Хроматография на ионообменных смолах возникла сравнительно недавно отчасти из-за того, что промышленное производство подходящих смол нельзя было начать, пока не были определены требования, предъявляемые к свойствам таких смол. В настоящее время доступен целый ряд смол; это катионообменные смолы с сильно- или слабокислыми свойствами и анионообменные смолы с сильно- или слабоосновными свойствами. Областью их применения является вытеснительное проявление или проявительный анализ. Большинство смол применяют в виде шариков одинакового размера. Если смола не имеет форму шариков, то необходимо просеять ее, чтобы получить фракцию, содержащую частицы желательного размера. Перед набивкой в колонку смолу рекомендуется подвергать «циклированию», т. е. последовательной обработке в стакане кислотой и щелочью. Набитую колонку необходимо регенерировать перед употреблением. Количество регенерирующей жидкости всегда зависит от скорости течения и от используемой смолы [16]. Для всех смол регенерирующая жидкость должна быть вытеснена из колонки прежде, чем начнется разделение. Для этого достаточно небольшого количества дистиллированной воды; за промывкой можно следить по индикаторной бумаге. При работе со смолами основного характера должна отсутствовать двуокись углерода. Поскольку колонки ведут себя как фильтры, любое вещество, выделяющееся из раствора, будет осаждаться на колонке, ухудшая или даже останавливая течение жидкости.

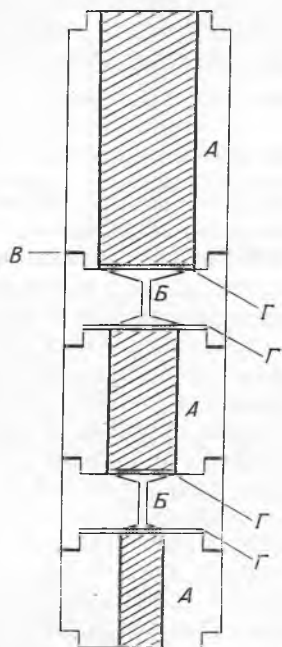
## 4. СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ДЛЯ РАСТВОРОВ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

### А. Сочлененные колонки

Улучшения хроматографического разделения можно достичь с помощью трех или более соединенных колонок уменьшающегося диаметра, установленных друг за другом [28, 52, 101]. Типичное расположение колонок показано на рис. 153. Между каждой парой колонок установлена небольшая камера, в которой происходит турбулентное смешение. Опыты, описанные Клэссоном [28] и Хагдалем [52], показали, что такое устройство позволяет получить значительно более резкие фронты, чем одиночная колонка. Улучшение обусловлено тем, что фронт с низкой концентрацией будет двигаться через колонку медленнее, чем фронт с высокой концентрацией. Если раствор, соответствующий нечеткому фронту (например, вследствие образования каналов), смешать и распределить по всей площади последующей колонки, то более концентрированный раствор догонит смешанный более разбавленный раствор и произойдет образование более резкого фронта.

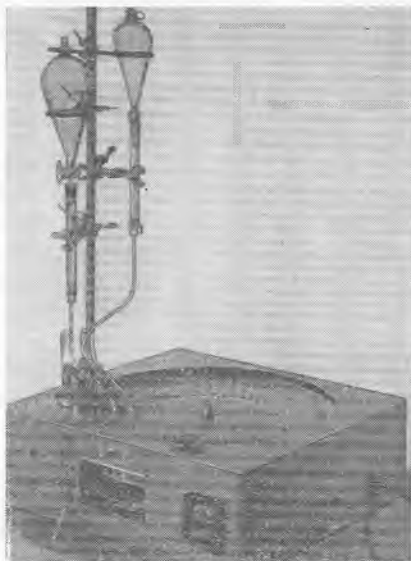
### Б. Автоматический коллектор фракций

Во многих случаях применения хроматографических колонок важно собирать вытекающую жидкость, разделяя ее на ряд определенных фракций. Однако вследствие не поддающейся предсказанию и обычно очень медленной скорости вытекания из хроматографических колонок, составляющей иногда меньше 5 мл/час, сборание большого числа фракций вручную



Р и с. 153. Сочлененные колонки [52].

А — адсорбент; Б — узкие соединения между трубками; В — каркас; Г — перфорированные диски.



Р и с. 154. Автоматический коллектор фракций.

становится совершенно невозможным. Это привело к конструированию и разработке автоматических коллекторов фракций. Типичный прибор показан на рис. 154.

Основная часть такого собирающего устройства состоит из поворотного круга, на котором вертикально установлены пробирки. Круг вращается таким образом, что вытекающая из колонки жидкость равномерно капает в одну из пробоотборных пробирок. Включение мотора можно задать по времени или связать с режимом работы колонки. В последнем случае можно применять устройство для определения объема, веса или числа капель. Коллекторы фракций, вращение которых задано по времени, имеют тенденцию давать разные по величине фракции, так как сопротивление протеканию жидкости через колонку может изменяться в ходе опыта. Это неудобно, если количественное определение должно проводиться с аликвотными частями каждой фракции. Преимуществами коллекторов, работающих по времени, являются большая гибкость в регулировании размеров собираемых фракций и часто большая простота конструкции. Для объемнорегулируемых коллекторов требуется промежуточный контейнер; в системах,

работающих по весу, вытекающая жидкость сразу поступает в пробоборную пробирку. В некоторых случаях это может быть преимуществом. Изменение плотности проявителя может сделать использование коллектора, регулируемого по весу, недопустимым, так как при построении хроматограммы по абсциссе обычно откладывают объем вытекающей жидкости. Метод счета капель требует применения фотоэлемента и электрического счетного устройства. Трудности в методе счета капель вызваны заметной зависимостью размера капель от поверхностного натяжения, которое может меняться при изменении растворителя или при вымывании поверхностно-активных веществ. Если желательно собирать фракции объемом меньше 1 мл, то лучше всего применять коллектор со счетом капель.

### 5. ГАЗОВАЯ (ПАРОФАЗНАЯ) ХРОМАТОГРАФИЯ

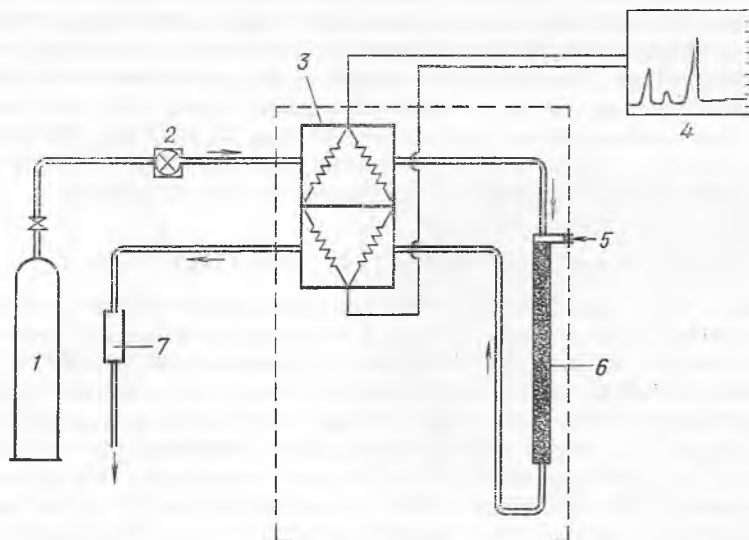
Газовая, или парофазная, хроматография представляет собой самое последнее достижение хроматографии, а ее открытие вызвало колоссальный интерес среди аналитиков, технологов и исследователей [1, 35, 38, 44, 51, 68]. Термин «газовая хроматография» включает все хроматографические методы, в которых подвижная газовая фаза несет вещества, предназначенные для разделения, через неподвижную фазу, помещенную в подходящий контейнер. Если неподвижная фаза является твердым адсорбентом, то метод называют газо-адсорбционной хроматографией. Если неподвижная фаза — абсорбирующая жидкость, нанесенная на инертный материал, то метод называют газо-жидкостной хроматографией.

Древесный уголь и другие твердые адсорбенты уже давно используют в промышленности в колоннах для очистки газовых потоков. Позднее древесный уголь стали использовать в газовой хроматографии для анализа углеводородов и эфиров [105, 131]. Клэссон [28] дал полную библиографию литературы по газо-адсорбционной хроматографии вплоть до 1944 г. Хотя Мартин и Синж [87] указали на возможность применения газо-жидкостной хроматографии для аналитических целей еще в 1941 г., ее не применяли до 1952 г., пока Джеймс и Мартин [65—67] не опубликовали данные, полученные этим методом. Превосходная обзорная статья по газо-жидкостной хроматографии была недавно опубликована Харди и Поллардом [54]. Кроме того, имеется несколько других работ [34, 72, 106].

Схема аппаратуры по существу проста. Она состоит из системы подачи газа-носителя, устройства для впрыскивания образца, узкой колонки из стекла, нержавеющей стали или меди, электрической схемы детектора и ячейки теплопроводности. Типичная аппаратура показана схематически на рис. 155. Трубка, содержащая неподвижную фазу, может быть прямой, U-образной или спиральной. Неподвижная фаза — мало летучая при температуре опыта жидкость — нанесена в колонке на инертный твердый носитель с соответствующим размером частиц.

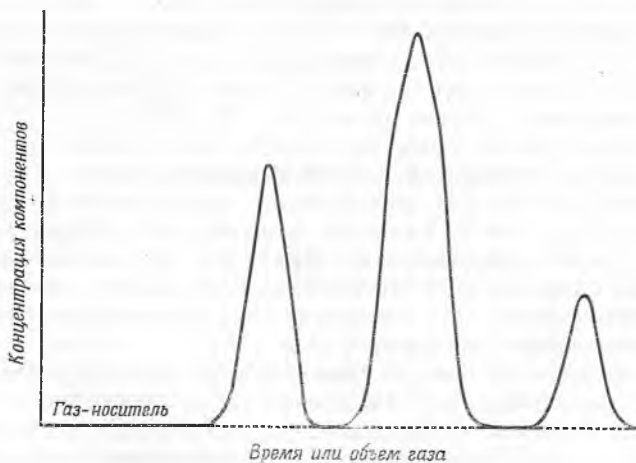
В настоящее время в газовой хроматографии используется в основном метод проявительного анализа. Небольшой образец летучей смеси, предназначенной для разделения, наносят на передний конец колонки. Колонку поддерживают при определенной температуре и через нее пропускают постоянный ток инертного газа. Этот газ является проявителем — он переносит компоненты смеси в виде паров через колонку. Разделение компонентов достигается в результате непрерывного перераспределения равновесия между подвижной и неподвижной фазами. Изменением природы неподвижной фазы, длины и температуры колонки можно достичь почти любой степени разделения. Компоненты смеси выходят из колонки в виде отдельных

«полос», разделенных зонами газа-носителя. Компоненты, выходящие из колонки в газовом потоке, а также их концентрацию фиксируют с помощью детектора в виде функции времени или объема газа-носителя.



Р и с. 155. Схема аппаратуры для газовой хроматографии.  
1 — баллон гелием; 2 — регулятор газового потока; 3 — дифференциальный детектор; 4 — самописец; 5 — клапан для введения шприца; 6 — неподвижная фаза; 7 — измеритель скорости газового потока.

На рис. 156 схематически показана типичная диаграмма вытеснения, или кривая вытеснения, полученная методом газо-жидкостной хроматографии с помощью детектора дифференциального типа. Детектор дифференциального типа регистрирует некоторые изменяющиеся свойства (обычно физические) выходящего газа. Между полосами компонентов определяемое



Р и с. 156. Газовая хроматограмма (дифференциальный детектор).

фий с помощью детектора дифференциального типа. Детектор дифференциального типа регистрирует некоторые изменяющиеся свойства (обычно физические) выходящего газа. Между полосами компонентов определяемое



свойство возвращается к свойству газа-носителя, и на кривой вытеснения в результате этого появляется ряд пиков на горизонтальной основной оси линии. На оси абсцисс отложено время; при постоянной скорости газа время эквивалентно объему газа. Концентрацию растворенных веществ в выходящем потоке откладывают по оси ординат и выражают обычно по показаниям самописца в милливольтгах.

## А. Факторы, влияющие на газо-жидкостную хроматографию

### (1) Размеры колонок и условия работы

Аналитические колонки обычно имеют внутренний диаметр 4—8 мм. Эффективность на единицу длины для колонок значительно большего диаметра снижается. Во многих случаях удобно применять колонку длиной 2 м. При увеличении длины разделяющая способность колонки улучшается, но не пропорционально длине, так как изменяются и другие рабочие параметры, например скорость газа и давление. Температуру колонки поддерживают с помощью масляной или воздушной бани.

Жидкую неподвижную фазу наносят в колонке на инертный твердый материал с определенными размерами частиц, который после пропитки жидкостью не должен проявлять адсорбционных свойств. Грубозернистый (средний диаметр 0,1 мм) с узкой фракцией твердый материал дает нужное низкое сопротивление газовому потоку. Количество неподвижной жидкости, приходящееся на твердый носитель, по-видимому, достигает оптимума приблизительно при 15—20 вес. % [72].

Неподвижная жидкость и температура колонки определяют относительную летучесть разделяемых компонентов. Неподвижная жидкость должна быть невязкой, низкомолекулярной, практически нелетучей и устойчивой при температуре колонки. Выбор жидкости зависит от состава образца. (Как правило, тип компонентов, которые могут присутствовать в образце, известен перед началом анализа.)

Для нормального функционирования неподвижная жидкость должна отвечать двум основным требованиям. Она должна обеспечивать дифференциальное распределение разделяемых компонентов и должна иметь достаточную растворяющую способность по отношению к рассматриваемым компонентам в парообразном состоянии. Если абсолютная растворяющая способность для какого-либо компонента низкая, то этот компонент быстро пройдет через колонку. При этом разделение будет плохим, если компонент мало отличается по растворимости от других компонентов смеси.

Неподвижная фаза и компоненты образца должны быть совместимыми. Полезное практическое правило состоит в том, что для эффективного нормального разделения компоненты смеси (растворенные вещества) и неподвижная жидкость (растворитель) должны проявлять некоторое подобие. В соответствии с этим для эффективного разделения по температурам кипения в гомологическом ряду неполярных или малополярных веществ мы должны использовать неполярный растворитель (например, предельный углеводород), для разделения ароматических соединений — ароматический растворитель (например, бензилдифенил), для разделения спиртов и аминов — полярную жидкость (например, полиэтиленгликоль). Некоторые растворители благодаря особенностям их строения находят широкое применение. Например, эфиры фталевой кислоты можно использовать для разделения самых разнообразных веществ.

Для разделения компонентов почти с одинаковыми температурами кипения, но различной химической природы требуется такой растворитель, который изменит положение пика одного вещества относительно другого. Требуемый эффект часто можно получить, используя неподвижные жидкости различной полярности. При анализе сложных смесей, дающих много пиков, наложение происходит особенно часто. Такие смеси пропускают над двумя или несколькими различными неподвижными фазами.

Имеется большое число жидкостей, которые можно использовать в качестве неподвижной фазы при температурах колонки приблизительно до  $150^{\circ}$ . В настоящее время существует заметная тенденция распространить газо-жидкостную хроматографию со всеми ее преимуществами до более высоких температур вплоть до  $400^{\circ}$ . Даже если допустить термическую устойчивость разделяемых веществ, это вызовет ряд специфических трудностей. Практически все обычные органические растворители становятся слишком летучими или неустойчивыми. Каталитическое действие носителя способствует нестабильности. Жидкостями, пригодными для температур выше  $250^{\circ}$ , являются некоторые силиконы, апьезонозная смазка и битумы. Избирательность полярных жидкостей по отношению к структурным типам при высоких температурах уменьшается. Наконец, в сложных смесях число компонентов с увеличением температуры кипения необычайно возрастает, и разделение на индивидуальные соединения становится практически невозможным. По этим двум причинам высокотемпературная газо-жидкостная хроматография, по-видимому, не найдет такого широкого применения в качестве независимого метода разделения, как низкотемпературная. Ее можно использовать скорее как метод, дающий фракции для анализа другими методами, такими, как масс-спектрометрия.

Как отмечалось выше, температура колонки влияет на относительные летучести компонентов смеси. Значительное увеличение температуры обычно вызывает определенное снижение отношений летучести. Хотя этот эффект иногда компенсируется увеличением эффективности колонки с ростом температуры, как правило, разделение все же лучше происходит при низкой температуре.

Температура определяется практическими соображениями, в частности ее нужно выбирать таким образом, чтобы время анализа было приемлемым. Считается, что разделение удобно производить при температуре, приблизительно равной средней температуре кипения образца. При этой температуре период проявления лежит между 10 и 30 мин.

## (2) Природа газа-носителя

В качестве подвижной фазы чаще всего используют азот, гелий и двуокись углерода. Выбор подвижной фазы связан непосредственно с типом детектора. Водород и гелий имеют меньшую плотность и более высокую теплопроводность, чем азот. Таким образом, при их применении увеличивается чувствительность детекторных систем и упрощается количественная расшифровка хроматограмм.

Хотя существует оптимальная скорость газа для определенной совокупности рабочих условий, скорость газового потока не является критическим параметром. Скорость потока контролируют простым манометром или хорошо подогнанным игольчатым клапаном; ее можно измерять рядом методов, например с помощью капилляра, U-образной трубки или счетчика пузырьков.

Для получения требуемой скорости потока газа используют разность давлений на входе и выходе колонки. Часто вход или выход находятся при атмосферном давлении, но иногда контролируют давления на обоих концах.

### (3) Размер образца и его введение

Эффективность повышается с уменьшением размера образца. Образец можно вводить в прибор в виде газа, жидкости или твердого вещества, растворенного в соответствующем растворителе. Вводимые объемы жидкостей изменяются от 100 до 1 мкл, а объемы газов — до 20 см<sup>3</sup> для аналитической колонки диаметром 4—6 мм. По стандартной методике жидкости вводят микрометрическим шприцем и иглой для подкожного впрыскивания через самозатягивающуюся резиновую крышку. Для хорошего разделения весь образец необходимо вводить как можно быстрее. Это достигается впрыскиванием образца непосредственно на насадку колонки — на пробку из стеклянной ваты, нагретую до температуры колонки. В других случаях для быстрого испарения применяют отдельный нагреватель на входе в колонку.

### (4) Детекторы

Детекторы паров, применяемые для регистрации разделения, достигаемого в хроматографической колонке, подразделяются на интегральные и дифференциальные. Интегральный детектор измеряет некоторую функцию общего количества проходящих через него паров. Дифференциальный детектор измеряет некоторую функцию концентрации паров.

Идеальными требованиями для детектора являются высокая чувствительность к присутствию компонента в газе-носителе, малая инерционность, линейность отклонения, независимость от изменения таких рабочих условий, как давление и скорость газового потока, хорошая устойчивость нулевой линии, простота конструкции и вспомогательных устройств, прочность и низкая стоимость. Регистрация по теплопроводности и по ионизации  $\beta$ -лучами — это, по-видимому, два наиболее пригодных для широкого применения в обычных лабораториях способа. Однако применяются и другие детекторы: весы для определения плотности газов, водородное пламя, а также непосредственное измерение объема газа после поглощения газаносителя.

Методы интегрального детектирования включают автоматическое титрование кислотных или основных компонентов в выходящем потоке, при этом объем титрующей жидкости записывается автоматически. Дифференциальный детектор, который наиболее широко применяется в настоящее время, основан на измерении теплопроводности. Принцип действия детекторов этого типа заключается в следующем. Если постоянный ток данного газа пропускать над тонкой проволокой, нагреваемой электрическим током, то скорость потери тепла проволокой будет постоянной. Изменение состава газового потока приведет к изменению потери тепла и, следовательно, к изменению сопротивления. Практически обычно применяют две проволоки и два потока — поток выходящего газа и поток чистого носителя. Проволоки соединены по схеме мостика Уитстона, и любое изменение на выходе мостика, вызванное изменением сопротивления проволоки, усиливается и регистрируется.

Поведение ячейки теплопроводности зависит в значительной степени от температуры нити накала и от стенок ячейки. Неправильный выбор тем-

пературы проволоки может привести к потере чувствительности и даже к полному отсутствию чувствительности к отдельным веществам.

Вместо металлических нитей используют также термисторы. Как полагают, их преимущество состоит в малом мертвом объеме и малой инерционности. Применение термисторов при повышенных температурах колонки затруднительно, так как кривая сопротивление — температура резко падает с повышением температуры.

Для получения наиболее высокой чувствительности недавно были разработаны ионизационные детекторы. В качестве газа-носителя используют аргон, который на входе в детектор возбуждают до метастабильного состояния. Благодаря более высокому ионизационному потенциалу аргона органические пары при столкновении с возбужденными атомами аргона ионизируются. Это приводит к значительному усилению тока, которое легко регистрируется. Указываемый предел обнаружения равен одной части на  $2 \cdot 10^8$  частей газа-носителя.

### Б. Качественный анализ

При определенной совокупности рабочих условий каждый компонент характеризуется определенным значением удерживаемого объема или времени выхода. При обычной работе компоненты, присутствующие в анализируемой смеси, известны с достаточной определенностью. Поскольку условия остаются неизменными, компоненты смеси можно идентифицировать по удерживаемому объему или времени выхода, найденному в каких-либо предыдущих анализах.

Если сведения о составе смеси менее точные, то для идентификации веществ можно использовать следующие три способа: 1) добавление предполагаемого компонента, 2) построение логарифмической кривой и 3) выделение и отдельная идентификация.

Если образец смешан с чистым веществом, которое по предположению соответствует определенному пику, то при повторении хроматограммы высота этого пика должна увеличиться. Если же будет обнаружен новый пик, то вещества не идентичны. В сомнительных случаях можно провести опыты с неподвижными жидкостями различной полярности. Одна или более из этих жидкостей, как правило, позволят разделить этот пик на два.

Джеймс и Мартин [65, 67] показали, что для нормальных и изомерных жирных кислот полулогарифмическая зависимость удерживаемого объема от числа углеродных атомов почти линейна. Аналогичная зависимость существует для некоторых других гомологических рядов органических соединений. Зависимость такого типа соблюдается только для одной совокупности условий. Для перехода к другим температурам можно использовать линейную зависимость между логарифмом удерживаемого объема и  $1/T$ .

Для идентификации компонентов можно также конденсировать соответствующую фракцию в охлаждаемой ловушке и затем подвергать ее анализу с помощью масс-спектрометрии, инфракрасной спектроскопии и других аналитических методов.

### В. Количественный анализ

Количественный анализ можно произвести путем измерения записей хроматограмм. Метод зависит от типа используемого детектора и характера его сигналов на прохождение компонентов в газе-носителе. При количественном анализе с помощью интегральных детекторов высота ступеней на запи-

си хроматограммы непосредственно измеряет количество разделенного вещества в единицах объема или давления газа или эквивалентах кислоты или основания.

В случае дифференциальных детекторов хроматограмма представляет собой серию пиков. Количество вещества может быть сопоставлено с высотой пика или с площадью под пиком. Теоретически более правильно измерение площади. Для небольшого образца высота пика пропорциональна количеству компонента, что дает очень простой и быстрый метод количественного анализа. Детекторы, сигнал которых зависит от природы вещества в газеносителе, обычно требуется калибровать для каждого вещества. Если носителем является водород или гелий, то сигнал детектора, работающего по теплопроводности, значительно меньше зависит от природы компонентов, чем в случае азота.

В методе калибровки с внутренним эталоном к анализируемому образцу добавляют известное количество подходящего вещества и площади или высоты пиков относят к площади или высоте пика внутреннего эталона. Высота записанного пика зависит от температуры колонки и не чувствительна к скорости газового потока. В то же время площадь пика зависит от скорости потока и не чувствительна к температуре колонки. Для количественного анализа по площадям пиков необходим контроль температуры колонки по крайней мере до  $1^\circ$  и скорости газового потока до  $\pm 1\%$ .

В методе внутренней нормализации площади всех имеющихся пиков складывают. Отношение отдельных площадей к полученной общей площади непосредственно дает количество в весовых процентах. Если анализируемые смеси содержат вещества, действие которых на детектор зависит от типа вещества, то вводят калибровочные или поправочные множители, т. е. поправку на теплопроводность.

### Г. Преимущества и ограничения

Феноменальный рост применения газо-жидкостной хроматографии объясняется тем, что она является быстрым и надежным методом разделения, легко осуществляется с помощью простых устройств, требует часто лишь миллиграммов образца и применима для идентификации и измерения ряда соединений, которые другими методами можно разделить лишь с большим трудом.

Сравнение газо-жидкостной хроматографии с другими методами хроматографии выявляет следующие ее преимущества: 1) узкие и почти симметричные полосы вытеснения в противоположность полосам с «хвостами», характерным для адсорбционных методов; 2) высокие скорости потока вследствие малой вязкости газа по сравнению с жидкостью и больших скоростей переноса массы от газа к жидкости; 3) широкий выбор неподвижных жидкостей, благодаря чему при удачном подборе неподвижной фазы можно разделять вещества с одинаковыми температурами кипения.

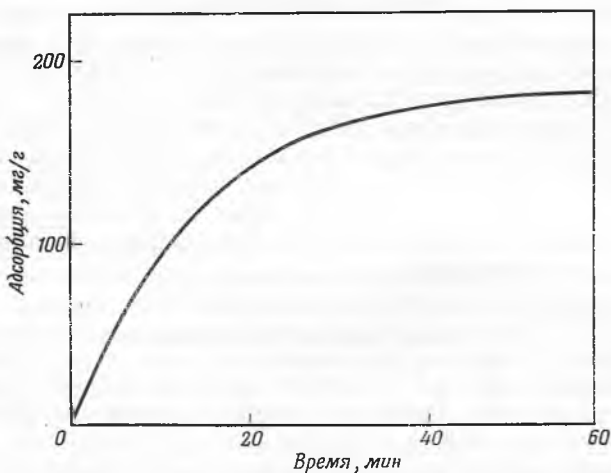
Газо-жидкостная хроматография имеет также свои ограничения. Она применима к веществам, летучесть которых достаточна для того, чтобы обеспечить соответствующую скорость их прохождения через колонку. Предел рабочей температуры определяется летучестью и стабильностью неподвижной жидкости и пригодностью детектора для этой температуры. Верхний предел, достигнутый в настоящее время для неподвижных жидкостей, составляет около  $400^\circ$ .

Несмотря на то что газовая хроматография применяется главным образом для анализа веществ с температурами кипения ниже  $250^\circ$ , может быть

проанализировано любое вещество, способное к перегонке, даже под высоким вакуумом и при повышенной температуре, если только оно не оказывает коррозионного действия на ячейку теплопроводности. Именно таким образом газовую хроматографию обычно применяют для анализа высокополимеров. Контролируемый пиролиз органических полимерных веществ с одновременным разделением летучих осколков с помощью газовой хроматографии открывает новую область для исследования. Идентификацию пиков проводят путем аналогичной обработки известных полимеров и с помощью дополнительных данных по инфракрасной спектроскопии и масс-спектрометрии.

#### IV. ТРУДНОСТИ В ХРОМАТОГРАФИИ ПОЛИМЕРОВ

Клэссон [27] и Синж [122] указали на специфические проблемы хроматографии высокополимеров. Существуют две общие причины, затрудняющие работу с большими молекулами, помимо таких частных затруднений, как,



Р и с. 157. Адсорбция поливинилацетата ( $M = 22\ 000$ ) на активированном угле [27].

например, неустойчивость белков и их склонность к денатурации на поверхности. Первая трудность связана с распределением больших молекул в двухфазной системе. Коэффициенты распределения больших полимерных молекул либо очень малы, либо очень велики по сравнению с коэффициентами меньших молекул тех же гомологических рядов. Поэтому нахождение двухфазных систем с подходящими коэффициентами распределения становится более сложным. Нужно вводить новые компоненты, а для систем жидкость — жидкость необходимо работать вблизи критической точки при тщательном контроле температуры. Несмотря на это, были достигнуты существенные успехи с системами жидкость — жидкость и жидкость — твердое тело. В последнем случае в качестве неподвижной фазы применяют окись алюминия, фосфат кальция или ионообменные смолы, а в подвижные водные фазы вводят соли и органические растворители.

Вторая трудность связана с пористой природой многих материалов, используемых в хроматографии. При использовании таких материалов, как древесный уголь, силикагель, крахмал, целлюлоза или ионообменные

смолы, большие молекулы часто не могут проникнуть внутрь зерен или волокон вследствие эффекта молекулярного сита. Наблюдаются также медленное достижение равновесия и необратимость адсорбции. Эти эффекты используют для избирательного удаления молекул меньшего размера из раствора [102]. Наиболее успешно хроматографию больших молекул проводят на твердых адсорбентах. Ионообменные смолы при использовании прочно сшиваются, препятствуя проникновению в зерна веществ, адсорбирующихся на поверхности. Аналогичным образом при получении хроматограмм жидкость — жидкость для набивки колонок используют такие вещества, как кизельгур, частицы которого обволакиваются каплями неподвижной фазы, но не адсорбируют ее.

Еще одной трудностью является отсутствие теории хроматографии веществ с непрерывным распределением молекулярных частиц, разработка которой очень сложна.

Если разделение полимера в колонке зависит прежде всего от различий в адсорбции, то скорость течения через колонку должна быть чрезвычайно мала, чтобы достиглось адсорбционное равновесие. Типичная кривая медленной адсорбции показана на рис. 157, где количество адсорбированного вещества дано как функция времени адсорбции.

## V. ПРИМЕНЕНИЕ К ПОЛИМЕРНЫМ ВЕЩЕСТВАМ

### 1. ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ

#### А. Целлюлозные полимеры

Марк и Саито [85] впервые установили, что хроматографическую адсорбцию можно применять для фракционирования высокополимеров. Они применили метод для фракционирования ацетилцеллюлозы в ацетоновом растворе. При этом в качестве фильтрующей среды использовали стеклянную вату и асбест и три слоя порошка животного угля, разделенные в стеклянной трубке кусочками льняного полотна. Раствор ацетилцеллюлозы в ацетоне пропускали через колонку под давлением; после промывки чистым ацетоном фильтрат и промывную жидкость соединяли и выпаривали. Для вымывания адсорбированного полимера из трех слоев угля после их извлечения из стеклянной трубки использовали диоксан. Измерения вязкости и определение содержания ацетильных групп в различных фракциях показали, что на угле адсорбируется преимущественно низкомолекулярная часть ацетилцеллюлозы.

Этот результат был позднее подтвержден Леви и Гиера [81]. Эти авторы нашли, что диацетат целлюлозы можно фракционировать хроматографически, однако триацетат целлюлозы не фракционируется, хотя и адсорбируется в такой же степени. Они рекомендуют использовать смесь эфира со спиртом 2 : 1 в качестве растворителя для хроматографического фракционирования нитроцеллюлозы на животном угле, применяемом в качестве адсорбента.

Дезру [32] осадил нитрат и ацетат целлюлозы на инертном носителе в колонке и фракционным промыванием осуществил разделение по молекулярным весам. В этом процессе либо при постоянной температуре варьировали состав промывающей смеси растворитель — осадитель, либо при постоянном составе растворителя повышали температуру колонки.

Клэссон С. и Клэссон И. [29] сообщили, что, пользуясь методом фронтального анализа (раздел II-3), на угольных колонках можно получить

отдельные фракции нитроцеллюлозы из растворов в ацетоне и в смеси ацетона с метиловым спиртом. Брукс и Бэджер [18] исследовали распределение нитроцеллюлозы между фазами в двухфазных системах, состоящих из геля триацетата целлюлозы и смесей метилацетата и соразстворителя. Перспективной для применения при распределительном хроматографическом фракционировании нитроцеллюлозы оказалась система, в которой в качестве соразстворителей использовались метилацетат и вода. Ни одна смесь воды и метилацетата не давала системы, в которой можно было бы удобно осуществить количественное разделение нитратов целлюлозы с различными молекулярными весами. Было высказано предположение, что нужно использовать метод градиентного проявления (раздел II-1); проявляющий раствор сначала должен содержать большую объемную долю воды, а затем по мере вымывания фракций нитроцеллюлозы с последовательно возрастающим молекулярным весом содержание воды должно становиться все меньше и меньше.

Брукс и Бэджер [18] сообщили также о фракционировании высокомолекулярной нитроцеллюлозы на крахмальной колонке с использованием метода градиентного проявления. Проявление начинали смесью ацетона и циклогексана, после чего концентрацию циклогексана постепенно снижали. Заканчивали проявление колонки смесью ацетона с метиловым спиртом. Поскольку растворяющая способность проявляющей смеси увеличивалась, получали фракции с возрастающим молекулярным весом.

### Б. Смолы

Клэссон [27], используя метод фронтального анализа, получил кривые распределения по молекулярным весам для полиметилметакрилата и поливинилацетата. Кривая для поливинилацетата показана на рис. 158. Клэссон показал также, что кривая распределения по молекулярным весам для полиметилметакрилата, определенная хроматографически, имеет тот же общий вид, что и кривые, полученные фракционным осаждением и вискозиметрически. На высокую избирательность хроматографического метода указывает большее число пиков на кривой распределения, полученной хроматографически, чем на кривой, полученной ультрацентрифугированием.

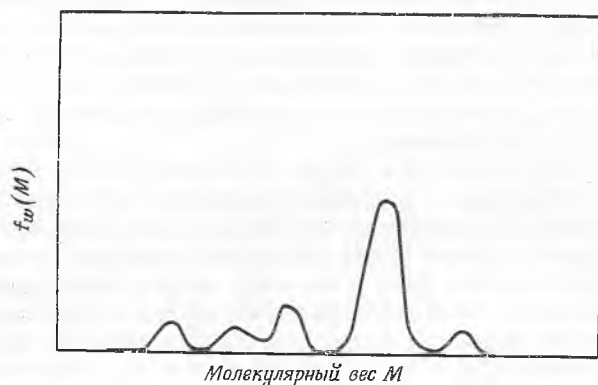
Распределение по молекулярным весам в различных образцах полиэтилена было исследовано Дезру и Шпигельсом [33], а также Франксом, Куке и Эллиотом [42]. Полимер осаждали в колонке на инертном носителе; разделение по молекулярным весам проводили фракционным вымыванием. Наблюдалось уменьшение вязкости менее растворимых полиэтиленовых фракций, объясненное окислением [42]. Генри [59] увеличил размеры прибора и заменил песок, использовавшийся в качестве инертного носителя, целитом с большой площадью поверхности, что позволило обрабатывать за один прием образцы весом 50 г. Полиэтилен разделяли на узкие фракции экстракцией в горячей колонке смесями *n*-ксилола и целлозоля.

Метод градиентного проявления в колонках из целита, поддерживаемых при 100° с помощью паровой рубашки, позволяет фракционировать нейлоновые полимеры с молекулярными весами 350 000 и 150 000 [135]. При комнатной температуре в качестве проявляющего растворителя для нейлона требуется 80%-ная муравьиная кислота, в то время как при 100° достаточно 40%-ной кислоты. Количество «хвостов», образующихся вследствие неравновесных условий, при этом понижается.

Полимер (0,5 г) растворяли в муравьиной кислоте и осторожно осаждали на тампон стеклянной ваты, медленно приливая воду. Тампон помещали



в верхнюю часть обогреваемой паром целитовой колонки и промывали водным раствором муравьиной кислоты постепенно возрастающей концентрации. Выходящий раствор собирали с помощью фракционного коллектора, после чего полимер во фракциях высаживали, центрифугировали, промывали водой, сушили и взвешивали. Измерения вязкости дают интервалы молекулярных весов в различных областях концентраций. Наблюдались три группы фракций с очень сильно различающимся молекулярным весом,



Р и с. 158. Распределение по молекулярным весам поливинилацетата, полученное методом фронтального анализа [27].

которые были разделены областями меньших концентраций и промежуточных молекулярных весов. Разделение молекулярного веса полимера по фракциям было достаточно велико, что делает перспективным использование этого метода для анализа полимеров.

Были также описаны обнадеживающие аналогичные опыты по фракционированию полистирола на колонке, заполненной порошкообразной целлюлозой и работавшей при  $100^\circ$  [135].

Имеется сообщение [6] о более успешном фракционировании полистирола, получившем название «кристаллизационная хроматография». Здесь используется различие в специфических силах взаимодействия между подобными молекулами, которые вызывают кристаллизацию. В этом методе колонку набивают совершенно инертным носителем, на котором исследуемое вещество может кристаллизоваться или осаждаться каким-либо другим способом с образованием неподвижной фазы. Вокруг колонки располагается температурная рубашка; верхняя часть колонки поддерживается при более высокой температуре, чем нижняя. Через колонку пропускают растворитель с непрерывно возрастающей растворяющей способностью. Можно видеть, что простое вещество, имеющее положительный температурный коэффициент растворимости, будет передвигаться вниз по колонке в состоянии непрерывного перехода между осажденной фазой и насыщенным раствором и наконец выйдет из колонки в виде раствора, насыщенного при температуре нижней части колонки. Полимер подвергается при этом многократному фракционному осаждению при последовательно уменьшающихся температурах. При данных условиях существует постоянное соотношение между молекулярным весом и объемом выходящего раствора. «Кристаллизационная хроматография» оказалась единственным пригодным для микроанализа методом.

Каплан [24, 25] с помощью этого метода на микроколонке, соединенной с непрерывным фракционным коллектором из полосок бумаги, фракционировал миллиграммовые количества полисаркозиндиметиламида. Те полимеры, которые можно пометить или окрасить, можно определять непосредственно на полоске методом развертки.

Система полистирол — циклогексан была использована Кригбаумом и Курцем [77] для установления связи между зависимостями молекулярного веса от температуры вымывания и от критической температуры смешения. С увеличением молекулярного веса полимера температура вымывания все в большей степени превышает критическую температуру смешения. Это можно приписать увеличению адсорбции полимера при увеличении его молекулярного веса, что ведет в свою очередь к увеличению тепловой энергии, необходимой для десорбции.

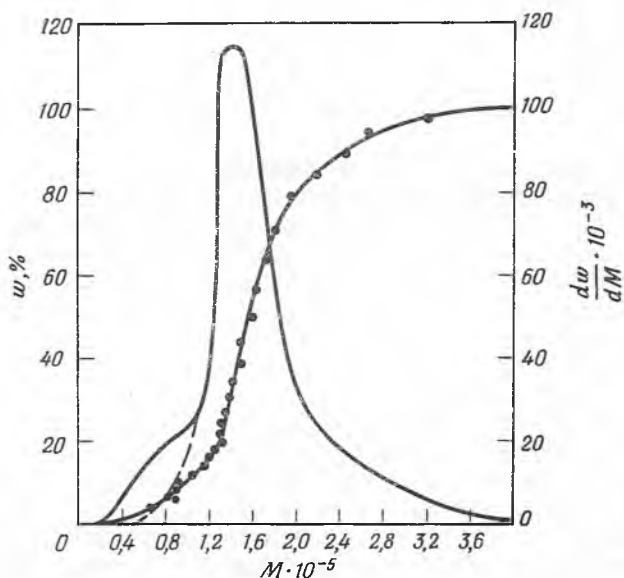
Кригбаум и Курц [77] пытались фракционировать кристаллический изотактический полистирол и полиакрилонитрил при значительно более низких температурах по сравнению с температурами плавления путем осаждения полимеров в колонке. Нагретый раствор полимера пропускали через колонку, которая была нагрета в верхней части и охлаждена в нижней. Разделение достигалось фракционным осаждением в колонке, а не фракционным вымыванием осажденной фазы. Предполагалось, что первоначальное аморфное разделение можно будет получить, воспользовавшись малой скоростью кристаллизации из разбавленных растворов. Метод осаждения на колонке не дает лучшего фракционирования полиакрилонитрила, чем обычное раздельное двухстадийное фракционирование. Однако для изотактического полистирола с молекулярным весом до  $1,5 \cdot 10^6$  было получено хорошее разделение на фракции. Полимер с молекулярными весами выше этого уровня стягивался в узкую полосу в верхней части колонки.

Шнейдер и сотр. [112] сообщили об улучшении метода Бейкера и Вильямса [6], который состоит в многостадийной операции экстракции — осаждения на колонке, и описали его применение для фракционирования полистирола. Они обнаружили, что утечка растворителей из стеклянных шлифов, соединяющих различные части системы, затрудняет контроль градиента растворителя или скорости протекания растворителя через колонку. Второй проблемой являлось выделение из растворителя, проходящего через нагретую зону в верхней части колонки, растворенного воздуха, который стремится разрушить набивку колонки. Прибор Шнейдера и сотрудников не имеет стеклянных шлифов. Смеситель соединен с колонкой стеклянными трубчатыми фитингами с внутренними прокладками из тефлона. Для присоединения капилляра к выходу колонки и для других соединений использовали нейлон. Система допускает хороший контроль за параметрами, важными для фракционирования. Регулирование скорости истечения с помощью капилляра позволяет получить низкие скорости истечения, необходимые для фракционирования при больших молекулярных весах. Колонка работает как замкнутая система, и при заполненном смесителе и отсутствии утечки для определения состава проявляющего растворителя и установления его связи с молекулярным весом полимера применимо простое уравнение.

Шнейдер с сотрудниками фракционировал образцы полистирола (молекулярный вес  $5 \cdot 10^5$ ) весом 0,4 и 2,0 г на хроматографических колонках диаметром 40 и 60 мм соответственно. Интегральные кривые распределения, полученные в этих двух опытах, совпали до весовой фракции 0,9, где молекулярный вес составлял  $1,2 \cdot 10^6$ . За этой точкой кривые очень слабо различались. Методика быстрого анализа фракций основывалась на одновре-

менном быстром высушивании отдельных фракций и измерении вязкости при одной концентрации на вискозиметре специальной конструкции.

Шнейдер и Холмс [113] сообщили о вполне удовлетворительном определении распределения по молекулярным весам почти монодисперсного полистирола, полученного в условиях, описанных Шварцем. Для таких почти монодисперсных образцов определение распределения по молекулярным весам обычным методом осаждения последовательных фракций является в лучшем случае очень длительной процедурой, а для образцов



Р и с. 159. Интегральная и дифференциальная кривые распределения для образца монодисперсного полистирола [113].

Общий вес  $w$  и его изменение с молекулярным весом  $dw/dM$  как функции молекулярного веса  $M$ .

с узким распределением это потребовало бы точного контроля экспериментальных условий и, возможно, повторного фракционирования для получения желаемой степени разрешения.

Условия фракционирования были следующими: вес образца 0,82 г; диаметр колонки, работающей между 10 и 60°, 40 мм; смеситель емкостью 1 л, заполненный смесью этилового спирта и метилэтилкетона 20 : 80, питался от резервуара, содержащего метилэтилкетон; объем фракций составлял 13 мл. На рис. 159 показана интегральная кривая распределения, построенная на основании обычного предположения, что измеренный молекулярный вес соответствует середине фракции. На этом же рисунке показана дифференциальная кривая распределения. Значение  $M_w$ , определенное из дифференциальной кривой распределения, равно  $1,6 \cdot 10^5$  и хорошо согласуется с величиной  $1,63 \cdot 10^5$  средневязкостного молекулярного веса, определенно-го на первоначальном образце. Вычисляя среднечисловой молекулярный вес по дифференциальной кривой распределения, Шнейдер и Холмс получили величину  $M_w/M_n = 1,17$ . Это лишь немного выше значения  $M_w/M_n$ , найденного Вааком и сотр. [132] для образцов полистирола, полученных подобным же образом, в которых  $M_n$  определяли осмометрически.

Йе и Фриш [136] сообщили о фракционировании полистирола на колонках из активированного угля. Полистирол в виде смеси (50 : 50) фракций молекулярного веса 60 000 и 1 500 000 наносили на колонку и определяли эффективность метилэтилкетона, толуола и тетралина в качестве проявляющих растворителей. Наиболее эффективными оказались смеси тетралина и толуола, имеющие переменный состав, причем начинают чистым толуолом и кончают чистым тетралином.

Пеппер и Резерфорд [102a] описали фракционирование полистирола в препаративных количествах (до 8 г) методом вымывания при градиенте температуры и состава растворителя на колонке с насадкой «баллотини»\*. Наиболее важным из отдельных факторов, влияющих на работу колонки, была концентрация полимера в проявителе. При оптимальных условиях объем проявителя в смесителе в 200 раз превышает объем полимерного образца.

Опубликованы данные [82] о фракционном разделении полимеров (полиметакрилатов, полиизобутилена и др.), применяемых в качестве добавок к смазочным маслам. В качестве адсорбентов использовали активированный уголь и коллоидную двуокись кремния. Растворителем и проявителем на начальной стадии служил 2-метилгептан, который на конечной стадии заменяли бензолом. Молекулярные веса разделенных фракций были определены со средней точностью  $\pm 300$ . Кривые зависимости процентного содержания фракций от молекулярного веса хорошо согласуются с кривыми, полученными методом фракционного осаждения.

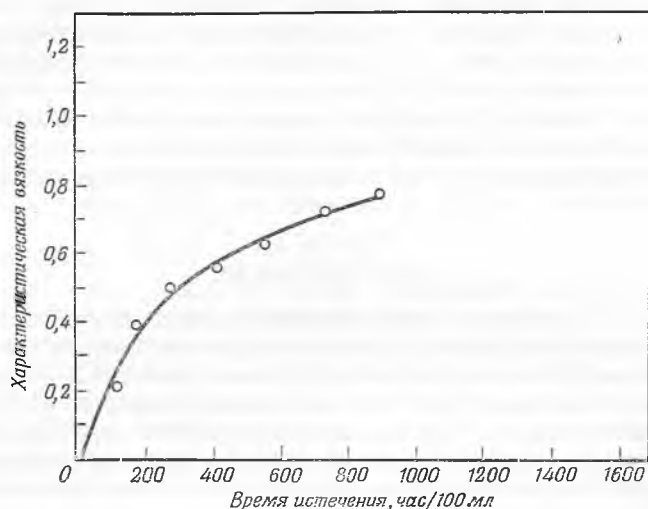
Фракционирование поли-1,6-гександиолсукцината производилось из бензольных растворов на колонках из мочевины [71]. Колонки были заключены в целлофан, так что их можно было разрезать на необходимое число частей. Каждую часть помещали затем в воду, после чего полимер высаживали в виде тонкого порошка. Характеристическую вязкость фракций измеряли в растворе в хлороформе. Подобным же образом на колонках из мочевины и тиомочевины фракционировали поливинилацетат и полистирол.

Брук [19] сообщил о хроматографическом фракционировании полиэтилентерефталата на колонках из активированного угля. Смесь трифторуксусной кислоты и хлороформа 20 : 80 (по объему) использовали как растворитель, а смесь тех же растворителей 10 : 90 (по объему) — как проявитель. Для фракционирования применяли большую хроматографическую колонку (66 × 9,1 см). В каждом опыте фракционировали приблизительно 10—15 г полимера. Описаны результаты по фракционированию смеси, содержащей 10% низкомолекулярного и 90% высокомолекулярного полимера. Используя автоматический коллектор фракций, собрали 50 фракций, содержащих приблизительно 60% всего образца. Из них восемь фракций были выбраны наугад для определения характеристической вязкости. Как показывает кривая зависимости на рис. 160, характеристическая вязкость повышается с увеличением суммарного времени истечения. Хотя на основании полученных данных нельзя сделать каких-либо определенных выводов о распределении по молекулярным весам в полиэтилентерефталате, результаты все же показывают, что этим методом можно разделять полимер на фракции, которые весьма существенно различаются по молекулярному весу.

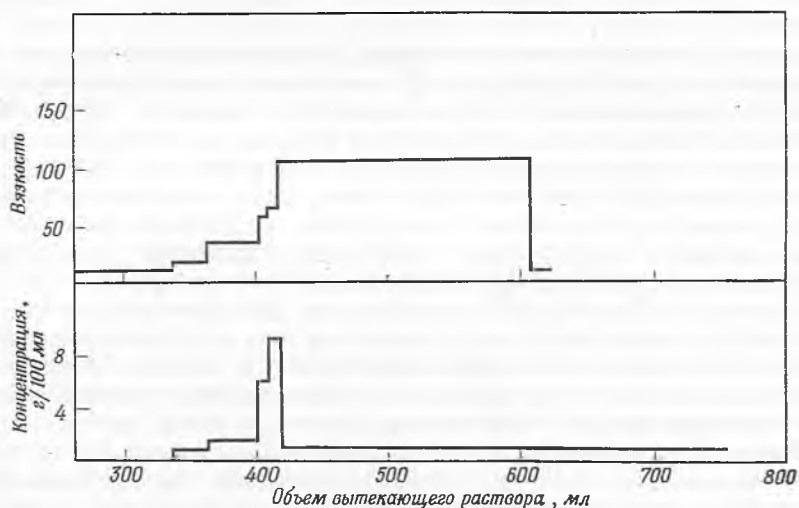
Хроматографическое фракционирование стереоблокполимеров описано Натта и сотр. [95]. Слабокристаллические стереоблокполимеры наносили на высококристаллический полимер. Полипропилен со степенью кристаллич-

\* Мелкие стеклянные бусинки. — Прим. ред.

ности 22% наносили на полипропилен с высокой изотактичностью и фракционировали изопропиловым эфиром вначале на фракции с уменьшающейся характеристической вязкостью. Этот метод обеспечивает разделение только



Р и с. 160. Изменение характеристической вязкости в зависимости от времени истечения для полиэтилентерефталата, фракционированного на колонке из активированного угля [19].



Р и с. 161. Анализ полиметилсилоксана методом градиентного проявления [8].

по признаку кристалличности. Можно полагать, что сочетание этого метода с избирательным растворением приведет к разделению как по кристалличности, так и по молекулярным весам.

Силиконовые полимеры фракционировали Баннистер, Филипс и Уильямс [8]. Эти исследователи отмывали полимеры на колонке из древесного

угля метанолом с помощью метода градиентного проявления. Градиент растворителя получали, применяя смеси этанола и метанола, этанола и эфира и, наконец, только эфир. Вымытый полимер собирали в автоматическом коллекторе фракций. Фракции полимера сушили, взвешивали и вновь растворяли в толуоле для вискозиметрических измерений. Типичный анализ показан на рис. 161, где отложены кривые вязкости и концентрации в зависимости от объема вытекающих растворов.

Во многих работах [49, 63, 69, 74—76] описано фракционирование полимеров адсорбцией на адсорбенте, перемешиваемом с раствором полимера. Хотя этот метод до некоторой степени близок к адсорбционной хроматографии, ни методика, ни его применение не будут здесь рассматриваться.

### В. Эластомеры

Ландлер [79] исследовал фракционирование полиизобутилена и сополимеров стирола с бутадиеном и бутадиена с акрилонитрилом. В качестве адсорбента была использована смесь 75% ламповой сажи ( $80 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и 25% крупнозернистого активированного угля. Активированный уголь предотвращал агломерацию ламповой сажи. Адсорбент внутри колонки был разделен на три слоя по 10 г каждый. Полимер адсорбировался из плохого растворителя, представлявшего собой смесь толуола и метанола, в которой количество спирта было немного ниже предела осаждения. После фильтрования колонку промывали смесью того же состава, что и исходный раствор. Промывку заканчивали тогда, когда промывная жидкость больше не содержала полимера. Три адсорбирующих слоя извлекали из колонки и адсорбированный полимер вымывали хорошими растворителями (толуол, четыреххлористый углерод и бензол). Затем полимеры классифицировали по их характеристической вязкости.

Ландлер сделал следующие выводы: 1) фракционирование эластомеров этим методом вполне осуществимо; 2) при низких концентрациях адсорбируются преимущественно низкомолекулярные полимеры, в то время как при высоких концентрациях наблюдается обратное явление; 3) ненасыщенные полимеры деструктурируют во время фильтрования, что приводит к снижению среднего молекулярного веса; 4) чем выше концентрация полимера в исходном растворе, тем больше количество адсорбированного полимера; 5) часть полимера фиксируется в результате химического присоединения к адсорбенту и не может быть извлечена.

Кольтгоф и Гутмахер [76] попытались фракционировать сополимер стирола с бутадиеном (SBR), используя колонку из активированного угля (печная сажа «филблэк-А») и метод фронтального анализа Тизелиуса. Они осуществили частичное фракционирование, обнаружив при этом, что сорбируется преимущественно высокомолекулярное вещество.

Возможность применения хроматографических колонок для фракционирования натурального каучука довольно полно была изучена Каджели [23]. Бензолный раствор каучука в атмосфере азота наносили на предварительно высушенную угольную колонку. Систему защищали от света и поддерживали при постоянной температуре, равной  $18^\circ$ . Колонку проявляли бензолом. В колонке адсорбируется несколько больше 80% вводимого каучука. Уголь извлекали из стеклянной хроматографической трубки и разделяли на три цилиндрические части, которые в свою очередь экстрагировали смесью четыреххлористого углерода и сероуглерода (1:1). Измерения вязкости показали, что этим методом можно проводить фракционирование.

## 2. РАЗДЕЛЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

### А. Природные смолы

С помощью хроматографии на бумаге были идентифицированы и разделены на компоненты природные смолы [91]. Бумагу ватман № 1 смачивали водным раствором изопропанола, насыщенным керосином. Для проявления окраски хроматограмму обрабатывали 50%-ным раствором фенола в четыреххлористом углероде и затем парами брома. Были проанализированы следующие смолы: даммара, мастикс, сандарак, канифоль, элеме и копал.

### Б. Белки

В последние годы, помимо обычных физических и химических критериев, поведение белков при хроматографировании стали использовать как важную характеристику для оценки чистоты белков. Опубликовано несколько превосходных обзорных статей по хроматографии белков [94, 122]. Разделение белков хроматографическими методами усложняется склонностью многих белков денатурироваться во время хроматографирования. Это ограничивает исследование мягкими адсорбентами и средами, свободными от таких детергентов и других органических растворителей, которые в других случаях являются желательными проявителями. Чувствительность методики была продемонстрирована рядом тщательно проведенных исследований.

Применение ионообменной хроматографии оказалось успешным для таких важных сравнительно низкомолекулярных белков, как лизоцим [123], рибонуклеаза [60], цитохром С [83, 96], химотрипсиноген [61], инсулин [14] и папаин [73]. В каждом случае разделение производили на смоле IRC-50 в карбоксильной форме. Разделение смеси белков яичного белка на три компонента было произведено с помощью фронтального анализа на смоле дауэкс-50 [115, 116]. Одновременный электрофоретический анализ исходной альбуминовой фракции подтвердил присутствие трех основных компонентов. Бордман и Партридж [11—13] распространили ионообменную методику на разделение таких больших молекул, как СО-гемоглобин быка и СО-гемоглобин плода овцы. Денатурация была доведена до минимума тем, что работу проводили вблизи 0°.

Описано распределительное хроматографическое фракционирование рибонуклеазы на кизельгуре («хифло суперсел») в качестве носителя для неподвижной фазы [88]. Использувавшиеся смеси растворителей [вода 56%,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  20%, целлозолв 24%] были выбраны по фазовой диаграмме. При работе органическая фаза была неподвижной, а водная фаза — подвижной. Было найдено, что рибонуклеаза содержит два ферментноактивных компонента в соотношении 10 : 1. Аналогичная хроматографическая методика была применена к инсулину [108].

Тизелиус [126] сообщил, что белки, ферменты и другие высокомолекулярные вещества в присутствии растворов солей адсорбируются весьма сильно на некоторых адсорбентах, которые в растворах, не содержащих соли, имеют очень слабое сродство к этим веществам или вообще не адсорбируют их. Шепарду и Тизелиусу [114] удалось полностью адсорбировать овальбумин и сывороточный альбумин на колонке из силикагеля путем увеличения ионной силы растворов, из которых адсорбировались белки. В той же лаборатории была исследована распределительная хроматография ряда белков на колонках из фосфата кальция [128].

Собер и сотр. [103, 117] описали получение удовлетворительных адсорбентов из порошка  $\alpha$ -целлюлозы, которому можно придать анионо- или катионообменные свойства. Имеется сообщение об адсорбции и вымывании относительно больших количеств белков в мягких условиях. Сильнощелочную целлюлозу обрабатывали хлоруксусной кислотой с целью получения катионообменника (КМ-целлюлозы) или 2-хлор-N,N-диэтиламинам, чтобы получить анионообменник (ДЭАЭ-полицел). Эти адсорбенты имеют белый цвет и обладают очень хорошими физическими и механическими свойствами. Опыты с сывороткой лошади показали, что разрешающая способность этих адсорбентов больше, чем разрешающая способность при обычном электрофорезе [117].

Бомен и Уэстланд [15] описали методику применения дауэкса-2. Они приводят приблизительные данные для проявительного анализа девятнадцати белков.

Были проведены некоторые разделения белковых молекул с помощью хроматографии на бумаге, хотя, как правило, разделение происходит плохо, с перекрывающимися полосами. Франклин и Квостел [43], используя для проявления хроматограмм буферные водные растворы солей, разделили смесь папаина и казеина с помощью двухмерного метода. Эти исследователи в качестве индикатора использовали гемин. Присутствие комплекса белок — гемин на бумаге легко можно обнаружить с помощью реактива бензидин — перекись водорода. Было показано, что сыворотка человека содержит от 6 до 10 фракций белка.

Аналогичные способы локализации белков на бумажных хроматограммах были разработаны Джонсом и Михаэлем [70], которые использовали кислотный краситель, обладающий сродством к белкам, но не к целлюлозным волокнам. Белки обнаруживаются в виде пятен фиолетового цвета на белом фоне.

Фентон [39] описал подобную методику хроматографии на бумаге для определения инсулина.

На колонке, состоящей из сложенной фильтровальной бумаги, было проведено разделение довольно большого количества ферментов [78]. Колонки такого типа получили название «хроматопачки» [10]. После нанесения смеси белков в качестве проявителя применяли 20%-ный раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Добавляя из капельной воронки воду или сильно разбавленный раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , создавали градиент концентрации. Таким образом, для разделения белков использовали все более и более разбавленный раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

### 3. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Если пиролизат полимера подвергнуть газовой распределительной хроматографии, то на хроматограмме образуется характерный набор пиков, который можно использовать для идентификации. Не обязательно идентифицировать отдельные компоненты, можно ограничиться рассмотрением совокупности пиков в целом.

Одним из первых сообщений о подобном анализе явилась работа Дэвисона и сотр. [31]. Полимер подвергали пиролизу при  $650^\circ$  в токе азота и конденсировали продукты пиролиза. Фракцию, кипящую ниже  $100^\circ$ , подвергали хроматографическому анализу на колонке, содержащей целит и динонилфталат. По хроматограммам можно было легко различить полимеры этил- и метилакрилата. Описано [3, 51a] хроматографическое определение газов, выделяющихся из полиэтилена, поливинилацетата, фенольных смол, полиметилметакрилата и полиэфиров.



Были идентифицированы различные сополимеры, содержащие 50, 90 и 99% метилметакрилата [80а, 120]. Поскольку при деструкции полиметилметакрилата единственным продуктом деполимеризации является мономер, хроматограммы всех метилметакрилатных сополимеров будут содержать один пик этого компонента и ряд других пиков, связанных с другими компонентами.

Благодаря различному количеству продуктов деструкции, образующихся при пиролизе, с помощью газовой хроматографии можно отличить гомогенные сополимеры от механических смесей того же состава [120]. На рис. 162 приведен пример полученных хроматограмм.

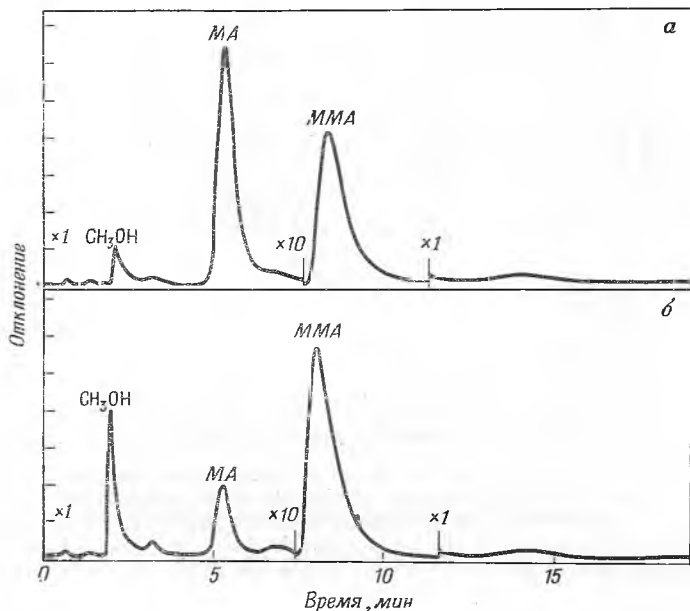


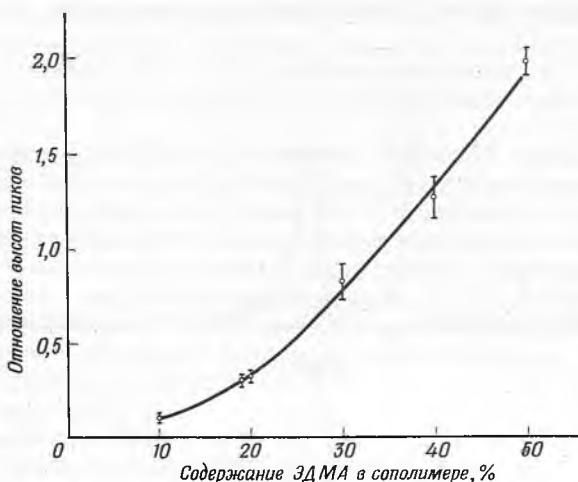
Рис. 162. Сравнение газовых хроматограмм продуктов пиролиза, полученных из гомогенных сополимеров и из механических смесей тех же полимеров [120].

а — сополимер метилметакрилата (80%) и метилакрилата (20%);  
б — смесь полимеров: метилметакрилат (80%) и метилакрилат (20%).

В работе Страссбергера и сотр. [120] опубликованы также результаты количественного анализа двух сополимерных систем: метилметакрилат — метилакрилат и метилметакрилат — этилендиметакрилат. На рис. 163 приведена кривая зависимости отношений высот пиков от состава последней сополимерной системы. Для каждого из указанных составов исследовали четыре образца. Приведены средние значения и стандартные отклонения для каждого состава. Кривая проведена по средним значениям; вертикальные черточки соответствуют стандартным отклонениям в обе стороны. Эти отклонения выражают точность отдельного анализа сополимерного образца неизвестного состава. Состав сополимера можно было определить с точностью  $\pm 2 \div 3\%$  в верхней части кривой и  $\pm 1\%$ , когда содержание полиметилметакрилата не превышало 20%. Эти исследователи нашли, что расхождение обусловлено в основном методом или механизмом деполимеризации, несмотря на то что деполимеризация проводилась в одинаковых условиях. Они сообщают о своем намерении модифицировать систему ввода

в хроматографическую колонку, чтобы продукты разложения, образующиеся при пиролизе полимера на раскаленной проволоке, попадали непосредственно в колонку. Радель и Штруц [109] сообщили о вполне удовлетворительных результатах, полученных для акрилатных и метакрилатных полимеров в системе, где пиролизная камера составляет одно целое с колонкой для газовой хроматографии.

Хаслам и Джеффс [56] опубликовали данные о практическом применении методов газовой хроматографии в лаборатории анализа пластиков. Методом газо-жидкостной хроматографии определяли примеси в мономерном



Р и с. 163. Кривая хроматографического анализа ряда пиролизованных сополимеров метилметакрилата (ММА) и этилендиметакрилата (ЭДМА) [120].

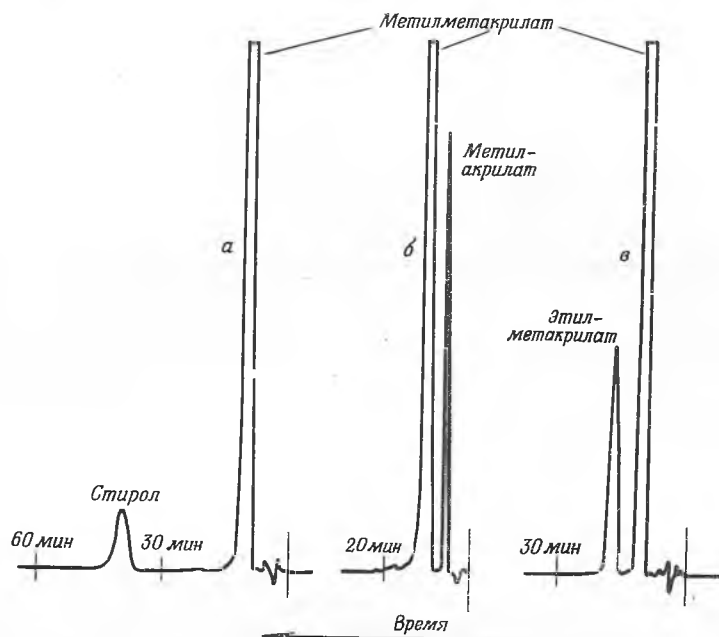
$$\text{Отношение} = \frac{\text{Пик ЭДМА}}{\text{Пик ЭДМА} + \text{Пик ММА}}$$

метилметакрилате, полученном синтетически или деполимеризацией полиметилметакрилата. На рис. 164 показаны хроматограммы продуктов деполимеризации, полученных из сополимеров метилметакрилата, содержащих около 4% стирола, 9% метилакрилата и 6% этилметакрилата. Хаслам и Джеффс [57] применили также метод газо-жидкостной хроматографии для идентификации растворителей, присутствующих в клеях.

Количественное определение полимеров этиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот в метилметакрилатных сополимерах при небольшом их содержании сопряжено с трудностями. Тем не менее Хаслам и сотр. [58] недавно разработали методику превращения алкоксигрупп в соответствующие иодиды на основе метода Истербрука и Гамильтона [37] с последующим разделением иодидов с помощью газо-жидкостной хроматографии. Летучие иодиды поглощаются *n*-гептаном, к которому добавляют затем в качестве внутренних эталонов для газо-жидкостной хроматографии хлористый метилен и хлористый этилиден. В результате трех независимых определений количество полиэтилакрилата в сополимере, содержащем 90% полиметилметакрилата и 9% полиэтилакрилата, найдено равным 9,07, 9,04 и 9,09% соответственно. Для сополимера, который содержал 97% полиметилметакрилата и 3% полиэтилакрилата, получены значения 2,96, 3,15 и 3,09%.

Эйерс [4] сообщил о разделении и последующей идентификации полиамидов. С помощью распределительной хроматографии на бумаге с исполь-

зованием в качестве растворителя смеси муравьиной кислоты и воды были разделены поликапроамид, полимер гексаметилендиамина и адипиновой кислоты, полимер гексаметилендиамина и себациновой кислоты (найлоны 6, 66 и 610 соответственно), полиуретан (перлон U) и полиамидные сополимеры. Эта методика исключает длительный гидролиз найлонов. Проявленные хроматограммы окрашивают в растворе солацетовым прочным голубым,



Р и с. 164. Газовые хроматограммы продуктов пиролиза сополимеров метилметакрилата, содержащих стирол, метилакрилат и этилметакрилат [56].

после чего найлоны обнаруживаются в виде темно-синих пятен. При промывании хроматограмм сразу же после окрашивания в теплой проточной воде окраска фона исчезает и найлоновые пятна становятся ясно видимыми. Для идентификации неизвестный полиамид можно сравнивать с известными полимерами, проявленными одновременно. Механические смеси полимеров можно отличить от сополимеров. Соплимеры дают единые пятна, тогда как смеси отчетливо разделяются на пятна, которые по величинам  $R_f$  соответствуют индивидуальным компонентам. Эйерс [5] утверждает, что его методика является идеальной пробой на протекающие блок-сополимеризации, в то время как рентгеновский и инфракрасный анализы для этого, по-видимому, неприменимы.

Методы хроматографии на бумаге позволяют глубоко проникнуть в механизм образования фенольных смол. Точная идентификация продуктов, образующихся в ходе конденсации фенола и формальдегида, длительное время являлась трудной и основной проблемой для химиков, занимающихся исследованием и технологией смол. Несколько исследователей [45—48, 89, 110, 111] успешно разделили на бумажных хроматограммах метил-ольные производные, образующиеся при конденсации фенола с формальдегидом. Фримену [46] удалось доказать присутствие 2,4,6-триметил-о-лфенола, 2,4-диметил-о-лфенола и 2,6-диметил-о-лфенола, а также *n*-оксибензилового

спирта, салигенина и остаточного фенола в смесях фенола и формальдегида, катализируемых щелочами. В качестве растворителя для разделения Фримен применял смесь бутанола с водным раствором аммиака, а для локализации пятен — diaзониевый индикатор. Сето и Озаки [111] нашли, что хроматограммы удобно проявлять в одном направлении водой, а в другом смесью растворителей — бензола, ацетона и воды.

#### 4. АНАЛИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

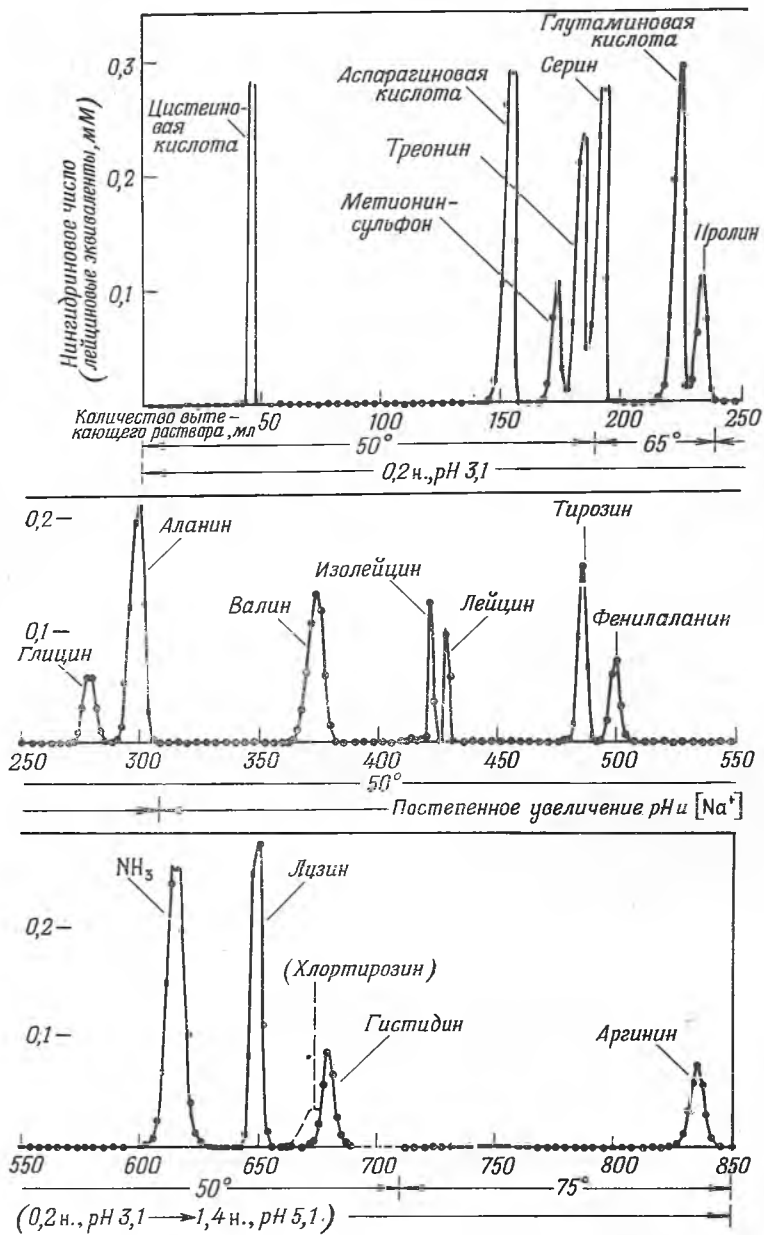
##### А. Аминокислоты из белков

Имеется ряд детальных обзоров, охватывающих применение хроматографии для анализа аминокислот, извлеченных из белков гидролитическими методами [89, 127, 134]. Читатель может найти в этих обзорах сведения об анализе отдельных белков. Достаточно указать на то, что в настоящее время количественно наиболее точным является метод, разработанный Муром и Стейном [93]. В этом методе применен градиентный проявительный анализ на ионообменных колонках из сульфированного полистирола. На рис. 165 показан типичный пример [62] превосходного разделения, осуществленного этим методом. Если применение сложной аппаратуры нецелесообразно, то хроматография на бумаге вполне применима для анализа белковых гидролизатов [7, 10, 30, 80].

##### Б. Синтетические волокна

Опубликованы данные [107] по хроматографическому качественному анализу найлонов 66, 6 и 11. Образец гидролизовали серной кислотой с образованием твердой фракции, состоявшей из адипиновой кислоты и сульфата аминоундекановой кислоты, и жидкой фракции, состоявшей из сульфатов гексаметилендиамин и аминокaproновой кислоты. Твердую фракцию растворяли в 98%-ной муравьиной кислоте и хроматографировали на бумаге ватман № 1. Жидкую фракцию пропускали через анионообменную смолу и проявляли смесью пропилового спирта, концентрированного водного раствора аммиака и воды (6 : 3 : 1). Бумажные хроматограммы сушили на воздухе, прогревали 15 мин при 105° и обрызгивали нингидрином для проявления аминов и смесью анилина и ксилола для определения кислых продуктов.

Имеются сообщения [3а, 20, 40, 121, 137, 138] о нескольких других методиках хроматографии на бумаге для качественного анализа аминов и дикарбоновых кислот из гидролизатов синтетических волокон полиамидного и полиэфирного типа. Гидролизаты перлона L (поликапролактан), найлона 66 и перлона U (полиуретан) были исследованы на содержание  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты и гексаметилендиамина. Описан метод определения солянокислого гексаметилендиамина в присутствии гидрохлорида  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты [55] с помощью ионообменной смолы амберлит IRA-400. Пфафф [104] использовал хроматографию на бумаге для анализа синтетических смол в текстильных изделиях. Ткань тщательно экстрагировали четыреххлористым углеродом, горячим спиртом, горячей водой и затем кипятили в 1%-ном растворе HCl. Аликвотные части неизвестной смолы и контрольной смолы, гидролизованные одинаковым образом, наносили на бумагу и хроматографировали. Тетраметилолацетилендимочевина и эпоксидные смолы не дают удобных для использования хроматограмм.



Р и с. 165. Распределительная хроматограмма аминокислот в кислом гидролизате рибонуклеазы, окисленной надмуравьиной кислотой [62].

Рабочая температура колонки (дауэкс 50-Х4) и рН проявляющего раствора изменялись, как указано.

### В. Целлюлоза

Паризо и Дермино [97] хроматографировали растворы гидролизованной целлюлозы на бумаге ватман № 2, чтобы выяснить распределение пентоз вдоль главной цепи. Пятна от сахаров проявляли раствором анилин — кислый фталат.

### Г. Каучуковые смеси

Данкел, Форд и Макатир [36] применили распределительную хроматографию на силикагеле для анализа масляных наполнителей в каучуке SBR. Неароматическую часть масла вымывали из колонки *n*-гептаном, после чего ароматические соединения извлекали бензолом, свободным от тиофена, а остающиеся на колонке полярные компоненты (неуглеводородные соединения) — пиридином.

Самую первую полную схему для анализа вулканизатов каучуков разработали Беллами, Лори и Пресс [9]. Ацетоновый экстракт каучука концентрировали досуха, вновь растворяли в бензоле и хроматографировали на колонке из окиси алюминия. После проявления хроматограммы различные элюированные фракции хроматографировали в присутствии олеата кобальта. Этим авторам удалось добиться эффективного разделения воска, жирных кислот, ускорителей и антиоксидантов не только друг от друга, но и от природных окрашивающих примесей и от продуктов деструкции. Зейп [141—143] предпочитает извлекать из ацетонового экстракта кислотные или щелочные компоненты, которые затем хроматографируют. При хроматографировании на колонке из окиси алюминия происходят более значительные химические превращения, чем предполагалось ранее [133]. После того как достигнуто некоторое разделение, для идентификации лучше всего использовать инфракрасный спектрометр, если он имеется в распоряжении исследователя.

Уэйк [133] собрал полную сводку детальных методик разделения ускорителей и антиоксидантов, насчитывающую более 300 названий промышленных продуктов. Ряд таких веществ, рассмотренных в нескольких работах, посвященных этому вопросу, приведен в табл. 52. Другие схемы хромато-

Таблица 52

Схемы хроматографического анализа для ускорителей и антиоксидантов [133]

Авторы	Дата	Число ускорителей	Число антиоксидантов
Беллами, Лори и Пресс [9]	1947 г.	5	7
Манн [83]	1951 г.	12	6
Паркер и Бериман [99]	1952 г.	15	10
Паркер и Бериман [100]	1954 г.	11	—
Зейп [141]	1955 г.	39	23
Мякш и Прёлс [90]	1956 г.	27	7

графического разделения приведены в работах [17, 21, 41, 53, 84, 98]. Необходимо указать, что, хотя можно определить принадлежность ускорителя или антиоксиданта к определенному классу соединений, данные для их точной идентификации могут отсутствовать в литературе. Анализ усложняют также многочисленные и разнообразные продукты разложения, которые образуются во время вулканизации из ускорителей и в процессе старения из антиоксидантов.

#### Д. Пластификаторы

Барнс [22] показал, что в некоторых случаях можно осуществить разделение эфирных пластификаторов и, таким образом, идентифицировать эти компоненты пластиков. Разделяются смеси, состоящие из гомологов одного и того же эфира, которые в гомологическом ряду находятся не очень близко друг от друга, например дибутил- и диоктилфталаты. Диэтил- и дибутилфталаты разделить не удается. Различные эфиры, которые содержатся в смесях, поддающихся разделению, должны иметь разные кислотные радикалы, чтобы их можно было идентифицировать. Барнс в качестве неподвижной фазы использовал бумагу, обработанную поливинилхлоридом, а в качестве проявляющего растворителя — смесь пиридина, аммиака, изопропилового спирта и воды (3 : 2 : 3 : 1 по объему). Пятна локализовали погружением бумаги в раствор универсального индикатора ВДН. Для устранения разброса Барнс каждый раз параллельно с другими пластификаторами получал хроматограмму трикрезилфосфата и вводил линейную поправку на величину  $R_f$  для данного пластификатора в соответствии с отклонением величины  $R_f$  для трикрезилфосфата от 0,66. Некоторые значения  $R_f$ , полученные Барнсом, приведены в табл. 53.

Качественную идентификацию пластификаторов можно получить также с помощью хроматографии на бумаге кислот и спиртов, образующихся при их гидролизе [29a].

Таблица 53

Значения  $R_f$  для эфирных пластификаторов [22]

Пластификатор	$R_f$	Пластификатор	$R_f$
Фосфаты		Адипаты	
Трикрезил (с высоким содержанием <i>мета</i> -изомера)	0,66	Диоктил	0,39
Трикрезил (смесь изомеров)	0,64	Динонил	0,33
Триксилил	0,57	Себацинаты	
Толилдифенил	0,76	Диэтил	0,72
Три(этилфенил)	0,59	Дибутил	0,59
Фталаты		Дигексил	0,37
Дибутил	0,66	Диоктил	0,21
Диамил	0,61	Динонил	0,14
Дигексил	0,54		
Диоктил	0,43		
Динонил	0,42		

Метод анализа смешанных пластификаторов состоит в разделении пластификаторов на хроматографической колонке и полуколичественном определении разделенных компонентов с помощью инфракрасной спектроскопии [22a].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Adams C. E., Gernard M. O., Kimberlin C. N., Jr., *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 2458 (1954).
2. Alm R. S., Williams R. J. P., Tiselius A., *Acta Chem. Scand.*, **6**, 826 (1952).
3. Angelis G. D., Ippoliti P., Spina N., *Ricerca Sci.*, **28**, 1444 (1958); *C. A.*, **53**, 4803 (1959).
- 3a. Arendt I., Schenck H. J., *Kunststoffe*, **48**, 111 (1958).
4. Ayers C., *Analyst*, **78**, 382 (1953).
5. Ayers C., *J. Appl. Chem.*, **4**, 444 (1954).
6. Baker C. A., Williams R. J. P., *J. Chem. Soc.*, **1956**, 2352.
7. Balston J., Talbot B., *A Guide to Filter Paper and Cellulose Powder Chromatography*, H. Reeve Angel, London, 1952.
8. Bannister D. W., Phillips C. S. G., Williams R. J. P., *Anal. Chem.*, **26**, 1451 (1954).
9. Bellamy L., Lawrie J., Press E., *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **22**, 308 (1947).
10. Блок Р., Лестранис Р., Цвейг Г., *Хроматография на бумаге*, Издательство МГУ, Москва, 1954.
11. Boardman N. K., Partridge S. M., *Nature*, **171**, 208 (1953).
12. Boardman N. K., Partridge S. M., *J. Polymer Sci.*, **12**, 281 (1954).
13. Boardman N. K., Partridge S. M., *Biochem. J.*, **59**, 543 (1959).
14. Boardman N. K., *J. Chromatog.*, **2**, 398 (1955).
15. Boman H. G., Westlund L. E., *Arch. Biochem. Biophys.*, **64**, 217 (1956).
16. Brimley R. C., Barrett F. C., *Practical Chromatography*, Reinhold Publishing Corp., New York, Chapman and Hall, London, 1953.
17. Brock M. J., Louth G. D., *Rubber World*, **130**, 664 (1954).
18. Brooks M., Badger R., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1705, 4384 (1950).
19. Bruck S., *J. Polymer Sci.*, **32**, 519 (1959).
20. Bühler H., Zahn H., *Melliand Textilber.*, **36**, 980 (1955).
21. Бурмистров С., *Rubber Chem. and Technol.*, **25**, 157 (1952).
22. Burns W., *J. Appl. Chem.*, **5**, 599 (1955).
- 22a. Sachia M., Southwart D. M., Davison W. H. T., *J. Appl. Chem.*, **8**, 291 (1958).
23. Sajelli G., *Rubber Chem. and Technol.*, **12**, 762 (1939).
24. Caplan S. R., *Chromatographic Fractionation of Polymers*, in *Symposium on Techniques in Polymer Chemistry*, № 5, 1956, Royal Institute of Chemistry, London.
25. Caplan S. R., *J. Polymer Sci.*, **35**, 409 (1959).
26. Cassidy H., *Adsorption and Chromatography* (Vol. V of A. Weissberger, Ed., *Technique of Organic Chemistry*), Interscience, New York, 1951.
27. Claesson S., *Disc. Faraday Soc.*, **7**, 34, 321 (1949).
28. Claesson S., *Arkiv Kemi. Mineral. Geol.*, **23A**, № 1 (1946).
29. Claesson S., Claesson I., *Phys. Rev.*, **73**, 1221 (1948).
- 29a. Clarke A. D., Bagill G., *Brit. Plastics*, **31**, 16 (1958).
30. Cramer F., *Papier Chromatographie*, 2nd Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., Germany, 1953.
31. Davison W. H. T., Slaney S., Wragg A. L., *Chem. and Ind.* **1954**, 1356.
32. Desreux V., *Rec. trav. chim.*, **68**, 789 (1949).
33. Desreux V., Spiegels M., *Bull. soc. chim. Belg.*, **59**, 476 (1950).
34. Desty D. H., *Vapor Phase Chromatography*, Academic Press, New York, 1957.
35. Dimbat M., Porter P. E., Stross F. H., *Anal. Chem.*, **28**, 290 (1956).
36. Dunkel W., Ford F., McAteer J., *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 578 (1954).
37. Easterbrook W. C., Hamilton J. B., *Analyst*, **78**, 551 (1953).
38. Eggersten F. T., Knight H. S., Groennings S., *Anal. Chem.*, **28**, 303 (1956).
39. Fenton E. L., *Biochem. J.*, **71**, 507 (1959).
40. Fijolka P., Kayler R., Lenz I., *Kunststoffe*, **49**, 222 (1959).
41. Fink R., Field J. E., Cole J. O., Parks C. R., Hively R. A., *Anal. Chem.*, **26**, 435 (1954).



42. Francis P., Cooke R., Jr., Elliott J., *J. Polymer Sci.*, **31**, 453 (1958).
43. Franklin A. E., Quastel J. H., *Science*, **110**, 447 (1949).
44. Fredericks E. M., Brooks F. R., *Anal. Chem.*, **28**, 297 (1956).
45. Freeman J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6257 (1952).
46. Freeman J. H., *Anal. Chem.*, **24**, 955 (1952).
47. Freeman J. H., *Anal. Chem.*, **24**, 2001 (1952).
48. Freeman J. H., *Chem. Eng. News*, **33**, 4051 (1955).
49. Golub M., *J. Polymer Sci.*, **11**, 583 (1953).
50. Gordan A. H., Martin A. J. P., Syngge R. M. L., *Biochem. J.*, **37**, 79 (1943).
51. Griffiths J., James D., Phillips C., *Analyst*, **77**, 897 (1952).
- 51a. Guillet J. E., Wooten W. C., Combs R. L., *J. Appl. Polymer Sci.*, **3**, 61 (1960).
52. Hagdahl L., *Acta Chem. Scand.*, **2**, 574 (1948).
53. Hamazaki F., *J. Soc. Rubber Ind. Japan*, **23**, 302 (1950).
54. Hardy C. J., Pollard F. H., *J. Chromatography*, **2**, 1 (1959).
55. Haslam J., Clapsner M., *Analyst*, **76**, 33 (1951).
56. Haslam J., Jeffs A. R., *J. Appl. Chem.*, **7**, 24 (1957).
57. Haslam J., Jeffs A. R., *Analyst*, **83**, 455 (1958).
58. Haslam J., Hamilton J. B., Jeffs A. R., *Analyst*, **83**, 66 (1958).
59. Henry P., *J. Polymer Sci.*, **34**, 3 (1959).
60. Hirs C., Stein W. H., Moore S., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1893 (1951).
61. Hirs C., *J. Biol. Chem.*, **205**, 93 (1953).
62. Hirs C., *J. Biol. Chem.*, **219**, 611 (1956).
63. Hobden J., Jellinek H., *J. Polymer Sci.*, **11**, 365 (1953).
64. Isherwood F. A., *Biochem. J.*, **40**, 688 (1946).
65. James A. T., Martin A. J. P., *Biochem. J.*, **50**, 679 (1952).
66. James A. T., Martin A. J. P., *Biochem. J.*, **52**, 242 (1952).
67. James A. T., Martin A. J. P., *Analyst*, **77**, 915 (1952).
68. James A. T., Martin A. J. P., *Brit. Med. Bull.*, **10**, 170 (1954).
69. Jenckel E., Rumbach B., *Z. Elektrochem.*, **55**, 612 (1951); *C. A.*, **46**, 4882 (1952).
70. Jones J., Michael S., *Nature*, **165**, 685 (1950).
71. Kern W., Schmidt H., Steinwehr H. E., *Makromol. Chem.*, **16**, 74 (1955).
72. Кейлеманс А., Хроматография газов, Издатинлит, Москва, 1959.
73. Kimmel J. R., Smith E. L., *Advances in Enzymol.*, **19**, 281 (1957).
74. Kolthoff I., Gutmacher R., Kahn A., *J. Phys. and Coll. Chem.*, **55**, 1240 (1951).
75. Kolthoff I., Kahn A., *J. Phys. and Coll. Chem.*, **54**, 251 (1951).
76. Kolthoff I., Gutmacher R., *J. Phys. Chem.*, **56**, 740 (1952).
77. Krigbaum W., Kurz J., *J. Polymer Sci.*, **31**, 275 (1959).
78. Кристман М. Г., Лебедева М. Б., *Укр. биохим. ж.*, **22**, 430 (1950).
79. Landler I., *Rubber Chem. and Technol.*, **21**, 682 (1948).
80. Lederer E., Lederer M., *Chromatography*, Elsevier Publ., Paris, 1953.
- 80a. Lehman F., Brauer G., *Anal. Chem.*, **33**, 673 (1961).
81. Levi G. R., Giera A., *Gazz. chim. ital.*, **67**, 719 (1937); *C. A.*, **32**, 4327 (1938).
82. Лозиков Б. В., Каверина Н. И., Федянцева А. А., *Химия и технология топлива*, **3**, 51 (1956).
83. Mann J., *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **27**, 232 (1951).
84. Margoliash E., *Biochem. J.*, **56**, 535 (1954).
85. Mark H., Saito G., *Monatsh.*, **68**, 237 (1936); *C. A.* **31**, 252 (1937).
86. Martin A. J. P., *Symposia Biochem. Soc.*, **3**, 11 (1949).
87. Martin A. J. P., Syngge R. M. L., *Biochem. J.*, **35**, 1358 (1941).
88. Martin A. J. P., Porter R. R., *Biochem. J.*, **49**, 215 (1951).
89. Martin A. J. P., Syngge R. M. L., *Adv. Protein Chem.*, **2**, 1 (1945).
90. Miksch R., Prölss L., *Deut. Kautschuk-Ges. Vortragstag.*, Hamburg, 1956; *C. A.*, **50**, 14258 (1956).
91. Mills J., Werner A., *Nature*, **169**, 1064 (1952).
92. Moore S., Stein W., *J. Biol. Chem.*, **178**, 53 (1949).
93. Moore S., Stein W., *J. Biol. Chem.*, **192**, 663 (1951).
94. Moore S., Stein W., *Adv. Protein Chem.*, **11**, 191 (1956).
95. Natta G., Pegoraro M., Peraldo M., *Ricerca Sci.*, **28**, 1473 (1958); *C. A.*, **53**, 4802 (1959).
96. Paleus S., Niellands J. B., *Acta Chem. Scand.*, **4**, 1024 (1950).

97. Parisot A., Derminot J., Bull. inst. textile France, 77, 7 (1958); C. A., 53, 6623 (1959).
98. Parker C. A., Rubber Chem. and Technol., 26, 447 (1953).
99. Parker C. A., Berriman J. M., Trans. Inst. Rubber Ind., 28, 279 (1952).
100. Parker C. A., Berriman J. M., Trans. Inst. Rubber Ind., 30, 69 (1954).
101. Partridge S. M., Brimley R. C., Biochem. J., 48, 313 (1951).
102. Partridge S. M., Nature, 169, 496 (1952).
- 102a. Pepper D. C., Rutherford P. P., J. Appl. Polymer Sci., 2, 100 (1959).
103. Peterson E. A., Sober H. A., J. Am. Chem. Soc., 78, 751 (1956).
104. Pfaff K. H., Melliand Textilber., 40, 802 (1959); C. A., 53 19437 (1959).
105. Phillips C. S. G., Disc. Faraday Soc., 7, 241 (1949).
106. Филлипс К., Хроматография газов, Издатинлит, Москва, 1958.
107. Poles G., Preverati-Scandurra M. C., Tinctoria, 53, 509 (1957); C. A., 51, 5429 (1957).
108. Porter R. R., Biochem. J., 53, 320 (1953).
109. Radell E., Strutz H., Anal. Chem., 31, 1890 (1959).
110. Reese J., Kunststoffe, 45, 137 (1955); C. A., 49, 9323 (1955).
111. Seto S., Ozaki K., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 57, 309, 603, 687 (1954); C. A., 49, 4327, 6650, 9323 (1955).
112. Schneider N. S., Holmes L. G., Mijal C. F., Loconti J. D., J. Polymer Sci., 37, 551 (1959).
113. Schneider N. J., Holmes L. G., J. Polymer Sci., 38, 552 (1959).
114. Shepard C., Tiselius A., Disc. Faraday Soc., 7, 275 (1949).
115. Sober H., Kegeles G., Gutter F., Science, 110, 564 (1949).
116. Sober H., Kegeles G., Gutter F., J. Am. Chem. Soc., 74, 2734 (1952).
117. Sober H., Gutter F., Wyckoff M., Peterson E., J. Am. Chem. Soc., 78, 756 (1956).
118. Strain H., Chromatographic Adsorption Analysis, Interscience Publishers, New York, 1942.
119. Strain H., Frontiers in Chromatographic Analysis, in Frontiers in Colloid Chemistry, Interscience Publishers, New York, 1950.
120. Strassburger J., Brauer G., Tryon M., Forziati A., Anal. Chem., 32, 454 (1960).
121. Stühlen F., Horn H., Kunststoffe, 46, 63 (1956); C. A., 50, 7672 (1956).
122. Synge R. L. M., Principles of Chromatography, Proc. Intern. Wool Textile Research Conf., Melbourne, 1955 B, 238-248.
123. Tallan H. H., Stein W. H., J. Am. Chem. Soc., 73, 2976 (1951).
124. Tiselius A., Arkiv Kemi, Mineral. Geol., 14B, № 22 (1940); C. A., 35, 3553 (1941).
125. Tiselius A., Arkiv Kemi, Mineral. Geol., 16A, № 18 (1943); C. A., 38, 2895 (1944).
126. Tiselius A., Arkiv Kemi, Mineral. Geol., 26B, № 1 (1948); C. A., 43, 1624 (1949).
127. Tiselius A., Adv. Protein Chem., 3, 67 (1945).
128. Tiselius A., Hjerten S., Levin O., Arch. Biochem. Biophys., 65, 132 (1956).
129. Tristram G. R., Biochem. J., 40, 721 (1946).
130. Цвет М. С., Ber. deut. botan. Ges., 23, 316, 384 (1906).
131. Turner N. C., Petrol. Refiner., 22, 98 (1943).
132. Wack R., Rembaum A., Coombes J., Szwarc M., J. Am. Chem. Soc., 79, 2026 (1957).
133. Wake W. C., The Analysis of Rubber and Rubber-Like Polymers, Maclaren and Sons, London, 1958.
134. Wieland T., Die Chemie, 56, 213 (1943).
135. Williams R. J. P., Analyst, 77, 905 (1952).
136. Yeh Si-Jung, Frisch H., J. Polymer Sci., 27, 149 (1958).
137. Zahn H., Wolfe H., Melliand Textilber., 32, 317 (1951).
138. Zahn H., Rexforth E., Z. Anal. Chem., 148, 181 (1955); Analyt. Abstr., 3, 1055 (1956).
139. Zechmeister L., Cholnoky L., Principles and Practice of Chromatography John, Wiley and Sons, Inc., New York, 1943.
140. Zechmeister L., Progress in Chromatography 1938-47, Chapman and Hall, London, 1950.
141. Zijp J. W. H., Rubber Chem. and Technol., 30, 1175 (1957).
142. Zijp J. W. H., Rec. trav. chim., 75, 1053 (1956).
143. Zijp J. W. H., Chem. Weekblad, 51, 547 (1955).

# XI. ПОЛЯРОГРАФИЯ

*Г. М. Брауэр*

G. M. Brauer (National Bureau of Standards)

## I. ВВЕДЕНИЕ

Поляррография является электрохимическим методом, применимым для анализа растворимых полимеров. Этот метод, разработанный Гейровским [95] в Карловом университете в Праге около 1922 г., состоит в измерении токов, протекающих при известной разности потенциалов через ячейку, содержащую раствор электроактивных веществ. Electroдами в этой ячейке служат большая неполяризуемая поверхность ртути на дне и какой-либо микроэлектрод, обычно капельный ртутный электрод (КРЭ). Нанося на график силу тока в зависимости от соответствующего напряжения, получают кривую сила тока — напряжение. С помощью этой кривой можно производить одновременно качественный и количественный анализы материалов в водных и неводных растворах, если исследуемые вещества способны претерпевать катодное восстановление или анодное окисление. Поскольку концентрация анализируемых веществ очень мала (обычно  $10^{-6}$ — $10^{-2}$  M), поляррография является одним из наиболее чувствительных методов химического анализа.

Термин «поляррография» был введен Гейровским для описания процесса, состоящего в измерении зависимости сила тока — напряжение с помощью разработанного им автоматически записывающего прибора [100]. Позднее Кольтгоф и Лайтинен [145] для описания более общего процесса предложили термин «вольтамметрия», который указывает на то, что двумя измеряемыми величинами являются напряжение и ток. Первая из них дает качественную информацию о природе присутствующих электроактивных веществ, вторая указывает на их концентрацию.

Объем этой главы не позволяет детально рассмотреть принципы и аппаратуру поляррографии. Для более полного ознакомления с этим методом читатель отсылается к многочисленным превосходным монографиям, изданным на нескольких языках [39, 96, 97, 146, 177, 180, 188, 231, 234, 257, 276]. Разделы по поляррографии можно также найти в нескольких монографиях по физико-химическим методам анализа [51, 52, 65, 98, 169, 187, 211, 287] и по органическому анализу [60, 197]. Очень полезны два библиографических издания по поляррографической литературе [161, 228], а также периодические библиографические сборники Гейровского [99] и Тозини [258], так как они содержат исчерпывающие предметные и авторские указатели [235].

Полные обзоры Хьюма [107—109] по теории поляррографии, аппаратуре и методологии, Лайтинена [155—157] по амперометрическому титрованию и Вавзонека [281—283] по поляррографии органических соединений публикуются каждые два года в разделе, посвященном основным достижениям в области анализа, в журнале «Analytical Chemistry».

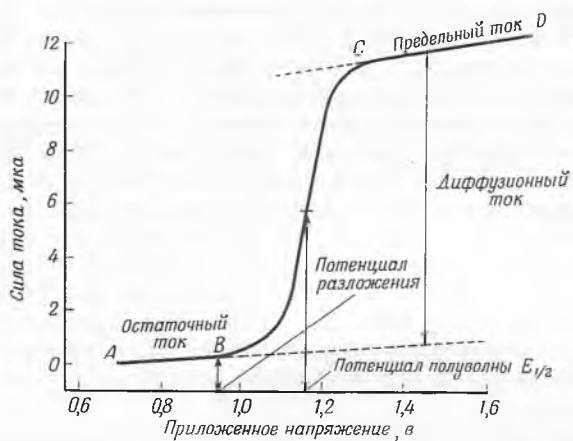
## II. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Г. М. Брауэр, П. Э. Слейд, мл.

G. M. Brauer, P. E. Slade, Jr.

### 1. ТЕОРИЯ

Полярография, соединяющая в себе черты потенциометрии и электролиза, все же отличается от них. Анализ проводится при таких условиях, что ток, вызванный диффузией ионов и последующим электролизом, может быть точно измерен. Получаемые кривые сила тока — напряжение показывают предельный ток, определяемый диффузией, величина которого непосредственно связана с концентрацией электроактивных частиц. В противоположность обычным электролитическим процессам полярографический



Р и с. 166. Типичная кривая сила тока — напряжение, полученная с капельным ртутным электродом.

электролиз длится недолго и никогда не проводится до конца. Действительно, принимают все меры для того, чтобы исходный раствор не изменялся под действием электрического тока. Это достигается применением микроэлектрода, погруженного в сравнительно большой объем раствора.

На рис. 166 показана типичная кривая сила тока — напряжение (полярограмма). Средняя точка S-образной полярографической кривой характеризует имеющуюся систему. В полярографии соотношение присутствующих на границе раздела микроэлектрода окислителя и восстановителя изменяется под действием электрического тока, т. е. в результате прямого присоединения или отнятия электронов. Происходящее изменение измеряют путем наблюдения потенциала, приобретаемого электродом. Необходимо отметить, что равновесие переноса электронов от электрода к границе раздела устанавливается мгновенно. Однако для установления равновесия между границей раздела и остальным раствором, связанного с миграцией и диффузией ионов, атомов и молекул, требуется сравнительно длительное время.

До появления полярографической волны протекает лишь небольшой остаточный ток, а концентрация электроактивного вещества на поверхности электрода такая же, как и во всем растворе. Когда приложенное напряже-

ние превышает потенциал разложения исследуемого вещества, на поверхности электрода начинается обмен электронов. По мере исчерпания вещества на границе раздела устанавливается градиент концентрации и начинается диффузия электроактивного вещества из объема раствора к границе раздела. При увеличении приложенного напряжения концентрация окислителя на границе раздела падает до нуля и ток полностью зависит от диффузии восстанавливаемого вещества из объема раствора.

Термодинамически обратимую окислительно-восстановительную реакцию можно записать в виде



где Ox — то же вещество, что и Red, но отличается от него числом электронов  $ne$ . Уравнение для сигмовидной или S-образной полярографической волны определяется следующим выражением типа уравнения Нернста:

$$E = E_{1/2} + (RT/nF) \ln [(i_d - i)/i], \quad (2)$$

где  $E$  — потенциал электрода;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $F$  — число Фарадея;  $i$  — ток, протекающий при потенциале  $E$ , приложенном к капельному ртутному электроду;  $i_d$  — диффузионный ток;  $E_{1/2}$  — потенциал полуволны, определяемый как потенциал, при котором полярографический ток равен половине предельного значения, т. е. когда  $i = 1/2 i_d$ . Потенциал полуволны определяют как точку перегиба кривой сила тока — напряжение, соответствующую половине расстояния между остаточным током и плато конечного предельного тока. Переводя в десятичные логарифмы и подставляя значения  $R$  и  $F$  в уравнение (2), получаем для  $25^\circ$

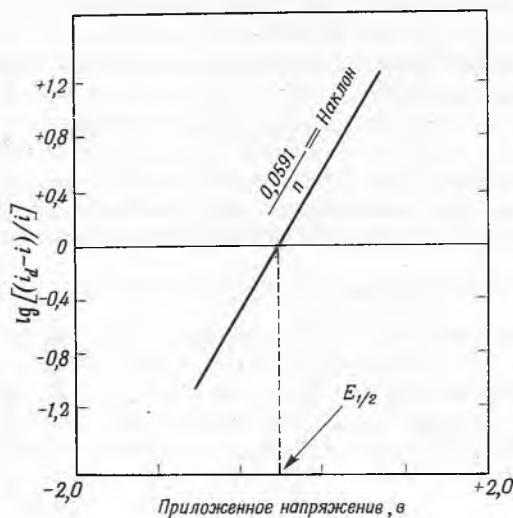
$$E = E_{1/2} + (0,0591/n) \lg [(i_d - i)/i]. \quad (3)$$

Таким образом, если электродная реакция обратимо протекает при  $25^\circ$  в соответствии с уравнением (1), то зависимость  $\lg [(i_d - i)/i]$  от напряжения дает прямую линию с наклоном, равным  $0,0591/n$  (рис. 167). Из этого наклона можно рассчитать число электронов, участвующих в реакции. В случае необратимых реакций, которые часто встречаются в органической полярографии, зависимость либо нелинейна, либо наклон меньше, чем следует из уравнения (3). Точка на кривой, соответствующая нулевому значению  $\lg [(i_d - i)/i]$ , дает потенциал полуволны.

Поскольку отношение коэффициентов диффузии окислителя и восстановителя очень близко к единице, потенциал полуволны обратимой реакции очень тесно связан со стандартным потенциалом соответствующей реакции. Потенциал полуволны независимо от того, измерен ли он по катодной, по анодной волне или по волне, которая является частично катодной, а частично анодной, после введения поправки на  $iR$  должен быть равен нормальному электродному потенциалу реагирующей системы. Если вещество вначале полярографируют в окисленной форме, а затем в восстановленной и получают идентичные потенциалы полуволны, которые соответствуют нормальному потенциалу той же системы, определенному потенциометрически, то это служит очень хорошим критерием обратимости данной системы. Потенциалы полуволны не зависят от концентрации электроактивного вещества, так как в точке полуволны отношение концентраций окисленной и восстановленной форм на поверхности электрода имеет одно и то же постоянное значение. Это значение близко к единице независимо от концентраций в объеме раствора. Поскольку потенциалы разложения зависят от концентрации, в сводках полярографических окислительных и вос-

становительных потенциалов чаще всего приводят потенциалы полуволны, отнесенные к насыщенному каломельному электроду (НКЭ).

Потенциалы полуволны характеризуют электродные реакции, и их можно использовать для качественной идентификации. Они могут быть смещены добавлением комплексообразователей или изменением рН среды.



Р и с. 167. График зависимости  $\lg [(i_d - i)/i]$  от потенциала электрода.

Это явление можно использовать для сведения к минимуму наложения волн, в особенности в тех случаях, когда концентрация одного из анализируемых веществ мала по сравнению с концентрацией других возможных компонентов. Вообще вещества, присутствующие приблизительно в эквивалентных концентрациях, не должны мешать друг другу, если их потенциалы полуволны различаются более чем на 0,1—0,2 в.

## 2. ТИПЫ ТОКОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ НА КРЭ

Вернемся к рассмотрению типичной полярограммы, показанной на рис. 166, и системы, в которой микроэлектрод погружен в раствор ионов, восстанавливающихся под действием электрического тока, а анодом служит большой донный слой ртути. Если в отсутствие перемешивания микроэлектрод сделать отрицательным по отношению к большому аноду наложением внешней э. д. с., то электроды примут потенциалы, приложенные к ним. Они, как говорят, поляризуются, так как приобретают потенциал, отличающийся от потенциала, который был до приложения э. д. с. Поскольку электрод стал отрицательным, все положительные ионы в растворе начнут двигаться к электроду по двум причинам: 1) вследствие электрической миграции, которая вызывается притяжением противоположных зарядов, и 2) в результате диффузии, обусловленной градиентом концентрации между поверхностью электрода и остальным объемом раствора.

Из рис. 166 видно, что от А до В ток очень мал и приблизительно постоянен, но начинает быстро возрастать при потенциале, превышающем потенциал разложения. Это вызвано депполяризацией микроэлектрода в результате разряда восстанавливающихся ионов. Между объемом раствора

и поверхностью электрода устанавливается градиент концентрации, который вызывает диффузию ионов из объема раствора к поверхности электрода. При дальнейшем увеличении напряжения ток в точке *C* достигает предельного значения, когда реагирующее вещество восстанавливается сразу же по достижении поверхности электрода. Концентрация восстанавливающихся ионов на поверхности электрода теперь пренебрежимо мала по сравнению с их концентрацией в основном растворе, а ток определяется скоростью, с которой ионы могут достигать электрода.

### А. Диффузионный ток

При идеальном диффузионном токе электроактивное вещество достигает электрода только в результате диффузии, обусловленной градиентом концентрации, возникающим вследствие убыли вещества на электроде. Этот градиент существует на протяжении диффузионного слоя, где концентрация меняется от практически нулевой на поверхности электрода до концентрации, существующей в объеме раствора. Диффузионный ток можно определить по высоте волны на кривой сила тока — напряжение.

Илькович [110] получил для диффузионного тока теоретическое уравнение, которое было проверено Мак-Гиллаври и Райдиллом [170]. Это уравнение, которое является основой количественного полярографического анализа, имеет вид

$$i_{d, \text{макс}} = KnFC D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}, \quad (4)$$

где  $i_{d, \text{макс}}$  — максимальный диффузионный ток во время роста капли, *a*; *K* — константа; *n* — число электронов, участвующих в реакции; *F* — число Фарадея (96 490 *k*); *C* — концентрация электроактивного вещества, *моль/мл*; *D* — коэффициент диффузии, *см<sup>2</sup>/сек*; *m* — вес ртути, протекающей через капилляр за 1 *сек*, *г*; *t* — время образования одной капли, *сек*. Часто *m* удобно выражать в *мг/сек* и *C* — в *ммоль/л*. Тогда после подстановки численного значения констант уравнение (4) примет вид

$$i_{d, \text{макс}} = 706nCD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}, \quad (5)$$

где  $i_{d, \text{макс}}$  — максимальный диффузионный ток, *мкА*. Можно показать, что средний ток равен  $6/7$  максимального тока. Если представляет интерес средний диффузионный ток  $i_d$ , то уравнение (5) принимает вид

$$i_d = 605nCD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}. \quad (6)$$

Для данного электрода различные множители в уравнении (6) становятся постоянными, так что

$$i_d = K'C, \quad (7)$$

т. е. наблюдаемый диффузионный ток прямо пропорционален концентрации электроактивного вещества. Часто на практике это соотношение оказывается не строго линейным; тогда для определения концентрации по диффузионному току строят эмпирические кривые. Диффузионный ток пропорционален также произведению  $m^{2/3} t^{1/6}$ . Это позволяет сравнивать результаты, полученные с капиллярами различных размеров при различных приложенных потенциалах или при переменных давлениях на капающую ртуть. Преобразуя уравнение (6), получаем

$$I = 605nD^{1/2} = i_d / C m^{2/3} t^{1/6}, \quad (8)$$

где *I* — константа диффузионного тока.

Из уравнений (6) и (8) видно, что диффузионный ток зависит от двух типов переменных: 1) переменных, связанных с капилляром и поверхностью электрода, и 2) переменных, связанных с диффузией. Величины  $m$  и  $t$  зависят от давления, приложенного к каплю ртути, и от размеров данного капельного капиллярного электрода. При постоянстве остальных условий диффузионный ток изменяется пропорционально корню квадратному из эффективного давления на каплю ртути. Чтобы избежать заметного изменения высоты столба ртути при последовательных анализах, к ртутному столбу присоединяют большой резервуар со ртутью.

Диффузионный ток увеличивается пропорционально  $t^{1/6}$ . Записываемые устройства, применяемые в полярографической практике, не воспроизводят этот периодический рост и падение тока для каждой отдельной капли.

Оптимальный период капания равен 2—5 сек. При периоде капания меньше 1,5 сек предельный ток часто не является диффузионным из-за эффектов перемешивания. Период капания изменяется пропорционально длине капилляра и обратно пропорционально третьей степени радиуса, поэтому при выборе капилляра более важна величина радиуса. При высоте столба ртути 30—60 см период капания 2—5 сек можно получить при капилляре длиной 5—10 см и внутренним диаметром 0,04—0,09 мм. На величину периода капания влияет растворитель, так как он изменяет поверхностное натяжение ртути.

Ввиду того что период капания почти пропорционален поверхностному натяжению на границе раздела, его изменение с потенциалом очень близко повторяет электрокапиллярную кривую ртути, которая показывает изменение поверхностного натяжения ртути в зависимости от потенциала на границе раздела ртуть — электролит. При увеличении э. д. с. период капания увеличивается до тех пор, пока не будет достигнут максимум, лежащий около  $-0,52$  в относительно НКЭ, а затем быстро уменьшается при увеличении отрицательного потенциала. Величина  $m$ , т. е. масса ртути, протекающей через капилляр за 1 сек, в какой-то степени зависит от поверхностного натяжения на границе раздела. Для практических целей можно считать, что произведение  $m^{2/3} t^{1/6}$  постоянно в интервале катодных потенциалов от 0 до  $-1,0$  в. При более отрицательных потенциалах это произведение уменьшается быстрее; поэтому при сравнении диффузионных токов при сильно различающихся потенциалах следует принимать во внимание величины  $(t_1/t_2)^{1/6}$ . При более отрицательных потенциалах, чем от  $-2,2$  и до  $-2,5$  в, многие капилляры начинают протекать.

Как температура, так и растворитель заметно влияют на диффузионный ток. Уравнение Ильковича предполагает постоянство температуры. Коэффициенты диффузии многих ионов при температуре около  $25^\circ$  изменяются от 1 до 2% /град, поэтому полярографическая ячейка должна быть погружена в термостат с температурой, регулируемой с точностью  $\pm 0,5^\circ$ , что соответствует обычным пределам точности полярографического анализа, т. е. примерно 1%.

Коэффициент диффузии изменяется обратно пропорционально вязкости полярографического раствора. В органической полярографии вещества часто растворяют в органических растворителях, в которых они имеют меньший коэффициент диффузии, чем в воде. Изменение молекулярного или ионного состояния электроактивного вещества также вызывает изменение его размеров и, следовательно, скорости диффузии.

Необходимо избегать любого перемешивания полярографического раствора, так как при этом уменьшается эффективная толщина диффузионного



слоя. Вследствие того что это увеличивает наблюдаемый диффузионный ток, для капельного электрода требуется неподвижный раствор. Ртутные капли должны падать только под действием их собственного веса после того, как они полностью сформируются, иначе нельзя получить воспроизводимые значения тока. Поэтому для устранения вибрации электродное устройство должно быть смонтировано жестко.

На практике измеряемый предельный ток не совпадает с диффузионным током. Необходимо учитывать небольшой остаточный ток, а иногда также миграционный, адсорбционный, кинетический и каталитический токи, которые протекают одновременно с диффузионным и входят, таким образом, в наблюдаемую величину предельного тока. Для получения количественных результатов необходимо устранить все эти токи или ввести поправку в наблюдаемый предельный ток.

### Б. Остаточный ток

При получении данных для построения кривой сила тока — напряжение в растворе, содержащем только индифферентный электролит типа KCl, до начала разложения наблюдается лишь небольшой ток. Ток такого же характера наблюдается в растворах, не содержащих электроактивного вещества. Если раствор полностью свободен от примесей, то заметных волн обнаружить не удастся; ток линейно растет с увеличением напряжения. Его называют остаточным или конденсаторным током. В случае капельного ртутного электрода этот ток обусловлен отчасти небольшим током, создающим на каждой капле заряд, соответствующий приложенному потенциалу. В случае вращающихся или стационарных твердых микроэлектродов наблюдается небольшой ток, вызванный неизвестными причинами.

Иногда наблюдают очень небольшую волну, вызванную электрохимической активностью следов примесей в растворе. Такие волны обычно включают в кривую остаточного тока.

Для получения истинного диффузионного тока необходимо ввести поправку на остаточный ток. Из полярограммы контрольного раствора, не содержащего исследуемого электроактивного вещества, получают значения остаточного тока для каждого потенциала капельного электрода. Эти величины вычитают из наблюдаемого тока. Значения остаточного тока можно также оценить по касательной, проведенной к той части кривой остаточного тока, которая предшествует возрастающей ветви полярограммы (см. рис. 166).

### В. Миграционные токи

Как отмечалось выше, электроактивные вещества достигают поверхности электрода в результате: 1) диффузии, обусловленной градиентом концентрации между поверхностью электрода и объемом раствора, и 2) электрической миграции заряженных частиц, обусловленной градиентом потенциала между электродом и раствором. Этот миграционный ток необходимо исключить или уменьшить насколько возможно добавлением большого избытка инертного электролита, который не участвует в реакции на электроде. Возникающий при этом предельный ток будет только диффузионным током. Для того чтобы можно было исключить миграционный ток, концентрация инертного электролита должна быть по крайней мере в 50 раз больше концентрации электроактивного вещества.

К выбору фона необходимо подходить с осторожностью. Электролит не должен реагировать с анализируемым веществом ни в растворе, ни на

поверхности электрода. Он не должен окисляться или восстанавливаться при потенциалах, используемых в данном анализе. Часто в фоновый электролит добавляют буферные смеси для поддержания постоянной величины рН. Сами буферные смеси, если они взяты в достаточной концентрации, хорошо проводят ток и могут быть использованы в качестве фона.

### Г. Адсорбционный ток

Количественный характер полярограмм часто полностью нарушается необычным увеличением тока выше предельного значения. Эти максимумы, обычно наблюдаемые в начале волны, полностью воспроизводимы и имеют различную форму — от круглых горбов до очень острых пиков. Максимумы особенно заметны при потенциалах разложения, значительно отличающихся от электрокапиллярного нуля ртути. В общем случае максимумы тем меньше, чем меньше период капания электрода; обычно они возрастают с увеличением концентрации электроактивного вещества. Максимумы, получаемые при восстановлении или окислении органических веществ, иногда зависят от рН раствора и часто становятся более резко выраженными при крайних значениях рН. Если вещество восстанавливается по стадиям при двух различных потенциалах, то могут наблюдаться два различных максимума.

Точная причина появления этих максимумов неизвестна, хотя для их объяснения было предложено несколько теорий. Одна из теорий предполагает, что они являются результатом перемешивающего эффекта растущей капли ртути, а также разности потенциалов между ее верхом и дном. Однако, поскольку введением сильно адсорбируемых веществ удается подавить эти максимумы, можно думать, что они вызываются адсорбцией электроактивного вещества на поверхности электрода. Токи, определяемые адсорбцией, пропорциональны высоте ртутного столба. Природу и причины максимумов тока детально рассматривают Кольтгоф и Лингейн [146].

Для того чтобы можно было измерить истинное плато предельного тока, эти максимумы нужно подавить. Обычно это осуществляют, добавляя к раствору какие-либо поверхностно-активные вещества, например адсорбируемые ионы, красители или коллоиды. Наиболее часто используют желатину в концентрации от 0,002 до 0,01%; применяют также агар-агар, метилцеллюлозу и красители, в частности метиловый красный, бромтимоловый синий, кислый или основной фуксин. Подавляющие агенты необходимо добавлять в одинаковой концентрации к стандартному и неизвестному образцам. Их концентрации должны быть как можно меньше, чтобы не уменьшалась общая высота волны и не происходило связанного с этим снижения чувствительности.

### Д. Каталитический и кинетический токи

Описано много случаев, в которых ток на капельном ртутном электроде определяется в значительной степени скоростями реакций, происходящих на границе раздела. Такие токи могут дать либо сильный максимум на кривой сила тока — напряжение, либо необычно большой кажущийся диффузионный ток. Первое явление называют каталитическим током, второе — кинетическим.

Наиболее вероятно, что каталитические токи вызваны изменениями в каталитической способности электрода. Механизм этого явления в настоящее время неясен. Результатом являются смещение потенциала восстанов-

ления восстанавливающегося вещества и появление максимума, который не удается подавить обычным способом.

Если одно или оба состояния окисления электроактивного вещества находятся в равновесии с другими веществами, то предельный ток может определяться медленной реакцией, протекающей на поверхности КРЭ и предшествующей быстрому электронному обмену. Удаление вещества с границы раздела электрод — раствор в результате электролиза нарушает равновесие, которое восстанавливается с измеримой скоростью. Скорость смещения равновесия в сторону образования активных частиц определяет измеряемый ток.

Кинетические токи должны быть пропорциональны площади поверхности электрода и константам скорости реакций, протекающих на КРЭ. Скорости этих реакций обычно зависят от рН, температуры, растворителя и буфера. Для данного капилляра кинетические токи непосредственно связаны с размером капель ртути и не зависят от высоты ртутного столба и скорости капания. При изменении давления на КРЭ обычно они изменяются в меньшей степени, чем диффузионные токи. Воспроизводимый кинетический ток, который пропорционален концентрации электроактивных частиц, наблюдается для многих органических соединений в хороших буферных растворах, например для восстанавливающихся кислот и их анионов или для веществ, способных к кето-енольной таутомерии. Кинетические и каталитические токи характеризуются значительно большими температурными коэффициентами, чем нормальные диффузионные токи, так как скорости реакций обычно сильнее зависят от температуры, чем диффузионные явления. В аналитической работе, когда ток полностью или частично определяется этими процессами, необходимо поддерживать постоянство температуры с точностью не менее 0,1°.

Изменяя такие экспериментальные факторы, как концентрация, температура и высота ртутного столба, можно получить зависимость между током и этими переменными. В сочетании с критериями определяющих ток процессов, которые суммированы Элвингом [60] и Мюллером [187] и приведены в табл. 54, эти данные позволяют различать процессы разной природы.

Таблица 54

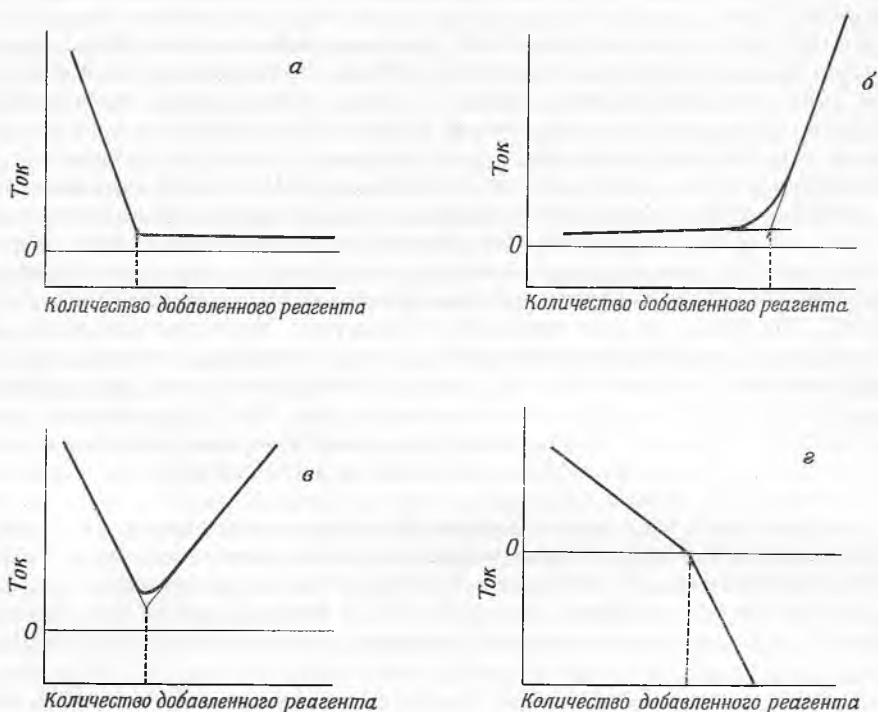
Критерии для определения природы полярографических процессов, определяющих ток [60]

Параметры	Изменение тока при		
	диффузионном процессе	кинетическом процессе	абсорбционном процессе
Концентрация $C$	$\sim C$	$\sim C$	Не изменяется
Высота ртути $h$	$\sim h^{1/2}$	Не изменяется	$\sim h$
Температура $T$	$\sim T$	$\sim T$	$\sim T^{-1}$
Температурный коэффициент	2%	10%	—

Если известна природа волны, то легче разработать меры контроля за наиболее важными экспериментальными условиями. К сожалению, многие полярографические волны вызываются двумя процессами, определяющими ток. Поэтому взаимосвязь между током и экспериментальными факторами довольно сложна.

## 3. АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

В амперометрическом титровании используют измерение полярографического предельного тока для определения эквивалентной точки титрования. С помощью этого метода можно проследить любую быструю и воспроизводимую реакцию между органическими соединениями, например нейтрализацию или окисление — восстановление. Иногда можно определить вещества, медленно реагирующие с реагентом, если взять избыток этого реагента и измерить затем его непрореагировавший остаток.



Р и с. 168. Типичные кривые амперометрического титрования.

В амперометрическом титровании к системе прилагают постоянный потенциал, равный потенциалу на плато диффузионного тока, и при добавлении титрующего реагента измеряют ток. Могут быть получены четыре типа кривых титрования, показанные на рис. 168.

Первый тип кривой, показанный на рис. 168, *a*, получают, когда анализируемый образец восстанавливается при данном потенциале, а титрующий реагент не восстанавливается; к этому случаю относится, например, титрование ионов свинца сульфатом. По мере добавления титрующего реагента диффузионный ток уменьшается пропорционально уменьшению концентрации восстанавливающихся молекул. В конечной точке ток становится равным остаточному току среды и фонового электролита и при дальнейшем добавлении титрующего реагента не будет изменяться. Конечную точку титрования получают пересечением двух линий, дающих изменение тока до и после эквивалентной точки. Как правило, достаточно произвести лишь по несколько отсчетов тока по обе стороны конечной точки на достаточном удалении от нее.

Во втором типе кривых, например при титровании стирола броматом калия (рис. 168, б), ток мал и практически постоянен до тех пор, пока не будет добавлен избыток реагента. В этот момент ток быстро увеличивается.

Если при выбранном постоянном напряжении восстанавливаются как титрующей реагент, так и неизвестное вещество, то получают кривую, подобную кривой рис. 168, в. Примером этого является титрование ионов никеля диметилглиоксимом в аммиачной среде.

Часто получают также кривую титрования типа кривой, показанной на рис. 168, г. В этой системе как окислитель, так и восстановитель дают диффузионный ток и наблюдаемый ток во время титрования меняет направление от катодного до анодного или наоборот. Изменение наклона, вызванное различием в коэффициентах диффузии, обычно наблюдается вблизи пересечения линий с нулевой осью. Действительно, так как константы диффузионного тока почти одинаковы, общий ток в конечной точке очень близок к нулю, но не точно равен ему.

Для амперометрического титрования можно применять простые ручные полярографы. Термостатирование реакционного сосуда обычно не требуется.

Амперометрическое титрование дает, как правило, более точные результаты, чем полярографические измерения. Результаты зависят только от относительных изменений тока, и на них не влияют вид и концентрация фонового электролита, характеристики капилляра и температура титрования. Различные посторонние вещества, дающие диффузионный ток под действием приложенной э. д. с., необходимо перед титрованием удалять, если они присутствуют в больших концентрациях, чем титруемое вещество.

Благодаря простоте аппаратуры и методики амперометрическое титрование является наиболее ценным методом определения инертных органических соединений с помощью титрования электроактивными веществами. Эта методика более чувствительна, чем потенциметрическое или кондуктометрическое титрование, поэтому она пригодна также для определения следов вещества. Концентрации от  $10^{-1}$  до  $10^{-6}$  М можно измерять точно и быстро.

Для более детального обсуждения теории и методических особенностей амперометрического титрования следует обратиться к соответствующим главам в монографиях Кольтгофа и Лингейна [146], Делахея [52], Элвинга [60], Лингейна [169] и Уилларда, Меррита и Дина [287]. Сток [248] сделал обзор методики амперометрического титрования с двумя индикаторными электродами и других родственных методик.

### III. АППАРАТУРА

*Г. М. Брауэр, П. Э. Слейд, мл.*

G. M. Brauer, P. E. Slade, Jr.

#### 1. ПОЛЯРОГРАФЫ

Основная аппаратура для полярографического анализа очень проста. Вполне пригоден любой прибор, позволяющий поляризовать микроэлектрод до желаемого потенциала и измерять ток при данном потенциале. Основные узлы полярографа показаны на рис. 169. Он состоит из капельного ртутного электрода и электрода сравнения, чувствительного индикатора тока, потенциометра, реохорда со скользящим контактом и реостата. С помощью реостата устанавливают желаемое падение напряжения на реохорде, которое измеряют потенциометром. Для изменения приложенной к электродам

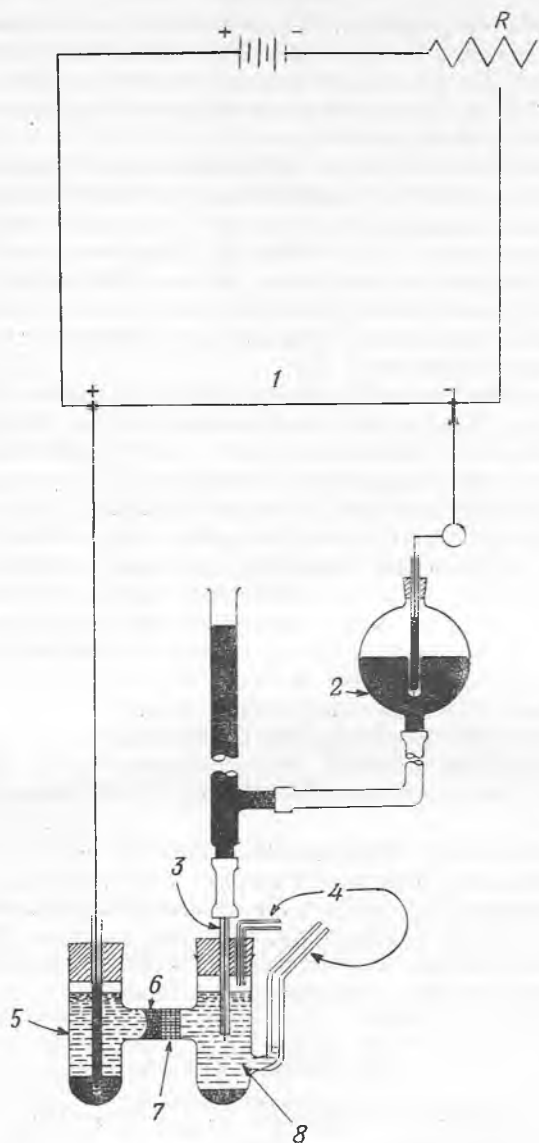
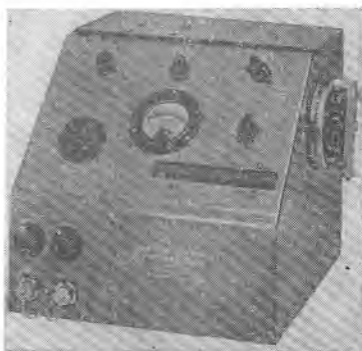


Рис. 169. Капельный ртутный электрод в собранном виде и схема прибора для полярографического анализа.

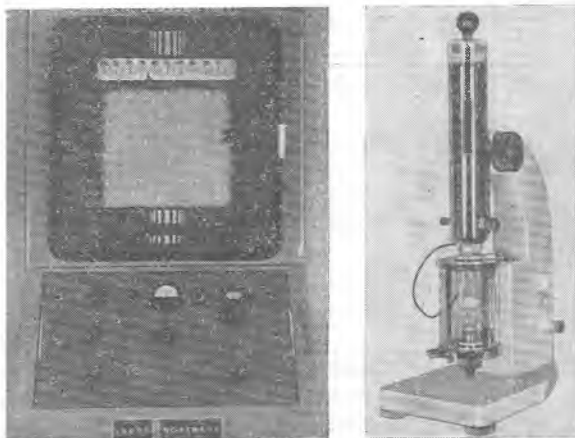
1 — реохорд; 2 — резервуар для поддержания постоянного уровня ртути; 3 — капилляр; 4 — трубки для подачи азота; 5 — ячейка сравнения; 6 — затвор из агар-агара; 7 — диск из пористого стекла; 8 — раствор образца.



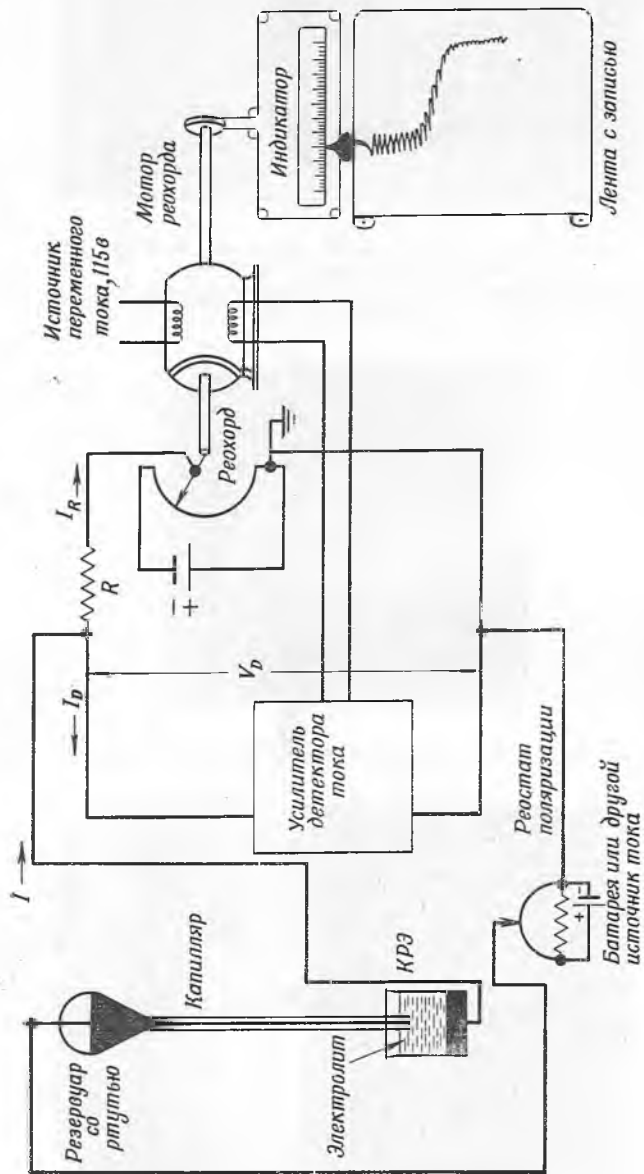
Р и с. 170. Управляемый вручную прибор для полярографического анализа.  
Слева — общий вид; справа — полярографическая ячейка в собранном виде.



Р и с. 171. Полярограф с фотографической записью.



Р и с. 172. Полярограф с автоматической записью на ленте.  
Слева — общий вид; справа — капельный ртутный электрод в собранном виде.



Р и с. 173. Схема устройства полярографа с автоматической записью на ленте.



э. д. с. передвигают скользящий контакт реохорда и для каждого установленного напряжения измеряют ток. Желательно, чтобы приложенное напряжение было измерено с точностью не менее  $\pm 0,01$  в и чтобы устройство для измерения тока имело чувствительность не ниже  $\pm 0,01$  мка.

Это простое основное устройство имеется в полярографических приборах трех типов: 1) с ручным управлением, 2) с фотографической записью и 3) с записью на самописце. Прибор с ручным управлением требует построения кривых сила тока — напряжение по точкам; его преимуществами являются дешевизна, универсальность и точность. Типичный выпускаемый промышленностью прибор показан на рис. 170. Для ускорения анализа можно использовать приборы с фотографической записью или с записью на самописце, которые дают непрерывную кривую.

На рис. 171 показана модификация прибора с фотографической записью, первоначально разработанного Гейровским и Сиката [100]. Делитель напряжения, вращаемый мотором, непрерывно увеличивает напряжение, подаваемое на полярографическую ячейку. Зеркальный гальванометр записывает возникающий ток. Линейное изображение светового луча от зеркала гальванометра проходит через систему зеркал и затем делится. Одна половина направляется для визуального наблюдения на шкалу, другая фокусируется линзой на фотобумагу, намотанную на цилиндр, который вращается синхронно с делителем напряжения.

Часто предпочитают пользоваться приборами с видимой автоматической записью, так как они исключают обработку фотопленки. В промышленном приборе, показанном на рис. 172, гальванометр заменен регистрирующим потенциометром, а перемещение диаграммной ленты синхронизировано с движением реохорда (рис. 173).

Преимущество записывающего полярографа по сравнению с ручным состоит в его большем удобстве. Для полного ознакомления с устройством большинства имеющихся в продаже приборов необходимо обратиться к монографии Кольтгофа и Лингейна [146], а также к литературе, издаваемой различными фирмами-изготовителями.

## 2. ИНДИКАТОРНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

В полярографическом анализе применяются несколько типов индикаторных электродов. Наиболее обычными являются стационарный твердый микроэлектрод, вращающийся микроэлектрод и капельный ртутный электрод.

Вначале стационарные твердые электроды изготавливали из благородных металлов, хотя можно использовать любой металл, если его ионы находятся в растворе в такой малой концентрации, что не могут влиять на анализ. Твердые электроды имеют определенные недостатки, существенно ограничивающие их применение:

1. При каждой перемене напряжения необходим период ожидания в несколько минут, пока ток не достигнет величины, которая лишь медленно уменьшается со временем.

2. Перенапряжение водорода на платине и на большинстве из используемых для изготовления электродов металлов мало, что может привести к помехам при анализе в результате выделения водорода.

3. Предварительная обработка электродов влияет на величину тока и на потенциал полуволны.

4. Кривая сила тока — напряжение изменяется при перемене знака приложенной э. д. с. или при изменении скорости увеличения напряжения.

Для твердых электродов точность воспроизведения кривых сила тока — напряжение очень высока. Рабочий интервал платиновых микроэлектродов в области положительных потенциалов ограничен лишь выделением кислорода, которое наступает при 1,0 в относительно НКЭ. В случае вращающегося микроэлектрода ток увеличивается в 20 раз по сравнению с КРЭ и отпадает необходимость в периоде ожидания. Ниже критической скорости вращения микроэлектрода предельный ток чувствителен к скорости вращения и зависит от нее.

Типичный твердый микроэлектрод состоит из платиновой проволоки диаметром 0,5 мм и длиной около 3 мм, впаянной в кусочек капилляра из мягкого стекла, в который для контакта налита ртуть. Чтобы получился вращающийся электрод, капилляр вставляют в зажим обычной лабораторной мешалки и вращают со скоростью около 600 об/мин.

Для многих целей наиболее пригодным типом индикаторного электрода является медленно растущая капля ртути. Ртуть вытекает из конца стеклянного капилляра с внутренним диаметром 0,03—0,05 мм и длиной 50—100 мм в виде мелких однородных капель. Капли образуются при постоянном давлении и отрываются через постоянные промежутки времени. Преимущества КРЭ состоят в следующем.

1. Постоянное обновление поверхности электрода исключает эффекты пассивирования и отравления. Каждая капля имеет свежую гладкую поверхность, не зависящую от истории предыдущей капли, и окружена свежим слоем раствора. Таким образом, поверхностные условия хорошо определены, и исключается влияние времени. Площадь поверхности воспроизводима для каждого данного капилляра, и ее можно вычислить из веса капель.

2. Большое перенапряжение водорода на ртути делает этот электрод наиболее пригодным для реакций восстановления.

3. Ртуть образует со многими металлами твердые растворы (амальгамы). Потенциалы этих металлов в капле ниже, чем на электродах из благородных металлов.

4. Изменение состава раствора благодаря малой величине тока пренебрежимо мало. Таким образом, можно многократно измерять кривые сила тока — напряжение с одинаковыми результатами.

5. Постоянство скорости капания непосредственно приводит к стационарным и воспроизводимым значениям диффузионного тока и позволяет производить точную математическую обработку полярографических кривых.

6. Малые размеры капельного электрода позволяют использовать очень малые объемы анализируемых растворов (0,01—0,005 мл).

Катодный интервал КРЭ значительно больше, чем у платинового микроэлектрода. При более отрицательных потенциалах, чем  $-1,5$  в, в кислых растворах происходит выделение водорода. При  $\text{pH} > 8$  восстановление щелочных металлов устанавливает предел интервала потенциалов на уровне приблизительно от  $-1,8$  до  $-2,2$  в. Использование в качестве фона четвертичных аммониевых солей и гидроокисей расширяет предел исследования полярографического восстановления в сторону отрицательных потенциалов до  $-2,8$  в. Основным недостатком КРЭ является то, что при сравнительно небольших положительных потенциалах (около  $+0,4$  в относительно НКЭ) происходит анодное растворение ртути и получается анодная полярографическая волна. Для исследования большинства анодных волн нужно подбирать электроды из платины или других благородных металлов.

### 3. ЭЛЕКТРОДЫ СРАВНЕНИЯ

В большинстве ранних работ по полярографии в качестве неполяризуемого электрода сравнения применяли слой ртути, находящийся на дне электролитической ячейки. Поверхность донной ртути должна быть большой, чтобы она стала неполяризуемой. Она имеет еще и тот недостаток, что ее потенциал зависит от состава исследуемого раствора. Поэтому, чтобы получить истинное положение волн на шкале напряжения в полярограмме, после каждого анализа нужно определять анодный потенциал, измеряя его по отношению к какому-либо стандартному электроду сравнения, обычно НКЭ.

В настоящее время предпочитают применять внешний электрод сравнения с постоянным потенциалом, например насыщенный каломельный полуживоток. Условия для элемента сравнения можно легко воспроизвести, что позволяет непосредственно сопоставлять кривые сила тока — напряжение. Почти общепринято выражать потенциал полуволны по отношению к НКЭ. Для соединения электролитической ячейки с НКЭ применяют агаровый солевой мостик, насыщенный KCl для уменьшения диффузионного потенциала на границе двух жидкостей. Дополнительное сопротивление солевого мостика не влияет существенно на результаты измерения. Тем не менее сопротивление необходимо часто проверять, так как оно изменяется при старении мостика или при частичной диффузии соли из мостика.

## IV. АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

### 1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

В противоположность реакциям, используемым в неорганической полярографии, восстановление большинства органических соединений протекает необратимо. Характер полярографических волн определяется наличием функциональных групп, однако он зависит также и от строения остальной части молекулы. При применении уравнения (3) к необратимым системам вместо  $n$  часто применяют параметр  $\alpha$ , который обычно имеет значение от 0,2  $n$  до 1  $n$ .

#### А. Восстанавливающиеся соединения

К восстанавливающимся на КРЭ при определенных условиях группам относятся: 1) двойные углерод-углеродные связи, сопряженные с другими двойными связями, ароматическими кольцами или ненасыщенными группами; 2) альдегиды, хиноны и карбонильные группы в кислоте или кетоне, расположенные в  $\alpha$ -положении относительно ненасыщенных групп или в  $\alpha$ - или  $\beta$ -положении по отношению ко второму карбонилу; 3) нитро-, нитрозо-, аминоксид- и азогруппы; 4) фенилгидроксиламмониевые, диазониевые и четвертичные аммониевые группы; 5) некоторые галогены; 6) перекиси и эпоксиды; 7) дисульфиды и 8) гетероциклические двойные связи. Некоторые из этих групп показаны в табл. 55.

Даже в случае необратимых реакций можно установить взаимосвязь между полярографическим потенциалом полуволны и структурой [294]. Вообще восстановление органического соединения происходит тем легче, чем больше электроотрицательных групп входит в молекулу.

Таблица 55

Группы, восстанавливающиеся полярографически [60]

$\text{C}_6\text{H}_5\overset{ }{\text{C}}=\text{O}$	$-\text{CHO}$	$\text{C}\text{H}\text{a}\text{l}_2$	$-\text{NO}_2$
$\text{C}_6\text{H}_5\overset{ }{\text{C}}=\text{C}\langle$	$\rangle\text{C}=\text{N}-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{H}\text{a}\text{l}$	$-\text{NO}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}-$	$-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{C}_6\text{H}_5\overset{ }{\text{C}}\text{H}\text{a}\text{l}$	$-\text{NHOH}$
$\rangle\text{C}=\overset{ }{\text{C}}-\overset{ }{\text{C}}=\text{C}\langle$	$-\text{N}=\text{N}-$	$\text{O}=\overset{ }{\text{C}}-\overset{ }{\text{C}}\text{H}\text{a}\text{l}$	$-\text{ONO}$
$\rangle\text{C}=\overset{ }{\text{C}}-\overset{ }{\text{C}}=\text{O}$	$-\text{O}-\text{O}-$		$-\text{ONO}_2$
$\text{O}=\overset{ }{\text{C}}-\overset{ }{\text{C}}=\text{O}$	$-\text{S}-\text{S}-$		$-\text{NO}=\text{N}-$

Многоядерная система ароматических колец  
Гетероциклическая двойная  
связь

### Б. Окисляющиеся соединения

Поскольку рабочий интервал КРЭ в области положительных потенциалов ограничен значениями ниже 0,2—0,4 в, этот электрод не нашел широкого применения при исследовании реакций окисления органических соединений. Часто более пригодными оказываются платиновые электроды, так как предел их применения повышается до 1,0—1,1 в, после чего начинает выделяться кислород. На КРЭ окисляются гидрохиноны, ендиолы и вещества, деполаризующие ртуть путем образования мало диссоциированных или нерастворимых соединений, подобно веществам с  $-\text{SH}$ -группой.

### В. Соединения, дающие каталитические волны

Многие аминокислоты, белки и сульфгидрильные соединения не восстанавливаются, но дают каталитические волны благодаря катализируемому разряду водородного иона. Ввиду того что эти волны воспроизводимы и пропорциональны рН раствора и концентрации катализатора, их можно использовать для количественного анализа.

### Г. Нереакционноспособные соединения

Простые углеводороды, спирты, гликоли, несопряженные олефины и некоторые другие органические соединения не могут быть восстановлены на КРЭ. Как отмечалось ранее, максимально возможный отрицательный потенциал ограничен разрядом катионов основного раствора. Если катионом является тетраалкиламмониевый ион, то разряд начинается при потенциалах от  $-2,2$  до  $-2,7$  в относительно НКЭ. Для щелочей или солей щелочных металлов при  $\text{pH} > 8$  предельной величиной является  $-1,8$  в. В кислых растворах разряд водородного иона может ограничивать рабочий интервал до  $-1,5$  в.

Многие нереакционноспособные органические соединения можно все же количественно перевести в полярографически восстанавливающиеся веще-

ства. Ароматические углеводороды можно пронитровать, а концентрацию продуктов нитрования определить полярографически. 1,2-Гликоли можно окислить иодной кислотой. Например, этиленгликоль и 1,2-пропиленгликоль окисляют до формальдегида и ацетальдегида [279]. На полярограмме образующегося раствора содержание ацетальдегида определяет концентрацию пропиленгликоля. Вычитая формальдегид, образующийся при окислении этого количества пропиленгликоля, из общего количества формальдегида, можно определить начальную концентрацию этиленгликоля.

Реже органические соединения могут образовывать полярографически восстанавливающиеся комплексы, подобные комплексу винная кислота — сурьма [173]. Путем полярографического определения расхода специфического реагента можно определить концентрацию некоторых соединений. Изменение уменьшения волны двуокиси серы в кислом сульфите натрия позволяет определять кетоны [205].

## 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

### А. Растворитель

Потенциал полуволны, диффузионный ток, число и форма волн зависят от состава исследуемого раствора. Необходимость растворять образец в подходящем инертном растворителе, обеспечивающем достаточную электропроводность, сильно ограничивает применение полярографической методики к анализу полимеров. За исключением относительно небольшого количества водорастворимых полимеров, измерения чаще всего проводят в смесях воды с 1,4-диоксаном, N,N-диметилформамидом, моноалкиловыми эфирами этиленгликоля (целлозольвы), в тройных смесях вода — этанол (или метанол) — бензол или в неводных средах. Для того чтобы увеличить растворимость в смесях органических растворителей с водой, применяют аэрозоль МА и аэрозоль АУ (дигексил- и диамилсульфосукцинат натрия), которые оказались эффективными для таких соединений, как *трет*-бутилгидроперекись [210]. Вследствие того что величина диффузионного потенциала между исследуемым раствором и электродом сравнения неизвестна, значения потенциалов включают некоторую неопределенную величину. Если в качестве анода используют слой ртути, то его потенциал изменяется в зависимости от среды и должен измеряться отдельно. Четвертичные аммониевые соли при использовании в качестве фона можно растворять в 30—85%-ном диоксане. Однако этот растворитель трудно очистить, и при стоянии он быстро образует перекиси. Четвертичные соли растворимы в этаноле, имеющем концентрацию вплоть до 80%. Целлозольвные растворители легко очищаются, не ухудшаются при хранении и растворяют достаточное количество электролита для образования проводящих растворов. Наиболее подходящими для анализа являются концентрации определяемых компонентов, равные 0,1—1 М.

Увеличение доли неводного растворителя в смеси органический растворитель — вода приводит обычно к более отрицательному потенциалу полуволны, т. е. восстановление становится более трудным. Большое электролитическое сопротивление органического растворителя вызывает увеличение падения напряжения  $iR$ , что может исказить форму полярографической волны. Величина  $i_d$  может изменяться и во многих случаях уменьшается отчасти из-за высокой вязкости некоторых органических растворителей. Это вызывает уменьшение коэффициента диффузии отчасти вследствие изменения природы сольватированных восстанавливающихся частиц. Необходимо избе-

гать аномального полярографического поведения, вызываемого взаимодействием молекул растворенного образца с растворителем, фоном или буфером или превращением определяемого компонента в форму, проявляющую иное полярографическое поведение. Могут возникать также ошибки, обусловленные такими факторами, как сольватация, образование сложных эфиров в результате реакций кислот с этанолом, используемым в качестве растворителя, а также реакции конденсации или полимеризации между различными компонентами в исследуемом растворе.

### Б. Фоновый электролит

Выбор электролита, применяемого в качестве фона, более ограничен для неводных растворов низкой растворимостью в этих средах подходящих в других отношениях неорганических солей. Использование смесей растворитель — вода вместо безводных растворителей уменьшает эту трудность. Для соединений, восстанавливающихся до  $-2,0$  в, в качестве фона очень подходят бромид и иодид тетра-*n*-бутиламмония и литиевые соли в интервале концентраций  $0,1$ — $1$  М. Выбор тетраалкиламмониевых солей определяется их чистотой; они не должны содержать триалкилов, низших гомологов и натрия. В литературе описан ряд методов очистки:  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  [202],  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$  [159],  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$  [225] и  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$  [237].

### В. Вещества, подавляющие максимумы

Полярографические максимумы появляются при анализе многих органических соединений. Уменьшение концентрации электроактивных частиц часто подавляет эти максимумы. Необходимо, если это возможно, избегать добавления подавляющих максимумы веществ, например свежеприготовленного  $0,002$ — $0,01$  % -ного раствора желатины, так как они могут уменьшить наклон волны, исказить ее форму и уменьшить диффузионный ток.

### Г. Буферные растворы

Ионы водорода участвуют во многих электродных реакциях органических соединений. Часто рН и ионная сила среды сильно влияют на потенциал полуволны, число волн и форму кривой сила тока — напряжение. Для того чтобы получить воспроизводимые результаты, необходимо использовать буферные растворы; при этом природа и концентрация соответствующей буферной системы в каждом случае индивидуальны. Добавление водного буферного раствора к органическому растворителю или к смеси растворителя с водой может значительно изменить рН буфера. Это связано с изменением активности ионов и кажущихся констант диссоциации различных присутствующих в системе диссоциирующих частиц. Обсуждение влияния рН, буферов и ионной силы в органической полярографии было проведено Элвингом [60].

Избирательное восстановление соединений в смеси можно осуществить путем правильного выбора рН раствора или фона, так как потенциалы полуволны этих соединений могут изменяться в широких пределах при изменении рН фона. Чрезвычайно важен выбор подходящей буферной системы, которая не взаимодействует с электроактивным веществом. Емкость буфера достигает максимума, если величина рН среды равна  $pK_a$  или  $pK_b$ , т. е. соответственно отрицательному логарифму константы кислотной или основной ионизации активного компонента буфера. Адекватное буферное действие в общем

случае получают для растворов с величиной рН, лежащей в интервале  $pK_a \pm 1$  или  $pK_b \pm 1$ .

Помимо пригодности для подходящего интервала рН, буферная система должна иметь достаточную емкость, чтобы поддерживалась постоянная концентрация водородных ионов на границе раздела. Этому частично достигают использованием концентраций буферных растворов не меньше 0,1 М. Однако использование очень высоких концентраций приводит к солевым эффектам, так как ионная сила\* становится при этом такой большой, что вызывает заметные отклонения коэффициентов активности от единицы. Необходимо избегать слабых буферных систем, которые медленно достигают положения равновесия и поэтому не могут поддерживать постоянство рН.

Растворы, не содержащие буфер или имеющие недостаточные буферные свойства, часто дают две отдельные или плохо разрешенные волны. Даже при эффективных буферных системах медленная диссоциация или ассоциация реагента может дать несколько волн на полярограмме.

Методы проб и ошибок часто являются единственным путем выбора подходящего буфера. Элвинг [60] рекомендует использовать растворы HCl—KCl, уксусная кислота — ацетат натрия и NH<sub>4</sub>OH — NH<sub>4</sub>Cl при ионной силе 0,5—1 для пределов рН 1—2, 4—6 и 8—9 соответственно, так как их можно легко приготовить и они не проявляют склонности к реакциям с органическими компонентами. Удовлетворительно работают также фосфат-цитратные буферы, однако их приготовление и использование более сложны.

Любое изменение ионной силы при добавлении электролита, который считают инертным, может изменить значения  $E_{1/2}$  и  $i_d$  некоторых ионизирующихся органических соединений. В связи с этим стандарты и холостые опыты, используемые для получения калибровочных кривых, нужно полярографировать в растворах с той же ионной силой, как и при анализе неизвестного вещества. Это особенно существенно при анализе следов веществ, для которого требуются большие образцы. Введение исследуемого образца может изменить ионную силу настолько, что это приведет к ошибочным результатам.

### 3. ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ

#### А. Необходимые данные

Описания анализов должны содержать следующие данные:

1. Состав растворителя.
2. Тип и концентрация фоновго электролита.
3. Концентрация и состав буфера.
4. Тип и концентрация веществ, подавляющих максимум при данной концентрации исследуемого вещества.
5. Потенциалы полуволны, отнесенные к стандартному электроду, и их зависимость от концентрации, рН и среды.
6. Влияние концентрации буфера и инертных ионов на потенциал полуволны.
7. Константа диффузионного тока.
8. Температура.

Для структурных исследований и для изучения механизма электровосстановления надо указать также уравнение волны и число электронов, участвующих в восстановлении.

\* Ионная сила  $\mu$  представляет собой полусумму членов, получаемых умножением молярности  $C_i$  ионов каждого типа, присутствующих в растворе, на квадрат их валентности, т. е.  $\mu = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$ .

## Б. Предварительные разделения

Если не удастся исключить мешающие вещества путем подбора подходящего фонового электролита или величины рН, то необходимо отделить эти вещества. Для этой цели наиболее обычными методами являются экстракция и осаждение. Если мешающее вещество дает волну, которая идет гораздо раньше, чем волна определяемого вещества, то часто достаточно удалить примесь лишь настолько, чтобы ее концентрация стала несколько меньше концентрации определяемого вещества.

Кислород перед измерением нужно полностью удалять из раствора, чтобы его волна не накладывалась на волну определяемого вещества. Через раствор образца пропускают ток азота или другого инертного газа в течение 10—15 мин. Непосредственно во время записи полярограммы инертный газ пропускают над поверхностью раствора. Если раствор содержит летучие компоненты, то перед полярографической ячейкой лучше пропускать газ через склянку, содержащую немного исследуемого раствора. Если волна определяемого компонента начинается при более отрицательном потенциале, чем  $-1,2$  в, т. е. после второй волны кислорода, то удаление кислорода необязательно, так как в наблюдаемый ток можно ввести поправку на остаточный ток основного раствора.

## В. Количественный анализ

Волны для необратимых органических реакций обычно вытянуты вдоль оси потенциалов, и поэтому их распознавание и количественное измерение менее точны, чем волн, получаемых с неорганическими веществами. Обычно необходимо отдельно определять кривую остаточного тока на контрольном растворе, содержащем фон, буфер и вещество, подавляющее максимум. Исправленное значение тока получают вычитанием величины остаточного тока из средней величины наблюдаемого тока, измеренного при том же напряжении. Часто достаточно использовать метод отдельных измерений, при котором измеряют ток при определенных потенциалах до и после восстановления.

Для того чтобы установить зависимость между значением исправленного предельного тока и концентрацией электроактивных частиц, необходимо получить калибровочную кривую. С этой целью определяют значения высоты волны или предельного тока в ряде стандартных растворов в условиях, одинаковых с применяемыми при анализе неизвестного вещества. Затем строят калибровочную кривую, по которой можно определить концентрацию неизвестного вещества. Если предельный ток не определяется диффузией и, следовательно, не является линейной функцией концентрации, то эта эмпирическая кривая очень полезна. Если наблюдается нелинейная зависимость, то наибольшая точность анализа достигается при почти одинаковых концентрациях калибровочных стандартов и анализируемого раствора. Для проверки возможного изменения экспериментальных условий стандарт необходимо измерять вместе с каждой пробой неизвестных веществ. Для наиболее точных анализов, при которых оправдана дополнительная затрата труда на приготовление и анализ калибровочных растворов, этот метод является незаменимым.

Для несистематических анализов более целесообразно использовать методику «стандартной добавки». После записи полярограммы неизвестного образца добавляют измеренный объем стандартного раствора и вновь записывают полярограмму. Если зависимость между током и концентрацией



линейна в области измеряемых концентраций, то количество первоначально присутствовавшего вещества  $C_1$  можно вычислить следующим образом:

$$C_1 = i_1 v C_{ст} / [\Delta i (V + v) + i_1 v], \quad (9)$$

где  $i_1$  — начальный диффузионный ток;  $\Delta i$  — увеличение диффузионного тока после добавления стандартного раствора;  $V$  — первоначальный объем неизвестного раствора;  $v$  — объем добавленного стандартного раствора;  $C_{ст}$  — концентрация стандартного раствора.

Этот метод компенсирует влияние многих побочных факторов. Для получения максимальной точности следует добавлять такое количество раствора, чтобы первоначальная высота волны приблизительно удваивалась.

Можно использовать метод «внутреннего стандарта», когда относительные высоты волн двух электроактивных веществ в данном электролите постоянны при одинаковых концентрациях и не зависят от характеристик капилляра. Одно вещество используют как внутренний стандарт для калибровки данного капилляра. Измеряют отношение токов определяемого компонента и внутреннего стандарта и сравнивают его с калибровочной кривой зависимости этого отношения от концентрации определяемого компонента. Метод внутреннего стандарта целесообразно использовать при анализе относительно нестойких веществ, которые нельзя исследовать другими методами. Однако в многокомпонентных смесях разности между потенциалами полуволн могут быть недостаточными для введения еще одной волны.

Непосредственное использование уравнения (8) дает абсолютную основу для количественного полярографического анализа при условии, что известны значения константы диффузионного тока  $I$  для каждого отдельного вещества, к которому можно применить уравнение Ильковича. Использование абсолютного метода требует, чтобы строго контролировались все экспериментальные условия, которые могут влиять на величину  $D$ ; необходимо также строго поддерживать температуру ячейки на уровне  $25,0^\circ$  и соблюдать все граничные условия, при которых действительно уравнение Ильковича. Если эти требования удовлетворяются и если определены капиллярные константы  $m$  и  $t$  для данного капельного устройства, то можно проводить количественный анализ без затраты времени на сравнительную калибровку или приготовление стандартов. При этом точность определений близка к точности лучших сравнительных методик. Однако гальванометр или устройство, записывающее ток, должны быть тщательно откалиброваны, так как необходимо измерять абсолютные значения тока. Абсолютный метод более всего подходит для веществ, которые трудно хранить в чистом состоянии, если только экспериментальные условия можно соответствующим образом контролировать для получения точных результатов.

Тейлор [256a] привел подробное и критическое обсуждение преимуществ и недостатков различных абсолютных и относительных методов полярографического анализа и факторов, которые необходимо контролировать для получения точных результатов.

В общем точность количественных полярографических определений составляет 1—3%, что сравнимо с порядком точности других методов анализа функциональных групп.

### Г. Анализ смесей

Если потенциалы полуволн компонентов смеси различаются не менее чем на 0,2 в, то можно определить концентрацию каждого компонента. При более отрицательных потенциалах, чем  $-1,2$  в, необходимо учитывать влия-

ние электрокапиллярной кривой на период капания и, следовательно, на величину наблюдаемого тока и вводить соответствующие поправки. Кольтофф [133] рассмотрел характер этих поправок. Исправленный ток для второй волны  $i_2$ , уменьшенный на вклад от первой волны, дается выражением

$$i_2 = i_t - i_1 (t_2/t_1)^{1/6}, \quad (10)$$

где  $i_t$  — общий наблюдаемый ток;  $i_1$  — ток, полученный для первой волны;  $t_1$  и  $t_2$  — периоды капания при потенциалах, при которых были измерены соответственно  $i_1$  и  $i_t$ .

Некоторые вещества могут давать две волны или более благодаря последовательным реакциям восстановления (например, ступенчатое отнятие атомов галогенов от полигалогенидов) или в результате восстановления различных форм вещества, которые находятся в равновесии (например, кетоенольное равновесие, равновесие между кислотой и анионом, основанием и катионом или между веществом и его гидратом). Если скорость взаимопревращения между двумя формами мала по сравнению со скоростями восстановления, то могут быть получены две волны. При этом первая волна определяет концентрацию более легко восстанавливаемой формы и дополнительно небольшого количества второй формы, которое за время жизни капли превратилось в более легко восстанавливаемую форму. Для аналитических целей лучше измерять сумму обеих волн, так как равновесие может заметно сдвигаться при небольших изменениях экспериментальных условий.

## V. АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Поляррографические методы открывают особые возможности для точного определения концевых групп, добавок или примесей в полимерах, например непрореагировавшего мономера, пластификаторов, катализаторов, ускорителей, ингибиторов, осушителей, следов металлов и т. д., а также для определения чистоты сырых материалов. Можно анализировать как неорганические, так и органические соединения. Поляррограммы можно использовать для идентификации и одновременного определения нескольких веществ в смеси при концентрациях до  $10^{-4}$  М. Потенциалы полуволн многих органических соединений перечислены в табл. 56.

Ограничение этого метода заключается в необходимости иметь химически инертный, невосстанавливающийся (в пределах используемого интервала потенциалов) растворитель для полимера и фонового электролита. Сильно сшитые высокомолекулярные соединения из-за нерастворимости не подходят для анализов такого рода. Опубликованы работы [130] по поляррографической идентификации таких высокомолекулярных веществ, как альбумины, белки, крахмал, желатина, полисахариды, каучук и нитроцеллюлоза, причем большинство работ посвящено количественным аспектам. Краткий обзор по применению поляррографии в промышленности высокополимеров сделали Укида и Коминами [267].

В следующих разделах будут даны наиболее важные случаи применения поляррографических методов при анализе полимеров, их компонентов, а также некоторых наиболее распространенных материалов, применяемых в производстве полимеров. Все описанные методы основаны на использовании необратимых систем; исключения составляют лишь реакции гидрохинона и азосоединений, которые являются обратимыми. Систематическое развитие органической поляррографии, необходимое для преодоления ее современного в известной степени эмпирического уровня, непосредственно зависит от понимания кинетики необратимых процессов. В этой области в высшей

Таблица 56

## Потенциалы полуволны органических соединений

Соединение	Фоновый электролит	$-E_{1/2}$ относительно НКЭ, в	Литература	
Ненасыщенные углеводороды				
Стирол	0,05 M (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBr, 75%-ный диоксан	2,36	277	
	0,175 M (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NI, 75%-ный диоксан	2,35	158	
	0,2 M (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NI, 75%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	2,38	252	
	0,1 M CH <sub>3</sub> ( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> NCl (5:5:1 по объему), C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, H <sub>2</sub> O	2,42	154	
$\beta$ -Метилстирол	0,175 M (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NI, 75%-ный диоксан	2,54	158	
	Стильбен	0,05 M (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBr, 75%-ный диоксан	2,17	277
	0,175 M (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NI, 75%-ный диоксан	2,26	158	
Инден	0,1 M (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NI, 75%-ный диоксан	2,77	206	
Этилен	0,05 M (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBr, 75%-ный диоксан	Нет волны	277	
Бутадиен	То же	2,59	277	
Аллен	» »	2,29	277	
Ацетилен	» »	Нет волны	277	
Метилацетилен	» »	То же	277	
Винилацетилен	» »	2,40; 2,58	277	
Дивинилацетилен	» »	2,07; 2,55	277	
Спирты				
Аллиловый спирт	» »	Нет волны	277	
Фенолы				
Гидрохинон $\rightleftharpoons$ хинон	Фосфат (рН 6,67)	0,01	189	
	Ацетат, 50%-ный CH <sub>3</sub> OH (рН 5,40)	-0,10	241	
	Фосфат, 50%-ный CH <sub>3</sub> OH (рН 7,97)	0,05	241	
Гидрохинон	2%-ный NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , 10%-ный CH <sub>3</sub> OH	-0,23	23	
	2%-ный NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (4,5:2,5:3) CH <sub>3</sub> OH, H <sub>2</sub> O, метилметакрилат	-0,43	23	
Альдегиды				
Формальдегид	0,2 M LiOH	1,63	36	
	0,1 M LiCl	1,55—1,60	247	
	0,05 M NaOH	1,66	44	
	M/15 Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , M/15 KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (7:3 по объему)	1,73	242	
Ацетальдегид	0,1 M LiOH	1,77	36	
		(1,65)	(25)	
	0,1 M LiCl	1,55	25	
	0,06 M LiOH, 0,05 M LiCl (рН 12,7)	1,89	63	
Акролеин	Буфер (рН 4,8)	0,87	186	
	(рН 5,8)	1,02	186	
	(рН 9—11)	1,08; 1,44	186	
Кротоновый альдегид	Ацетат, 50%-ный диоксан (рН 2)	0,97	71	
	(рН 5)	1,13	71	
	NH <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> Cl (рН 8)	1,33	71	
	0,1 н. NH <sub>4</sub> Cl	1,25; 1,55	2	
Фурфурол	Буфер (рН 2) <sup>а</sup>	1,00	171	
			(254)	

Соединение	Фоновый электролит	$-E_{1/2}$ относительно НКЭ, в	Литература	
Кетоны	(рН 5,82) <sup>а</sup>	1,42; 1,74	—	
	(рН 6,50) <sup>а</sup>	1,52; 1,72	—	
	Ацетон	0,025 М (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NI	2,20	190
		0,05 М (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NBr, 75%-ный диоксан 2,5 н. NH <sub>3</sub> , 2,5 н. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (рН 9,3)	2,46 1,52	277 293
Циклогексанон	0,05 М (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NBr, 75%-ный диоксан 2,5 н. NH <sub>3</sub> , 2,5 н. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (рН 9,3)	2,45 1,54	277 292	
	Метилвинилкетон	0,1 М KCl	1,43 (1,40)	74 (41)
	Буфер KCl, 10%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(рН 6)	~1,26; ~1,51	119	
Простые эфиры				
Метилвиниловый эфир	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NI, 75%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Нет волны	28	
Кумарон	0,1 М (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NI, 75%-ный диоксан	2,76	206	
Кислоты и их производные				
Муравьиная кислота	0,05 М (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NI	1,74—1,85	152	
Уксусная кислота	То же	1,76—1,86	152	
Щавелевая кислота	» »	1,66—1,80	152	
Малоновая кислота	» »	1,69—1,74	152	
Лимонная кислота	» »	1,64—1,77	152	
Янтарная кислота	» »	1,80	152	
Адипиновая кислота	» »	1,76—1,80	152	
Метилакрилат	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NI, 50%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1,82	28	
Акриламид	0,05 М (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NI, 30%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (рН ~7)	1,91	122	
	0,05 М (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NOH, 30%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (рН ~14)	1,91	122	
Этилакрилат	0,05 М (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NI, 30%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (рН ~7)	1,87	122	
Бутилакрилат	0,01 М LiCl, 50%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1,95	221	
Метакриловая кислота	0,1 М (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NBr	1,64	175	
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NI, 50%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1,76	28	
	0,1 М LiCl, 50%-ный CH <sub>3</sub> OH	1,65	221	
Метилметакрилат	То же	1,96	221	
	0,1 М Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 10%-ный CH <sub>3</sub> OH	1,88	21	
	0,1 М (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NBr, 50%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1,99	175	
	0,02 М (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NI, 92%-ный CH <sub>3</sub> OH	1,88	23	
	0,1 М CH <sub>3</sub> ( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> NCl; C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, H <sub>2</sub> O (5:5:1 по объему)	2,06	154	
Этилметакрилат	0,1 М LiCl, 25%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1,92	47	
	0,1 М Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 10%-ный CH <sub>3</sub> OH	1,90	21	
	0,1 М (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NBr, 50%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	2,02	175	
Пропилметакрилат	То же	2,04	175	
Бутилметакрилат	0,01 М LiCl, 50%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	2,07	221	
	0,1 М Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 10%-ный CH <sub>3</sub> OH	1,98	21	

Соединение	Фоновый электролит	$-E_{1/2}$ отно- сительно НКЭ, в	Лите- рату- ра
	0,1 М $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ , 50%-ный $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	2,09	175
	0,02 М $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ , 94%-ный $\text{CH}_3\text{OH}$ , 4—6%-ный $\text{C}_6\text{H}_6$	1,99	53
Аллиметакрилат	0,1 М $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , 10%-ный $\text{CH}_3\text{OH}$	1,93	21
Винилацетат	0,1 М $\text{NaNO}_3$ , 0,001 М $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , $\text{CH}_3\text{OH}$	0,35 (аддукт с Hg)	271
Кроновая кислота	0,1 М $\text{LiOH}$	2,09	292
	0,05 М $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ , 75%-ный диоксан	1,94	277
Кроновый ангидрид	0,3 М $\text{LiCl}$ , абс. $\text{CH}_3\text{OH} : \text{C}_6\text{H}_6$ (1 : 1)	1,62	215
Маленная кислота	Буфер (рН 2,0) <sup>а</sup>	0,70	292
	(рН 4,0) <sup>а</sup>	1,01	—
	(рН 6,0) <sup>а</sup>	1,15; 1,34	—
	(рН 8,0) <sup>а</sup>	1,48	—
	(рН 10) <sup>а</sup>	1,55	—
	$\text{NH}_4\text{OH}$ , $\text{NH}_4\text{Cl}$ (рН 8,2)	1,33	70
		(2-я волна)	
		0,84; ~1,33	215
Маленный ангидрид	То же	0,72; ~1,38	215
Диэтилмалеат	$\text{HCl}$ , $\text{KCl}$ (рН 2,2) <sup>б</sup>	0,87	64
	Ацетат (рН 4,0) <sup>б</sup>	0,95	64
	(рН 5,9) <sup>б</sup>	1,04	64
	Ацетат, $\text{NH}_3$ (рН 7,9) <sup>б</sup>	1,03	64
	$\text{NH}_3$ , $\text{NH}_4\text{Cl}$ (рН 9,7) <sup>б</sup>	1,05	64
Ди-2-этилгексилмалеат	0,3 М $\text{LiCl}$ ; абс. $\text{CH}_3\text{OH} : \text{C}_6\text{H}_6$ (1 : 1)	1,30	215
Фумаровая кислота	$\text{HCl}$ , $\text{KCl}$ (рН 2,56) <sup>б</sup>	0,79	64
			(292)
	Ацетат (рН 4,0) <sup>б</sup>	0,94	64
	(рН 5,9) <sup>б</sup>	1,19; 1,46	216
	Ацетат, $\text{NH}_3$ (рН 7,8) <sup>б</sup>	1,55	64
	$\text{NH}_3$ , $\text{NH}_4\text{Cl}$ (рН 9,5) <sup>б</sup>	1,58	64
	$\text{NH}_4\text{OH}$ , $\text{NH}_4\text{Cl}$ (рН 8,2)	1,55	70
Диэтилфумарат	$\text{HCl}$ , $\text{KCl}$ (рН 2,16) <sup>б</sup>	0,75	64
	Ацетат (рН 3,97) <sup>б</sup>	0,84	64
	(рН 5,9) <sup>б</sup>	0,93	64
	Ацетат, $\text{NH}_3$ (рН 7,6) <sup>б</sup>	1,01	64
	$\text{NH}_3$ , $\text{NH}_4\text{Cl}$ (рН 9,63)	1,15; 1,4	64
Цитраконовая кислота	1 М $\text{HCl}$	0,58 <sup>в</sup>	232
Итаконовая кислота	рН 0,02	0,57	172
	рН 7,68	1,46	172
Аконитовая кислота	0,3 М $\text{LiCl}$ , абс. $\text{CH}_3\text{OH} : \text{C}_6\text{H}_6$ (1 : 1)	1,24	215
Фталевая кислота	Буфер (рН 1,5)	1,19	73
	(рН 2,9)	1,28	73
	Буфер, 0,03 М $\text{BaCl}_2$ (рН 3,6)	1,33; 1,49	73
	(рН 4,1)	1,39; 1,54	73
	0,1 М ацетатный буфер, 0,05 М $\text{KCl}$ (рН 3,6)	1,29	224
		(1-я волна)	

Соединение	Фоновый электролит	$-E_{1/2}$ относительно НКЭ, в	Литература
Фталевая кислота	0,1 М веронал-ацетатный буфер, 0,05 М CaCl <sub>2</sub> (рН 5,0)	1,52 (2-я волна)	224
	(рН 7,5)	~1,75	224
		(3-я волна)	
Фталевый ангидрид	0,3 М LiCl, абс. CH <sub>3</sub> OH: C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (1:1)	1,12	215
Монометилфталат	То же	1,48	215
Монобензилфталат	0,1 н. веронал-ацетатный буфер, 0,02 н. CaCl <sub>2</sub> (рН 5,25)	1,54 (2-я волна)	224
Диметилфталат	0,3 М LiCl, абс. CH <sub>3</sub> OH: C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (1:1)	Нет волны	215
	0,5 М (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCl, 75%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1,77; 2,10	286
	0,5 М (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCl, 0,1 М буфер, 75%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (рН 6,5) <sup>a</sup>	1,72; —	286
	(рН 7,2) <sup>a</sup>	1,72; 2,04	286
Диэтилфталат	0,5 М (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCl, 0,1 М буфер, 60%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (рН 10,7) <sup>a</sup>	1,73; 2,12	286
	0,1 М (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCl, 75%-ный (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> OH	1,83; 2,17	285
	0,5 М (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCl, 0,1 М буфер, 60%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (рН 10,7) <sup>a</sup>	1,75; 2,12	286
Дибutilфталат	0,1 М (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCl, 75%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1,87; 2,17	285
	То же	1,89; 2,17	285
	0,02 М (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NI, 92%-ный CH <sub>3</sub> OH	1,77; 2,06	21, 22
Диоктилфталат	0,5 М (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCl, 0,1 М буфер, 60%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (рН 10,7) <sup>a</sup>	1,78; 2,09	286
	0,1 М (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCl, 75%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1,93; 2,18	179
	0,5 М (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCl, 0,1 М буфер, 60%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (рН 10,7) <sup>a</sup>	1,82; 2,09	286
Дифенилфталат	0,1 М (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCl, 75%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1,65; 2,08	179
Метилфталилэтилгликолят	То же	1,79; 2,15	179
Терефталевая кислота	1,0 М LiOH	1,93	84
Галогенопроизводные			
Дибромэтан	1%-ный Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , 20%-ный CH <sub>3</sub> OH	1,38	221
Винилхлорид	0,05 М (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBr, 75%-ный диоксан	Не восстанавливается	277
Винилбромид	То же	2,47	279
1,1-Дихлорэтилен	» »	~2,4	277
Хлор-1,2-дибромэтан	1%-ный Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , 50%-ный CH <sub>3</sub> OH	0,42	221
Циан-1,2-дибромэтан	0,01 М LiCl, 50%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,2; 1,1	221
1,2-Дибромпропан	1%-ный Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , 50%-ный CH <sub>3</sub> OH	1,27	221
Аллилхлорид	0,05 М (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBr, 75%-ный диоксан	1,91	277
Аллилбромид	То же	1,29	277
Аллилиодид	» »	0,23; 1,16	277
1,2-Дибром- <i>n</i> -бутан	1%-ный Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , 50%-ный CH <sub>3</sub> OH	1,41	221
2,3-Дибром-1-пропанол	0,1 М LiCl, 50%-ный CH <sub>3</sub> OH	1,08	221
Бутил-2,3-дибромпропионат	0,01 М LiCl, 50%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,14	221
2,3-Дибромизомасляная кислота	0,01 М LiCl, 50%-ный CH <sub>3</sub> OH	0,29	221

Соединение	Фоновый электролит	$-E_{1/2}$ относительно НКЭ, в	Литература
Метил-2,3-дибромизобутират	0,1 M LiCl, 50%-ный CH <sub>3</sub> OH	0,08	221
Бутил-2,3-дибромизобутират	0,01 M LiCl, 50%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,15	221
Нитрилы			
Акрилонитрил	То же	2,1	221
	0,02 M (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NI	2,05	26
	0,05 M (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NI, 10%-ный CH <sub>3</sub> OH	2,08	13
	0,05 M (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NI, 30%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (pH ~7)	1,96	122
	0,05 M (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NOH, 30%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (pH ~14)	1,94	122
	0,1 M (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NBr, 50%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1,89	175
	0,01 M (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NCl, 50%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	2,05	203
	0,05 M (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBr, 75%-ный диоксан	1,94	277
Метакрилонитрил	0,1 M (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NBr	2,07	244
	Водный (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NI	2,27	30
Фумаронитрил	0,14 M LiCl, 50%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1,30; 2,2	31
	0,2 M (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NI	1,48; 1,84 <sup>Г</sup>	30
Фталонитрил	Трилитийцитрат, 50%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1,92—2,04 <sup>Г</sup>	30
Азосоединения			
Нитрил 2.2'-азо-бис-изомасляной кислоты	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NI, 50%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1,34	30
	0,14 M LiCl, 50%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1,80	31
Нитро- и нитрозосоединения			
2,4-Динитрофенилгидразин	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	—(0,2—0,25)	201
2-Нитро-1-нитрозоэтилбензол	40%-ная CH <sub>3</sub> COOH, 10%-ный CH <sub>3</sub> COONa	0,27	233
Четвертичные аммониевые соли			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NBr	2,21	274
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> Br <sup>-</sup>	—	2,93 <sup>В</sup>	274
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> I <sup>-</sup>	0,1 M ( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NOH	2,7 <sup>Г</sup>	243 а
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> Br <sup>-</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NBr	2,67	274
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> Br <sup>-</sup>	0,1 M ( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NOH	2,9 <sup>Ж</sup>	243 а
(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> I <sup>-</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NBr	2,52	274
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> I <sup>-</sup>	То же	2,57	274
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> I <sup>-</sup>	0,1 M ( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NOH	>2,9 <sup>Ж</sup>	243а
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )N <sup>+</sup> I <sup>-</sup>	То же	2,8 <sup>Ж</sup>	243а
CH <sub>3</sub> ( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> I <sup>-</sup>	» »	2,9 <sup>Ж</sup>	243а
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ( <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> )N <sup>+</sup> I <sup>-</sup>	» »	2,9 <sup>Ж</sup>	243а
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ( <i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> )N <sup>+</sup> I <sup>-</sup>	» »	2,3 <sup>Ж</sup>	243а
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ( <i>n</i> -C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> )N <sup>+</sup> I <sup>-</sup>	» »	2,3 <sup>Ж</sup>	243а
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Пиперидиний <sup>+</sup> I <sup>-</sup>	» »	2,6 <sup>Ж</sup>	243а
Перекиси и гидроперекиси			
Перекись водорода	0,01 M Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,88	40
	0,1 M Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,01 M LiOH	1,03	40
	То же	0,11 <sup>е</sup>	40

Соединение	Фоновый электролит	$-E_{1/2}$ относительно НКЭ, в	Литература
Персульфат аммония	0,3 М LiCl, абс. CH <sub>3</sub> OH : C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (1 : 1)	1,06	19
	0,1 М KCl	0,99	17
	0,1 М KCl	0,00	19
Метилгидроперекись	0,3 М LiCl, CH <sub>3</sub> OH : C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (1 : 1)	0,00	19
	0,1 М KCl	0,25; 0,3	19
	0,1 М Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,64	40
Этилгидроперекись	0,1 М Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,01 М LiOH	0,95	40
	0,1 М LiCl	0,25; 0,3	19
	0,1 М Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,42	40
Перекись этила	0,1 М Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,01 М LiOH	0,60	40
	0,1 М Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,65	40
	0,1 М Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,01 М LiOH	0,64	40
1-Бутилгидроперекись	0,1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,26	238
2-Бутилгидроперекись	То же	0,28	238
3-Бутилгидроперекись	» »	0,34	238
<i>трет</i> -Бутилгидроперекись	0,3 М LiCl, абс. CH <sub>3</sub> OH : C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (1 : 1)	0,96 (1,10)	288 (19)
	0,1 М Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,28	40
	0,1 М Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,01 М LiOH	0,30	40
	0,1 М KCl	0,32	17
	0,05 М CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> , 37% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, 58% C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , 5% H <sub>2</sub> O	1,0	35
Перекись <i>трет</i> -бутила	0,3 М LiCl, абс. CH <sub>3</sub> OH : C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (1 : 1)	Нет волны	288
1-Пентилгидроперекись	0,1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,20	238
Циклопентилгидроперекись	То же	0,25	238
Перекись цикlopentадиена	0,3 М LiCl, CH <sub>3</sub> OH : C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (1 : 1)	0,84	19
	0,1 М KCl	0,00	17
<i>n</i> -Гексилгидроперекись	0,3 М LiCl, 20%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,12	236
<i>n</i> -Гексилгидроперекись	0,1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,12	238
Циклогексилгидроперекись	То же	0,14	238
Циклогексенгидроперекись	0,3 М LiCl, абс. CH <sub>3</sub> OH : C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (1 : 1)	0,77	19 (288)
	0,3 М LiCl, 20%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,02	236
<i>n</i> -Октилгидроперекись	0,1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,02	238
Гидроперекись тетралина	0,3 М LiCl, абс. CH <sub>3</sub> OH : C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (1:1)	0,73	288
Гидроперекись пинана	То же	0,80	288
Гидроперекись $\alpha$ -пинена	» »	0,82	288
Гидроперекись <i>n</i> -ментана	» »	0,76	288
Диизопропилфенилгидроперекись	» »	1,10	153
1-Фенилметил- <i>трет</i> -бутилперекись	» »	Нет волны	153
Гидроперекись кумола	0,1 М KNO <sub>3</sub>	-0,1 <sup>6</sup>	77
	0,3 М LiCl, абс. CH <sub>3</sub> OH : C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (1 : 1)	0,68	288
Гидроперекись фенилциклогексана	То же	0,66; 1,08	153



Соединение	Фоновый электролит	$-E_{1/2}$ отно- сительно НКЭ, в	Лите- рату- ра
Перекись стирола	0,5 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , 37% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 58% $\text{C}_6\text{H}_6$ , 5% $\text{H}_2\text{O}$	0,9	35
Перекись оксигептила	0,3 M LiCl, абс. $\text{CH}_3\text{OH} : \text{C}_6\text{H}_6$ (1 : 1)	0,00; 1,20	153
Перекись диэтилового эфира	0,1 M $\text{LiOCH}_3$ , $\text{CH}_3\text{OH} : \text{C}_6\text{H}_6$ (1 : 1)	1,0	164
Перекись диоксана	0,3 M LiCl, $\text{CH}_3\text{OH} : \text{C}_6\text{H}_6$ (1 : 1)	0,88	19
	0,1 M KCl	0,00	19
Перекись бензоила	2%-ный $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , $\text{CH}_3\text{OH} : \text{C}_6\text{H}_6$ (4 : 1)	-0,27	24
	0,3 M LiCl, $\text{CH}_3\text{OH} : \text{C}_6\text{H}_6$ (1 : 1)	0,00	19, 288
	0,1 M $\text{KNO}_3$ , 50%-ный $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-0,3 <sup>e</sup>	77
Перекись 2,4-дихлорбен- зоила	0,3 M LiCl, абс. $\text{CH}_3\text{OH} : \text{C}_6\text{H}_6$ (1 : 1)	0,00	153
Перекись деканоила	0,3 M LiCl, $\text{CH}_3\text{OH} : \text{C}_6\text{H}_6$ (1 : 1)	0,10	236
Перекись лауроила	То же	0,09	236
Перекись пальмитила	» »	0,10	236
Перекись стеароила	» »	0,08	236
Надмуравьиная кислота	0,1 M $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , 0,004 н. $\text{H}_2\text{SO}_4$	-0,2	40
Надукусная кислота	0,3 M LiCl, $\text{CH}_3\text{OH} : \text{C}_6\text{H}_6$ (1 : 1)	0,00	19, 153
	0,1 M KCl	0,00	17
	0,1 M $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , 0,004 н. $\text{H}_2\text{SO}_4$	-0,2	40
Надпропионовая кислота	То же	-0,2	40
Перекись янтарной кис- лоты	0,3 M LiCl, абс. $\text{CH}_3\text{OH} : \text{C}_6\text{H}_6$ (1 : 1)	0,19	288
Надоксibenзойная кис- лота	То же	0,00	153
<i>трет</i> -Бутилперацетат	0,1 M LiCl, абс. $\text{CH}_3\text{OH} : \text{C}_6\text{H}_6$ (1 : 1)	1,02	153
<i>трет</i> -Бутилпербензоат	0,3 M LiCl, $\text{CH}_3\text{OH} : \text{C}_6\text{H}_6$ (1 : 1)	0,82	19
	0,1 M KCl	0,00	19
<i>трет</i> -Бутилперкапрат	0,3 M LiCl, $\text{CH}_3\text{OH} : \text{C}_6\text{H}_6$ (1 : 1)	0,90	236
<i>трет</i> -Бутилперлаурат	То же	0,87	236
<i>трет</i> -Бутилпермирилат	» »	0,82	236
Гидроперекись метило- леата	» »	0,61	288
Перекись ацетона	0,01 M LiCl	0,46	19
Перекись циклогексана	0,1 M KCl	0,00	17
	0,3 M LiCl, $\text{CH}_3\text{OH} : \text{C}_6\text{H}_6$ (1 : 1)	0,92	19
Дисульфидные соединения			
Цистин д	Ацетат (pH 3,8)	0,72	292 (138, 139)
	Фосфат (pH 6,5)	0,81	
	(pH 7,0)	0,83	
	$\text{NH}_3$ , $\text{NH}_4\text{Cl}$ (pH 9,5)	1,05	
Окисленный глутатион д	Буфер (pH 1)	0,26 г	292
	(pH 4)	0,39 г	
	(pH 7)	0,56 г	
	(pH 9,5)	0,68 г	
	(pH 12)	0,73 г	

Соединение	Фоновый электролит	$-E_{1/2}$ относительно НКЭ, в	Литература
Тетраметилтиурамдисульфид	Буфер, 50%-ный диоксан (рН 4,8)	0,94	81
	CH <sub>3</sub> COONa, 1,1-дихлорэтан : этанол (1 : 1)	0,6	124
Дибензотиазолилдисульфид	HCl	0,23 в	209
	HCl	0,20 в	209
	KCl	0,44 в	209
	NaOH	0,44 в	209
Другие серосодержащие соединения			
Пентаметилендитиокарбаматпиперидин	HCl	0,15в	209
	KCl	0,42 в ; 0,6 в	209
	NaOH	0,42 в ; 0,6 в	209
Метилвинилсульфон	Буфер, KCl, 10%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1,07	119
Анодные реакции (концентрация растворов около 0,001 M)			
Hg+цистеин	0,1 M HClO <sub>4</sub> (рН 1)	0,05	138
	Ацетат (рН 3,8)	0,30	292
	Фосфат (рН 6,5)	0,45	292
	NH <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> Cl (рН 9,5)	0,59	292
Hg+тиомочевина	2 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,90	292
	0,2 M NaOH	0,30	118
	0,1 н. HClO <sub>4</sub>	0,09	69
	Ацетатный буфер (рН 4,7)	0,05	69
	Боратный буфер (рН 9,3)	0,16	69
	1 M NaOH	0,41	69
Hg+аллилтиомочевина	0,2 M NaOH	0,325	118
Hg+глутатион (восстановленный)	Буфер (рН 1,8) <sup>а</sup>	0,12	292
	(рН 4,1) <sup>а</sup>	0,24	
	(рН 9) <sup>а</sup>	0,47	
	(рН 12) <sup>а</sup>	0,2; 0,5	
Hg+этилмеркаптан	0,02 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,02	292
Hg+меркаптобензотиазол	Буфер (рН 1,1) <sup>а</sup>	-0,03	229
	(рН 4,4) <sup>а</sup>	0,14	
	(рН 6,9) <sup>а</sup>	0,27	
	(рН 13) <sup>а</sup>	0,29	

<sup>а</sup> Буфер готовят по методике, описанной Бриттоном и Робинсоном [39а].

<sup>б</sup> 0,5 мМ вещества в 0,9 M буферных растворах.

<sup>в</sup> Потенциал восстановления (45° тангенциальный метод).

<sup>г</sup> Потенциал полуволны изменяется с концентрацией.

<sup>д</sup> Волна сдвигается поверхностно-активными веществами

<sup>е</sup> Анодная реакция.

<sup>ж</sup> Потенциал разложения.

степени необходимы обширные исследования, которые должны привести в конечном счете к многочисленным новым видам применения полярграфии и родственных электрических методов к анализу полимеров. Исследование новых растворителей и фоновых электролитных систем также должно увеличить гибкость этого метода. Анализ металлических компонентов, которые легко определить классическими полярграфическими методами, описанными в книгах и обзорах, перечисленных в библиографии, не включен в круг рассматриваемых вопросов.

Необходимо указать также на то, что при полярграфии в безводных растворителях могут встретиться многие проблемы, например высокое сопротивление растворителей, трудность полного удаления кислорода, появление ложных волн, опасность восстановления на капельном электроде продуктов окисления, образующихся на ртутном аноде, и т. д. [4]. Книга Мейтеса [177] содержит главу, касающуюся устранения неисправностей, и сведения об основных заводах-изготовителях, а также детальные инструкции работы на их приборах.

### 1. НЕНАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Изолированные этиленовые и ацетиленовые связи и ароматические соединения с высокой степенью сопряжения, подобные бензолу, не восстанавливаются на капельном ртутном электроде. Однако углеводороды, содержащие сопряженные или кумулированные двойные связи, и многоядерные ароматические углеводороды, имеющие меньшую степень сопряжения, могут восстанавливаться.

Этилен, пропилен и бутилен, которые не восстанавливаются непосредственно, можно бромировать 3 *M* раствором брома в метаноле, насыщенном NaBr [221]. После удаления избытка брома действием 10%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  и разбавления 1%-ным раствором  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в 20 или 50%-ном метаноле раствор подвергают полярграфическому исследованию.

Фенилзамещенные олефины и ацетилены дают единичную, хорошо определенную волну в нейтральном или щелочном растворе, например в 0,175 *M* растворе  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{NI}$  в 50—75%-ном диоксане [158]. Потенциалы полуволны не зависят от концентрации и рН (табл. 56). Величина диффузионного тока пропорциональна концентрации.

Были описаны количественные методики для определения стирола [158, 270, 271],  $\alpha$ -метилстирола [270] и  $\beta$ -метилстирола [158] в отсутствие более легко восстанавливающихся веществ.

Стромберг и Поздеева [252] использовали 0,2 *M* раствор  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{NI}$  в 75%-ном этаноле. В этом растворителе потенциал полуволны стирола по отношению к СКЭ составляет 2,38 в и не зависит от концентрации в области 0,25—0,7 *M*. Высота волны пропорциональна концентрации в области 0,001—0,030 *M*. В случае полистирола появляется небольшая волна при потенциале от  $-1,7$  до  $-2,1$  в относительно ртутного анода, которую можно использовать для определения числа двойных связей в полимере.

Стирол можно определить также титрованием *трет*-бутилгипохлоритом в ледяной уксусной кислоте, содержащей 0,1 *M* LiCl [273]. Используют амперометрическую методику с применением двух платиновых электродов; приложенный потенциал составляет 50 мв. Малые количества стирола можно определять амперометрически в присутствии вращающегося платинового электрода титрованием в подкисленном растворе в 75%-ном метаноле при 10° раствором, содержащим 0,00178 *M*  $\text{KBrO}_3$  и 0,1 *M*  $\text{KBr}$  [140]. В количествах от 0,2 до 1 мг на 100 мл раствора стирол можно определять с точностью 3—5%, в больших количествах — с точностью 0,5—1,5%.

Стирол можно определять также после превращения в псевдонитрозит [233]. Образец, содержащий 0,25—25 мг стирола, растворяют в 25 мл ледяной уксусной кислоты. К 10 мл этого раствора приливают 0,5 мл 50%-ного раствора  $\text{NaNO}_2$  и после

перемешивания раствор выдерживают 15—20 мин при комнатной температуре. Затем приливают 5 мл 50%-ного раствора ацетата натрия и 1 мл 0,5%-ного раствора желатина и полученный раствор разбавляют водой до 25 мл. Измеряют полярографическую волну от 0 до  $-0,45$  в и сравнивают ее с калибровочной кривой. Точность метода  $\pm 3\%$ . Присутствие ароматических и алифатических углеводородов, альдегидов, спиртов, кетонов, сложных эфиров и некоторых ненасыщенных соединений не мешает определению. Стирол можно определять в присутствии десятикратного избытка метилакрилата или акрилонитрила, а также двухкратного избытка метилметакрилата. Мешают бутадиен и вещества, содержащие фенольные группы. Следы гидрохинонового ингибитора удаляют перед анализом обязательно.

Блазек [27] косвенным методом определил концентрации и иодные числа 25 ненасыщенных соединений в ледяной уксусной кислоте, в которую для образования буфера добавляли 0,5 М ацетата натрия и 0,1 М ацетата аммония. Титрование производили раствором брома в ледяной уксусной кислоте; при этом применяли вращающийся платиновый электрод и каломельный (или хлоранильный) электроды сравнения. Полученные этим методом результаты согласуются с результатами, полученными с помощью потенциометрического титрования.

Метод для определения остатка мономерного стирола в полимере описан Гинцбергом и Игониным [78].

Мономер отделяют от полимера экстракцией смесью бензола с водным этанолом. Содержание мономера в водной фазе определяют полярографически; в качестве фона применяют 0,05 М раствор  $(C_4H_9)_4NI$ . Для получения калибровочной кривой использовали растворы очищенного полимера, к которым добавляли известные количества мономера.

В сополимерах стирола с метилметакрилатом стирол легко определить методом Лакоста, Розенталя и Шмитингера [154]. (См. также раздел V-5-A).

В растворе, состоящем из 5 частей (по объему) бензола, 5 частей этанола и 1 части водного фонового раствора, первая волна (с  $E_{1/2}$  около  $-2,06$  в) обусловлена метилметакрилатом, а вторая (около  $-2,42$  в) является волной стирола. Величины  $i_d/C$  не зависят от концентрации и могут быть измерены при  $-2,25$  в для метилметакрилата и  $-2,6$  в для стирола. Несомненно, эту методику можно модифицировать для определения стирола в полистироле.

Растворы полистирола, пластифицированного дибутилфталатом, в присутствии  $(C_4H_9)_4NI$  дают три волны, причем две из них вызваны фталатом [23].

Мономерный стирол в полиэфирных смолах можно определять следующим методом, дающим точность около 0,5% [6].

Образец весом 250—500 мг встряхивают в течение 1 час в мерной колбе емкостью 100 мл, содержащей 50 мл 95%-ного этанола. Раствор разбавляют до метки 95%-ным этанолом; 5 мл пробы наливают в полярографический стакан емкостью 30 мл, содержащий 10 мл 95%-ного этанола и 5 мл 0,1 М водного раствора  $(C_4H_9)_4NCl$ . Раствор перемешивают, помещают под КРЭ и полярографируют от  $-2,00$  до приблизительно  $-2,80$  в. Перед записью полярограммы необходимо удалить растворенный кислород. Среднюю высоту волны сопоставляют со стандартной калибровочной кривой. Для приготовления стандартных растворов аликвотные части раствора стирола в 95%-ном этаноле добавляют к 5 мл 0,1 М раствора  $(C_4H_9)_4NCl$  и доводят 95%-ным этанолом до общего объема 20 мл. 0,001 М растворы диэтилфталата и малеинового ангидрида в присутствии 0,001 М раствора стирола дают потенциалы полуволны  $-1,92$  и  $-1,41$  в относительно СКЭ. Поэтому эфиры фталевой кислоты и малеиновый ангидрид не мешают определению стирола.

При исследовании механизма эмульсионной полимеризации стирола полярографию использовали для контроля за исчезновением кислорода [142] и нитробензола [141], которые действуют как замедлители. Этим методом исследовали также перекисный характер сополимера, образовавшегося при полимеризации стирола в присутствии кислорода [140].

Поздеева и Волков [206] проводили полярографическое восстановление индена и кумарона в 0,1 М растворе  $(C_4H_9)_4NI$  в 75%-ном диоксане. Величи-

ны  $E_{1/2}$  равны соответственно  $-2,76$  и  $-2,77$  в для кумарона и индена, а высота волны пропорциональна концентрации  $2-12$  мМ.

Штакельберг и Штраке [277] изучали ряд ненасыщенных алифатических углеводородов, используя щелочной  $0,05$  М раствор  $(\text{CH}_3)_4\text{NBg}$  в 75%-ном водном диоксиде. При этом восстанавливались вещества, содержащие кумулированные двойные связи, например аллен, или сопряженные двойные связи, например бутадиен и винилацетилен.

## 2. СПИРТЫ ГЛИКОЛИ И ФЕНОЛЫ

Был описан ряд косвенных методов полярографического определения некоторых спиртов и гликолей. Описано полярографическое восстановление аллилового спирта в метаноле, содержащем  $0,001$  М ацетата ртути(II),  $0,1$  М  $\text{NaNO}_3$  и  $0,001$  М тимолового синего для подавления максимума [271]. Аллиловый спирт можно также бромировать и определять полярографически в виде дибромпроизводного [221].

Одновременное количественное определение этиленгликоля и 1,2-пропиленгликоля можно осуществить путем окисления периодатом с последующим полярографическим определением образующихся формальдегида и ацетальдегида [279].

Водную пробу, содержащую  $5-20$  мг каждого гликоля,  $3$  мл  $0,5$  н. иодной кислоты,  $60$  мл воды и несколько стеклянных шариков, подвергают перегонке из колбы Кьельдаля в большую пробирку с  $75$  мл воды, погруженную в баню со льдом. Перегонку прекращают, когда в колбе остается не больше  $5$  мл жидкости. Дистиллят переносят в мерную колбу емкостью  $250$  мл. Непосредственно перед полярографическим измерением добавляют  $25$  мл  $1$  М раствора  $\text{LiOH}$  и  $0,1$  М раствора  $\text{LiCl}$ , после чего раствор разбавляют водой до  $250$  мл. Аликвотную часть переносят в измерительную ячейку и определяют отклонения гальванометра перед появлением волны формальдегида ( $-1,40$  в), на вершине волны формальдегида ( $-1,61$  в) и на вершине волны ацетальдегида ( $-1,89$  в). Высоты волн формальдегида (разность между первым и вторым отсчетами) и ацетальдегида (разность между вторым и третьим отсчетами) сравнивают с высотами, полученными на стандартных растворах. По содержанию ацетальдегида определяют концентрацию пропиленгликоля. Количество этиленгликоля можно определить, вычитая формальдегид, полученный при окислении пропиленгликоля, из общего количества образовавшегося формальдегида

В отсутствие света уменьшение волны иодной кислоты можно использовать для определения 1,2-гликолей в присутствии одноатомных спиртов [295].

Высоты волн иодной кислоты (соответствующие восстановлению в иодат и иодид) в присутствии ацетатного буфера при pH  $4,7$  линейно зависят от концентрации. Ни избыток иодноватой кислоты, ни продукты окисления гликолей не мешают анализу. Этот же метод был применен для определения 1,2-гликолей в поливиниловых спиртах при исследовании образования поперечных связей в поливинилацетате [111].

Глицерин и другие многоатомные спирты можно определять с помощью формальдегида, образующегося при их реакции с периодатом [295]. Непрореагировавший периодат удаляют путем обработки четырехкратным избытком арсенита в 2 н.  $\text{HCl}$ , подщелачивают раствор и записывают его полярограмму.

Количество свободного *m*- и *p*-крезола в крезолформальдегидных смолах определяли амперометрически [88].

Смолу кипятили в течение  $10$  мин с  $10\%$ -ным раствором  $\text{NaOH}$ , раствор подкисляли разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до pH  $4,5$  и отфильтровывали выпавшую в осадок смолу. Свободный крезол в фильтрате выделяли перегонкой с паром. К аликвотной части добавляли  $100$  мл очищенного метанола,  $10$  мл концентрированной  $\text{HCl}$  и  $2$  г  $\text{KBr}$ . За титрованием

этого раствора 0,1 н. раствором смеси  $\text{KВг} - \text{KВгO}_3$  следили амперометрически с помощью вращающегося платинового электрода.

Восстановление хинона и окисление гидрохинонов на КРЭ строго обратимы. Детали полярографического анализа гидрохинона в метилметакрилате описаны Стенли [245].

Экснер и Боданеки [66], используя графитовый электрод, определяли гидрохинон в винилацетате, акрилонитриле, метакрилатах, стироле и дивинилбензоле в метанольном растворе с 0,1 *M* ацетата аммония в качестве фона. Образцы, содержащие полимеры или перекиси, анализировали в смесях бензола с метанолом. Высота волны пропорциональна концентрации гидрохинона и изменяется в присутствии различных мономеров в пределах 10%. Точность равна  $\pm 2\%$ ; при этом можно определять концентрации до  $4 \cdot 10^{-5}$  *M*. Для определения гидрохинона в таких кислотах, как метакриловая, образец нейтрализуют по фенолфталеину 1—10 н. раствором КОН, после чего производят полярографический анализ в 0,1 *M* водном борато-фосфатном буфере при рН 7.

### 3. АЛЬДЕГИДЫ

Большинство альдегидов и кетонов восстанавливаются на КРЭ. Как правило, альдегиды восстанавливаются легче кетонов. Формальдегид отличается от других альдегидов тем, что он легко образует гидраты. Поскольку восстанавливается только свободный формальдегид, его диффузионный ток зависит от скорости дегидратации и, следовательно, от факторов, которые влияют на равновесие, а именно от температуры, рН, растворителя и состава буфера.

Несмотря на то что полярографическое определение формальдегида используется в аналитической работе не так широко, как ацидиметрия, иодометрия с сульфитом или анализ с помощью солянокислого гидроксилламина, этот метод нашел целый ряд применений.

Кроу и Линч [49] исследовали кинетику конденсации мочевины с формальдегидом, полярографически определяя свободный альдегид. В качестве фона применяли 0,05 н. раствор  $\text{LiOH}$  (рН 12,7), 0,1 *M* раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (рН 11,2), 0,1 *M* раствор  $\text{NaHCO}_3$  (рН 8,7) и буферную смесь, содержащую 0,05 *M* серную кислоту, 0,05 *M*  $\text{LiCl}$  и 0,045 *M*  $\text{LiOH}$  (рН 10,1). Смит [242] рекомендует использовать более нейтральную среду (рН 7,15), чтобы не происходил гидролиз продукта, и буфер Соренсена [смесь 7 частей *M*/15 раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и 3 частей *M*/15 раствора  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (по объему), содержащая растворенный воздух] в качестве фона.

Непрореагировавший формальдегид в первичном конденсате тиомочевины и формальдегида был измерен Хазановым и Линчем [44] на фоне 0,05 *M* раствора  $\text{NaOH}$ . Кинетику этой реакции исследовал также Дузек [57]. Анализ концентрированного раствора на свободный формальдегид проводили после разбавления буфером, состоявшим из борной кислоты,  $\text{LiOH}$  и  $\text{LiCl}$ , при рН 8,2.

Полярографически определяли также непрореагировавший формальдегид в ходе его конденсации с фенолом [123] и дипноном [54].

Сноуден и Пейдж [243] описали катоднолучевой полярограф, который очень удобен для исследования быстрых реакций, заканчивающихся в течение 30—150 сек. Этот полярограф был применен для определения формальдегида в присутствии ацетона.

Описано амперометрическое титрование формальдегида солянокислым гидроксилламином с использованием двух поляризованных платиновых электродов [80]. Раствор, содержащий 3—5 мг формальдегида, разбавляют до 40 мл и до начала титрования добавляют еще 10 мл 1 н. раствора  $\text{NaOH}$ . Эквивалентная точка определяется более четко, чем при ацидиметрическом методе; органические кислоты не мешают анализу.

Для косвенного определения альдегида можно переводить в 2,4-динитрофенилгидразоны с последующим полярографическим определением непрореагировавшего 2,4-динитрофенилгидразина. При концентрациях альдегида 0,6—1,5 *mM* [201] обеспечивается точность результатов в пределах 3%.

Карбонильные группы в поливиниловом спирте определяли путем реакции полимера с *n*-нитрофенилгидразином [268]. После гидролиза разбавленной HCl полярографически измеряли количество выделившегося *n*-нитрофенилгидразина.

Было предложено быстрое полярографическое определение  $\alpha$ -целлюлозы, основанное на ее способности подавлять максимум кобальта [227].

Для анализа ненасыщенных альдегидов предложены различные полярографические методы.

Ненасыщенные альдегиды, в которых альдегидная группа сопряжена с одной или более двойными связями, дают две волны. Первая волна соответствует восстановлению двойной связи путем 1,4-присоединения, вторая вызвана восстановлением альдегидной группы. Положения и высоты обеих волн зависят от pH.  $\alpha$ ,  $\beta$ -Ненасыщенные карбонильные соединения в присутствии насыщенных веществ можно определять по высоте первой волны в подходящем буфере.

Мошир [186] определял акролеин при pH 7,5 в буфере из фосфата лития, содержащем от 0,01 M LiCl. Были отмечены [2] две волны кротонового альдегида в различных электролитах. Это соединение определяли в винилацетате после экстракции его водой [290]. При этом необходимо вводить поправку на присутствие уксусной кислоты в винилацетате.

Алифатические полиеновые альдегиды типа  $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_x\text{CHO}$ , где  $x$  имеет значения от 1 до 5, исследовали в 50%-ном диоксане в присутствии различных буферов с pH 1—11 [71].

Фурфурол в кислых и щелочных растворах дает единичную волну, однако в буферных растворах с pH 4—7 получают двухступенчатую кривую. Фурфурол определяли в спиртовых экстрактах смол в присутствии 0,05 н. раствора ацетата натрия в качестве фона [171]. Содержание пентозана в целлюлозе можно определить путем обработки образца 13%-ной HCl и отгонки фурфурола с последующим полярографическим анализом дистиллята [53a].

#### 4. КЕТОНЫ

Простые алифатические и циклические кетоны не восстанавливаются в растворах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или LiCl, однако они дают полярографические волны в 0,05 н. растворе  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$  в 75%-ном диоксане. Гидразоны или фенилгидразоны большинства кетонов восстанавливаются при более низких потенциалах. Ненасыщенные алифатические кетоны, в которых двойная связь сопряжена с карбонильной группой, восстанавливаются легче, чем насыщенные алифатические кетоны.

Метилвинилкетон в растворах в 10%-ном этаноле, содержащих 0,5 M KCl и 0,1 M буфер, дает две волны [119]. Одна волна зависит от pH, а вторая не зависит. Метилвинилсульфон при тех же экспериментальных условиях дает только одну волну. Для определения метилвинилкетона в частично запolyмеризованных смесях применяли 0,1 н. раствор KCl, доведенный до pH 7 с помощью буфера Бриттона — Робинсона [41]. При удалении кислорода необходимо соблюдать особые меры предосторожности, чтобы уменьшить потери этого очень летучего мономера. Как полагают, этот метод является более специфическим, чем бромометрия или анализ с помощью гидроксиламина. Исследовали скорость исчезновения метилвинилкетона при его окислении в водном растворе, иницированном персульфатом [58].

#### 5. КИСЛОТЫ И ПРОИЗВОДНЫЕ КИСЛОТ

##### А. Алифатические кислоты

Насыщенные алифатические кислоты дают на КРЭ волну, которая обусловлена разрядом ионов водорода; простейшие сложные эфиры не дают волн. Простые многоосновные кислоты, например щавелевая, винная, малоновая, янтарная и адипиновая, также дают одну волну в нейтральном фоно-

вом электролите [152]. Потенциалы полуволны ряда кислот приведены в табл. 56.

Полярнографически определяют большое число ненасыщенных кислот и сложных эфиров.

Акриловая кислота и метилакрилат дают в 50%-ном этаноле на фоне  $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$  две волны, которые можно использовать для анализа [28]. Этилакрилат и акриламид полярнографировали в 30%-ном этаноле, содержащем 0,05 М  $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$  при рН около 7 [122]. Этилакрилат полярнографировали также в смеси метанол — бензол (3 : 1) в присутствии  $(\text{CH}_3)_4\text{NBg}$  [5].

Метакриловую кислоту полярнографировали в водной среде. Кислоту, а также ее метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый и аллиловый эфиры восстанавливали в 50%-ном этаноле, содержащем 0,1 М  $(\text{CH}_3)_4\text{NBg}$  [175] или  $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$  [28], а также в системе 10%-ный метанол — 0,1 н. раствор  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  [21]. Сама метакриловая кислота не восстанавливается на КРЭ; наблюдаемая волна обусловлена восстановлением  $\text{H}^+$ .

Метилметакрилат, содержащий гидрохинон, можно анализировать в 50%-ном этаноле, содержащем  $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$  в качестве фона [33].

Для определения содержания метилметакрилата измеряют волну от  $-1,8$  до  $-2,0$  в, после чего вводят фосфатный буфер (рН 7) и наблюдают волну гидрохинона. Перекиси и эфиры пировиноградной кислоты, образующиеся при автоокислении мономера, можно измерять с точностью до 2% (для перекисей) и 5% (для эфиров) при минимальных концентрациях 0,04 мМ перекисного кислорода и 0,001% эфиров [34]. Анализ проводят в смеси бензол — метанол 1 : 1 (по объему), содержащей 0,3 М  $\text{LiCl}$ . Описано также прямое определение перекисей в мономере; исследована смесь, содержащая 25% мономера, 50% метанола и 25% воды [23].

Ряд статей описывает полярнографическое исследование кинетики полимеризации.

Нейман и Шубенко [191] определяли мономерный метилметакрилат во время полимеризации при 30—100° в присутствии различных количеств ацетона и перекисей этила или бензоила.

Была прослежена скорость расходования метилметакрилата и динитрила азо-бис-изомасляной кислоты при полимеризации метилметакрилата в массе и в растворе под действием динитрила азо-бис-изомасляной кислоты [29, 32]. Частично запolyмеризованный образец в измельченном виде подвергают экстракции этанолом; экстракт полярнографируют в присутствии  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$  или  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$  в качестве фона. (Анализ на динитрил азо-бис-изомасляной кислоты описан в разделе V-9.)

Полимеризацию бутилметакрилата в массе исследовали следующим образом. Продукт растворяли в диоксане, полимер осаждали метанолом [175], добавляли 0,1 н. раствор  $(\text{CH}_3)_4\text{NBg}$  в 50%-ном этаноле и раствор полярнографировали. При высокой степени превращения в полимер результаты определения оставшегося мономера занижаются, так как мономер абсорбируется на осажденном полимере.

Мономерный метилметакрилат в полимерах и сополимерах акрилового типа, например полученных из метилметакрилата и стирола, может быть определен при его концентрациях до 0,1% [154].

1 г полимера растворяют в бензоле и разбавляют до 100 мл. Аликвотную часть, достаточную для того, чтобы конечная концентрация мономера составляла около  $2,5 \cdot 10^{-4}$  М, и разбавители переносят пипеткой в ячейку для электролиза. Конечное соотношение растворителей по объему должно составлять 5 частей бензола, 5 частей этанола и 1 часть 0,1 М водного раствора  $\text{CH}_3(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{NCl}$ . После добавления этанола может появиться муть, которая обычно исчезает при продувании азота в течение 5 мин для удаления воздуха; в противном случае надо взять более высокое соотношение бензола и этанола. Полярнограммы получают также для контрольного раствора полимера и стандартных растворов мономера. Кривую, полученную для образца, корректируют по контрольному раствору; содержание мономера вычисляют из значений  $i_d/C$ , полученных для стандарта. Может возникнуть необходимость исправить величину  $i_d/C$  с учетом изменения периода капания. Присутствие полимера не влияет на диффузионный ток. Во избежание осаждения полимера конец капилляра при извлечении из ячейки погружают в бензол.



Рекомендуется также следующая методика [21]. 0,7—0,8 г полиметилметакрилата растворяют в 50 мл смеси бензол — метанол (1 : 4); для полярографического определения мономера 1 мл этого раствора смешивают с 5—10 мл насыщенного раствора  $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$  в 92%-ном метаноле.

Для анализа метилметакрилата и дибутилфталата в полимере 1 г образца растворяют в 10 мл бензола и полученный раствор разбавляют метанолом до 50 мл [23]. Прозрачный раствор смешивают с 5—10 мл насыщенного раствора  $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$  в 92%-ном метаноле; в нем определяют волну метилметакрилата с  $E_{1/2} = -1,88$  в и накладывающуюся на нее вторую волну дибутилфталата. Другой образец (весом 1—2 г) растворяют в 20 мл бензола; 1 мл прозрачного раствора смешивают с 9 мл того же электролита и измеряют первую волну дибутилфталата с  $E_{1/2} = -1,77$  в. По калибровочным кривым, дающим зависимость между высотами первой и второй волн дибутилфталата, можно определить содержание пластификатора и мономера.

Присутствие других алкилметакрилатов и дибутилфталатов можно определить несколько измененным способом [53]. 10—15%-ный бензольный раствор пластифицированного полимера разбавляют метанолом. К аликвотной части добавляют 0,02 н. раствор  $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$  в 94%-ном метаноле, содержащем 4—6% бензола. Измеряют первую волну дибутилфталата ( $E_{1/2} = -1,77$  в) и волну метилметакрилата ( $E_{1/2} = -1,99$  в), которая накладывается на вторую волну дибутилфталата. Из полярограммы определяют содержание каждого компонента.

Косвенным путем акрилаты, метакриловую кислоту и ее эфиры можно анализировать полярографически после бромирования 3 М раствором брома в метаноле, насыщенным бромистым натрием, и удаления избытка брома [221]; в качестве среды используют 0,1 или 0,01 М раствор LiCl в 50%-ном этаноле.

Смеси метакриловой кислоты и метилметакрилата можно анализировать даже в присутствии полимера, используя 0,1 М раствор LiCl в 50%-ном метаноле; для подавления максимума применяют желатину [223]. При этом эфир дает характерную волну, но кислота не восстанавливается. Общую концентрацию кислоты и эфира находят по полярограмме продукта бромирования, а концентрацию метакриловой кислоты вычисляют по разности.

Анализ перекиси бензоила в полиметилметакрилате описан в разделе V-10.

Кротоновую и левулиновую кислоты можно полярографировать в 75%-ном диоксане, используя в качестве фона 0,05 М раствор  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$  [277] или 0,1 М раствор  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ , в котором с помощью буфера устанавливают рН 3,5 [79, 192].

Иодное число жиров и масел можно определять полярографически [9] или амперометрически [9, 56]. Величины, определенные, согласно Ханусу, Бенгаму, Кли и Вийсу, амперометрическим титрованием тиосульфатом, согласуются с результатами, полученными при определении конечной точки титрования с помощью крахмала. Число целлюлозы по метиленовому голубому, которое соответствует количеству имеющихся карбоксильных групп, можно определять измерением подавления полярографического максимума кислорода [220].

Предложены различные полярографические методы анализа виниловых эфиров и их полимеров.

Винилацетат можно восстанавливать в метаноле, содержащем 0,001 М ацетата ртути, 0,1 М  $\text{NaNO}_2$  и 0,001 М тимолового синего [271]. Первая волна при  $E_{1/2} = -0,35$  в обусловлена аддуктом винилацетата со ртутью; ее высота при концентрациях меньше 0,001 М пропорциональна концентрации винилацетата. Аналогичным путем можно определять винилбутират и аллиловый спирт.

Такие виниловые эфиры, как винилацетат, винилбутират и винилбензоат, можно гидролизовать в присутствии  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ ; для их определения используют волну ацетальдегида [270].

Двойные связи в поливинилацетате можно определять, добавляя для этого надбензойную кислоту в концентрации, в 10—20 раз превышающей содержание двойных связей. Раствор оставляют стоять в темноте в течение 2 суток, затем определяют полярографически оставшуюся надбензойную кислоту [114, 115].

Было изучено [113] образование поперечных связей в поливинилацетате под действием перекиси бензоила. 1,2-Гликоль, присутствующий в образующемся поливиниловом спирте, определяют полярографически, измеряя количество периодатных ионов, оставшихся после реакции между поливиниловым спиртом и периодатом.

Остаточные ацетильные группы в поливиниловом спирте можно определять полярографически после обработки спирта ацетатом кальция [112].

Самуэльсон [226] амперометрически определил скорости омыления винилацетата в разбавленных спиртовых растворах  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

Винилкапроат можно определять в смеси метанола с бензолом (3 : 1) в присутствии  $(\text{CH}_3)_4\text{NBt}$  [5].

Полярографическое восстановление чувствительно к структурной *цис-транс*-изомерии. Малеиновую кислоту можно определять в присутствии фумаровой кислоты [62, 280].

Смеси этих кислот или их солей анализируют путем измерения тока при потенциалах — 1,175, — 1,460 и — 1,775 в относительно НКЭ при pH 8,2, используя в качестве буфера 0,9 М раствор  $\text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4\text{Cl}$ . Указанные три потенциала соответствуют точкам, лежащим до и после увеличения тока, обусловленного восстановлением соответственно малеата и фумарата. В присутствии мешающих веществ, которые полярографически восстанавливаются в том же интервале потенциалов, малеат и фумарат отделяют осаждением их бариевых солей в этаноле. Осадок растворим в буферном растворе. Для того чтобы получить хорошее разрешение двух волн и воспроизводимые результаты, важно точно контролировать ионную силу, pH, температуру и давление ртути. Из-за перекрывания волн целесообразно работать с общими концентрациями не выше 1,5 мМ.

Смеси фумаровой и малеиновой кислот и их этиловых эфиров можно анализировать следующим образом [61]. 5 мл спиртового раствора образца (10—20 мМ относительно кислоты или эфира с наибольшей концентрацией) разбавляют до 50 мл аммиачным буфером (ионная сила 1,0, pH 8,2) и определяют полярографически концентрацию кислот. Эфиры гидролизуют в другой аликвотной части, нагревая ее на водяной бане в течение 20 мин с 2 мл 0,2 М раствора КОН. В полученном растворе вновь определяют концентрацию кислот. Увеличение концентрации кислот дает количество присутствующих эфиров. Этот метод дает относительную ошибку 2—3% для малеиновой и фумаровой кислот и 5—6% для их диэтиловых эфиров. Методика применима и для других полярографически активных кислот и их эфиров.

$\alpha,\beta$ -Ненасыщенные ангидриды можно восстанавливать на КРЭ в смеси абсолютного метанола с бензолом (1 : 1), содержащей 0,3 М  $\text{LiCl}$  в качестве фона [215]. Соответствующие кислоты и эфиры, за исключением малеиновой кислоты, не мешают определению. Высоты волн линейно зависят от концентрации. При концентрации выше  $4 \cdot 10^{-4}$  М появляются неподавляемые максимумы. Для получения воспроизводимых значений высоты волн ее нужно измерять в точке минимума, которая следует за максимумом. Фталевый и малеиновый ангидриды можно определять в присутствии друг друга с относительной ошибкой  $\pm 4\%$ .

Для определения несвязанного малеинового ангидрида в его сополимерах со стиролом к образцу весом 0,2—1 г приливают 50 мл буфера (5 мл 85%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в 1,5 л воды; pH доводят до 3 с помощью насыщенного раствора  $\text{LiOH}$ ). Смесь кипятят с обратным холодильником в течение 3 час или до растворения образца [284]. После разбавления до 100 мл снимают полярограмму раствора в области от —0,9 до —1,6 в.

Для определения свободного малеинового ангидрида в его сополимере с винилацетатом аликвотную часть 5%-ного бензольного раствора объемом 1 или 2 мл разбавляют до 50 мл буфером (смесь равных объемов 0,01 н. раствора  $\text{HCl}$  и 0,25 н. раствора  $\text{KCl}$ , имеющая pH 2,5, с этанолом, содержащим 2 г/л неионного увлажнителя тритон NE и 2,5 мл/л 0,2%-ного раствора бромкрезолового зеленого). Полученный раствор полярографируют от —0,70 до —1,35 в. С помощью линейных калибровочных кривых можно определить до 0,01% свободного мономера с точностью  $\pm 5\%$ .

Хобарт [101] определял ненасыщенность малеинового и фумарового типа (выраженную в виде процентного содержания малеиновой кислоты) в полиэфирах, используя смесь 50% этилацетата, 25% 1 н.  $\text{HCl}$  и 25% этанола и измеряя волну, лежащую между —0,55 и —0,97 в относительно НКЭ. Калибровочную кривую получают по известной смоле. Для повышения точности необходимо учитывать кислотное число полиэфира; диффузионный ток известного и исследуемого образцов корректируют следующим образом:

$$i_d = i_0 (2A_c + A_0) / (A_c + 2A_0),$$

где  $i_d$  — исправленный диффузионный ток;  $i_0$  — наблюдаемый диффузионный ток;  $A_0$  — определяемое кислотное число самой смолы (но не присутствующих в смоле мономерных веществ);  $A_c$  — эталонное кислотное число (обычно  $A_c = 40$ ). Адипиновая, фталевая и себациновая кислоты, этиленгликоль, пропиленгликоль и диэтиленгликоль, а также стирол не мешают анализу.

Во избежание димеризации эфиров омыление эфиров и полиэфиров, содержащих малеиновый ангидрид и структурные единицы малеатного типа, надо производить в двухфазной системе. Для того чтобы определить малеиновый ангидрид в полиэфирах, 100 мл 0,2—2%-ного раствора эфира в бензоле или хлороформе встряхивают в течение 3 час с 200 мл 1 н. раствора КОН [75]. Аликвотную часть водной фазы объемом 10 мл нейтрализуют 10 н.  $H_2SO_4$  и добавляют 25 мл 0,2 н. раствора  $(CH_3)_4NBr$  в 0,05 н.  $H_2SO_4$ . После разбавления до 50 мл снимают полярограмму от  $-0,40$  до  $-0,90$  в.

- Группы, которые во время гидролиза вступили в реакцию с участием двойной связи, не восстанавливаются полярографически. Малеиновые полиэфиры легко гидролизуются в этих экспериментальных условиях, однако эфиры высокомолекулярных спиртов, например ди-(2-этилгексил)малеат, не гидролизуются при комнатной температуре.

Файт [275], используя аналогичную методику, определял содержание двойных связей в полиэфирах малеиновой кислоты после их омыления раствором щелочи в ацетоне.

Полярографический анализ омыленных полиэфиров использовали для того, чтобы показать, что в ходе образования полиэфира ненасыщенность малеинового типа практически полностью изомеризуется в фумаровую [70].

Полярографически можно анализировать малеиновый ангидрид и 1,4-нафтохинон во фталевом ангидриде [10, 132].

Итаконовую кислоту можно определять полярографически с помощью 0,1 н. растворов KCl или  $(CH_3)_4NCl$  в качестве фона [172, 192].

### Б. Ароматические кислоты

Полярографическое поведение фталевой кислоты в значительной степени зависит от pH среды [73]. В буферном растворе фталевая кислота дает три волны, ее эфир — две и некоторые дизфиры — только одну волну [224]. Первая волна, по-видимому, вызвана восстановлением фталевой кислоты в форме катиона, вторая — восстановлением недиссоциированной молекулы, а последняя является волной одновалентного аниона.

Диметил-, диэтил-, дибутил- и диоктилфталаты дают две волны в 0,5 M растворе  $(CH_3)_4NCl$  в 75%-ном этаноле без буфера или в 0,5 M растворе  $(CH_3)_4NCl$  в 60%-ном этаноле в присутствии 0,1 M буферной смеси и 0,001% желатины [286]. Диффузионные токи прямо пропорциональны содержанию карбоксильных групп в молекуле. Первая волна определяется лучше всего и поэтому рекомендуется для аналитической работы.

Небольшие количества фталатного пластификатора можно обнаружить полярографически в растворе, содержащем 0,1 г образца и 2,5 мл 0,1 M раствора  $(CH_3)_4NCl$ , разбавленного до 10 мл метанолом [86]. Такой анализ особенно полезен в тех случаях, когда цветная проба не дает удовлетворительных результатов. Эфиры фосфорной, лимонной, себациновой и рицинолевой кислот, а также касторовое масло не мешают анализу.

Диалкилфталаты, дифенилфталат и метилфталилэтилгликолят в пластиках можно определять с точностью до 1,5% [285]. Раствор 50—100 мг растертой в порошок ацетилцеллюлозы в ацетоне или этилцеллюлозы в 95%-ном этаноле разбавляют до 25 мл соответствующим растворителем. К 5 мл 0,1 M раствора  $(CH_3)_4NCl$  и 5 мл 95%-ного этанола приливают 5 или 10 мл раствора образца и 5 или 10 мл растворителя, чтобы получить в ячейке конечный объем 20 мл. Записывают полярограмму в области от  $-1,5$  до  $-2,25$  в относительно НКЭ. Сравнение высоты первой волны с калибровочной кривой, дающей зависимость высоты волны от концентрации, указывает на количество фталата в полимере (калибровочную кривую получают с чистыми пластификаторами и пластиками). Азот, используемый для вытеснения воздуха, нужно пропускать через промывную склянку, в которой содержится растворитель того же состава, что и в ячейке.

Дибутилфталат в маточном растворе от эмульсионной полимеризации метилметакрилата и в полимере, а также в поливинилхлориде можно определять в 92%-ном метаноле, содержащем 0,02 М раствор  $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$  [22].

Гарн и Халлин [76] опубликовали следующую методику для определения фталевого ангидрида в алкидных смолах.

Образец, содержащий 0,4—0,6 г фталевого ангидрида, омыляют по методу ASTM [3]. Алкоголят фталата калия фильтруют, осадок растворяют в 15 мл воды и разбавляют до 100 мл. В каждую из трех мерных колб емкостью 50 мл приливают 25 мл 0,2 н. раствора  $(\text{CH}_3)_4\text{NBг}$  в 0,05 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рН 1,3). 5 мл исследуемого раствора переносят пипеткой в две из этих колб (А и В); в колбу А добавляют еще 5 мл 0,4%-ного стандартного раствора кислого фталата калия. Образец С сохраняют как контрольный. После разведения растворов во всех трех колбах до полного объема порцию из колбы А полярографируют между  $-1,20$  и  $-1,30$  в относительно донного слоя ртути и выбирают потенциал, при котором изменение тока с напряжением минимально. Диффузионные токи в образцах В и С определяют при  $-1,08$  в и выбранном потенциале. Содержание фталевого ангидрида с определяется следующим образом:

$$c = \frac{(i_b - i_c)(i_b' - i_c')}{i_a - i_b} \frac{0,400}{\text{Вес образца}} \frac{148,1}{204,2} 100\%,$$

где  $i_a$ ,  $i_b$  и  $i_c$  — диффузионные токи образцов при выбранном потенциале;  $i_b'$  и  $i_c'$  — диффузионные токи, измеренные при  $-1,08$  в.

В присутствии терефталевой, изофталевой, янтарной, себациновой или адипиновой кислот, которые мешают весовому или спектрофотометрическому определению фталевого ангидрида, обычно получают воспроизводимые результаты. Помехи, вызванные присутствием фумаровой и малеиновой кислот и нитроцеллюлозы, можно исключить с помощью электролитического разделения при контролируемом потенциале.

Гарн и Джилрой [75] предложили для стадии гидролиза двухфазную систему бензол — вода. Поскольку простейшие сложные эфиры не гидролизуются в этих условиях, можно различить фталат, вступивший в полимеризацию, и фталевые эфиры, используемые как пластификаторы.

Изофталевая и терефталевая кислоты и их эфиры также восстанавливаются на КРЭ [84, 194, 195].

Терефталевую кислоту при концентрациях до 0,1% можно полярографически определять в смесях изомеров фталевой кислоты при потенциалах от  $-1,7$  до  $-2,1$  в относительно НКЭ, применяя 1 М раствор LiOH в качестве фона [84]. Для количественных измерений используют первую волну терефталевой кислоты. Воспроизводимость при концентрации 2% составляет  $\pm 0,1\%$ .

## 6. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

Можно сформулировать следующие правила, основанные на полярографических исследованиях обширного круга органических галогенопроизводных [146].

1. Иодиды восстанавливаются легче, чем бромиды, а последние — легче, чем хлориды.

2. Чем больше атомов галогенов находится у атома углерода, тем более положительным является потенциал полуволны и тем больше число волн.

3. Аллилгалогениды восстанавливаются легче, чем винилгалогениды. Контролируемый крупномасштабный электролиз показывает, что ненасыщенность вещества при этом не меняется.

4. Чем длиннее алифатическая цепь, тем труднее происходит восстановление. Способность к восстановлению галогенов, связанных с ароматическим кольцом, аналогична способности к восстановлению галогенов, присоединенных к большим алкильным группам.

5. Потенциал полуволны не зависит от рН.

Аллилгалогениды и винилбромид восстанавливаются на КРЭ, однако винилхлорид не дает волну. Ряд анализов ненасыщенных органических соединений связан с полярографией продуктов их бромирования [221].

Смеси этилена и винилхлорида можно анализировать путем обработки бромной водой, насыщенной  $\text{NaBr}$  и содержащей 8% метанола [222]. Избыток брома удаляют 5%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; раствор полярографируют после добавления 0,02% желатин. Смеси, содержащие ацетилен, винилхлорид, 1,2-дихлорэтилен и 1,1,2-трихлорэтилен, бромруют в ледяной уксусной кислоте и после выдерживания в течение 24 час удаляют избыток брома действием  $\text{CO}_2$ ; полярографическому анализу подвергают раствор в 80%-ной уксусной кислоте, содержащей ацетат натрия [176]. Во всех случаях, за исключением смесей ацетилен — дихлорэтилен и винилхлорид — трихлорэтилен, возможно одновременное определение всех соединений.

Восстановление иона пиридиния, образующегося при гидролизе различных органохлорсиланов в пиридине, протекает при  $E_{1/2} = -1,40$  в относительно НКЭ и может быть использовано для анализа этих соединений с целью определения содержания в них хлорида [1].

Образец взвешивают в запаянном стеклянном шарике, который разбивают в закрытой колбе под слоем пиридина. После растворения образца аликвотную часть, содержащую 0,006—0,15  $M$  силана, помещают в мерную колбу емкостью 50  $ml$  и разбавляют пиридином до 25  $ml$ . В колбу приливают 5  $ml$  3  $M$  раствора  $\text{KCl}$  и добавляют воду до метки. Затем записывают полярограмму. Величину диффузионного тока сравнивают с линейной калибровочной кривой зависимости наблюдаемого диффузионного тока от концентрации хлор-ионов. Калибровочную кривую получают полярографированием раствора известного количества  $\text{HCl}$  в пиридине. Точность метода составляет  $\pm 2\%$ . Можно определить лишь общее содержание хлорида в образце. Чистота одного органосилана может быть определена в присутствии другого только в том случае, если другие примеси отсутствуют и известен состав обоих органосиланов.

Для текущих определений хлора в сополимерах винилхлорида существуют следующий метод, дающий точность 0,5% [207].

Образец сухого полимера весом 0,015  $g$  завертывают в папиросную бумагу и сжигают в закрытом сосуде между двумя платиновыми электродами с помощью тонкой раскаленной платиновой проволоки. Сосуд содержит 50  $ml$  воды; во время сжигания в течение 5  $min$  в сосуд вводят кислород. Затем сосуд встряхивают для поглощения образовавшихся при сжигании газов. К 10  $ml$  образовавшегося раствора добавляют 10  $ml$  0,2  $n$ .  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,01  $g$  безводного  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и снимают его полярограмму.

Добавки свинца в поливинилхлориде можно анализировать следующим образом [82].

В никелевом тигле смешивают 0,2  $g$  образца с 6  $g$   $\text{Na}_2\text{O}_2$  и сверху насыпают еще 4  $g$   $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Закрытый тигель нагревают в бомбе Парра в течение 10  $min$ , охлаждают и сплав экстрагируют водой. Избыток перекиси разрушают кипячением, охлажденный раствор нейтрализуют  $\text{HNO}_3$  (уд. вес 1,43), после чего добавляют еще 7  $ml$   $\text{HNO}_3$  и раствор разбавляют до 100  $ml$ . Аликвотную часть полярографируют между  $-0,3$  и  $-0,8$  в.

## 7. АМИНОКИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Аминокислоты и их производные не дают волн восстановления, если они не содержат каких-либо восстанавливающихся групп. Если их константа диссоциации больше  $10^{-8}$ , то они будут давать волну водорода. Аминокислоты можно определять косвенно путем образования комплексов с металлами и полярографирования этих комплексов. Чаще всего используют комплекс меди, который получают, добавляя аминокислоту к раствору фосфата меди в динатрийфосфате [120]. Волна появляется между  $-0,7$  и  $-1,0$  в и характеризуется содержанием аминокислоты в растворе. Для глицина ток пропорцио-

нален концентрации в интервале 80—260 мМ. Потенциалы полуволны, по-видимому, существенно не отличаются для комплексов различных аминокислот с медью.

Тенфорд [256] исследовал образование комплексов ряда металлов с белками сывороточного альбумина, измеряя уменьшение предельного полярографического тока, устанавливающегося при восстановлении иона металла. Это уменьшение можно использовать для определения белка, если раствор белка добавлять к стандартному раствору с известной концентрацией восстанавливающегося иона.

Нортон и Фурман [193] применили реакцию между аминокислотой и фталевым альдегидом для определения глицина, аланина, триптофана, аспарагиновой кислоты, лизина и гистидина.

В боратном или карбонатном буфере (при pH 10,5, установленном добавлением NaOH к борной кислоте или  $\text{NaHCO}_3$ ) эта реакция заканчивается приблизительно за 2 час. Уменьшение тока второй волны фталевого альдегида в растворе, содержащем 1,5 об. % этанола и 0,1 М буферного компонента, прямо пропорционально концентрации аминокислоты. Эта реакция является общей для аминогрупп, поэтому отдельные аминокислоты необходимо перед определением отделять друг от друга. Растворы не должны содержать кислород, некоторые альдегиды, аммиак и другие аминокислоты, кроме тех, которые требуется определить. Точность метода составляет около 2% в области концентраций  $10^{-3}$  М.

Тирозин можно полярографировать после нитрования [185].

К образцу весом 5—40 мг, помещенному в пирексовую колбу Эрленмейера, приливают 40 мл 0,15 н.  $\text{HNO}_3$  и смесь кипятят с обратным холодильником в течение 2 час. После быстрого охлаждения раствор нейтрализуют 20%-ным раствором КОН, разбавляют до 50 мл и аликвотную часть полярографируют после добавления буфера с pH 5, состоящего из 10,3 мл 0,2 М раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и 9,7 мл 0,1 М лимонной кислоты. Высота волны пропорциональна концентрации. Нижний предел определяемого количества равен 20 γ; ошибка для раствора тирозина с концентрацией 0,1—0,3 г/л составляет меньше 3%. Мешают большие количества некоторых аминокислот и большинства серусодержащих органических соединений. В присутствии гистидина необходимо использовать калибровочную кривую. Малые концентрации цистеина не мешают, если добавлено достаточное количество азотной кислоты.

Триптофан можно определять аналогичным путем [184].

Образец весом 10—50 мг обрабатывают избытком 3 М  $\text{HNO}_3$ , нагревают на паровой бане в течение 2 час, охлаждают и нейтрализуют 4 н. раствором КОН до появления коричневой окраски. Добавлением 25 мл буферной смеси (0,1 М раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  — 0,1 М лимонной кислоты) pH раствора доводят до 5, разбавляют раствор до 100 мл и полярографируют. Необходим избыток  $\text{HNO}_3$ , причем скорость нитрования можно увеличить, добавляя следы нитрита. Метод дает точность 3% для концентраций порядка  $10^{-4}$  М. При микроанализе можно определять образцы весом до 50 γ с точностью  $\pm 5 \div 8\%$  [20].

Пролин и оксипролин в белковых гидролизатах определяют обработкой гидролизата азотистой кислотой, что приводит к образованию нитрозопроизводных [45].

К 1 мл образца, содержащего около 0,01 М аминокислоты, добавляют 0,1 мл 5 н. HCl и 0,2 мл 5 М раствора нитрита натрия. После выдерживания в течение 15 мин при  $22 \pm 2^\circ$  приливают 1,2 мл насыщенного раствора мочевины, раствор нагревают в течение 20 мин на водяной бане и охлаждают. 1 мл охлажденного раствора разбавляют до 50 мл раствором 0,2 н. HCl — 0,8 н. NaCl и полярографируют с целью определения концентрации этих двух N-нитрозопроизводных. Другую порцию в 1 мл выдерживают с титрованным раствором 10—12 н. HCl в течение 30 мин при  $25,0 \pm 0,1^\circ$ ; 1 мл этого раствора разбавляют до 10 мл 0,8 н. раствором NaOH, содержащим 0,2 М мочевины. N-Нитрозооксипролин гидролизует, а концентрацию непрореагировавшего нитрозопролина можно определить полярографическим анализом.

Первичные аминогруппы других аминокислот превращаются под действием азотистой кислоты в полярографически неактивные гидроксильные группы. Продукты нитрования тирозина, фенилаланина и гистидина не мешают анализу. Содержание пролина можно определить с точностью  $\pm 2\%$ , а оксипролина — с точностью  $\pm 4\%$ . Можно определить приблизительно  $1 \mu$  нитрозопроизводного в 1 мл раствора.

Методики анализа цистина, цистеина, глутатиона и белковых сульфгидрильных и дисульфидных групп, основанные на использовании каталитических волн соединений, содержащих группы  $-\text{SH}$  или  $\text{S}-\text{S}$ , приведены в разделе V-11.

## 8. НИТРИЛЫ

Из нитрилов восстанавливаются только те, которые имеют двойные связи, сопряженные со связью CN. Восстановление акрилонитрила, метакрилонитрила и фумаронитрила происходит, по-видимому, по двойной связи.

Акрилонитрил может восстанавливаться в 0,02 M водном растворе  $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$  [26], 10%-ном метаноле с 0,05 M  $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$  [23], 30%-ном этаноле с 0,05 M  $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$  при pH 7, 30%-ном этаноле с 0,05 M  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  при pH  $\approx 14$  [122], 50%-ном этаноле с 0,01 M  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$  [203] или LiCl [30]. Высота волны пропорциональна концентрации. Ацетонитрил, пропионитрил, цианацетамид и этиленциангидрин не мешают определению.

Акрилонитрил можно определять в бутadiене [26]; для этого известный объем образца выливают в 40 мл 95%-ного этанола, предварительно охлажденного сухим льдом. Раствор оставляют стоять в течение нескольких часов, пока он не нагреется до комнатной температуры, а затем разбавляют спиртом до 50 мл. Аликвотную часть объемом 2 мл, содержащую около 0,02 г акрилонитрила, разбавляют до 100 мл 0,02 M раствором  $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$  и полярографируют. После отделения от других компонентов путем азеотропной перегонки с метанолом можно определить концентрацию в воде до 0,1 мг/л [50].

Акрилонитрил можно определять в присутствии персульфата калия, цианистого водорода, формальдегида и других веществ, образующихся при окислении акрилонитрила, инициированном персульфатом [253]. В качестве фона используют 0,02 M раствор  $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ , в который добавляют  $6 \cdot 10^{-4}$  M гидрохинона для защиты от окислительного действия персульфата. Гидрохинон и продукты окисления акрилонитрила не мешают анализу. Ион калия дает с акрилонитрилом непрерывную волну. Поскольку их диффузионные токи алгебраически складываются в широком интервале концентрации, для определения акрилонитрила в водном растворе в присутствии известных количеств ионов калия можно использовать калибровочное уравнение. Эту методику можно применять для анализа реакционных смесей, получаемых при инициируемом персульфатом окислении акрилонитрила в водных растворах [58].

Полярографическое исследование хода полимеризации акрилонитрила [204]. Для того чтобы избежать мешающего действия присутствующих щелочных металлов, необходимо 50-кратное разбавление. Исследовали также полимеризацию в присутствии окислительно-восстановительной инициирующей системы  $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{FeSO}_4$  [175]. Образцы, взятые из реакционного сосуда, обрабатывали раствором  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  и 1%-ной галактозой, чтобы перед полярографированием раствора связать в комплекс ион трехвалентного железа.

Анализ остаточного акрилонитрила в таких полимерных системах, как сополимеры стирола с акрилонитрилом, описан Клавером и Морфи [46].

Образец растворяют в 50 мл диметилформаида и к полученному раствору приливают 50 мл 0,2 M раствора  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$  в том же растворителе, содержащем 10% воды. Измеряют полярограмму при потенциалах от  $-1,3$  до  $-2,3$  в относительно ртутного анода. Концентрацию акрилонитрила в пределах 30—200 мг/л можно определить с относительной точностью  $\pm 3,6\%$ . Некоторое искажение волны происходит в растворах с концентрацией акрилонитрила более 500 мг/л. Соплимер и мономерный стирол при содержании до 200 мг/л не мешают анализу.



Метакрилонитрил можно определять в 0,1 М растворе  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$  с точностью около 3% [244]. Анализ можно проводить в присутствии ненасыщенных альдегидов и насыщенных нитрилов, однако акрилонитрил мешает анализу.

## 9. АЗОСОЕДИНЕНИЯ

Азобензол и его производные, а также динитрил 2,2'-азо-бис-изомасляной кислоты восстанавливаются на КРЭ. Анализ электронной структуры и полярографические данные для последнего вещества и различных нитрилов указывают на то, что восстановлению подвергается азогруппа [30].

В 50%-ном этаноле в присутствии 0,05 М  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$  динитрил 2,2'-азо-бис-изомасляной кислоты имеет  $E_{1/2} = -1,34$  в относительно НКЭ и дает линейную зависимость между током и концентрацией. Скорость разложения этого вещества можно проследить как в отсутствие [269], так и в присутствии *n*-хлорбензолсульфиновой кислоты [266].

Описано одновременное определение концентрации применяемого в качестве инициатора азосоединения и мономера при полимеризации метилметакрилата в массе и в растворе [32]. Частично запolyмеризованное вещество переносят в этанол и приливают к полученному раствору равный объем водного раствора  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ . Раствор полярографируют для определения концентрации динитрила 2,2'-азо-бис-изомасляной кислоты, затем разбавляют в 100 раз фоновым электролитом и полярографируют для определения содержания мономера. Твердые полимерные продукты вначале превращают в порошок. После экстрагирования свободный от полимерных частиц спиртовой раствор смешивают с равным объемом фонового электролита.

Изучена также скорость расходования применяемого в качестве инициатора азосоединения в винилбутиловом эфире, однако этот мономер не поддается полярографированию [32].

## 10. ПЕРЕКИСИ И ГИДРОПЕРЕКИСИ

Определение органических перекисей и установление их строения приобрели большое значение при изучении полимеров, каучуков, жиров и продуктов их автоокисления и сгорания. Полярография является одним из основных методов, применяемых в этих исследованиях. Полярографическое поведение перекисей определяется кислородной группой и строением непосредственно окружающих ее частей, но не всем соединением в целом.

Кута и Квакенбуш [153] сняли полярограммы 23 имеющихся в продаже органических перекисей в смеси бензола с абсолютным спиртом (1 : 1), содержащей 0,3 М LiCl. Были исследованы вещества следующих классов: гидроперекиси, надкислоты, эфиры надкислот, шестичленные бициклические перекиси, диацилперекиси и кетоперекиси. К ним для подавления максимумов добавляли этилцеллюлозу (содержание этоксигрупп 48,7%) в количестве: 0,01% к гидроперекисям, алкильным пероксифирам, трансаннулярным и кетоперекисям; 0,30% (и 0,015% метиленового голубого) к надкислотам, диарилперекисям и диацилперекисям; 0,30% (и 0,002% метиленового голубого) к алифатическим диацилперекисям. По величине потенциалов полувольные перекиси разделяются на пять групп. Первая группа, восстанавливающаяся при напряжении, близком к нулю, включает диарил- и диацилперекиси и надкислоты. Во второй группе (перекись метилэтилкетона, фенилциклогексангидроперекись, ди-*трет*-бутилперфталат) получают две волны восстановления — первую в интервале от  $-0,60$  до  $-0,70$  в и вторую в интервале от  $-1,05$  до  $-1,26$  в. Третья группа, состоящая из двух эфиров надкислот (*трет*-бутилпербензоат и *трет*-бутилперацетат), дает единичную волну восстановления приблизительно при  $-1,0$  в. В четвертую группу входят семь гидроперекисей, также дающих единичную волну восстановления при несколько более отрицательном потенциале (от  $-1,06$  до  $-1,16$  в). *транс*-Аннулярная перекись аскариндол (пятая группа) восстанавливается при  $-1,22$  в. Ди-*трет*-бутилперекись и 1-фенилметил-*трет*-бутилперекись не восстанавливаются в исследованных условиях (от 0,0 до  $-2,0$  в). Для всех исследованных перекисей, за исключением надуксусной и надбензойной кислот, существует линейная зависимость между диффузионным током и концентрацией.



Перекись бензоила в 50%-ном этаноле и гидроперекись кумола в воде можно определять полярграфически, используя в качестве фона 0,1 М раствор  $\text{KNO}_3$  и метиловый красный для подавления максимума [77].

Бернар [17, 19] полярграфировал большое число перекисей в 0,1 н. водных растворах  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и в смеси бензола с метанолом (1 : 1), содержащей 0,3 М  $\text{LiCl}$ . В водных растворах потенциал полуволны относительно НКЭ равен 0 для гидроароматических перекисей, надкислот, эфиров надкислот и персульфатов, от  $-0,25$  до  $-0,7$  в для гидроперекисей и  $-1$  в для перекиси водорода.

Скуг и Лаувзеха [238] опубликовали систематическое исследование восстановления алкилгидроперекисей, содержащих от 4 до 9 атомов углерода. Наиболее подходящим оказался 20%-ный раствор этанола, содержащий 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Гидроперекиси более высокого молекулярного веса дают более крутые и четкие волны, которые наблюдаются при менее отрицательных потенциалах. При переходе от нормальных к вторичным и далее к третичным изомерам происходит небольшой отрицательный сдвиг в потенциалах полуволны, однако для всех соединений величины настолько близки друг к другу, что определение какого-либо индивидуального вещества в смеси невозможно. Индивидуальные вещества можно определять с точностью до 1—2%. Большой разброс в константах диффузионного тока для различных гидроперекисей серьезно ограничивает применение этого метода для анализа на функциональные группы.

Следы гидроперекисей можно определять по реакции с трехвалентным мышьяком [148]. Образец, содержащий около 0,001 мМ гидроперекиси, растворяют в 50 мл 0,1—0,25 М раствора  $\text{NaOH}$  и добавляют 20%-ный избыток мышьяка(III). Раствор нагревают до кипения в атмосфере азота, охлаждают и нейтрализуют 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , используя в качестве индикатора фенолфталеин. Затем добавляют 2 г  $\text{NaHCO}_3$  и 2 г  $\text{KI}$  и избыток мышьяка(III) определяют амперометрическим титрованием  $5 \cdot 10^{-4}$  М раствором иода. Точность метода составляет около  $\pm 0,5\%$ .

Брюшвайлеру и Минкофу [40] по положению волн восстановления удалось различить алкилперекиси, различающиеся на два или более атома углерода, например перекиси метила и *трет*-бутила. Потенциал полуволны становится все менее отрицательным при переходе от  $\text{H}_2\text{O}_2$  к последующим членам ряда  $\text{CH}_3\text{OOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$ ,  $\text{RCO}(\text{OOH})$ . Перекись водорода можно определять в присутствии алкилперекисей в щелочном растворе (0,1 М  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  и 0,01 М  $\text{LiOH}$ ) по анодной части кривой. Общее количество перекисей ( $\text{H}_2\text{O}_2$  и органических перекисей) определяют по предельному диффузионному току при  $-1,6$  в. Если концентрация перекиси водорода велика по сравнению с концентрацией алкилперекисей, то перед полярграфированием алкилперекисей перекись водорода осаждают в щелочной среде 0,01 М раствором ацетата лантана. Нижний предел определения перекисей составляет  $10^{-5}$  —  $10^{-6}$  М.

В ледяной уксусной кислоте, содержащей 0,25 М раствор ацетата аммония, потенциалы полуволны для алифатических моно- и  $\alpha,\omega$ -динадкислот с длинной углеродной цепью практически одинаковы (в области от 0 до  $-0,1$  в), однако диффузионный ток для последних лишь в 1,6 раза больше, чем для мононадкислот [198, 199]. Исследование *трет*-бутиловых эфиров надкислот, диацилперекисей и алкилгидроперекисей алифатических одноосновных кислот, содержащих пять или более атомов углерода (при этом в качестве фона использовали 0,3 М раствор  $\text{LiCl}$  в смеси бензола с абсолютным метанолом 1 : 1), показывает, что потенциалы полуволны *трет*-бутиловых эфиров надкислот (от  $-0,96$  до  $-0,82$  в относительно НКЭ) с увеличением длины цепи уменьшаются, а для диацилперекисей возрастающего молекулярного веса эти потенциалы остаются постоянными (от  $-0,08$  до  $-0,12$  в) [236]. Потенциал полуволны наиболее отрицателен для перекиси *трет*-бутила и уменьшается в ряду *трет*-бутиловый эфир надкислоты > гидроперекись > диацилперекись > надкислота.

Статистическое сравнение полярграфического метода определения гидроперекисей с обычными химическими методами, в которых применяется вейлеровский нодид или хлористое олово, дает для чистой гидроперекиси тетралина одинаковые результаты [213]. В случае загрязненных продуктов полярграфическая методика, позволяющая различать перекиси и гидроперекиси, более специфична и дает более надежные значения.

Полярграфическое исследование окисления этиленовых соединений до перекисей позволило различать в окисленных жирах различные перекисные структуры [163, 164].

Были описаны [288] полярграфические характеристики 41 кислородсодержащего соединения, функциональные группы которых либо были обнаружены в продуктах автоокисления, либо предполагалось, что они там присутствуют. В 0,3 М растворе  $\text{LiCl}$  в смеси бензола с метанолом соединения, содержащие восстанавливающиеся кислородные группы, можно определить как качественно, так и количественно. Степень чистоты органической гидроперекиси можно вычислить с точностью  $\pm 0,9\%$ .

Из полярографических данных, полученных в ледяной уксусной кислоте, содержащей 0,25 *M* раствор ацетата аммония, были вычислены константы скорости реакции образования эпоксидов виниллаурината, метилолеата и винилолеата в бензоле при действии на них надлауриновой кислоты [214].

Продуктами автоокисления метакрилатов являются перекиси и эфиры пировиноградной кислоты, которые можно определять полярографически с точностью 2 и 5% соответственно [34, 67]. Анализ проводят в смеси бензола с метанолом (1 : 1), содержащей 0,3 *M* раствор LiCl в качестве фона. Минимальная концентрация в мономере, которую можно определить, составляет 0,04 *mM* перекисного кислорода и 0,001% эфира пировиноградной кислоты.

Перекиси метилметакрилата, винилацетата и стирола в 0,1 *M* ацетоновом растворе  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBг}$  дают две различные волны, из которых вторая подобна волне перекиси трет-бутила [11]. Для перекиси метилметакрилата первая волна появляется при  $-0,1$  в и вторая, растянутая волна при  $-0,9$  в. Бовей и Кольтофф [35] получили также полярограммы сополимера стирола с кислородом (1 : 1), перекисная структура которого была установлена предварительно.

Полярографически была измерена кинетика автоокисления метилметакрилата на воздухе с образованием перекисного полимера 1 : 1 [67]. Эту методику использовали также для определения количества бутилового эфира пировиноградной кислоты, образующегося при термической деструкции полимерной перекиси.

Перекись бензоила можно определять в мономерном и полимерном метилметакрилате. Прямое определение перекиси в мономере проводят в смеси, состоящей из 25% мономера, 50% метанола и 25% воды и содержащей LiCl в качестве фона [23]. Для определения перекиси бензоила в полиметилметакрилате или в эмульсии полимера [23, 24] образец весом 1,5—1,8 г растворяют в 20 мл бензола и к раствору приливают метанол до полного осаждения полимера. Затем добавляют 2 г  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и 1 мл 0,2%-ного метилового красного и раствор разбавляют метанолом до 100 мл. Через 20 мин отбирают пробу объемом 10 мл, удаляют кислород и снимают полярограмму в интервале от  $+0,45$  до  $-0,2$  в.

Для нахождения содержания перекиси бензоила в маточном растворе после полимеризации 100 мл раствора экстрагируют несколькими порциями бензола по 20 мл, разбавляют метанолом до осаждения полимера и затем определяют перекись по методике, описанной выше.

Полимер можно также растворять в ацетоне [255]. К 9 мл этого раствора добавляют 0,25 мл 1 *M*  $\text{KNO}_3$  и 0,75 мл воды, после чего раствор полярографируют. Удалять кислород нет необходимости; присутствие полимера также не мешает анализу.

Персульфаты в латексах эмульсионной полимеризации можно определять после коагуляции [143]. Порцию латекса весом 5 г разбавляют двойным количеством воды и приливают 1 мл 6 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Смесь перемешивают до осветления верхнего слоя жидкости и фильтруют. К порции фильтрата, которую разбавляют до 100 мл, добавляют каплю метилового красного и затем записывают полярограмму. Диффузионный ток при  $\pm 0,25$  в, исправленный на остаточный ток, пропорционален концентрации персульфата. Этот метод дает результаты с точностью до 1—2% и наиболее подходит для текущих анализов.

Смеси бутилпроизводных нафталинсульфо- и нафталиндисульфокислот при концентрациях выше 1,45 г/л полностью подавляют фронтальную часть волны персульфата [131]. Для определения персульфата в сополимерах бутадиена со стиролом и бутадиена с акрилонитрилом в присутствии этих веществ образец весом 10 г растворяют в 20 мл воды и 2 мл 6 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . После добавления 5 капель раствора метилового красного и нейтрализации 0,5 н. раствором NaOH раствор разбавляют до 100 мл и полярографируют от  $-1$  до  $-1,8$  в.

В ряде работ полярографические методы были использованы для исследования кинетики разложения перекиси. Укида исследовал реакции между  $\text{Fe}^{2+}$  и перекисью бензоила,  $\text{Fe}^{3+}$  и *n*-хлорбензолсульфиновой кислотой [262],  $\text{Fe}^{3+}$  и бензоином, а также между перекисью бензоила и бензоином [263]. Исследовано разложение перекиси бензоила в присутствии различных инициаторов окисления — восстановления, например *n*-хлорбензолсульфиновой кислоты и ионов железа или других металлов [264]. Образование тетрафенилгидразина в качестве продукта реакции между дифениламином и перекисью бензоила было подтверждено превращением гидразина в *N*-нитрозодифениламин, который можно определить полярографически [265].

Бернар [18] полярографически исследовал катализируемое  $\text{Fe}^{3+}$  разложение перекисей циклогексанона, пинена, диэтилового эфира, кумола, формальдегида и ацетона, а также гидроперекиси трет-бутила, трет-бутилпербензоата, эфира надхаульмугровой кислоты и перекиси водорода. В качестве фона использовали 0,1 н. раствор  $\text{K}_2\text{SO}_4$  с буфером при pH 7.

Рейнольдс и Кольтоф [212] исследовали реакцию между железом(II) и гидроперекисью кумола в водном растворе. В присутствии избытка перекиси после окончания реакции была измерена сумма диффузионных токов перекиси и иона трехвалентного железа при  $-0,8$  в относительно НКЭ. Были определены также отдельные значения диффузионных токов перекиси и  $Fe^{3+}$ ; таким образом, можно было вычислить остаточную концентрацию перекиси. Образующийся ацетофенон определяли после добавления такого количества освобожденного от воздуха NaOH, чтобы концентрация гидроокиси в растворе составляла  $0,1$  М. Измеряли сумму диффузионных токов перекиси и ацетофенона при  $-1,8$  в. Вклад гидроперекиси кумола вычисляли из соответствующего ей диффузионного тока при  $-0,80$  в и известного периода капания электродов при этих двух потенциалах.

Реакцию между дигидроперекисью *n*-дизопропилбензола и железом(II) или его комплексами в водных растворах акрилонитрила, метилакрилата и метилметакрилата исследовали с целью выяснения роли гидроперекисных инициаторов в эмульсионной полимеризации [196]. Перекись анализировали полярографически с использованием диффузионного тока при  $-1,00$  в относительно НКЭ.

## 11. СЕРУСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

### А. Сульфгидрильные и дисульфидные группы в меркаптанах, аминокислотах и белках

Дисульфиды, за исключением некоторых вторичных и третичных дисульфидов, восстанавливаются полярографически [83, 105]. Сульфгидрильная группа может окисляться на КРЭ и в случае, если эта группа присоединена к  $\alpha$ -углеродному атому кислоты или  $\beta$ -углеродному атому аминокислоты, кроме анодной волны, дает также каталитические водородные волны в растворах аммиака кобальта при  $-1,6$  в. Сульфгидрильные группы в аминокислотах, пептидах или белках, растворенных в буфере с рН 1—13, не дают анодного тока на вращающемся платиновом электроде.

Простые меркаптаны можно титровать амперометрически с помощью  $AgNO_3$ , используя вращающийся электрод из платиновой проволоки [144] и полуэлемент сравнения, который содержит KI,  $HgI_2$  и KCl в качестве электролита и слой ртути в качестве электрода. Электроды соединены через гальванометр или микроамперметр без применения внешней э. д. с. Образец, содержащий около 5 мг меркаптанной серы, разбавляют 95%-ным этанолом до 100 мл. В раствор добавляют  $NH_4OH$  до концентрации  $0,25$  М и  $NH_4NO_3$  до концентрации  $0,01$ — $0,1$  М и титруют  $0,005$  М раствором  $AgNO_3$ . До тех пор пока не будет прилит избыток  $AgNO_3$ , ток очень мал или равен нулю. После конечной точки титрования показания амперметра соответствуют диффузионному току избытка серебра. В количестве до  $0,2$  мг на 100 мл этанола меркаптанную серу можно определять с точностью до 1—2%, а в больших количествах — с точностью до 0,3%. Большие количества хлорида и малые количества бромиды не мешают анализу. Если присутствуют цианид, иодид или сульфид, то меркаптан необходимо отделять экстракцией эфиром.

Опубликованы также видоизмененные методы для микротитрования [162] и автоматического титрования [165]. Лаурилмеркаптан в полиметилметакрилате или его сополимерах можно определять амперометрически после растворения 2 г образца полимера в 100 мл ацетона, добавления 5 мл 5 М раствора  $NH_4OH$  и 5 мл 1 М раствора  $NH_4NO_3$  и повторного растворения высидившегося полимера встряхиванием [87].

Полярографический анализ очень важных биологически серусодержащих аминокислот и белков явился предметом многочисленных исследований. Было изучено [125, 126, 138, 139] анодное восстановление цистеина, который содержит группу  $-SH$ , на КРЭ и платиновом электроде, а также восстановление цистина, который содержит группу  $-S-S-$ , на КРЭ.

Цистеин можно определять на КРЭ в  $0,1$  М растворе хлорной кислоты. Диффузионный ток пропорционален концентрации цистеина. Анодная волна соответствует образованию не цистина, а, по-видимому, ртутного соединения. На платиновом электроде анодные волны появляются при потенциале, приблизительно на  $0,6$  в более положительном, чем на КРЭ, и соответствуют образованию цистина.

Цистин можно определять полярографически в 0,1 н. HCl при pH 1, используя тимол для подавления максимума. Диффузионный ток пропорционален концентрации, но восстановление на КРЭ протекает необратимо. Капиллярноактивные вещества смешают волну восстановления в сторону более отрицательных потенциалов.

Коулт [48] описал определение аминокислот, содержащих сульфгидрильные и дисульфидные группы — цистеина, цистина, глутатиона, гомоцистеина и гомоцистина, — в 0,05 н. HCl, используя катодно-лучевой полярограф.

Бенеш Р. и Бенеш Р. Э. [13,14] титровали сульфгидрильные группы в аминокислотах и в денатурированных мочевиной белках с помощью амперометрического метода Кольтгофа и Харриса [144], описанного выше.

Кольтгоф и Стрикс [149] использовали для определения цистеина водные растворы — 0,1 М раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 0,2—0,3 М раствор  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Если концентрация цистеина в титруемом растворе меньше  $10^{-4}$  М, то раствор электролита необходимо освобождать от воздуха продуванием азота или в отсутствие цистина добавлять 0,025—0,05 М раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Титрование проводят при приложенном потенциале  $-0,3$  в относительно НКЭ. Цистин для определения превращают в цистеин в освобожденном от воздуха буферном растворе под действием избытка 0,025—0,1 М раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  или путем восстановления встряхиванием образца, содержащего 0,3—1 мг цистина и 0,05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в течение 30 мин с одной каплей 1%-ной амальгамы натрия. Если начальная концентрация цистеина меньше  $5 \cdot 10^{-4}$  М, то конечная точка титрования становится более резкой с увеличением разбавления. В области концентраций 0,0001—0,0005 М точность составляет 0,3%. Присутствие хлорида, сульфата, фосфата и органических коагулянтов белков не мешает определению. Анализ мешают небольшие количества бромида, цианида и иодида (если их молярное отношение к цистеину больше одной пятой) и другие ионы, которые дают нерастворимые соли в аммиачной среде, например цинк, кадмий, медь и кобальт. Титрование нужно проводить быстро, чтобы конечная точка соответствовала образованию цистеината серебра.

Ингбар и Касс [116] амперометрически титровали гемоглобин человека действием  $\text{AgNO}_3$  в аммиачной среде, содержащей 0,85% NaCl. Бенеш [12] определял сульфгидрил в гемоглобине собаки. Хата [89] аргентометрически после восстановления дисульфидной группы измерял содержание цистина в таких белках, как казеин, рисовый глутелин, яичный и сывороточный альбумин.

Дисульфиды в неразрушенных белках можно определять после сульфитолиза дисульфидной связи с образованием сульфгидрила [43]. 1 мл водного раствора белка, содержащего следы пенуодаляющей эмульсии, добавляют к 28 мл 90%-ного этанола, содержащего такие количества  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и этилендиаминтетраацетата, чтобы их концентрация в конечном объеме 31 мл составляла соответственно 0,25, 0,05 и 0,00003 М. Добавляют 2 мл холодного насыщенного раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и титруют 0,001 М раствором  $\text{AgNO}_3$ . Существенно, чтобы осадок оставался в титруемой смеси, так как на нем адсорбируется некоторое количество белка. Необходимо также, чтобы платиновый электрод вращался над уровнем осадка. Аргентометрическое титрование может давать завышенные значения для некоторых аминокислот, если аминокислотная или карбоксильная группа расположена близко к группе  $-\text{SH}$  [239].

Бартон [42] нашел, что оптимальное значение pH для аргентометрического и меркуриметрического методов до некоторой степени зависит от используемой буферной и титрующей системы. Если данное сочетание буферного и титрующего растворов дает правильную нулевую точку с одной из аминокислот, то та же самая система при том же значении pH редко дает правильные результаты с другими соединениями. В то время как завышенные нулевые точки могут быть обусловлены неспецифическим связыванием атомов металла, нулевые точки, лежащие ниже теоретических, могут быть вызваны окислением групп  $-\text{SH}$  или связыванием атомов металла лишь частью групп  $-\text{SH}$ .

Имеется сообщение [15] об исключительно чувствительной и специфической методике для определения групп  $-\text{SH}$ , по которой в качестве титрующего агента используется  $\text{Ag}(\text{Tris})_2^+$ , где Tris обозначен три(оксиметил)аминоэтан. Титрование можно проводить в водных буферных нейтральных растворах, которые не денатурируют белки и не ускоряют скорость окисления групп  $-\text{SH}$ . Титрующие смеси с pH 7,4 готовят смешением 4 мл 1 М раствора три(оксиметил)аминоэтана с 3,4 мл 1 М  $\text{HNO}_3$  и 0,3 мл 1 М раствора KCl. После добавления необходимого количества тиола (около 1 мкМ) раствор доводят до 30 мл и титруют, используя насыщенный электрод  $\text{Hg} - \text{HgO} - \text{Ba}(\text{OH})_2$ , который имеет потенциал  $-0,10$  в относительно НКЭ. При титровании небелковых групп  $-\text{SH}$  в присутствии 0,01% желатинны получают более воспроизводимые отсчеты тока. Этот метод дает сведения как о числе, так и об относительной реакционной способности групп  $-\text{SH}$  в таких нативных и денатурированных белках, как альбумины, ферменты и гемоглобины.

Сульфгидрильные группы в цистеине и глутатионе можно титровать  $\text{HgCl}_2$  в водной среде, используя в качестве индикаторного электрода вращающуюся платиновую проволоку [151]. К 30 мл освобожденного от воздуха раствора, имеющего рН 9,2 и содержащего буру (0,05 М) и  $\text{KCl}$  (0,1 М), добавляют такое количество образца, чтобы концентрация глутатиона или цистеина в смеси была между  $10^{-5}$  и  $6 \cdot 10^{-4}$  М. Раствор титруют 0,001 М раствором  $\text{HgCl}_2$  или ацетата ртути при приложенном потенциале  $-0,2$  в относительно НКЭ. Для титрования глутатиона надо применять электрод, зарунтованный ртутью, и промывать его дистиллированной водой после каждого титрования. Цистеин титруют с помощью незагрунтованного платинового электрода, который нужно очищать 5 мин в теплой  $\text{HNO}_3$  (1 : 1) и промывать дистиллированной водой. Глутатион можно определять с точностью  $\pm 2\%$  в боратном, фосфатном, карбонатном или аммиачном буферном растворе с рН 9—13 при концентрациях хлорида ниже 0,5 М. При анализе цистеина точность составляет 1%.

Этим методом можно определять также сульфгидрил в образцах весом 7—50 мкг таких белков, как альбуминовая и глобулиновая фракции нормальной и патологической сыворотки крови. К 30 мл освобожденного от воздуха раствора (0,01 М  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , 0,08 М  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и 0,5 М  $\text{KCl}$ ) добавляют такое количество белкового раствора, чтобы концентрация сульфгидрила в смеси составила 0,00001—0,00007 М, и затем раствор титруют, как было описано выше для глутатиона.

Цистеин не может быть оттитрован меркуриметрически в смесях с глутатионом или белком. Сульфит также мешает определению, и поэтому титрование дисульфида в присутствии сульфита нужно проводить на КРЭ. Вообще меркуриметрическое титрование дает более крутые линии, соответствующие избытку реагента, и, следовательно, более четкие конечные точки, чем аргентометрическое титрование. Меркуриметрическое титрование особенно удобно для определения восстановленного глутатиона, где аргентометрическое титрование дает заниженные результаты, а также для определения биологических материалов, когда необходимо избежать денатурации.

Этот метод был использован также для исследования нативного и денатурированного додецилсульфатом натрия гемоглобина [117], а также для изучения реакционной способности сульфгидрила в сывороточном альбумине до и после денатурации солянокислым гуанидином [135] и после окисления сульфгидрильных групп феррицианидом [134]. Если оказывается, что прямое титрование денатурированных белков дает заниженные результаты, то к альбумину сначала добавляют избыток титрующего вещества. По окончании периода денатурации измеряют ток после добавления ряда последовательных порций реагента. Прямую линию зависимости тока от общего количества добавленного реагента продолжают до линии, соответствующей нулевому току, точку пересечения с которой принимают за конечную точку титрования.

Дисульфидные группы в цистине, окисленном глутатионе, денатурированных белках и кислотных белковых гидролизатах можно точно титровать  $\text{HgCl}_2$  на КРЭ в присутствии  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  [251]. В полярграфическую ячейку наливают 10 мл 0,1 М раствора буры, 2,5 мл 4 М раствора  $\text{KCl}$ , 10 мл хлороформа (чтобы покрыть ртутный анод) и добавляют образец до концентрации дисульфида 0,00025—0,003 М. Затем приливают 4 мл 1 М раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и воду до общего объема 20 мл. Раствор титруют 0,01 М раствором  $\text{HgCl}_2$  при потенциале  $-0,35$  в относительно НКЭ. Точность равна  $\pm 1\%$ .

Эту методику можно использовать для определения дисульфидов в белках после предварительного расщепления 5 мл 7%-ного белкового раствора раствором (20 мл), содержащим 0,005% пепсина и 0,05%  $\text{HCl}$ . После расщепления в течение 1 час при  $24^\circ$  10 мл кипятят в течение 2 час с обратным холодильником в присутствии 2 мл 6 М  $\text{HCl}$ . Сульфгидрильные группы, содержащиеся в неденатурированном белке, в процессе гидролиза окисляются до дисульфидов. Для нативного белка конечная точка соответствует сумме половины содержания сульфгидрилов и всего количества дисульфидов. Содержание  $-\text{SH}$  в неденатурированном белке можно определить меркуриметрическим титрованием на вращающемся платиновом электроде. Этот метод успешно применялся для определения дисульфидных групп в нормальной и патологической сыворотках крови и их альбуминовых и глобулиновых фракциях.

Реакционноспособные дисульфидные связи в нативном и денатурированном сывороточном альбумине быка после восстановления сульфитом или 2-меркаптоэтанолом также можно определять титрованием  $\text{HgCl}_2$  при рН 2, используя вращающийся слой ртути в качестве индикаторного электрода [136, 137]. Вместо проведения амперометрического титрования можно снимать полярграммы между  $-0,2$  и  $-0,8$  в. Из значения  $i_d/C$  для цистеина и из измеренной для образца величины тока получают сумму дисульфида и  $\frac{1}{2}\text{RSH}$  в белке. При этом получают точность того же порядка, что и при титровании.

Полярграфию восстановленной и окисленной форм глутатиона исследовали Стрик и Кольтгоф [249]. Восстановленная форма на КРЭ дает две анодные волны.

Меркуриметрическое титрование окисленного глутатиона в присутствии больших концентраций цистина можно проводить в среде, которая имеет концентрацию 0,1 М по  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 0,006—0,02 М по  $\text{NaOH}$  и 0,1 М по  $\text{NaNO}_3$  [250]. В титруемый раствор для удаления воздуха и обеспечения необходимого перемешивания подают азот, предварительно прошедший через 0,1 М раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Образец, содержащий 0,00002—0,0001 М окисленного глутатиона, медленно титруют 0,001 М раствором  $\text{HgCl}_2$  при приложенном потенциале от  $-0,3$  до  $-0,4$  в, применяя платиновый электрод, покрытый тонким слоем амальгамы серебра. После достижения конечной точки  $\text{HgCl}_2$  можно приливать быстрее. Сумму окисленного глутатиона и цистина можно определить в отдельном образце амперометрическим титрованием двухвалентной меди в аммиачной среде при pH 9 [72]. Точность титрования для окисленного глутатиона равна приблизительно  $\pm 3\%$  в области концентраций  $1,25 \cdot 10^{-5}$  —  $1,25 \cdot 10^{-4}$  М и не зависит от присутствия цистина, даже если концентрация последнего в 20 раз превышает концентрацию окисленного глутатиона.

Описано также полярографическое определение цистина в присутствии больших количеств пептида [250]. К освобожденному от воздуха раствору, содержащему 0,2 мл 5 М  $\text{NaNO}_3$ , 0,1—0,15 мл 2 М  $\text{NaOH}$  и 9 мл воды, добавляют такое количество образца, чтобы концентрация окисленного глутатиона в растворе была не выше 0,001 М. Затем приливают 0,05 М раствор  $\text{HgCl}_2$  в количестве, на 6—8% превышающем необходимое для завершения реакции с восстановленным глутатионом. Через 5 мин избыток удаляют, добавляя 0,6 мл свежеприготовленного 2%-ного раствора тионалида в ледяной уксусной кислоте. При продувании азота через раствор приливают 5 мл 0-ди-хлорбензола. Через 5 мин вводят КРЭ и снимают полярограмму между  $-0,7$  и  $-1,2$  в. Хорошие результаты для анализа цистина в присутствии глутатиона вплоть до 0,001 М дает экстраполяция остаточного тока. Количество  $\text{HgCl}_2$ , необходимое для завершения реакции с восстановленным глутатионом, определяют титрованием отдельного образца 0,05 М раствором  $\text{HgCl}_2$  в том же фоновом электролите, используя КРЭ при потенциале  $-0,3$  в. Дно сосуда для титрования должно быть покрыто хлороформом, чтобы металлическая ртуть не реагировала со ртутью, находящейся в растворе.

Полярографическое определение цистина и окисленного глутатиона в присутствии друг друга основано на том факте, что такие поверхностно-активные вещества, как тимол, при соответствующей концентрации смещают волну цистина к более отрицательным потенциалам, в то время как на пептидную волну они практически не влияют [250]. В полярографическую ячейку вводят 2 мл 1 М уксусной кислоты и 2 мл 1 М раствора  $\text{KCl}$ . В ячейку вводят также образец, содержащий дисульфиды с общей концентрацией 0,0005—0,015 М, и приливают воду до общего объема 20 мл. К освобожденному от воздуха раствору добавляют 0,6—0,7 мл насыщенного раствора тимола и с помощью КРЭ определяют диффузионные токи при  $-0,5$  и  $-0,9$  в. По величинам  $i_d/C$ , измеренным при  $-0,9$  в для окисленного глутатиона и цистина, и по величинам тока, измеренным в смеси при  $-0,5$  и  $-0,9$  в, можно вычислить концентрации пептида и цистина с точностью до 3—6%. Отношение окисленного глутатиона и цистина может изменяться от 0,1 до 2,4. Эта методика особенно пригодна для определения дисульфидсодержащих пептидов и цистина в растворах частично гидролизованных белков. Она имеет большое значение при исследованиях скорости гидролиза и денатурации белка в биологических материалах, таких, как сыворотка крови.

Косвенное определение сульфгидрильных групп в белках основано на соединении с *n*-хлормеркурбензоатом натрия и полярографическом восстановлении [90, 174]. При pH 7 восстановление продукта реакции происходит при более отрицательном потенциале полуволны, чем восстановление *n*-хлормеркурбензоата. Высота первой волны пропорциональна концентрации в области 0,001—0,0001 М. Метод был проверен на цистине, альбуминах и глобулинах. Цистин, метионин, кислород, иодид и гидросульфит мешают анализу.

Для определения сульфгидрила в необработанной шерсти Хьюмен [106] рекомендует следующую методику. Из раствора, содержащего уксусную, борную и фосфорную кислоты в концентрациях 0,1 М, к которому прибавляют 0,4 М раствор  $\text{NaOH}$  в таком количестве, чтобы после разбавления первоначального объема раствора вдвое значение pH достигло 7—8,5, готовят буферы Бриттона — Робинсона. К концентрированному буферу добавляют воду ( $1/5$  его объема), мочевину (8 г на каждые 15 мл конечного объема) и желатину (до концентрации 0,005%). В закрывающуюся колбу вносят 100 мг шерсти, около 22,5 мл буферной смеси с мочевой и 1,5 мл  $4 \cdot 10^{-3}$  М раствора неогидрина ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{NHCONH}_2$ ) или *n*-хлормеркурбензойной кислоты. Колбу осторожно встряхивают в течение 10—12 суток. Затем добавляют  $\text{KCl}$  до концентрации 0,1 М и снимают полярограмму аликвотной части, а также контрольного раствора в пределах от 0 до  $-0,9$  в. По разности между средними высотами полярограмм контрольной пробы и раствора, содержащего шерсть, можно вычислить количество израсходованного реагента.

Сумму сульфгидрила и дисульфида (процентное содержание цистина) в необработанной шерсти можно определить следующим образом. К буферу с pH 8,5 (приготовленному так же, как описано выше), содержащему  $\frac{1}{3}$  воды (по объему), 8 г мочевины и 1,6 г порошка  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  на каждые 15 мл разбавленного буфера, добавляют желатину, растворенную в минимальном количестве воды, доводя ее концентрацию в буферном растворе до 0,005%. Образец шерсти весом 6,5—8,5 мг помещают в колбу и приливают приблизительно 22,5 мл буферного раствора и 1,5 мл 0,004 М раствора неогидрина. Затем производят операции, описанные при определении сульфгидрила. В данном случае смесь необходимо перемешивать только 8—9 суток.

Для определения общего количества сульфгидрилов и дисульфидов в шерсти можно использовать амперометрическое титрование  $\text{HgCl}_2$ . 100 мг шерсти нагревают в течение 5 час с 1 мл 11,5 н.  $\text{HCl}$  и 1 мл 98—100%-ной муравьиной кислоты при  $110 \pm 0,5^\circ$ . После охлаждения раствор доводят до pH 5,5, добавляя 2,5 н. раствор  $\text{NaOH}$ , и разбавляют до 25 мл. Аликвотную часть объемом 5 мл приливают к 15 мл свежеприготовленного раствора, содержащего 25,4 г/л бората натрия, 67,4 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и 49,7 г/л  $\text{KCl}$  и освобожденного от воздуха. В ячейку добавляют также 1,5 мл хлороформа. Добавляют небольшой избыток 0,01 М раствора  $\text{HgCl}_2$  и отмечают диффузионный ток при  $-0,35$  в. Записывают диффузионные токи после добавления трех порций реагента по 0,15 мл. Параллельные титрования должны сходиться в пределах до 3%.

Образцы шерсти весом 10 мг можно гидролизовать путем нагревания с 0,4 мл концентрированной  $\text{HCl}$  и 0,4 мл муравьиной кислоты в течение 4 час при  $110 \pm 0,5^\circ$ . Гидролизат сушат вымораживанием до образования коричневого маслянистого вещества, которое переносят в раствор, содержащий 29,4 г/л бората натрия и 57,6 г/л  $\text{KCl}$ . 7,8 мл раствора переносят в ячейку, содержащую 1 мл хлороформа; после освобождения от воздуха добавляют 1,2 мл 2 М раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и титруют 0,005 М раствором  $\text{HgCl}_2$ .

Образцы шерсти весом 0,05—0,10 мг можно анализировать по методу Брдицки [37, 38], описанному ниже.

Уаддил и Горин [278] описали оксидиметрическое амперометрическое титрование феррицианидом цистина или цистина, восстановленных амальгамой натрия. К 20 мл фосфатного буфера (pH 7) добавляют в качестве катализатора 2 мл  $10^{-4}$  М раствора  $\text{CuSO}_4$ . После освобождения от воздуха добавляют образец и раствор титруют 0,001—0,1 М раствором феррицианида. В присутствии цианидов двух- и трехвалентного железа происходит линейное увеличение тока. Избыток феррицианида может накапливаться только после достижения конечной точки. Количества от 0,0015 до 1 мМ можно определять с точностью 1%.

Ларсон и Дженесс [160] описали амперометрическую методику определения белковых сульфгидрильных групп с помощью иода и иодозобензоата.

Следы цистина или цистина лучше всего титровать двухвалентной медью, используя платиновый проволочный электрод [150]. Продуктами реакции между цистеином и  $\text{Cu(II)}$  в присутствии  $\text{SO}_3^{2-}$  являются  $\text{Cu(I)}$  и цистинсульфонат, который не дает волну восстановления. Присутствующий избыток  $\text{Cu(II)}$  дает волну восстановления. К 25—100 мл освобожденного от воздуха 0,025—0,05 М раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  добавляют образец цистина с концентрацией 0,00001—0,004 М. Если раствор имеет кислую реакцию, то его нейтрализуют  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; добавляют необходимый объем 1 М раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , доводят его концентрацию в растворе до 0,1—0,15 М. Для титрования 0,5—5 мг цистина можно использовать полумикробюретку, заполненную свободным от воздуха 0,002—0,01 М раствором двухвалентной меди (0,5—1 М  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 0,025—0,05 М  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ). Количества цистина меньше 0,5 мг нужно титровать 0,05 М раствором двухвалентной меди с помощью ультрамикробюретки при приложенном потенциале  $-0,4$  в относительно НКЭ. Титрующий раствор добавляют с такой скоростью, чтобы ток до конечной точки оставался практически постоянным, а затем быстро возрастал. Титрование необходимо заканчивать примерно за 2 мин. Для определения цистина около 5 мл раствора, содержащего не меньше 0,002 М цистина и 0,05 н.  $\text{HCl}$ , восстанавливают несколькими каплями амальгамы натрия. Через 1,5 час титруют порцию раствора. После восстановления на 1 моль цистина требуется не 2, а 4 моля двухвалентной меди. Для анализа смесей цистин — цистин нужно проводить два титрования — одно до и другое после восстановления.

Присутствие кадмия, цинка и иодидов не мешает анализу, однако кобальт должен отсутствовать. С микроколичествами титрование двухвалентной медью является более точным, чем аргентометрическое титрование. Точность составляет приблизительно  $\pm 0,5\%$  для 0,0004—0,00008 М<sup>1</sup> раствора цистина и  $\pm 1,5\%$  для концентраций до 0,00001 М. Если концентрация цистина мала по сравнению с концентрацией цистина, то цистин лучше определять аргентометрическим титрованием.



По методу Брдички [37, 38] в аммиачном растворе, содержащем двухвалентный кобальт и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в качестве буферной добавки, получают каталитическую волну при потенциале  $-1,6$  в для веществ, содержащих цистеиновые или цистиновые ядра. Этот метод использовали для определения цистина, цистеина и белков или их гидролизатов [37, 38, 92, 147, 289]. Можно определять количества цистеина, не превышающие  $1-2$  мг. Оптимальные условия получают при образцах, содержащих от  $2 \cdot 10^{-5}$  до  $1 \cdot 10^{-6}$  М цистеина в среде, концентрация которой равна  $0,001-0,003$  М по хлористому кобальту и  $0,1$  н. по  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Гомоцистин и гомоцистеин дают каталитические волны, идентичные волнам цистина [246]. На определение цистина или цистеина при каталитическом восстановлении на КРЭ из органических комплексов, образуемых кобальтом(II), не влияют метионин и бензилцистеин в концентрациях, более чем вдвое превышающих концентрации цистеина [240].

В то время как белки дают полярографическую волну в растворах, содержащих наряду с солями двухвалентного кобальта аммиакаты кобальта, простую каталитическую волну цистеина получают только в присутствии ионов двухвалентного кобальта [37]. Это позволяет с аммиакатами кобальта определять один белок при одновременном присутствии в белковом растворе аминокислот или низкомолекулярных полипептидов. Если используются эквимоллярные концентрации ( $0,1$  М)  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , то белки дают характерную двойную волну, тогда как свободные цистин и цистеин дают единичную волну с закругленным максимумом. Отличающаяся форма белковой волны обусловлена, по-видимому, какими-то особыми связями цистиновых или цистеиновых ядер в молекуле белка, так что каталитический электродный процесс может быть видоизменен под влиянием некоторых соседних групп.

Миллар [178, 179] исследовал полярограммы инсулина, пепсина, альбумина плазмы быка, химотрипсина и трипсина в  $10^{-3}$  М буферном растворе  $\text{CoCl}_2 - \text{NH}_4\text{OH}$  с рН 9,6. Результаты этого автора приводят к выводу, что все потенциалы белковых групп  $-\text{SH}$  можно исследовать полярографически. Существует строгая зависимость между величинами  $i_d$  (разности в величинах тока на плоской части полярографических волн) и общим потенциальным содержанием групп  $-\text{SH}$  в белках, однако эта зависимость нелинейна. Тропп и сотр. [121, 259, 260] показали присутствие двух каталитических волн в нативных и денатурированных фибрине, альбумине, глобулине, фибриногене, плазме и сыворотке. Обе ступени увеличиваются при тепловой денатурации в 10%-ной мочеvine. Хата исследовал полярограммы сывороточного альбумина, яичного альбумина,  $\alpha$ - и  $\beta$ -казеинов [91], фракционированных белков, выделенных из яичного белка [93], и овальбумина, денатурированного щелочью и мочевиной [94]. При фиксированном напряжении и одновременной автоматической записи тока как функции времени реакцию Брдички можно применять для малых объемов жидкости, вытекающей из хроматографической колонки. В 80%-ном насыщенном фосфатном буфере можно определить концентрацию белка до  $0,003\%$  [55].

Для определения общего содержания сульфгидрилов и дисульфидов в образцах шерсти весом  $0,05-0,10$  мг образец гидролизуют  $0,2$  мл концентрированной  $\text{HCl}$  и  $0,2$  мл 98—100%-ной муравьиной кислотой при  $110 \pm 0,5^\circ$  в трубке, закрытой пробкой, к которой присоединен небольшой холодильник в виде охлаждаемого пальца [106]. Через  $4,5$  час трубку охлаждают, содержимое сушат вымораживанием и переносят в ячейку на  $20$  мл с помощью четырех порций по  $5$  мл  $0,1$  М раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , содержащего  $0,005\%$  желатины. После обезгаживания добавляют  $1$  мл  $0,02$  М раствора  $\text{CoCl}_2$  и снимают полярограмму между  $-0,8$  и  $-2,0$  в. Для получения абсолютных величин содержания цистина необходимо построить калибровочную кривую, желателно по гидролизату большего образца того же волокна. Результаты воспроизводятся с точностью до  $3\%$ , но они, по-видимому, заметно занижены по сравнению с большими образцами того же волокна.

В большом количестве работ описано серологическое применение каталитических волн для диагностики рака [39, 147]. Гомулка [102—104] опубликовал методику полярографической проверки белков<sub>1</sub> крови после электрофореза.

## Б. Ускорители

Проске [208] впервые указал на возможность применения полярографических методов для анализа резин.

Ряд исследователей изучали анодную реакцию меркаптобензотиазола, которая приводит не к окислению в дисульфид, а к образованию производных ртути [229, 230]. При рН меньше 7 величина  $E_{1/2}$  зависит от рН. В водных средах 2-меркаптобензотиазол и 2-меркаптобензимидазол можно определять в  $0,1-2$  н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [68]. Линей-



ная зависимость между концентрацией и высотой волны сохраняется до концентрации 0,002 М. В 0,5 н. растворе  $H_2SO_4$  в ацетоне имидазол и тиазол можно определять одновременно.

2-Меркаптобензотиазол окисляется на вращающемся платиновом аноде, давая волну при  $+0,4$  в относительно НКЭ. Для анализа этанольный раствор, содержащий  $NH_4OH$ ,  $NH_4NO_3$  и  $KNO_3$  в концентрациях по 0,25 М, титруют амперометрически  $Ag^+$  [166, 272] или 0,2 г образца растворяют в 4 н. растворе  $NH_4OH$  и титруют  $Cd(NH_3)_4^{2+}$  [291].

Метанол или смесь метанола с хлороформом (например, 4 : 1) удовлетворительно экстрагирует ускорители. Проске [208, 209] показал, что, кроме меркаптобензотиазола, полярографически можно определять тетраметилтиурамдисульфид, пиперидин-пентаметилдентиокарбамат и дибензотиазолилдисульфид.

Моккер [181] описал количественное определение 2-меркаптобензотиазола и 2-меркаптобензимидазола при испытании сырых материалов и метанольных экстрактов загрузок. Ускоритель экстрагируют в приборе Сокслета в течение 16 час и экстракт упаривают до 100 мл. К 20 мл этого раствора добавляют 50 мл щелочного раствора (приготовленного из 100 мл 2 н. раствора  $NaOH$ , 500 мл 4 н. раствора  $NH_4Cl$ , 320 мл 0,63%-ной желатины и 880 мл метанола) и пробу полярографируют. Метод дает точность  $\pm 1\%$ .

Присутствие  $ZnO$  в вулканизате вызывает осложнения, но  $MgO$  или стеарат цинка не мешает анализу. Если  $ZnO$  входит в состав резины, то небольшие кусочки образца кипятят 30 мин с уксусной кислотой. Твердый остаток смешивают в ступке с несколькими порциями уксусной кислоты, в объединенный экстракт пропускают сероводород и отфильтровывают выпавший осадок. Фильтрат экстрагируют эфиром, раствор упаривают, остаток растворяют в метаноле и полярографируют. В случае сложных вулканизованных резиновых смесей, содержащих большое количество ингр-диентов, в том числе 2-меркаптобензотиазол как единственный ускоритель, метод дает точность  $\pm 5\%$ .

Цинковую соль 2-меркаптобензотиазола косвенным путем с помощью уксусной кислоты можно перевести в соответствующую кислоту. Цинк удаляют осаждением сероводородом. Фильтрат экстрагируют эфиром, раствор упаривают, остаток переносят в метанол и полярографируют. 2-Меркаптобензимидазол можно определять в том же щелочном растворе, что и тиазол, с точностью  $\pm 1\%$ .

Смесь 2-меркаптобензотиазола, его цинковой соли и 2,2'-тио-бис-(бензотиазола) можно анализировать следующим методом [44a]. Один образец экстрагируют этанолом для анализа на меркаптобензотиазол, который определяют амперометрическим титрованием 0,004 М раствором  $AgNO_3$ . Второй образец подкисляют для превращения цинковой соли в меркаптобензотиазол и амперометрически определяют общую концентрацию последнего соединения. Третий образец восстанавливают смесью  $SnCl_2$  —  $HCl$  и получают общее содержание тиазола титрованием 0,002 М раствором  $AgNO_3$ .

N-Циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид и S-диэтилтиокарбамоил-2-меркаптобензотиазол в сырой резине можно определять полярографически при значениях рН, равных 5,4 и 7,8 соответственно, после экстракции смесью  $CHCl_3$  —  $CH_3OH$  (1 : 2), используя тот же щелочной раствор, который применяют для меркаптобензотиазола [182]. В вулканизатах эти вещества можно определять лишь косвенным путем в виде 2-меркаптобензотиазола, до которого они разлагаются во время вулканизации. Образцы вулканизата, содержащие  $ZnO$ , нужно обрабатывать по видоизмененному методу, описанному при анализе меркаптобензотиазола. Точность анализа несколько выше  $\pm 2\%$ .

Этот метод был видоизменен для целей быстрого заводского контроля [183]. Образец весом 0,5 г встряхивают в течение 1 час с 10 мл хлороформа. При перемешивании приливают 100 мл метанола и скоагулировавшийся каучук отфильтровывают. 20 мл фильтрата смешивают с 50 мл раствора электролита и полярографируют. В случае дибензотиазолилдисульфиды 5 мл фильтрата сначала разбавляют 20 мл метанола. Метод имеет точность  $\pm 5\%$  для дибензотиазолилдисульфиды, N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамида, S-диэтилтиокарбамоил-2-меркаптобензотиазола и тетраметилтиурамдисульфиды.

Для определения тетраметилтиурамдисульфиды в тиурамовых пастах, используемых в резиновом производстве, образец весом 0,025 г растворяют при осторожном нагревании в 25 мл 1,2-дихлорэтана [124]. 5 мл этого раствора разбавляют до 50 мл раствором электролита (60 мл 0,5 М раствора ацетата натрия, разбавленные этанолом до 1 л) и порцию освобожденного от воздуха раствора полярографируют.

Розачи [217] для определения таких ускорителей, как 2-меркаптобензотиазол, дибензотиазолилдисульфид, N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид, 2,4-динитрофенилтиобензотиазол вместе с дифенилгуанидином, а также тетраметилтиурамдисульфид, применял раствор, содержащий 50—1000 мг/л ускорителя в 1 н. метанольном растворе  $H_2SO_4$ . Диэтилдентиокарбамат цинка и фенилэтилдентиокарбамат цинка

лучше всего определять в 0,1 н. метанольном растворе NaOH с боратным буфером при pH 11. Меркаптобензотиазол и дибензотиазолилдисульфид можно разделить, используя их различную растворимость в этаноле, и определить концентрацию любого из этих соединений, если они присутствуют в виде примесей друг в друге. Для определения в резине 1 г тонконарезанного образца нужно экстрагировать в течение 8 час ацетоном или дихлорэтаном. Остаток после испарения растворителя растворяют в пиридине и определяют, как указано выше.

## В. Другие серусодержащие соединения

### (1) Тиомочевина

Тиомочевина и ее N-замещенные производные дают на КРЭ анодные волны с образованием комплексных ртутных соединений.

При анализе этих соединений можно использовать буферную смесь Кларка и Лубса, дающую pH от 4 до 6 [59, 167], ацетатный (pH 4,7) или боратный (pH 9,3) буферы или щелочную среду [69, 118]. Диффузионный ток пропорционален концентрации.  $E_{1/2}$  не зависит от pH, но смещается с концентрацией, о чем свидетельствует образование комплексных ионов. В кислых растворах тиомочевину можно также определять с точностью до  $\pm 1\%$  амперометрическим титрованием 0,01 н. раствором иода, используя вращающийся платиновый электрод при потенциале 0,05 в относительно НКЭ [168].

### (2) Лигнин

Тиолигнин и натрийлигнин дают типичные каталитические волны, однако щелочной и нативный лигнины не дают таких волн [127—129].

### (3) Регенерированная целлюлоза

Полярографическое определение свободной и сульфидной серы в вискозных волокнах основано на превращении всей серы в сульфид [200]. Связанную серу извлекают из волокна разложением  $H_2SO_4$ , после чего определяют элементарную серу.

Для анализа на общую серу образец (0,5 г при 0,005—0,05% S, 0,10 г при 0,05—0,30% S и 0,05 г при 0,30—0,60% S) вносят в смесь 9 мл 1 н. раствора NaOH и 1 мл 10%-ной  $H_2SO_4$ . Затем добавляют 0,5 мл 10%-ного раствора  $Na_2S_2O_3$  и 5%-ный раствор этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТК) в 0,1 н. растворе NaOH. Воздух удаляют, закрывают трубку пробкой с затвором, содержащей 0,5 мл раствора ЭДТК, и нагревают 30 мин при 95—100° на водяной бане. Охлаждают и полярграфируют от —0,2 до —1,0 в. Элементарную серу определяют нагреванием образца в течение 30 мин при 70° с 1 мл 10%-ной  $H_2SO_4$ . Образующиеся  $H_2S$  и  $CS_2$  удаляют током азота, раствор охлаждают и добавляют к нему 9 мл 1 н. раствора NaOH. Анализ продолжают по методике, описанной выше.

### (4) Свободная сера

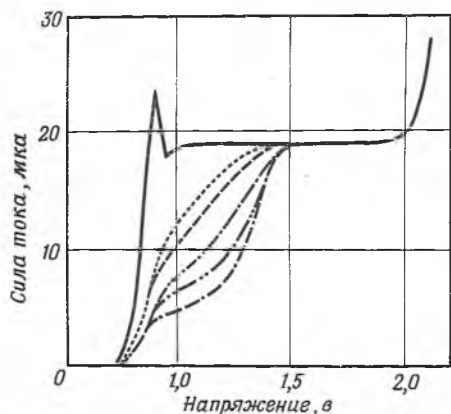
Имеются сообщения о ряде методов определения несвязанной серы в органических материалах.

По одному из методов [261] образец, содержащий 0,015—2,5 мг серы, растворяют в 5—10 мл соответствующего растворителя (например, воды, этанола или бензола) и обрабатывают спиртовой суспензией активного никеля Ренея в микроколбе Кьельдаля в течение 10 мин при встряхивании (в присутствии групп сера — кислород требуется кипячение с обратным холодильником). Сероводород, образующийся при добавлении 5—10 мл 30%-ной  $H_2SO_4$ , отгоняют в токе водорода в 0,1 н. раствор NaOH. Образующийся сульфид полярграфируют непосредственно или осаждают избытком 0,006 M раствора  $CdCl_2$ , содержащего 4 н. уксусную кислоту и 0,01 н. раствор KCl, после чего определяют уменьшение волны кадмия. Присутствие азота или галогенов не мешает анализу.

Свободную серу в резине и ингредиентах резиновых смесей можно определять следующим образом [218]. Образец резины весом 0,3—1,0 г экстрагируют ацетоном в течение 6 час и раствор выпаривают досуха. Остаток растворяют в 5 мл пиридина и приливают к нему 10 мл 0,3 М раствора ацетата аммония в уксусной кислоте, 10 мл метанола и 2—3 капли 1%-ного раствора желатин в уксусной кислоте. Полярографическое определение проводят между 0,2 и —2,8 в в стеклянной ячейке. Общая концентрация серы не должна превышать 10 мг/л. Полученные результаты хорошо согласуются с весовым определением сульфата, образующегося при окислении ацетонового экстракта бромом и HNO<sub>3</sub>. Большие количества тетраметилтиурамдисульфида мешают анализу; другие серусодержащие соединения, обычно присутствующие в образцах, не влияют на определение.

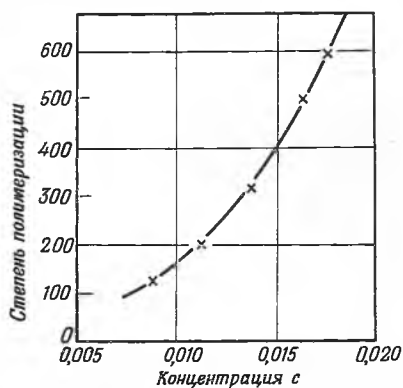
## 12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА

Ряд водорастворимых полимеров действует как вещества, подавляющие максимум. Хотя имеется мало сведений о том, обусловлено ли подавление



Р и с. 174. Подавление волны восстановления *p*-нитроанилина в присутствии 0,015% метилцеллюлозы с различными степенями полимеризации (СП) [85].

— без метилцеллюлозы; . . . . .  
 СП = 125; — — — СП = 200; — — — — —  
 СП = 315; — — — СП = 500; — — — — —  
 СП = 590.



Р и с. 175. Зависимость между концентрацией, при которой метилцеллюлоза достигает половины своей максимальной активности в подавлении максимума, и ее степенью полимеризации [85].

ние максимума специфическими свойствами или абсолютным размером молекул, это явление, очевидно, вполне может быть использовано для быстрой характеристики приблизительного молекулярного веса некоторых полимеров.

На рис. 174 показано искажение волн восстановления буферного 0,001 М раствора *p*-нитроанилина, имеющего рН 11 и содержащего 5% метанола, в присутствии 0,015% метилцеллюлозы различного молекулярного веса [85]. При постоянной концентрации метилцеллюлозы искажение волны уменьшается с увеличением степени полимеризации. В области концентраций от 0,01 до 0,02% обнаруживается наиболее сильная зависимость способности к подавлению максимума от молекулярного веса. При концентрации выше 0,03% искажение волны уже не зависит от молекулярного веса. По площади под соответствующими волнами можно вычислить концентрации, при которых подавляющее вещество достигает половины своей максимальной эффективности. Кривая зависимости концентрации, при которых подавляющее вещество достигает половины максимальной эффективности, от степени полимеризации (рис. 175) может быть использована для определения молекулярного веса образцов метилцеллюлозы.

Аналогичные зависимости между подавлением максимумов и размерами молекул были найдены для крахмала, карбоксиметилцеллюлозы, ксантогената целлюлозы, ацетофталата целлюлозы, поливинилового спирта, желатины, трагаканта и гуммиарабика [219]. Подавление волн кислорода и меди разбавленными растворами декстрана было использовано Бергом [16] для оценки молекулярного веса декстрана.

Способность полиэтиленгликолей и полиэтиленгликолевых эфиров жирных кислот ингибировать полярографические максимумы и зависимость этой способности от молекулярного веса были исследованы Бадинандом и Бюшерле [7, 8]. 0,05%-ный раствор полиэтиленгликоля ингибирует или подавляет максимумы свинца, никеля и меди в 0,005 *M* растворах, содержащих 0,01—0,1 *M* КСl. Эффективность ингибирования *P* определяется уравнением

$$P = 1 - h_1/h_0,$$

где  $h_0$  — высота максимума в отсутствие подавляющего вещества;  $h_1$  — высота максимума при концентрации подавляющего вещества  $c_1$ . Эффективность ингибирования уменьшается с увеличением молекулярного веса. Зависимость концентрации (в *мг/л*), которая дает 50%-ное уменьшение высоты, от логарифма среднего молекулярного веса представляет собой приблизительно прямую линию. Однако для эквимольных растворов эффективность ингибирования увеличивается с молекулярным весом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Abrahamson E. A., Reynolds C. A., *Anal. Chem.*, **24**, 1827 (1952).
2. Adkins H., Cox F. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1151 (1938).
3. *Am. Soc. Testing Materials*, D 563-52, *Methods of Test for Phthalic Anhydride Content of Alkyd Resins and Resin Solutions*, ASTM Standards, Part 4, p. 332, 1952.
4. Arthur P., Lyon H., *Anal. Chem.*, **24**, 1422 (1952).
5. Asahara T., Hirai C., *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **57**, 392 (1954); *C. A.*, **49**, 5003 (1955).
6. Ayers W. M., Whitnack G. C., *Anal. Chem.*, **32**, 358 (1960).
7. Badinand A., Boucherle A., *Bull. soc. chim. France*, 1957, 1021.
8. Badinand A., Boucherle A., *Cong. Soc. pharm. France 9e*, Clermont Ferrand, 1957, 147.
9. Baltes J., Hiller A., *Fette und Seifen, Anstrichmittel*, **56**, 371 (1954); *C. A.*, **50**, 1337 (1956).
10. Barendrecht E., *Chem. Weekblad*, **50**, 785 (1954); *C. A.*, **49**, 7450 (1955).
11. Barnes C. E., Eloffson R. M., Jones G. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 210 (1950).
12. Benesch R., *Cold Spring Harbor Symposia Quant. Biol.*, **14**, 83 (1950).
13. Benesch R., Benesch R. E., *Arch. Biochem.*, **19**, 35 (1948).
14. Benesch R. E., Benesch R., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4367 (1953).
15. Benesch R. E., Lardy A. A., Benesch R., *J. Biol. Chem.*, **216**, 663 (1955).
16. Berg H., *Pharmazie*, **11**, 239 (1959); *C. A.*, **51**, 7104 (1957).
17. Bernard M. L. J., *C. R.*, **236**, 2412 (1953).
18. Bernard M. L. J., *C. R.*, **239**, 1248 (1954).
19. Bernard M. L. J., *Ann. chim. (Paris)*, **10**, 315 (1955).
20. Besso Z., Monnier D., Wenger P. E., *Anal. Chim. Acta*, **7**, 286 (1952).
21. Безуглый В. Д., Дмитриева В. Н., *ЖПХ*, **30**, 786 (1957).
22. Безуглый В. Д., Дмитриева В. Н., *Хим. пром.*, 1958, 312.
23. Безуглый В. Д., Дмитриева В. Н., *Завод. лаб.*, **24**, 941 (1958).
24. Безуглый В. Д., Дмитриева В. Н., *ЖПХ*, **31**, 298 (1958).
25. Bieber R., Trümpler G., *Helv. Chim. Acta*, **30**, 2000 (1947); **31**, 5 (1948).
26. Bird W. L., Hale C. H., *Anal. Chem.*, **24**, 586 (1952).
27. Blazek A., *Sborník Mezinárod Polarog. Sjezdu Praze, 1st Congr.*, 1951, *Proc.*, Part III, 555; *C. A.*, **47**, 11078 (1953).
28. Боброва М. И., Матвеева А. Н., *ЖОХ*, **24**, 1713 (1954).
29. Боброва М. И., Матвеева А. Н., *ЖОХ*, **26**, 1857 (1956).
30. Боброва М. И., Матвеева А. Н., *ЖОХ*, **27**, 1137 (1957).
31. Боброва М. И., Матвеева-Кудашева А. Н., *ЖОХ*, **28**, 2929 (1958).
32. Боброва М. И., Матвеева-Кудашева А. Н., *ЖОХ*, **28**, 3297 (1958).
33. Боброва М. И., Матвеева А. Н., Александрова А. Т., Кобылянская Т. В., Соколова Л. А., *Завод. лаб.*, **22**, 658 (1956).

34. Bohdanecky M., Exner J., Chem. listy, 48, 1506 (1954); C. A., 49, 1487 (1955).
35. Bovey F. A., Kolthoff I. M., J. Am. Chem. Soc., 69, 2143 (1947).
36. Boyd M. J., Bamburg K., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 314 (1943).
37. Brdicka R., Research, 1, 25 (1947).
38. Brdicka R., Z. physik. Chem. (Leipzig Sonderheft), 165 (July 1958).
39. Brezina M., Zuman P., Polarography in Medicine, Biochemistry and Pharmacy, 2nd ed., Interscience Publishers, New York, 1958.
- 39a. Britton H. T. S., Robinson R. A., J. Chem. Soc., 1931, 1456.
40. Brüsweiler H., Minkoff G. J., Anal. Chim. Acta, 12, 186 (1955).
41. Buděšinsky B., Mňoušek K., Jančík F., Kraus E., Chem. listy, 51, 1819 (1957); Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 23, 434 (1958).
42. Burton H., Biochim. et Biophys. Acta, 29, 193 (1958).
43. Carter J. R., Science, 120, 895 (1954).
44. Chasanov M. G., Lynch C. C., J. Phys. Chem., 60, 1151 (1956).
- 44a. Chatterjee P. K., Banerjee D., Sircar A. K., Trans. Inst. Rubber Ind., 36, 65 (1960); Anal. Abstr., 7, № 5333 (1960).
45. Chvápil M., Zahradník R., Z. physiol. Chem., 307, 217 (1957).
46. Claver G. C., Murphy M. E., Anal. Chem., 31, 1682 (1959).
47. Core A. C., Hardy E. M., J. Am. Chem. Soc., 62, 3319 (1940).
48. Coult D. B., Analyst, 83, 422 (1958).
49. Crowe G. A., Lynch C. C., J. Am. Chem. Soc., 70, 3795 (1948); 71, 3731 (1949).
50. Daues G. W., Hamper W. F., Anal. Chem., 29, 1035 (1957).
51. Делакхай И., Новые приборы и методы в электрохимии. Теория, аппаратура, применение в аналитической и физической химии, Издательство, Москва, 1957.
52. Delahay P., Instrumental Analysis, MacMillan, New York, 1957.
53. Дмитриева В. Н., Безуглый В. Д., Завод. лаб., 25, 555 (1959).
- 53a. Domansky R., Proc. Intern. Polarog. Congr. Prague, Part I, 730, Part III, 546 (1951); C. A., 46, 11671 (1952); 47, 10837 (1953).
54. Domansky R., Berger R., Chem. Zvesty, 5, 441 (1951); C. A., 46, 8413 (1952).
55. Drake B., Acta Chem. Scand., 4, 554 (1950).
56. Duke J. A., Maselli J. A., J. Am. Oil Chem. Soc., 29, 126 (1952).
57. Dusek K., J. Polymer Sci., 30, 431 (1958).
58. Dyer E., Pickett O. A., Strouse S. F., Worell H. E., J. Am. Chem. Soc., 78, 3384 (1956).
59. Edsberg R. L., Anal. Chem., 26, 724, 1994 (1954).
60. Elving P. J., in Organic Analysis, Vol. II, Interscience Publishers, New York, 1954, p. 195—236.
61. Elving P. J., Martin A. J., Rosenthal I., Anal. Chem., 25, 1082 (1953).
62. Elving P. J., Rosenthal I., Anal. Chem., 26, 1454 (1954).
63. Elving P. J., Rutner V., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 176 (1946).
64. Elving P. J., Teitelbaum C., J. Am. Chem. Soc., 71, 3916 (1949).
65. Elving G., Instrumental Methods in Chemical Analysis, 2nd ed., McGraw-Hill Book Co., New York, 1960.
66. Exner J., Bohdanecky M., Chem. listy, 49, 1091 (1955); Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 20, 1246 (1955).
67. Exner J., Bohdanecky M., Chem. listy, 51, 952 (1957); Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 23, 239 (1958).
68. Fedoroňko O., Zuman P., Chem. listy, 49, 1484 (1955); Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 21, 678 (1956).
69. Fedoroňko O., Mňoušek O., Zuman P., Chem. listy, 49, 1494 (1955); C. A., 50, 79 (1956).
70. Feuer S. S., Tockstahler T. E., Brown C. A., Rosenthal I., Ind. Eng. Chem., 46, 1643 (1954).
71. Fields M., Blout E. R., J. Am. Chem. Soc., 70, 930 (1948).
72. Flag J. F., Organic Reagents, Interscience Publishers, New York, 1948, p. 275.
73. Furman N. H., Bricker C. E., J. Am. Chem. Soc., 64, 660 (1942).
74. Fulmer E. I., Kolfenbach J. J., Underkofler L. A., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16, 469 (1944).
75. Garn P. D., Gilroy H. M., Anal. Chem. 30, 1663 (1958).
76. Garn P. D., Halline E. W., Anal. Chem., 27, 1563 (1955).
77. Giguère P. A., Lamontagne D., Can. J. Chem., 29, 54 (1951).
78. Гинцберг Э. Г., Игонин Л. А., Хим. пром., 1954, 355.

79. Glaser R. J., Estee C. R., Proc. S. Dakota Acad. Sci., 29, 75 (1950).
80. Grebenovský E., Rezák C., Chem. listy, 49, 1185 (1955); C. A., 49, 14577 (1955).
81. Gullstrom D. K., Burchfield H. P., Anal. Chem., 20, 1174 (1948).
82. Haim G., Hirschler F., Tarrant B. D., Plastics (London), 10, 318 (1946).
83. Hall M. E., Anal. Chem., 25, 556 (1953).
84. Hall M. E., McNutt R. C., Anal. Chem., 32, 1073 (1960).
85. Halleck L., Exner J., Z. Naturforsch., 6a, 763 (1951).
86. Haslam J., Chem. Age (London), 71, 1297 (1954).
87. Haslam J., Grossman S., Squirrel D. C. M., Loveday S. F., Analyst, 78, 92 (1953).
88. Haslam J., Whettem S. M. A., Newlands G., Analyst, 78, 340 (1953).
89. Hata T., Bull. Res. Inst. Food Sci., Kyoto Univ., № 4, 45 (1951); C. A., 46, 4598 (1952).
90. Hata T., Bull. Res. Inst. Food Sci., Kyoto Univ., № 5, 42 (1951); Mem. Res. Inst. Food Sci., Kyoto Univ., № 1, 19 (1951); C. A., 46, 4598 (1952).
91. Hata T., Bull. Res. Inst. Food Sci., Kyoto Univ., № 6, 45 (1951); Mem. Res. Inst. Food Sci., Kyoto Univ., № 2, 15 (1952); C. A., 46, 6169 (1952).
92. Hata T., Polarography (Japan), 4, 11 (1956).
93. Hata T., Matsushita S., Bull. Res. Inst. Food Sci., Kyoto Univ., № 7, 33 (1952); C. A., 46, 6170 (1952).
94. Hata T., Matsushita S., Bull. Res. Inst. Food Sci., Kyoto Univ., № 7, 42 (1952); C. A., 46, 6170 (1952).
95. Неуровскы J., Chem. listy, 16, 256 (1922).
96. Неуровскы J., Polarographie, Springer-Ferlag, Vienna, 1941.
97. Гейровский Я., Техника полярографического исследования, Издательский центр, Москва, 1951.
98. Неуровскы J., in Physical Methods in Chemical Analysis, Vol. II (Berl W. G., Ed.), Academic Press, New York, 1951.
99. Неуровскы J., Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 22, Supp. 1 (1957); 23, Supp. 1 (1958).
100. Неуровскы J., Shikata M., Rec. trav. chim., 44, 496 (1925).
101. Hobart E. W., Anal. Chem., 26, 1291 (1954).
102. Homulka J., Radiometer Polarographics, 1, 110 (1952); C. A., 46, 10232 (1952).
103. Homulka J., Chem. listy, 47, 278 (1953); C. A., 48, 3432 (1954).
104. Homulka J., Ann. Paediat., 183, 96 (1954); C. A., 49, 4770 (1955).
105. Hubbard R. L., Haines W. E., Ball J. S., Anal. Chem., 30, 91 (1958).
106. Human J. P. E., Text. Res. J., 28, 647 (1958).
107. Hume D. H., Anal. Chem., 28, 625 (1956).
108. Hume D. H., Anal. Chem., 30, 675 (1958).
109. Hume D. H., Anal. Chem., 32, 137R (1960).
110. Ilkovic D., Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 6, 498 (1934).
111. Imoto S., Ukida J., Komina mi T., Kobunshi Kagaku, 14, 101 (1957); C. A., 52, 1669 (1958).
112. Imoto S., Ukida J., Komina mi T., Kobunshi Kagaku, 14, 127 (1957); C. A., 52, 1670 (1958).
113. Imoto S., Ukida J., Komina mi T., Kobunshi Kagaku, 14, 214 (1957); C. A., 52, 1670 (1958).
114. Imoto S., Ukida J., Komina mi T., Kobunshi Kagaku, 14, 380 (1957); C. A., 52, 5024 (1958).
115. Imoto S., Ukida J., Komina mi T., Kobunshi Kagaku, 14, 384 (1957); C. A., 52, 5024 (1958).
116. Ingbar S. H., Kass E. H., Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., 77, 74 (1951).
117. Ingram V., Biochem. J., 59, 563 (1955).
118. Jenšovský L., Chem. listy, 49, 1267 (1955); Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 21, 459 (1956).
119. Johnson C. W., Overberger C. G., Seagers W. J., J. Am. Chem. Soc., 75, 1495 (1953).
120. Jones T. S. G., Biochem. J., 42, LIX (1948).
121. Jühling L., Тропп C., Wöhlisch E., Z. physiol. Chem., 262, 210 (1939).
122. Jura W. H., Gaul R. J., J. Am. Chem. Soc., 80, 5042 (1958).
123. Кабайванов М., Михайлов Е., Димитрова Е., Хим. наука и пром., 3, 542 (1958).

124. Калачева А. В., Завод. лаб., 22, 420 (1956).
125. Kalousek M., Grubner O., Tockstein A., Chem. listy, 47, 1133 (1953); Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 19, 444 (1954).
126. Kalousek M., Grubner O., Tockstein A., Chem. listy, 47, 1143 (1953); Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 19, 1111 (1954).
127. Kanda T., Kawakami H., J. Japan Wood Res. Soc., 2, 124 (1956); C. A., 50, 17431 (1956).
128. Kanda T., Kawakami H., Mokuzai Gakkaishi, 3, 201 (1957); C. A., 52, 12392 (1958).
129. Kanda T., Kawakami H., Mokuzai Gakkaishi, 4, 41 (1958); C. A., 52, 12392 (1958).
130. Kanngiesser W., Koll.-Z., 128, 27 (1952).
131. Klátal M., Mikl O., Chem. průmysl, 9, 274 (1959); C. A., 53, 23034 (1959).
132. Коган И. В., Гигиена и санит., 23, № 7, 87 (1958).
133. Kolthoff I. M., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14, 195 (1942).
134. Kolthoff I. M., Anastasi A., J. Am. Chem. Soc., 80, 4248 (1958).
135. Kolthoff I. M., Anastasi A., Stricks W., Tan B. H., Deshmukh G. S., J. Am. Chem. Soc., 70, 5102 (1957).
136. Kolthoff I. M., Anastasi A., Tan B. H., J. Am. Chem. Soc., 80, 3235 (1958).
137. Kolthoff I. M., Anastasi A., Tan B. H., J. Am. Chem. Soc., 81, 2047 (1959).
138. Kolthoff I. M., Barnum C., J. Am. Chem. Soc., 62, 3061 (1940).
139. Kolthoff I. M., Barnum C., J. Am. Chem. Soc., 63, 520 (1941).
140. Kolthoff I. M., Bovey F. A., Anal. Chem., 19, 498 (1947).
141. Kolthoff I. M., Bovey F. A., J. Am. Chem. Soc., 70, 791 (1948).
142. Kolthoff I. M., Dale W. J., J. Am. Chem. Soc., 69, 441 (1947).
143. Kolthoff I. M., Guss L. S., May D. R., Medalia A. I., J. Polymer Sci., 1, 340 (1946).
144. Kolthoff I. M., Harris W. E., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 161 (1946).
145. Kolthoff I. M., Laitinen H. A., Science, 92, 152 (1940).
146. Kolthoff I. M., Lingane J. J., Polarography, 2nd ed., Interscience Publishers, New York, 1952.
147. Kolthoff I. M., Lingane J. J., Polarography, Vol. II, Chap. XLVI, p. 849—883.
148. Kolthoff I. M., Meehan E. J., Bruckenstein S., Minato H., Microchem. J., 4, 33 (1960).
149. Kolthoff I. M., Stricks W., J. Am. Chem. Soc., 72, 1952 (1950).
150. Kolthoff I. M., Stricks W., Anal. Chem., 23, 763 (1951).
151. Kolthoff I. M., Stricks W., Morgen L., Anal. Chem., 26, 366 (1954).
152. Коршунов И. А., Кузнецова З. В., Шхенникова М. К., ЖФХ, 23, 1292 (1949).
153. Kuta E. J., Quackenbush F. W., Anal. Chem., 32, 1069 (1960).
154. Lacoste R. J., Rosenthal I., Schmittinger C. H., Anal. Chem., 28, 983 (1956).
155. Laitinen H. A., Anal. Chem., 28, 666 (1956).
156. Laitinen H. A., Anal. Chem., 30, 657 (1958).
157. Laitinen H. A., Anal. Chem., 32, 180R (1960).
158. Laitinen H. A., Wawzonek S., J. Am. Chem. Soc., 64, 1765 (1942).
159. Lanza P., Zambon L., Ricerca sci., 26, S35 (1956).
160. Larson B. L., Jenness R., J. Dairy Sci., 33, 890 (1950).
161. L. and N. Bibliography of Polarographic Literature, Bibliography E-90 (1), Leeds Northrup Company, Philadelphia, 1950.
162. Levine S., Instr. and Automation, 30, 883 (1957).
163. Lewis W. R., Quackenbush F. W., J. Am. Oil Chem. Soc., 26, 53 (1949).
164. Lewis W. R., Quackenbush F. W., DeVries T., Anal. Chem., 21, 762 (1949).
165. Liberti A., Anal. Chim. Acta, 17, 247 (1957).
166. Liberti A., Cervone D., Atti accad. nazl. Lincei, Rend. classe sci. fis., mat. nat., 8, 613 (1950); C. A., 45, 69 (1951).
167. Liberti A., Cervone E., Ann. chim. (Rome), 42, 481 (1952).
168. Liberti A., Cervone E., Ann. chim. (Rome), 42, 491 (1952).
169. Lingane J. J., Electroanalytical Chemistry, 2nd ed., Interscience Publishers, New York, 1958.
170. MacGillavry D., Rideal E. K., Rec. trav. chim., 56, 1013 (1937).

171. Малюгина Н. И., Коршунов И. А., Журн. анал. химии, 2, 341 (1946).
172. Маркман А. Л., Зинкова Е. В., Докл. АН Узб. ССР, № 7, 26 (1953).
173. Mathers A. P., Beck J. E., Schoeneman R. L., Anal. Chem., 23, 1767 (1951).
174. Matoušek L., Laučikova O., Chem. listy, 47, 1062 (1953); C. A., 48, 4032 (1954).
175. Matyska B., Klier K., Chem. listy, 50, 1089 (1956); Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 21, 1592 (1956).
176. Medonos V., Chem. listy, 52, 31 (1958); C. A., 52, 12677 (1958).
177. Meites L., Polarographic Techniques, Interscience Publishers, New York, 1955.
178. Millar G. J., Biochem. J., 53, 385 (1953).
179. Millar G. J., Biochem. J., 53, 393 (1953).
180. Milner G. W. C., The Principles and Application of Polarography and Other Voltammetric Processes, Longmans, Green and Co., London, 1957.
181. Mockler F., Kautschuk und Gummi, 11, WT 281 (1958).
182. Mockler F., Kautschuk und Gummi, 12, WT 155 (1959).
183. Mockler F., Old I., Kautschuk und Gummi, 12, WT 190 (1959).
184. Monnier D., Besso Z., Helv. Chim. Acta, 35, 777 (1952).
185. Monnier D., Rusconi Y., Anal. Chim. Acta, 7, 567 (1952).
186. Moshier R. W., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 107 (1943).
187. Müller O. H., in Physical Methods of Organic Chemistry, Vol. I, Part IV (Weisberger A., Ed.), 3rd ed., Interscience Publishers, New York, 1960.
188. Müller O. H., Polarographic Method of Analysis, 2nd ed., Chemical Education Publishing Co., Easton, Penn., 1956.
189. Müller O. H., Baumberger J. P., Trans. Am. Electrochem. Soc., 71, 169 (1937).
190. Нейман М. Б., Маркина З. В., Завод. лаб., 13, 1174 (1947).
191. Нейман М. Б., Шубенко М. А., Завод. лаб., 14, 394 (1948).
192. Nerheim A. G., Estee C. R., Univ. S. Dakota Bull., 31, Proc. S. Dakota Acad. Sci., 111 (1952); C. A., 48, 8675 (1954).
193. Norton D. R., Furman N. H., Anal. Chem., 26, 1116 (1954).
194. Оно С., Nippon Kagaku Zasshi, 75, 1195 (1954); C. A., 51, 12704 (1957).
195. Оно С., Накава Я., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 74, 907 (1953); C. A., 48, 8082 (1954).
196. Orr R. J., Williams H. L., J. Am. Chem. Soc., 78, 3273 (1956).
197. Page J. E., Quart. Revs., 6, 262 (1952).
198. Parker W. E., Ricciuti C., Ogg C. L., Swern D., J. Am. Chem. Soc., 77, 4037 (1955).
199. Parker W. E., Witnauer L. P., Swern D., J. Am. Chem. Soc., 79, 1929 (1957).
200. Режелъ Р., Nedvěďová V., Chem. průmysl, 10, 165 (1960); Anal. Abstr., 7, № 4885 (1960).
201. Петрова Л. Н., Новикова Е. Н., ЖПХ, 28, 219 (1955).
202. Pickard P. L., Neptune W. E., Anal. Chem., 27, 1358 (1955).
203. Платонова М. Н., Журн. анал. химии, 11, 310 (1956).
204. Платонова М. Н., Завод. лаб., 23, 539 (1957).
205. Portillo R., Varela G., Anales fis. y quim. (Madrid), 41, 1429 (1945); C. A., 42, 7179 (1948).
206. Поздеева А. Г., Волков А. Г., ЖПХ, 25, 1058 (1952).
207. Праžák М., Венс Ј., Bartušek Z., Chem. průmysl, 3, 297 (1953); C. A., 48, 1730 (1954).
208. Proske G., Kautschuk, 16, 1, 13 (1940); Rubber Chem. Technol., 14, 470 (1941).
209. Proske G., Angew. Chem., 53, 550 (1940); Rubber Chem. Technol., 14, 914 (1941).
210. Proske G., Anal. Chem., 24, 1834 (1952).
211. Reilley C. N., Sawyer D., Instrumental Analysis and Techniques, McGraw-Hill Book Co., New York, 1960.
212. Reynolds W. L., Kolthoff I. M., J. Phys. Chem., 60, 969 (1956).
213. Ricciuti C., Coleman J. E., Willits C. O., Anal. Chem., 27, 405 (1955).
214. Ricciuti C., Silbert L. S., Port W. S., J. Am. Oil Chem. Soc., 34, 134 (1957).
215. Ricciuti C., Willits C. O., Knight H. B., Swern D., Anal. Chem., 25, 933 (1953).
216. Rosenthal I., Elving P. J., J. Am. Chem. Soc., 73, 1880 (1951).
217. Rozací O., Plaste und Kautschuk, 6, 386 (1956); Anal. Abstr., 5, № 2349 (1958).



218. Rozací O., Chem. průmysl, 8/33, 385 (1958); C. A., 52, 21199 (1958).
219. Ruzznak I., Fúkker K., Kralík I., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 9, 49 (1956); C. A., 51, 13619 (1957).
220. Ruzznak I., Kralík I., Fúkker K., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 9, 59 (1956); C. A., 51, 13619 (1957).
221. Рябов А. В., Панова Г. Д., ДАН СССР, 99, 547 (1954).
222. Рябов А. В., Панова Г. Д., Ефимов Л. И., Уч. зап. Горьковского гос. унив., 1953, № 24, 81.
223. Рябов А. В., Тараканов О. Г., Труды по химии и химической технологии, 1, 423 (1958).
224. Ruvolová A., Hanuš V., Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 21, 853 (1956); C. A., 50, 16461 (1956).
225. Sadek H., Fuoss R. M., J. Am. Chem. Soc., 72, 301 (1950).
226. Samuelson O., Svensk Kem. Tidskr., 57, 27 (1945); C. A., 40, 3333 (1946).
227. Sandholec B., Sborník Mezinárod Polarog. Sjezdu v Praze, 1st Congr., 1951, Part I, p. 753; C. A., 46, 11672 (1952).
228. Sargent E. H., Company, Bibliography of Polarographic Literature, 1922—1955, Chicago, Illinois, 1956.
229. Sartori G., Liberti A., J. Electrochem. Soc., 97, 26 (1950).
230. Sartori G., Liberti A., Calzolari C., Comité intern. thermodynam. et cinét. electrochim., Compt. rend. réunion, 1950, 301; C. A., 46, 10011 (1952).
231. Schwabe K., Polarographie und Chemische Konstitution Organischer Verbindungen, Vol. II, Akademie Verlag, Berlin, 1957.
232. Schwaer L., Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 7, 326 (1935).
233. Sedivec V., Flek J., Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 25, 1293 (1960).
234. Semerano G., Contributi Teorici e Sperimentali di Polarografia, Vol. III, Consiglio Nazionale della Recherche, Rome, 1957.
235. Semerano G., Griggio L., Ricerca sci., 27, Suppl. A, Polarografia, 3, 243 (1957); C. A., 52, 5168 (1958).
236. Silbert L. S., Witnauer L. P., Swern D., Ricciuti C., J. Am. Chem. Soc., 81, 3244 (1959).
237. Silverman L., Bradshaw W. G., Anal. Chem., 31, 1672 (1959).
238. Skoog D. A., Lauwzech A. B. H., Anal. Chem., 28, 825 (1956).
239. Sluyterman L. A., Biochim. et Biophys. Acta, 25, 402 (1957).
240. Smith E. R., Rodden C. J., J. Res. Nat. Bur. Stand., 22, 669 (1939).
241. Smith L. I., Kolthoff I. M., Wawzonek S., Ruoff P. M., J. Am. Chem. Soc., 63, 1018 (1941).
242. Smythe L. E., J. Am. Chem. Soc., 75, 574 (1953).
243. Snowden F. C., Page H. T., Anal. Chem., 22, 969 (1950).
- 243a. Southworth B. C., Osteryoung R., Fleischer K. D., Nachod F. C., Anal. Chem., 33, 208 (1961).
244. Spillane L. J., Anal. Chem., 24, 587 (1952).
245. Стенли Э., в книге «Аналитическая химия полимеров», т. I (Клайн Г., ред.), Издательство, Москва, 1963, стр. 9.
246. Stern A., Beach E. F., Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., 43, 104 (1940); C. A., 34, 1938 (1940).
247. Штерн В. Я., Поляк С. С., Acta Physicochim. URSS, 11, 797 (1939); ЖОХ, 10, 21 (1940).
248. Stock J. T., Microchem. J., 3, 543 (1959).
249. Stricks W., Kolthoff I. M., J. Am. Chem. Soc., 74, 4646 (1952).
250. Stricks W., Kolthoff I. M., Anal. Chem., 25, 1050 (1953).
251. Stricks W., Kolthoff I. M., Тапакана N., Anal. Chem., 26, 299 (1954).
252. Стромберг А. Г., Поздеева А. Г., ЖОХ, 20, 54, 57 (1950).
253. Strouse S. F., Dyer E., Anal. Chem., 27, 1906 (1955).
254. Tachi I., Mem. Coll. Agr. Kyoto, 42, 1 (1938).
255. Takeuchi T., Yokouchi N., Takayama Y., Japan Analyst, 4, 234 (1955); C. A., 50, 11170 (1956).
256. Tanford C., J. Am. Chem. Soc., 74, 211 (1952).
- 256a. Taylor J. K., Anal. Chem., 19, 368 (1947).
257. Терентьев А. П., Яновская Л. А., Полярографические методы в органической химии, Госхимиздат, Москва, 1957.
258. Tosini B., Ricerca sci., 28, Suppl. A (1958); 29, Suppl. A (1959).
259. Тропп С., Z. physiol. Chem., 262, 199 (1939).
260. Тропп С., Jühling L., Geiger F., Z. physiol. Chem., 262, 225 (1939).
261. Трифанов А., Иванов С., Павлов D., Compt. rend. acad. bulgare sci., 7, № 1 (1954); C. A., 49, 6775 (1955).

262. U k i d a J., Chem. High Polymers (Japan), 10, 352 (1953); C. A., 49, 6706 (1955).
263. U k i d a J., Chem. High Polymers (Japan), 10, 358 (1953); C. A., 49, 6706 (1955).
264. U k i d a J., Chem. High Polymers (Japan), 10, 371 (1953); C. A., 49, 8688 (1955).
265. U k i d a J., Chem. High Polymers (Japan), 10, 381 (1953); C. A., 49, 8689 (1955).
266. U k i d a J., Chem. High Polymers (Japan), 12, 235 (1955).
267. U k i d a J., K o m i n a m i T., Polarography (Japan), 4, 65 (1956); C. A., 51, 886 (1957).
268. U k i d a J., T a k a y a m a T. G., K o m i n a m i T., Chem. High Polymers (Japan), 11, 176 (1954); C. A., 50, 112 (1956).
269. U k i d a J., T a k a y a m a T. G., K o m i n a m i T., Chem. High Polymers (Japan), 11, 233 (1954); C. A., 50, 113 (1956).
270. U s a m i S., Japan Analyst, 4, 424 (1955); C. A., 50, 16568 (1956).
271. U s a m i S., Bunseki Kagaku, 5, 499 (1956); C. A., 51, 17608 (1957).
272. У с а ч е н к о Я. И., Б е к л е ш е в а Г. Е., Укр. хим. журн., 25, 512 (1959).
273. V a n H a l l C. E., S t o n e K. G., Anal. Chem., 30, 1416 (1958).
274. V a n R y s s e l b e r g h e P., M c G e e J. M., J. Am. Chem. Soc., 67, 1039 (1945).
275. V o i g t J., Plaste und Kautschuk, 4, 3 (1957); C. A., 51, 10116 (1957).
276. V o n S t a c k e l b e r g M., Polarographische Arbeitsmethoden, W. de Gruyter and Co., Berlin, 1950.
277. V o n S t a c k e l b e r g M., S t r a c k e W., Z. Elektrochem., 53, 118 (1949).
278. W a d d i l l H. G., G o r i n G., Anal. Chem., 30, 1069 (1958).
279. W a r s h o w s k y B., E l v i n g P. J., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 253 (1946).
280. W a r s h o w s k y B., E l v i n g P. J., M a n d e l J., Anal. Chem., 19, 161 (1947).
281. W a w z o n e k S., Anal. Chem., 28, 638 (1956).
282. W a w z o n e k S., Anal. Chem., 30, 661 (1958).
283. W a w z o n e k S., Anal. Chem., 32, 145R (1960).
284. W h i t n a c k G. C., Anal. Chem., 20, 658 (1948).
285. W h i t n a c k G. C., G a n t z E. St. C., Anal. Chem., 25, 553 (1953).
286. W h i t n a c k G. C., R e i n h a r t J., G a n t z E. St. C., Anal. Chem., 27, 359 (1955).
287. W i l l a r d H. H., M e r r i t t L. L., D e a n J. A., Instrumental Methods of Analysis, 3rd ed., D. Van No. strand Co., New York, 1958.
288. W i l l i t s C. O., R i c c i u t i C., K n i g h t H. B., S w e r n D., Anal. Chem., 24, 785 (1952).
289. W ö s t m a n n B., Chem. Weekblad, 46, 697 (1950).
290. Y a n o M., M a t s u m o t o M., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 55, 498 (1952); C. A., 48, 3202 (1954).
291. Y o s h i d a K., K u r i h a r a M., Japan Analyst, 1, 89 (1952); C. A., 47, 1010 (1953).
292. Z u m a n P., Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 15, 1107 (1950).
293. Z u m a n P., Nature, 165, 485 (1950).
294. Z u m a n P., Chem. listy, 48, 94 (1954); C. A., 48, 5672 (1954).
295. Z u m a n P., K r u p i c k a J., Chem. listy, 51, 424 (1957); Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 23, 598 (1958).

# ХИ. МАГНИТНАЯ РЕЗОНАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

*Л. А. Уолл, Р. Э. Флорин*

L. A. Wall, R. E. Florin (National Bureau of Standards)

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) представляют собой два очень ценных средства для исследования полимеров [174]. ЯМР используют главным образом для выяснения структурных и физических свойств, ЭПР — преимущественно для исследования химических процессов, в частности кинетики и механизма полимеризации и явлений деструкции. Недавно применение этих методов для исследования полимеров было заметно расширено в основном благодаря появлению заводских приборов. По всей вероятности, в ближайшем будущем эти методы приобретут такое же значение, как и другие аналитические методы исследования полимеров.

Теоретические основы обоих методов почти одинаковы [155]. В обоих случаях наблюдают спектроскопические переходы между уровнями с различной спиновой ориентацией. Однако магнитный момент, связанный со спином электрона, значительно больше, чем магнитный момент, связанный со спином ядра.

В ЯМР измеряемой величиной является поглощение электромагнитного излучения, вызываемое переходами между различными уровнями ориентации спина атомных ядер, которые обладают ядерными магнитными моментами. В обычных атомных спектрах существование этих состояний приводит к появлению очень тонкой структуры, называемой в спектрах «сверхтонкой» [201]. В ЭПР измеряемой величиной является поглощение, обусловленное переходами электронов между уровнями ориентации спина. Это явление иногда называют электронным спиновым резонансом (ЭСР)\*.

С помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса можно обнаружить неспаренные электроны и получить полезную информацию о ближайшем окружении электрона. Как правило, химической частицей, содержащей неспаренный электрон, является свободный радикал. Таким образом, в принципе можно идентифицировать свободные радикалы и измерять их в очень малых концентрациях (до  $10^{-9}$  моль/л) при наиболее благоприятных условиях. Благодаря этому ЭПР получил широкое применение при исследовании реакций полимеров. Этот тип спектроскопии оказывает теперь большую помощь при детальном исследовании таких процессов, как полимеризация, окисление — восстановление, деструкция, радиационные и фотохимические эффекты и даже вальцевание полимеров.

Ядра, обладающие спинами и, следовательно, ядерным моментом, могут взаимодействовать с неспаренными электронами, давая сверхтонкое расщеп-

---

\* В английской научной литературе чаще употребляют второй термин.—  
Прим. перев.

пление спектров ЭПР. Некоторые ядра с четными массой и порядковым номером не имеют спина. Поэтому их нельзя наблюдать методом ЯМР и они не вызывают сверхтонкого расщепления ЭПР.

## II. ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС (ЯМР)

### 1. ПРИНЦИПЫ ЯМР

Ядра некоторых атомов, которые имеют ядерные магнитные моменты, могут поглощать электромагнитное излучение, изменяя свое магнитное квантовое число. Уравнение, связывающее напряженность поля и частоту, имеет вид

$$h\nu = (h/2\pi)\gamma H = g\beta H = (\mu/I) H, \quad (1)$$

где  $h$  — постоянная Планка;  $\nu$  — частота;  $H$  — приложенное магнитное поле;  $\gamma$  — гиромагнитное отношение;  $g$  — ядерный  $g$ -фактор,  $\beta$  — ядерный магнетон;  $\mu$  — магнитный момент;  $I$  — спин. Это же уравнение применимо и для ЭПР; полный гамильтониан, описывающий энергию системы, такой же, и модель системы аналогична. Имеется одно большое количественное различие: ядро является тяжелой частицей с малым отношением заряда к массе и поэтому его магнитный момент примерно в 1000 раз меньше, чем у электрона. В этом случае  $\beta$  обозначает ядерный магнетон, который имеет величину  $5,049 \cdot 10^{-24}$  эрг/гс, тогда как магнетон Бора равен  $9,273 \cdot 10^{-21}$  эрг/гс.

Значения магнитных моментов и спинов для некоторых ядер приведены в табл. 57. Следует отметить, что нулевые значения для  $C^{12}$  и  $O^{16}$  позволяют

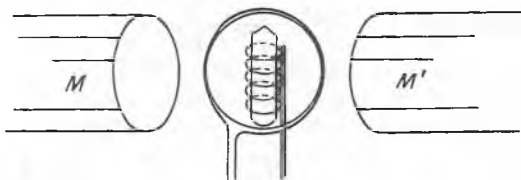
Таблица 57

Ядерные магнитные моменты и связанные с ними константы

Изотоп	Магнитный момент $\mu$ , ядерные магнетоны	Спин $I$	Частота ЯМР при 10 000 гс, Мгц
H <sup>1</sup>	2,7927	1/2	42,6
H <sup>2</sup>	0,85738	1	6,54
C <sup>13</sup>	0,70216	1/2	10,70
N <sup>14</sup>	0,40357	1	3,08
N <sup>15</sup>	-0,28304	1/2	4,31
O <sup>17</sup>	-1,8930	5/2	5,77
F <sup>19</sup>	2,6273	1/2	40
C <sup>135</sup>	0,82089	3/2	4,17
C <sup>137</sup>	0,68329	3/2	3,47
C <sup>12</sup>	0	0	—
O <sup>16</sup>	0	0	—
S <sup>32</sup>	0	0	—
S <sup>32</sup>	0	0	—
e <sup>-</sup>	1838,6 (равно 2,0034 магнетона Бора)	1/2	28 003

применять ЯМР лишь для менее распространенных изотопов этих элементов. Если спин больше чем  $1/2$ , то взаимодействие может осложняться возможностью появления ядерного квадрупольного момента.

Поскольку трудно создать однородное более сильное магнитное поле, чем 10 000 или 20 000 *гс*, экспериментальную работу проводят с полями этого порядка и частотами в несколько десятков мегагерц. В связи с этим в ЯМР часто используют такие же магниты, как и в ЭПР-спектроскопии, однако здесь электромагнитное излучение лежит не в микроволновом диапазоне, а в области радиочастот. Порядок чувствительности значительно ниже, чем в ЭПР. Хотя были исследованы образцы размером всего 0,003 *см*<sup>3</sup>, часто для получения сигнала необходимой силы требуются образцы размером до 0,5 *см*<sup>3</sup>. Требование однородности магнитного поля также является более



Р и с. 176. Расположение образца и катушек в индукционном методе ЯМР.

жестким из-за причин, связанных со сверхтонкой структурой. Поэтому желательны магниты с изменением поля в области образца лишь на несколько миллигаусс.

Для наблюдения ЯМР используются две системы детекторов, мало отличающиеся по чувствительности.

1. Абсорбционная система [169]. Так же, как и в ЭПР, поглощение энергии образцом приводит к нарушению равновесия или понижению уровня высокочастотной мощности в генерирующей системе.

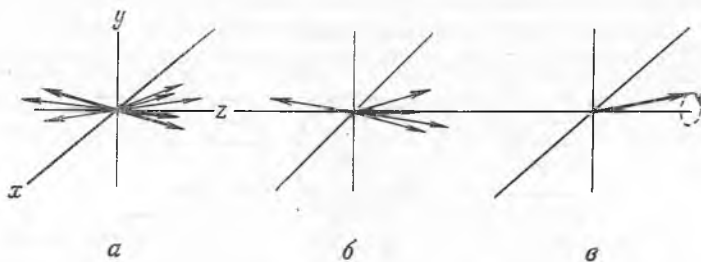
2. Индукционная система. Спины прецессируют в приложенном радиочастотном поле. Поле, генерируемое этой прецессией, воздействует на вторичную обмотку под прямым углом к приложенному радиочастотному полю и к постоянному магнитному полю. Прямое взаимодействие между приложенным высокочастотным полем и приемной катушкой невозможно. Второй метод изображен схематически на рис. 176.

Были описаны детальные схемы и разработаны заводские установки нескольких типов [163, 175, 208]. Предусмотрена возможность работы при очень низких температурах [80] и высоких давлениях.

Типичное измерение ЯМР аналогично измерению ЭПР. Как показано на рис. 176, образец закреплен между полюсами большого магнита  $MM'$ , который дает постоянное поле  $H_0$ . Радиочастотное поле  $H_1$  создается вдоль оси  $y$  с помощью большой катушки, а результирующий сигнал снимается малой катушкой, расположенной под прямым углом. Благодаря расположению под прямым углом малая катушка не реагирует на прямой сигнал от большой катушки. В постоянном поле  $H_0$  ядерные магнитные моменты могут ориентироваться своими  $z$ -компонентами, равными  $m\gamma\hbar$ , где  $m$  — магнитное квантовое число, а  $\hbar = h/2\pi$ . Для протонов  $z$ -компонента момента равна  $\pm 1/2\gamma\hbar$  и энергия равна  $\pm 1/2\gamma\hbar H_0$ . Вследствие разности энергий в положении равновесия наблюдается очень небольшое преобладание  $-1/2\gamma\hbar H_0$ .  $x$ - и  $y$ -Компоненты магнитного момента не ограничены, и вектор для отдельного ядра может иметь любое значение, согласующееся с его общей величиной и постоянной  $z$ -компонентой; разрешенные направления на рис. 177, а располагаются по поверхности конуса. В отсутствие какого-либо другого поля, помимо  $H_0$ , нет преимущественного направления, кроме направления оси  $z$ , и результирующая всех ядерных моментов не имеет

$x$ - или  $y$ -компоненты и лежит вдоль оси  $z$ . Индивидуальные моменты прецессируют вдоль оси  $z$ , причем частота классической прецессии Лармора  $\omega_0 = \gamma H_0$  в угловых единицах.

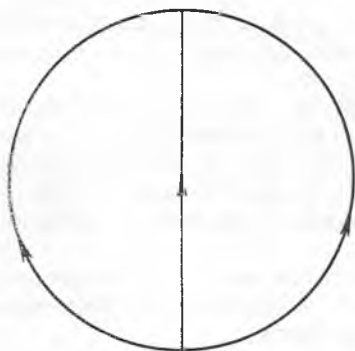
Если приложено небольшое дополнительное поле в направлении оси  $x$ , то общее поле и результирующая магнитных моментов лежат уже не только вдоль направления  $z$  (рис. 177, в). Если поле осциллирует в направлении



Р и с. 177. Магнитные моменты в ЯМР-образце.

$a$  — возможные значения при приложенном поле  $H_0$ ;  $b$  — отдельные моменты и результирующая при постоянном поле  $H_0$  в отсутствие радиочастотного поля;  $v$  — результирующий момент при наложении радиочастотного поля.

$x$  с радиочастотой  $\nu$ , то эту осцилляцию можно рассматривать как сумму вращений в двух противоположных направлениях, как показано на рис. 178, при которых  $x$ -компоненты складываются, а  $y$ -компоненты оказываются



Р и с. 178. Разложение приложенного радиочастотного поля.

равными и противоположно направленными. Результирующий эффект обычно очень мал. Однако если частота  $\nu$  близка к естественной частоте прецессии  $\nu_0 = \omega_0/2\pi = \gamma H_0/2\pi$ , то вращающаяся компонента  $H_1$  значительно усиливает все прецессии, находящиеся в фазе с ней. В то же время противоположно вращающаяся компонента не может оставаться в фазе. Взаимодействующие с полем прецессии генерируют небольшое магнитное поле, имеющее не только  $x$ -компоненты, но и  $y$ -компоненты. Они направлены под прямым углом к индуцирующему радиочастотному полю и могут вызывать э. д. с. в малой катушке. Взаимодействующие с полем магнитные моменты (в классической картине) обладают большей энергией и колеблются настолько сильно, что

изменяют направления  $z$ -компонент на обратные. Обращение  $z$ -компонент происходит за счет поглощения энергии радиочастотного поля. В некоторых установках не вводят малую катушку и обнаруживают с помощью чувствительного моста только поглощение от большой катушки. Из простейших квантовых соображений энергия поглощенного кванта  $h\nu_0$  равна разности энергий двух состояний для протона:

$$h\nu_0 = E_2 - E_1 = 1 \cdot \gamma H_0 \hbar.$$

Таким образом, резонансная частота  $\nu_0$  имеет то же значение, что и частота прецессии, введенная классически.

Наблюдаемые резонансы никогда не являются абсолютно узкими при точных значениях поля и частоты, соответствующих уравнению (1). Несоввершенство используемого магнита приводит к изменению магнитного поля

в различных частях образца. Магнитное поле в образце можно рассматривать как сумму приложенного и локального магнитных полей  $H_0 + H_{\text{лок}}$ . Изменения  $H_{\text{лок}}$ , вызванные диамагнитным экранирующим действием электронных оболочек молекул и дипольным взаимодействием других магнитных ядер, приводят к различным формам слабого спектрального расщепления. Взаимодействие, обусловленное протоном  $|H_{\text{лок}}| \leq 2 \mu/R^3$  ( $R$  — расстояние, разделяющее два ядра), может иметь порядок около  $10 \text{ гс}$  при расстоянии  $5 \text{ \AA}$ . Помимо этих постоянных эффектов, всегда имеются случайные взаимодействия с магнитными и электрическими полями соседних атомов, приводящие к тому, что отдельные магнитные моменты изменяют энергию,  $z$ -компоненту и соотношения фаз прецессии.

При достаточно большом времени должно достигаться стационарное состояние для всех видов резонанса. Природа стационарного состояния и скорость его достижения определяются уравнениями Блоха. В своем рассмотрении Блох принял, что для отдельных процессов соблюдается пропорциональная зависимость между компонентой намагниченности и скоростью спонтанной ее потери, т. е. спонтанное исчезновение намагниченности первого порядка. Константы пропорциональности обратно пропорциональны двум так называемым временам релаксации:  $T_1$  — времени «продольной», или «спин-решеточной», релаксации, которая связана с изменениями намагничивания в  $z$ -направлении вдоль постоянного поля  $H_0$ , и  $T_2$  — времени «поперечной», или «спин-спиновой», релаксации, связанной с потерей фазовой когерентности прецессии в направлениях  $x$  и  $y$  в радиочастотном поле. В случае идеального резонанса ширина линии равна просто  $1/T_2$  (при соответствующем определении ширины линии).  $T_1$  и  $T_2$  просто связаны с насыщением сигнала в очень сильных радиочастотных полях:

$$\frac{\text{Наблюдаемый сигнал}}{\text{Сигнал, экстраполированный от низкой радиочастотной мощности}} = \frac{1}{1 + \gamma^2 H_0^2 T_1 T_2} \quad (2)$$

Это выражение получают из условия равновесия между спиновыми состояниями. Обозначим число ядер в верхних и нижних состояниях  $N_2$  и  $N_1$ , общее число  $N$  и разность  $n = N_2 - N_1$ ; для состояния термодинамического равновесия эту разность будем обозначать  $n_0$ , а для любого другого стационарного состояния —  $n_s$ . При равновесии

$$N_2/N_1 = \exp[(E_2 - E_1)/kT] \approx 1 - hv/kT$$

и

$$n_0/N \approx \frac{(1 + hv/kT) - (1 - hv/kT)}{(1 + hv/kT) + (1 - hv/kT)} \approx hv/kT,$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура.

В радиационном поле вероятность переходов вверх или вниз равна  $P$ . Эффект разности заселенности уровней  $n$  составляет  $(-dn/dt)_{\text{излуч}} = 2nP$ . В присутствии или в отсутствие поля имеются также спонтанные переходы, которые восстанавливают равновесие:

$$(-dn/dt)_{\text{тепл}} = (1/T_1)(n - n_0),$$

где  $T_1$  — время спин-решеточной релаксации, упоминавшееся выше.

Таким образом, общая скорость определяется выражением

$$-dn/dt = 2nP + (1/T_1)(n - n_0).$$

В стационарном состоянии общая скорость равна нулю, и поэтому мы получаем  $n_s/n_0 = 1/(1 + 2PT_1)$ . Сигнал относится только к индуцируемым переходам, другие же переходы некогерентны.

$$\text{Сигнал} \approx (-dn/dt)_{\text{излуч}} = 2nP = 2n_0P/(1 + 2PT_1).$$

Для спинов  $I = 1/2$ ,  $P = \frac{1}{4} \gamma^2 H_1^2 g(\nu)$ , где  $g(\nu)$  — фактор формы линии,  $H_1$  — напряженность радиочастотного поля,  $\gamma$  — гиромагнитное отношение. При малых напряженностях радиочастотного поля мы приближаемся к пропорциональности  $H_1^2$  и с учетом того, что  $n_0 = N h \nu / kT$ , к пропорциональности  $1/T$ . Член  $1/[1 + 1/2 \gamma^2 H_1^2 g(\nu)]$  называют фактором насыщения  $z$ . Он указывает на отношение наблюдаемого сигнала к экстраполированному сигналу при малой мощности или равным образом на отношение разности заселенности к разности заселенности при равновесии  $n_s/n_0$ . Если предположение Блоха о поперечной релаксации со временем  $T_2$  справедливо, то форма линии определяется кривой Лоренца и в максимуме  $[g(\nu)]_{\text{макс}} = 2T_2$ . Это соотношение может быть принято как определение для других случаев. С помощью этой несколько произвольной подстановки мы получаем уравнение (2). Такая же ситуация при соответствующем выборе констант имеет место и в ЭПР.

В наблюдаемых линиях может возникнуть усложненная форма из-за сверхтонких взаимодействий и неоднородности  $H_0$ . Влияние неоднородности обусловлено тем, что каждое измеряемое  $H_0$  состоит из набора локальных  $H_0$  с соответствующим «размазыванием» резонансной частоты  $\nu_0$ . Поэтому некоторые исследователи отказались от теоретической интерпретации  $T_1$  и  $T_2$  и используют эти величины просто как параметры, описывающие ширину линий и насыщение. В ЭПР это почти общее явление. Однако в ЯМР  $T_1$  и  $T_2$  можно наблюдать значительно более непосредственно, используя короткие импульсы и быстро изменяющиеся поля.  $T_1$  и  $T_2$ , а также уширение линий, возникающее в результате сверхтонкого взаимодействия ядер, сильно зависят от молекулярного движения. Исследование обоих времен релаксации с помощью ЯМР низкого разрешения и изучение изменения ширины линий в результате молекулярного движения составляют область релаксационной спектроскопии. Полученная информация иногда перекрывается с результатами механических и диэлектрических релаксационных исследований. Большинство опубликованных работ по ЯМР полимеров относится к этому классу исследований.

## 2. РЕЛАКСАЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ (ЯМР НИЗКОГО РАЗРЕШЕНИЯ)

### А. Основные особенности времен релаксации

Для выяснения связи между намагниченностью, сигналом,  $T_1$  и  $T_2$  рассмотрим некоторые типичные случаи. В соответствии с определением  $T_1$  величина  $1/T_1$  представляет собой константу скорости спонтанного уменьшения компоненты намагниченности вдоль постоянного поля  $M_z$ . Основной путь, по которому это может происходить, аналогичен самому резонансному процессу. При хаотическом движении магнитных ядер молекул некоторая небольшая часть будет создавать компоненты магнитного поля, направленные вдоль оси  $x$  или  $y$  с соответствующей резонансной частотой  $\nu_0$ . Подобно приложенному радиочастотному полю, это движение также должно вызывать изменения  $M_z$ , однако здесь эти изменения имеют хаотический характер и приводят к уменьшению  $M_z$  по закону первого порядка. В твердом веще-



стве при низкой температуре такие движения редки,  $M_z$  изменяется медленно и  $T_1$  очень велико. Тем не менее  $M_x$  и  $M_y$  будут выходить из фазы достаточно быстро, так как могут существовать локальные (возможно, микроскопические) изменения  $H_0$ , вызванные изменением расположения других атомов. Область полей  $\delta H$  определяет интервал частот прецессии  $\gamma(\delta H)$ , и прецессии будут выходить из фазы, стремясь к нулевой результирующей в течение среднего времени

$$T_2 \approx 1/\gamma(\delta H).$$

В системе другого рода — жидкости при высокой температуре — происходят такие движения, как вращение или диффузия, что приводит к очень быстрой флуктуации локального поля. Если частота  $\nu$  таких флуктуаций сравнима с частотой естественной прецессии  $\nu_0$ , то движения, определяющие  $T_1$ , и разности полей, определяющие  $T_2$ , будут обусловлены одинаковыми механизмами, и мы имеем  $T_1 = T_2$ . Если движения происходят значительно быстрее, чем частота прецессии  $\nu_0$ , то как  $T_1$ , так и  $T_2$  будут стремиться к большим значениям. Изменения локальных полей, определяющие  $T_2$ , в значительной степени взаимно погашаются, и движение будет терять компоненты вблизи  $\nu_0$ , которые эффективно снижают  $T_1$ .

Влияние таких хаотических движений можно рассмотреть более количественно, если принять, что они подобны броуновскому движению. Распределение спектра шумов таково, что движения с частотой  $\nu$  встречаются пропорционально  $2\tau_c / (1 + 4\pi^2\nu^2\tau_c^2)$ , где параметр  $\tau_c$  известен как время корреляции, а  $1/\tau_c$  можно рассматривать как среднюю частоту движения. Вероятность спинового перехода (при движениях вблизи частоты прецессии  $\nu_0$ ) дается выражением

$$\gamma^2 \overline{H_x^2} \tau_c / (1 + 4\pi^2\nu_0^2\tau_c^2),$$

где  $\overline{H_x^2}$  — среднеквадратичная  $x$ -компонента напряженности поля, связанная с беспорядочными флуктуациями.

Если  $\tau_c \ll 1/\nu_0$  (очень быстрые флуктуации), то знаменатель равен единице и величина  $1/T_1$ , равная удвоенной вероятности перехода, приближается к значению  $2\gamma^2 \overline{H_x^2} \tau_c$ , не зависящему от  $\nu_0$ . Такой случай обычен для жидкостей с низкой вязкостью, где  $\tau_c$  может иметь порядок  $10^{-11}$  сек, в то время как  $1/\nu_0$  приближается к  $10^{-7}$  сек для частот порядка мегагерц. В простых системах  $\tau_c$  может быть непосредственно связана с диффузией и вязкостью [19]; в полярных жидкостях она равна приблизительно  $\tau_c$  для диэлектрических потерь. Идеализированная зависимость изменения  $T_1$  и  $T_2$  с  $\tau_c$  показана на рис. 179. Нижний предел для  $T_2$  на рис. 179 обусловлен локальными различиями в поле, вызванными покоящимися диполями.

Изменяющиеся взаимодействия, ответственные за различные времена релаксации, являются внутримолекулярными, зависящими главным образом от изменений ориентации во время вращения, а также межмолекулярными, зависящими в основном от диффузии. В случае вращения величина  $\tau_c$  равна  $4\pi\eta a^3/3kT$ , а определяемое поле, обусловленное молекулярным диполем  $\mu$ , равно  $\hbar^2\gamma'^2$ . Это дает для внутримолекулярного вклада

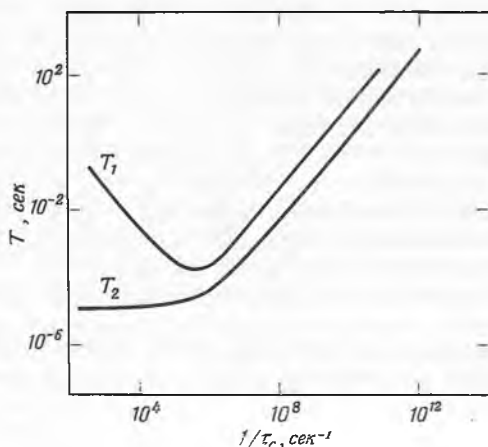
$$(1/T_1)_{\text{внутр}} = (\hbar^2\gamma^2\gamma'^2/b^6) (4\pi\eta a^3/3kT),$$

где  $\gamma$  и  $\gamma'$  — два гиромангнитных отношения;  $b$  — расстояние между ядрами;  $a$  — радиус молекулы;  $\eta$  — вязкость среды;  $\hbar$ ,  $k$  и  $T$  имеют ранее определенные значения.

Межмолекулярный вклад обусловлен главным образом диффузией, для которой  $\tau = r^2/12D$ , где  $r$  — среднее расстояние скачка и  $D$  — коэффициент диффузии.

Для идеального случая, где  $D = kT/6\pi\eta a$ , можно получить выражение  $(1/T_1)_{\text{меж}} = 3\pi^2\gamma^4\hbar^2\eta N_0/kT$ .

Соотношения, полученные выше, справедливы лишь в отсутствие парамагнитных примесей, которые, если присутствуют, могут резко снизить времена релаксации. Следы этих примесей, возможно, влияют на величины  $T_1$  всех твердых веществ при очень низких температурах. В полимерных молекулах движения, связанные с  $T_1$  и  $T_2$ , очень усложнены, однако их можно грубо подразделить на движение сегментов цепи и вращение боковых



Р и с. 179. Изменение времен релаксации в зависимости от времени корреляции теплового движения.

групп. Иногда можно различить два или более значений  $T_1$  и  $T_2$ ; например, в веществах, подобных полиметилметакрилату [86, 146, 147, 164, 166], вращение метильной группы начинается при температурах, близких к температуре жидкого азота, в то время как движение сегментов цепи ниже температуры стеклования остается незначительным.

Соотношение между  $T_2$  и шириной линии позволяет определить это время на основании измерения ширины линии. Изучение ширины линий в зависимости от температуры может выявить многое о начале и степени молекулярного движения в полимере. Даже если не принимать во внимание  $T_2$ , ширину линии можно рассматривать как меру распространения дипольных взаимодействий. Ширина линии может быть относительно велика — от 10 до 50 гс для протонов в беспорядочно ориентированном твердом веществе, однако она сужается в результате эффекта усреднения поля при достаточно быстром движении. Сужение было изучено очень давно для нескольких теоретических случаев, причем в некоторых из них движение было ограничено вращением вокруг одной оси [9, 217].

В настоящее время имеется обширная информация об изменении ширины линий в зависимости от температуры для многих полимеров [165]. Примеры перечислены в табл. 58.

### Б. Измерение времен релаксации

Кроме ширины линий, можно использовать значительно более прямые измерения  $T_1$  и  $T_2$ , иногда включающие временные интервалы импульсов. Некоторые методы будут кратко рассмотрены [9, 163].



Полимер	Температурный интервал, °К	Ширина линий и температура, °с (°К)	Второй момент и температура, °с (°К)	T <sub>1</sub> , сек при °К	T <sub>2</sub> , сек при °К	E, ккал	Методы	Особые объекты исследования	Литература
50%-ный раствор в CCl <sub>4</sub>			2 (483)	0,040 (298)	0,005 (298)		Спиковое эхо	Давление; влияние максимального разбавления	142, 143
5%-ный раствор в CCl <sub>4</sub>				0,080 (298)	0,075 (298)				
Каучук	83—288	8 (223)	17 (93)	0,200 (220)		5—8	Ширина линий, нулевые импульсы, 90—90 импульсы	Также частичное высокое разрешение	77
Полистирол		0,080 (301)		0,02 (300)					
		8 (310)		0,200 (400)					
		6 (373)							103
		2 (393)							144
Полистирол	100—450	8,8 (120)	11 (120)				Ширина линий		103
Полистирол CCl <sub>4</sub> , 80%		0,5 (430)							
		6 (253)							
		2 (343)							
Поли- <i>o</i> -метилстирол		8 (120)							144
Поли- $\alpha$ , $\beta$ -тридегтерстирол		7,9 (120)	7 (120)						144

Полиметилакрилат	293—573	4 (77)	12 (77)	11	90—90 импульс	98
	77—400		2 (310)	12	Ширина линий	187
Полиметилметакрилат	293—573				90—90 импульс	187
	77—400	17 (77)	18 (100)		Ширина линий	
	77—400	4 (77)	10 (300)		»	146
	Узкая	1 (400)	5 (410)		»	17
Общая	3—5 (330)	8,5 (300)			Изогактический от- носительно атак- тического	
Изогактический	293—473	1,5 (373)	6—9,5 (30)			
Полиэтилентерефта- лат	90—473		13 (293)		Ширина линий, насыщение	16, 215
			1 (173)			
			7·10 <sup>-6</sup> (273)			
Силиконовый полимер			3 (473)			
		4,8 (170)	0,01 (473)			108
		0,1 (200)			Также жидкость	
		>10 (293)				
Целлюлоза	293				90—90 импульс	178
Вода на целлюлозе	273—373		0,020 (293)			
			0,165			
			0,0005 (293)			
			0,004 (353)			

(1) *Неимпульсные методы*

1. Вначале насыщают систему сильным радиочастотным полем  $H_1$ , а затем внезапно понижают  $H_1$  до нормального ненасыщающего уровня. Измеряемый сигнал растет как функция  $1 - e^{-t/T_1}$ , где  $t$  — истекшее время.

2. Для определения  $T_1$  используют независимое определение  $T_2$  и соотношение для мощности насыщения [см. уравнение (2)] Сигнал  $\approx 1/(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)$ .

3. Обратная поляризация. Сохраняя большое радиочастотное поле  $H_1$ , быстро проводят постоянное поле  $H_0$  через резонансное значение туда и обратно. Сигнал развертывают на осциллографе. Время резонанса сохраняют коротким относительно  $T_1$ . При этих условиях быстро пробегающее поле обращает поляризацию. Если прямая и обратная поляризация уравновешивают друг друга, то прямая и обратная развертки сигнала равны и противоположны по знаку.

4. Быстрое прохождение колебаний.  $H_0$  быстро проводят через резонансное значение. По мере удаления  $H_0$  от резонансного значения скорость прецессии по частоте будет все больше отличаться от  $\nu_0$  наложенного радиочастотного поля  $H_1$ . Разница в периоде дает чередующееся усиление и ослабление и приводит к появлению колебаний («вигглей») на записи сигнала. Последовательные пики уменьшаются на множитель  $e^{-t/T_2}$ , где  $t$  — время между пиками.

(2) *Импульсные методы*

а) *Свободное затухание прецессии.* Включают, а затем выключают радиочастотное поле  $H_1$ . Это поле стремится отклонить вектор намагниченности  $\mathbf{M}$  от положения равновесия, параллельного  $H_0$ ; при этом изменение направления пропорционально величине импульса. Когда действие импульса прекращается, намагниченность прецессирует относительно  $H_0$  с ларморовской частотой  $\nu_0$  до тех пор, пока не исчезнут перпендикулярные компоненты  $M_x$  и  $M_y$ . Угловое изменение  $M$  пропорционально  $\gamma H_1 t_w$ , где  $t_w$  — длительность импульса. Если  $H_1$  и  $t_w$  выбраны таким образом, что  $\gamma H_1 t_w = \pi/2$ , то намагниченность  $\mathbf{M}$  отклоняется от оси  $z$  в плоскость  $x - y$ ; такой импульс называется импульсом длительностью  $\tau/4$  ( $90^\circ$ ). Подобным же образом импульс, для которого  $\gamma H_1 t_w = \pi$ , переворачивает  $\mathbf{M}$  и называется импульсом длительностью  $\tau/2$  ( $180^\circ$ ). Если поле  $H_0$  абсолютно однородно, то перпендикулярная часть  $\mathbf{M}$  после прохождения импульса  $90^\circ$  прецессирует с ларморовской частотой и уменьшается по закону  $e^{-t/T_2}$ . Одновременно  $M$  возрастает от нуля (сразу после импульса) до своего равновесного значения, но на это требуется время порядка  $T_1$ . В неоднородном поле  $H_0$  ослабление идет быстрее, так как различные  $H_0$  вызывают целый набор частот прецессии и быстрый выход из фазы. Если частотное отклонение в данной области неоднородного поля равно  $\Delta\omega_0$ , то можно ввести функцию распределения  $g(\Delta\omega_0)$ , которая имеет вид

$$g(\Delta\omega_0) = 2T_2^* [1 + (\Delta\omega_0)^2 T_2^{*2}]^{-1/2},$$

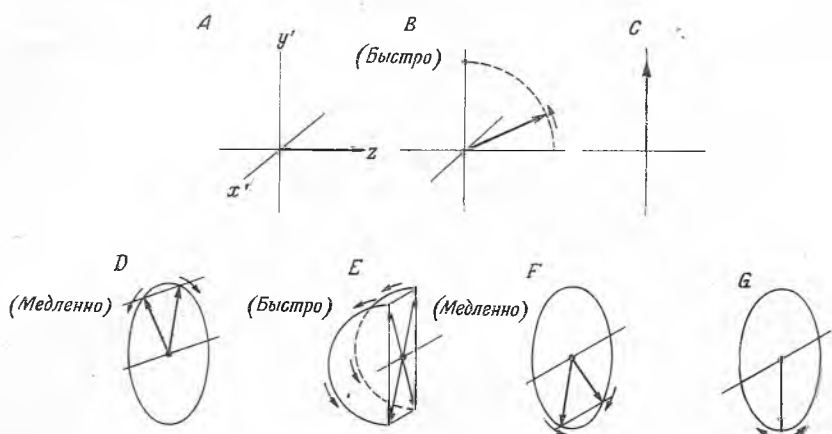
где  $T_2^* = 2/(\Delta\omega_0)_{1/2}$  определено в величинах полной ширины при половинной интенсивности  $(\Delta\omega_0)_{1/2}$ . Результирующий  $M_x, y$  ослабляется по закону  $e^{-t/T_2}/g(\Delta\omega_0) \cos(\Delta\omega_0) t d(\Delta\omega)$ . Затухание идет по существу как функция  $e^{-t/T_m}$ , где

$$1/T_m = 1/T_2 + 1/T_2^*.$$

б) *Спиновое эхо.* Если последовательно налагают два импульса определенной величины, то через некоторое время после второго импульса могут

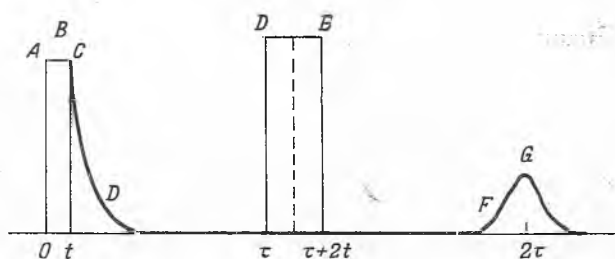
появиться дальнейшие сигналы. Для достижения этого имеется несколько возможных способов.

1. Дают импульс  $90^\circ$  (возможная длительность 100 мксек), а затем через время  $\tau$  — импульс  $180^\circ$ . Через  $2\tau$  появляется эхо. Последовательность событий показана на рис. 180.



Р и с. 180. Последовательность намагничивания в импульсном методе синювого эха.

Координатами является смешанная система, где ось  $z$  фиксирована, а оси  $x'$  и  $y'$  соответствуют вращающейся системе. Первый импульс  $90^\circ$  отклоняет  $M$  от  $z$  в направлении  $y'$ . Длительность импульсов слишком мала для того, чтобы вызвать какой-либо разброс в локальных  $M$ . В период выключения  $M$  веерообразно расходится в плоскости  $x' y'$ . Второй импульс ( $180^\circ$ ) в момент  $\tau$  поворачивает  $M$  в направлении  $-y'$ . При таком противополож-



Р и с. 181. Последовательность сигналов синювого эха.

ном расположении каждый вектор продолжает свое начатое ранее быстрое или медленное движение, однако при этом вместо расхождения векторов происходит их сближение, как это видно из рассмотрения рис. 180. В момент  $2\tau$  система векторов полностью сходится и возникает сильный сигнал, который затем затухает обычным образом. Прохождение сигналов показано на рис. 181. Амплитуда эха пропорциональна  $e^{-2\tau/T_2}$ , если все протекает в соответствии с вышеизложенной картиной и все векторы сохраняют свои относительные скорости прецессии. Однако иногда они изменяют свои скорости, обычно вследствие того, что молекулы изменяют свое положение и передвигаются в новое поле. В этом более сложном случае амплитуда эха изменяется

по закону

$$\exp \{-(2\tau/T_2) - [(k)(2\tau)^3/3]\}.$$

Здесь  $k = 1/4 \gamma^2 G^2 D$ , где  $D$  — коэффициент диффузии,  $G$  — средний градиент постоянного магнитного поля.

2. Если накладывают три импульса  $90^\circ$  в моменты  $0$ ,  $\tau$  и  $T$ , то появится несколько эхо через время  $2\tau$ , включая эхо в момент  $T + \tau$ , которое Ган назвал «стимулированным эхо». Это эхо имеет амплитуду, пропорциональную  $\exp(-T/T'_m)$ , где  $1/T'_m = 1/T_1 + k\tau^2$ . Найдя  $T'_m$  для нескольких  $\tau$ , можно определить  $T_1$  и  $k$ , которая пропорциональна коэффициенту диффузии.

3. Третий способ состоит в том, что после импульса  $180^\circ$  дают импульс  $90^\circ$  в момент  $\tau$ . При одном импульсе  $180^\circ$   $M$  должно было бы вернуться через нуль к первоначальному статическому значению, имеющему лишь  $z$ -компоненту, и сигнал не растягивается. Влияние импульса  $90^\circ$  зависит от соотношения между  $\tau$  и  $T_1$ . Если  $\tau \ll T_1$ , то импульс  $90^\circ$  действует на  $M$  максимальной амплитуды в антиравновесном направлении и при этом наблюдают «хвост» сигнала. Если  $\tau$  велико, то равновесие достигается вновь и появляется обычный «хвост» импульса. При промежуточном  $\tau$  появятся более слабые «хвосты», так как  $|M|$  будет близко к нулю, и они исчезнут при  $\tau_0 = T_1 \ln 2$ . Это происходит независимо от диффузии и неоднородности поля.

Таким образом, существует несколько путей для сопоставления данных импульсных экспериментов с  $T_1$  и  $T_2$ . Импульсные методы вполне пригодны для опытов при высоком давлении [19, 142], хотя при умеренном давлении можно использовать другие методы [52, 214].

### 3. РЕЛАКСАЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИМЕРОВ

#### А. Экспериментальные ограничения

Времена релаксации большинства полимеров в стеклообразном состоянии слишком коротки (ширина полос очень велика) для обычных измерений прямыми импульсными методами. Тем не менее среди полимеров, изученных этим методом, одни находились в стеклообразном состоянии, например полиметилметакрилат [98], в то время как другие, например поливинилацетат, полиметилакрилат [98] и полиизобутилен [142, 143], — в высокоэластическом. По-видимому, этим методом могут быть исследованы и многие другие полимеры, по крайней мере при высоких температурах. Таким методом можно изучать воду, сорбированную на целлюлозе, независимо от протонов целлюлозы, которые не проявляют себя в данных условиях [79, 178].

Однако почти во всех опубликованных измерениях ЯМР полимеров времена релаксации  $T_1$  и  $T_2$  были вычислены по ширине полос и насыщению или приводилась только ширина полос. Обычно исследовали природу молекулярного движения, о которой судили по сужению линий.

Выбор параметров для описания ширины линий не прост. Более того, полученные величины  $T_1$  и  $T_2$  зависят от формы линий и метода вычисления. Обычно принимают лоренцеву или гауссову форму и вычисляют  $T_1$  и  $T_2$  по формулам

$$\delta H = 1/T_2 \sqrt{2\pi} \quad (\text{кривая Гаусса}),$$

$$\delta H = 1/T_2 \sqrt{3\pi} \quad (\text{кривая Лоренца}),$$

$$Z_0 = 1/(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2),$$

где  $\delta H$  — разность между точками максимального и минимального наклона,  $\delta\epsilon$ ;  $\gamma$  — восприимчивость;  $Z_0$  — фактор насыщения;  $H_1$  — напряженность



радиочастотного магнитного поля. Стандартные формы линий, от которых зависит применимость пересчета, являются лишь грубыми приближениями, и простые пары и триплеты протонов приводят к линиям более сложной формы, более чем с одним пиком [9, 155].

### Б. Второй момент ширины линий

Несмотря на то что  $\delta H$  — наиболее легко измеримый параметр ширины линий, он очень чувствителен к небольшим изменениям формы линии и, таким образом, легко может приводить к ошибкам. Более сложным критерием является второй момент  $\Delta H_2^2$ , определяемый обычным способом для моментов распределения. Корень квадратный из второго момента  $\Delta H_2$  представляет собой среднеквадратичное значение ширины линии.

$$\Delta H_2^2 = \int g(H) (H - H_0)^2 dH / \int g(H) dH,$$

где интегралы берут по всей линии;  $H_0$  — поле в центре линии;  $g(H)$  — фактор формы линии, пропорциональный интенсивности поглощения или индукции при поле  $H$ . Хотя второй момент и не полностью описывает ширину линии, его легко вычислить теоретически из ядерных моментов и расстояний; таким образом, результаты измерений можно сравнивать с моделями молекулярной структуры. Основная формула для дипольного уширения имеет вид

$$H_{\text{диполь}} = \sum_{i < j} (\mu_i \mu_j / r_{ij}^3 - 3\mu_i \mu_j r_{ij} / r_{ij}^5),$$

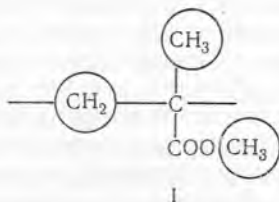
где  $\mu$  — дипольные моменты;  $r_{ij}$  — вектор, соединяющий ядра  $i$  и  $j$ ;  $r_{ij}$  — соответствующий скаляр.

Для протонов в изотропной среде, включая стекла и поликристаллические массы, но не растянутые волокна, выведенный второй момент определяется формулой

$$\Delta H_2^2 = 720 (1/N) \sum_{i > j} r_{ij}^{-6} g c^2$$

плюс члены, обычно малые, учитывающие влияние нерезонансных ядер [207]. Здесь  $N$  — общее число взаимодействующих ядер, действие которых достаточно велико для рассмотрения, а  $r_{ij}$  выражено в ангстремах. Например, для изолированных пар протонов на расстоянии 2 Å разделение линий  $\Delta H_2^2$  должно составлять 3,5 гс. Для пары протонов в группе  $\text{CH}_2$   $\Delta H_2^2 = 11,2$  гс<sup>2</sup>. Расширение от атомов, не рассматриваемых в явном виде, может быть приблизительно описано функцией  $\exp [-(H - H')^2 / 2B^2]$ ; это расширение добавляет  $B^2$  гс<sup>2</sup> к первоначальному второму моменту. Некоторые вклады второго момента перечислены в табл. 59.

При очень грубой оценке внутримолекулярной части  $\Delta H_2^2$  для полиметилметакрилата принимают, что восемь протонов звена I проявляют себя как две одинаковые метильные группы и одна метиленовая.



Любые другие взаимодействия объединены в общем внемолекулярном уширяющем параметре  $B^2$ . Тогда ожидаемый момент равен

$$\frac{1}{8} [6\Delta H_{\frac{1}{2}}^2(\text{CH}_3) + 2\Delta H_{\frac{1}{2}}^2(\text{CH}_2)] + B^2 = \frac{1}{8} (6 \cdot 22,5 + 2 \cdot 11,2) + B^2 = 19,7 + B^2.$$

Здесь  $B^2$  приблизительно равно коэффициенту для двух внемолекулярных вандерваальсовых протонов.

Таблица 59

Вклады групп во второй момент  
в полимерах [165]

Группа	Вклад в $\Delta H_{\frac{1}{2}}^2$ , $гс^2$
—CH <sub>2</sub> —	11,2
—CF <sub>2</sub> —	2,1
—CH <sub>3</sub>	22,5
—CF <sub>3</sub>	4,2
H, на 2,4 Å (внемолекулярные)	1,9

Часто этот простой аддитивный метод неприменим. Довольно детальные определения были проведены для различных фторэтиленовых полимеров, аморфных и кристаллических, при различном содержании *цис*-, *транс*- и *гаиш*-конфигураций последовательных звеньев [138]. Изменение, обусловленное конфигурацией (в стеклообразном или кристаллическом состоянии), оказывается обычно меньше  $2 гс^2$ . Результаты не очень отличаются от тех измерений и простейших расчетов, в которых пренебрегают влиянием конфигурации [188]. Благодаря тому что  $\Delta H_{\frac{1}{2}}^2$  обратно пропорционально шестой степени расстояния, этот параметр чувствителен к небольшим изменениям в предполагаемой модели.

### В. Влияние температуры и молекулярного движения на ширину линий

В предыдущих расчетах второй момент относился к атомам, занимающим фиксированные положения, как это имеет место в стекле или в кристалле при достаточно низких температурах. О влиянии молекулярного движения на сужение линий и увеличение  $T_2$  уже упоминалось, а детальное рассмотрение слишком сложно для того, чтобы его рассматривать здесь [9, 165]. Несколько простых случаев было описано точно, например вращающиеся пары и треугольные расположения [9].

Интересно отметить, что вращение вокруг простых осей (фиксированных для отдельной группы, но беспорядочно распределенных для всех групп образца) может сузить линию лишь приблизительно до половины ширины в замороженном состоянии [165]. Для дальнейшего сужения необходимы более свободные движения. Эффект зависит также от относительной ориентации осей вращения и линий, соединяющих ядра. Эффективно сужать линии могут только движения с большой амплитудой (вращения, вращательные перескоки, кручение, диффузия) и с большой частотой по сравнению с частотой прецессии. В их число не входят колебательные движения, связанные с большей частью тепловой энергии. Хотя частота этих колебаний вполне соответствует указанному условию, их амплитуда слишком мала для того, чтобы они были эффективными. Большинство переходов может про-

исходить с очень небольшим изменением в ширине линий. С другой стороны, непропорциональный вклад вносят сравнительно редкие процессы (имеющие, однако, характеристические частоты выше  $10^4 \text{ сек}^{-1}$ ) с большим изменением угла или расстояния, например вращательные перескоки. Корреляции и противоречия между сужением линий ЯМР и другими проявлениями молекулярного движения были рассмотрены в обзорах [120, 179, 189—191], а многочисленные отдельные примеры содержатся в работах [11—14, 22, 47, 67—70, 75, 139, 142, 143, 176, 180, 181, 185, 224].

Движения типа вращательных перескоков могут иметь определенные потенциальные барьеры, и описывающая их корреляционная частота аналогично скорости химической реакции содержит энергию активации:

$$\nu_c = \nu_0 \exp(-E/RT).$$

Величину  $\nu_c$  можно определить из экспериментальных данных с помощью соотношения, полученного на основании уравнения (2):

$$2\pi\nu_c = \alpha\gamma\delta H / \text{tg} \left( \frac{\pi}{2} \frac{\delta H^2 - B^2}{C^2} \right),$$

где  $\delta H$  — ширина линии (максимальный наклон) при температуре опыта;  $B$  и  $C$  — ширина линий при высокой и низкой температуре соответственно;  $\alpha$  — константа;  $\gamma$  — гиромагнитное отношение [127]. Найденные таким образом энергии активации очень малы. Они могут быть истинными энергиями активации процесса [127] или кажущимися величинами, обусловленными существованием многих перекрывающихся корреляционных частот [165]. Перекрывание  $\nu_c$  может относиться к различным видам движения одной группы протонов, например кручению и продольным колебаниям.

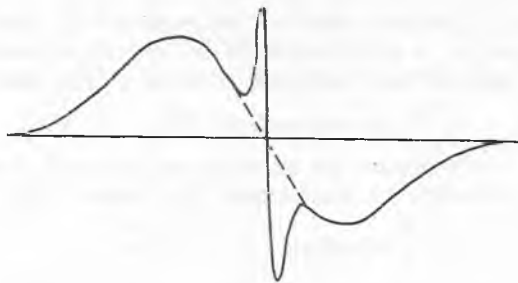
Движения групп могут быть изучены отдельно на полимерах, в которых различные группы протонов поочередно замещают дейтерием [144]. Атомы дейтерия не принимают участия в резонансе при применяемой частоте. Благодаря разнице в природе частиц и значительно более низкому магнитному моменту атомы дейтерия оказывают значительно меньшее расширяющее действие по сравнению с оставшимися протонами. Таким образом, обычный вклад протонов, находящихся в данном положении, практически исчезает. С помощью такого приема было показано, что в полиэтилентерефталате ароматические атомы водорода при низких температурах вызывают меньшее расширение, чем алифатические, так как они более отдалены. Однако при высоких температурах алифатические атомы водорода оказывают меньшее воздействие, так как они начинают двигаться с большей легкостью [16, 215]. При промежуточных температурах эти две группы протонов дают сигнал, в котором узкая центральная линия накладывается на более широкую.

### Г. Влияние кристалличности на структуру линий

Структура в спектрах ЯМР полимера в массе обычно ассоциируется с существованием двух фаз. В целлюлозе и влажных промышленных продуктах такими областями могут быть жидкая пленка воды и твердый органический материал. С помощью некоторых простых спектрометров ЯМР, выпускаемых промышленностью, можно быстро определять влажность в таких материалах, как природные волокна, по появлению сравнительно узкого пика протонов поглощенной воды [6].

В чистых полимерах структура линий обычно обусловлена присутствием кристаллической (широкая линия) и аморфной (узкая линия) фаз. Обе линии можно визуально разделить (с небольшой точностью), а затем раз-

дельно определить для каждой из них ширину линии, насыщение,  $T_1$  и  $T_2$ . Этот метод представляет собой один из путей определения степени кристалличности политетрафторэтилена, полиэтилена и т. д. К полимерам, обнаруживающим накладывающиеся линии различных областей, относятся полиэтилен [45, 127, 192, 194], политетрафторэтилен [17, 225], полипропилен [193] и силиконовое масло [165]. Общий вид кривой производной показан на рис. 182. При повышении температуры узкая линия часто становится



Р и с. 182. Одновременное появление широкой и узкой линий соответственно от кристаллической и аморфной областей полимера.

очень узкой и резко выраженной, хотя ее суммарная интенсивность может оставаться почти неизменной, и поэтому она может мешать наблюдению широкой линии, важной с точки зрения определения процентного содержания [127].

#### Д. Другие факторы, влияющие на ширину линий

Помимо степени кристалличности, на ширину линий могут заметно влиять предшествующая термическая обработка и «тактичность» полимеров в той мере, в какой они влияют на свободу движения. Это было показано на ряде политетрафторэтиленов, подвергнутых различным видам термической обработки [167]. Как это ни странно, изотактический полиметилметакрилат, согласно этому критерию, по-видимому, имеет более сильное молекулярное движение, чем обычный атактический продукт [17]. При набухании полистирола и полиизобутилена даже в очень небольшом количестве растворителя линии сильно сужаются [103, 142]. В разбавленном растворе сужение может быть настолько сильным, что получают спектры с неполным высоким разрешением [77], которые рассматриваются ниже. Увеличение давления вызывает, как и следовало ожидать, обратный эффект [142].

В табл. 58 приведены результаты некоторых релаксационных измерений ЯМР. Имеется ряд обстоятельных обзоров, посвященных этому типу спектроскопии полимеров [120, 165, 179, 189—191]. С помощью этого метода можно многое выяснить о молекулярном движении, а также различить разные формы одного полимера, например политетрафторэтилена [107, 167], однако эти результаты имеют обычно второстепенное значение для характеристики полимеров.

#### 4. ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

По сравнению с измерениями времени релаксации метод ЯМР высокого разрешения может дать множество подробностей. Совсем недавно было показано, что этот метод, обычно применявшийся к малым молекулам, можно

также применять к растворам полимеров. Перспективы применения этого метода гораздо шире, чем у рассмотренных ранее методов.

Когда молекулы быстро меняют положение, дипольные взаимодействия усредняются почти до нуля и линия магнитного резонанса сильно сужается. Такое быстрое беспорядочное переворачивание происходит обычно в жидкостях и газах. Экспериментально наблюдаемая ширина линий зависит от однородности приложенного поля. При надлежащем конструировании как при постоянных магнитах, так и при электромагнитах можно достигнуть равномерности полей до 1 части на  $10^7$  или еще большей [163]. Дальнейшее улучшение эффективной однородности можно получить, вращая образец с большой скоростью. При этих условиях ширина линий снижается до  $10^{-4}$  гс в приложенном поле  $10^4$  гс и выявляются два значительно более слабых эффекта — химический сдвиг и не прямое ядерное взаимодействие. Эти два эффекта приводят к усложненной спектральной структуре резонансных линий. В противоположность десяткам гаусс, характеризующим дипольное взаимодействие в твердом теле, химический сдвиг и не прямое ядерное взаимодействие при обычных условиях лежат в области от нескольких миллигаусс до сотен миллигаусс.

### А. Расщепление линий

#### (1) Химический сдвиг

Термин «химический сдвиг» связан с наблюдением, что точное поле и частота для образцов ядер зависят от химического соединения, в котором эти ядра находятся. Это является следствием «экранирующего эффекта» электронных оболочек атомов и вытекает из обычной теории диамагнитной восприимчивости. Магнитное поле индуцирует внутри молекулы электронный ток, поле которого противоположно приложенному полю.

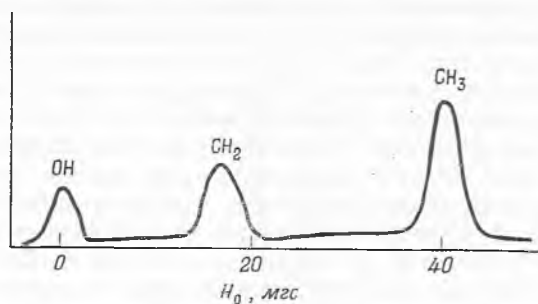
Индуцируемое поле пропорционально приложенному полю, и результирующее поле у ядра может быть описано с использованием «константы экранирования»  $\sigma$ :

$$H_{\text{ядра}} = H_0 (1 - \sigma).$$

Для идеального сферического атома с нулевым суммарным спином электронов и нулевым орбитальным угловым моментом экранирующий эффект был вычислен уже давно на основании классической электромагнитной теории [163]. Величина  $\sigma$  для водорода составляет всего около  $1,8 \cdot 10^{-5}$ , но для фтора она значительно больше, а для элементов с высоким порядковым номером достигает  $10^{-2}$ . Для любой более сложной модели, чем сферический атом, требуются квантовомеханические расчеты, связанные с очень большими трудностями.

Как правило, отклонения от сферической симметрии препятствуют вращению электрона и уменьшают диамагнитное экранирование, вследствие чего резонанс наступает при более низких приложенных извне полях. Как эмпирически, так и квантовомеханически это иногда характеризуют малым постоянным парамагнитным членом. В частном случае бензольного кольца циркуляция электронов по системе сопряженных двойных связей в плоскости молекулы происходит почти свободно, в то время как в других направлениях она запрещена. Поэтому траекторка Полинга предсказывает большую диамагнитную восприимчивость перпендикулярно кольцу и малую восприимчивость в других направлениях. Предсказанное различие приблизительно подтверждается измерениями общей восприимчивости и отражается на спектрах ЯМР ароматических молекул.

Поскольку экранирование зависит от направления связей и других деталей, не удивительно, что оно должно зависеть от положения протона (или другого атома) в молекуле. Впервые такое различие было продемонстрировано на спектре этанола (рис. 183). Измерение при 9400 гс и 40 Мгц дает три пика с интегральной интенсивностью 1 : 2 : 3 при полях на 0, 17 и 40 мгс



Р и с. 183. Спектр ЯМР высокого разрешения этанола.

выше первой линии. Пики были приписаны соответственно одному протону группы OH, двум протонам группы CH<sub>2</sub> и трем протонам группы CH<sub>3</sub>.

Эти различия в полях настолько малы, что при сопоставлении различных материалов их лучше всего устанавливать путем сравнения с некоторым

Таблица 60

Химические сдвиги протонов и ядер фтора

Атом	Положение	Соединения	Сдвиги, м. д. <sup>а</sup>
H	Метил	Алканы	+4,1
H	Метилен	»	+3,7
H	Третичный	Изобутан	+3,5
H	Олефиновый	Этилен	+0,14
H	Олефиновый,	Стирол	-1,4
H	Олефиновый, транс-	»	+0,1
H	Олефиновый, цис-	»	-0,4
H	Ароматическое кольцо	Бензол	-2,3
H	Гидроксил	Кислоты	-6
H	»	Спирты	От -0,7 до +0,6
H	Амид	Амиды	-2,9
F	-CF <sub>3</sub>	Фторугле- роды	От +3 до +12
F	-CF <sub>2</sub> -	Фторугле- роды	От +107 до +112

<sup>а</sup> Относительно воды для H и CF<sub>3</sub>COOH для F.

стандартным веществом, например тетраметилсиланом, в котором все протоны одинаковы. Стандарт сравнения может быть как внутренним, т. е. растворенным в образце, так и внешним, например размещенным в концентрической

по отношению к образцу трубке. Хотя ни один стандарт не свободен от трудностей, связанных с деталями теории растворов или с макроскопическими магнитными полями, внутренние стандарты, по-видимому, более легко осуществимы. Как и следует ожидать из их природы (различия в константах экранирования), смещения сигналов такого типа пропорциональны магнитному полю. При резонансе, наблюдаемом вблизи  $60 \text{ Мгц}$  и  $15\,000 \text{ гс}$ , смещение сигналов (в гауссах) втрое больше, чем при резонансе, наблюдаемом вблизи  $20 \text{ Мгц}$  и  $5000 \text{ гс}$ . Обычно химический сдвиг  $\delta$  выражают в миллионных долях (м. д.). Так, при приложенном поле  $5000 \text{ гс}$   $\delta = +1 \text{ м. д.}$  означает, что линия на  $0,005 \text{ гс}$  выше, чем линия эталонного вещества. Некоторые характерные химические сдвиги приведены в табл. 60.

## (2) Косвенное ядерное взаимодействие

Если разрешение очень хорошее, то структура становится более сложной, чем показано на рис. 183. Большой пик  $\text{CH}_3$  расщепляется на триплет, а меньший пик  $\text{CH}_2$  — на квартет линий с интенсивностями  $1 : 2 : 1$  и  $1 : 3 : 3 : 1$  соответственно. Второе расщепление не зависит от приложенного поля. Расстояния между линиями квартета и триплета составляют всегда приблизительно  $8 \text{ мс}$ . Это не зависящее от поля расщепление вызвано косвенным взаимодействием с другими ядрами в молекуле. Первое ядро индуцирует момент, противоположный собственному моменту, в электронах, находящихся между ядрами, которые в свою очередь индуцируют во втором ядре момент, противоположный их собственному и параллельный моменту первого ядра. Такая передача является внутримолекулярной и происходит независимо от вращения.

Наиболее важный вклад вносит контактное взаимодействие Ферми, которое можно рассматривать как предельную энергию взаимодействия электрона с магнитным диполем, когда размеры диполя стягиваются в точку [23]. Эта проблема имеет некоторые общие черты с проблемой сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядром в ЭПР: в обоих случаях необходимо знать волновую функцию электрона, в особенности в месте нахождения взаимодействующего ядра. Эта проблема была подробно рассмотрена в работе [163]; недавно появились новые работы [96, 130], посвященные этому вопросу.

Как при косвенном взаимодействии, так и при сверхтонком взаимодействии в ЭПР интенсивности линий, обусловленные группой эквивалентных ядер, определяются с помощью вероятностного рассмотрения. Единичное ядро с  $I = 1/2$  имеет два возможных значения магнитного квантового числа ( $m = \pm 1/2$ ), поэтому существуют две возможности влияния на энергию соседнего ядра или электрона в их нижнем или в верхнем спиновом состоянии. Таким образом, линия перехода расщепляется на две. Однако линия ядра не расщепляется в присутствии идентичного ядра, имеющего эквивалентное окружение. Второе неэквивалентное ядро со спином  $1/2$  вызывает дальнейшее расщепление;  $n$  различных типов ядер со спинами  $1/2$  дают расщепление на  $2^n$  линий. Группа эквивалентных ядер, действующих на ядро другого типа, дает меньше линий. В случае двух эквивалентных ядер результирующий спин имеет значение  $+1$  или  $-1$ ; нулевое значение реализуется двумя комбинациями ( $+1/2, -1/2$  и  $-1/2, +1/2$ ) и, таким образом, имеет двойной вес. Для  $n$  эквивалентных ядер получаем  $n + 1$  линий с вероятностными весами и интенсивностями, относящимися как биномиальные коэффициенты; интенсивность  $k$ -й линии соответствует коэффициенту при  $x^k$  в разло-

жении  $(1 + x)^n$ , а именно

$$n!/(n-k)! k!$$

Иногда, по крайней мере в ЭПР, появляются комбинации из двух различных эквивалентных расположений ядер. Так, сверхтонкое расщепление, вызываемое действием одного  $\alpha$ -атома и четырех эквивалентных  $\beta$ -атомов фтора на свободный электрон в радикале  $-\text{CF}_2\dot{\text{C}}\text{FCF}_2-$ , приводит к появлению десяти линий, распадающихся на две перекрывающиеся группы (обусловленные  $\alpha$ -атомом фтора), каждая из которых состоит из пяти линий (обусловленных  $\beta$ -атомами фтора) с интенсивностями 1 : 4 : 6 : 4 : 1. Если некоторые из ядер имеют спины выше  $1/2$ , то распределение уже не является таким компактным, хотя его можно получить, исходя из тех же принципов. Ядро дейтерия со спином, равным 1, имеет три возможных значения  $m$  (+1, 0 и -1), которые все равновероятны. Это приводит к появлению трех линий, т. е. того же количества, как и при действии двух эквивалентных протонов, однако распределение интенсивностей составляет 1 : 1 : 1, а не 1 : 2 : 1. Два эквивалентных дейтерона, действуя на какое-либо другое ядро, вызывают появление пяти одинаково расположенных линий с интенсивностями 1 : 2 : 3 : 2 : 1.

### Б. Интерпретация расщепления линий

Изложенные выше закономерности соблюдаются, если константа косвенного ядерного взаимодействия  $J$  и химический сдвиг  $\delta H_0$  не совсем одинаковы. Если они имеют один и тот же порядок величины, то вопрос о том, является ли расположение ядер эквивалентным или нет, становится неопределенным, а расположение и интенсивности линий становятся очень сложными. На рис. 184 показано изменение в виде спектра при переходе  $J$  от слабого взаимодействия к сильному. Два взаимодействующих протона (например, протоны около этиленовой двойной связи) могут иметь один и тот же химический сдвиг  $\delta$ , но не быть эквивалентными, если они по-разному взаимодействуют с третьим протоном. Так, два аналогично расположенных протона могут взаимодействовать по-разному в зависимости от того, находятся ли они в *цис*- или *транс*-положении относительно третьего. Подобным же образом метильные протоны могут быть эквивалентными, если метильная группа быстро вращается вокруг оси связи, и неэквивалентными, если *цис*-, *транс*- или *гош*-конфигурации имеют заметное время жизни. Многие из важных комбинаций были рассмотрены систематически [49, 115, 162, 163, 175]. К счастью, все виды взаимодействия быстро ослабевают с расстоянием, так что обычно нужно рассматривать лишь атомы, присоединенные в непосредственной близости. Например, гидроксильные протоны в этаноле заметно не взаимодействуют с метильными протонами. Другой запутывающей сложности часто можно избежать, работая при нескольких полях, чтобы изменялось относительное значение двух эффектов [163, 175, 208], как показано на рис. 184.

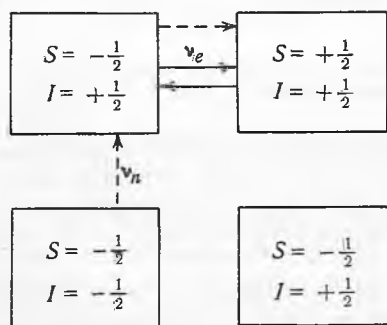
Помимо эффектов, рассмотренных выше, существует ядерное взаимодействие второго порядка, которое иногда вызывает затруднения, однако его значение уменьшается при высоких полях [208]. Обменные реакции, зависящие от частоты, могут расширять линию или сливать две линии в одну резкую линию за счет усреднения окружения. Использование этого расширения линий было предложено для изучения кинетики быстрых реакций [136]; с этой же целью можно использовать и ЭПР [220]. Достаточно быстрый обмен упрощает спектр вследствие исчезновения взаимодействия с обме-



нивающимся протоном. Такое явление наблюдалось для гидроксильного протона в подкисленном спирте [175].

В какой-то степени аналогичное упрощение получают методом двойного резонанса. При наличии двух взаимодействующих ядер или двух групп ядер  $A$  и  $B$ , например  $N^{14}$  и  $H^1$ , на  $A$  воздействуют полем его собственной частоты и высокой интенсивности, вызывающей обычно насыщение  $A$ . Одновременно воздействуют на  $B$  слабым радиочастотным полем с частотой  $B$  и проходят через частоту  $B$  или резонансное магнитное поле  $H_0$ .

Быстро происходящие переходы  $A$  вверх и вниз приводят к двум эффектам: 1) взаимодействие  $A - B$  нарушается или нивелируется до нуля, как и при быстром обмене, из-за коротких времен жизни состояний  $A$ ; 2) относительные интенсивности в группах  $B$  могут отклоняться от величин естественного теплового равновесия в результате стимулированных переходов  $B$ . Второй эффект не существует в ЯМР, но заметен в ЭПР [92]. Эффект 1 сужает линию ЯМР ядра  $B$  до величины, которую бы она имела в отсутствие взаимодействия с  $A$ . Например, дублет переходит в единичную линию, если оба ядра  $A$  и  $B$  — являются единичными различными ядрами со спином  $1/2$ . Двойной резонанс был использован также для исследований с помощью ЭПР [18, 53, 89]. В этом случае образец находится в магнитном поле  $H_0$ . Электронный резонанс насыщают с помощью высокой микроволновой мощности с частотой  $\nu_e$  (рис. 185) до



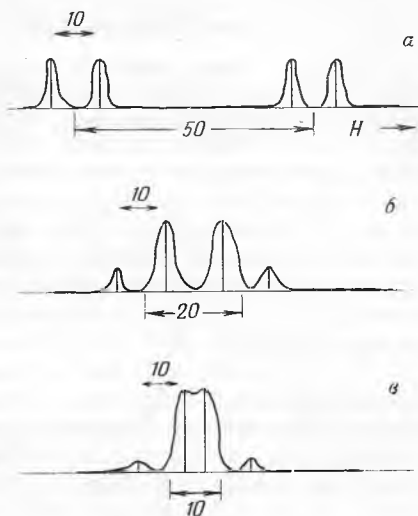
Р и с. 185. Схема двойного резонанса.

отсутствия сигнала. С помощью добавочного радиочастотного поля проходят через частоты  $\nu_n$ , подходящие для того, чтобы вызвать во взаимодействующих ядрах переход

$$(I = -1/2, S = -1/2) \rightarrow (I = +1/2, S = -1/2),$$

который нарушает предварительно насыщенное распределение заселенности и вызывает появление сигнала ЭПР.

Несмотря на то что метод двойного резонанса в ЯМР общепринят, применение этого метода в ЭПР было ограничено полупроводниками и  $F$ -центрами [53, 89], где с его помощью было показано взаимодействие электронов с такими ядрами, как  $Cl^{35}$  и  $K^{39}$ , которое слишком мало для обнаружения в обычных экспериментах ЭПР. Можно представить себе применение этого метода для облученных полимеров. ЯМР как метод выяснения структуры органических молекул быстро развивается. В настоя-



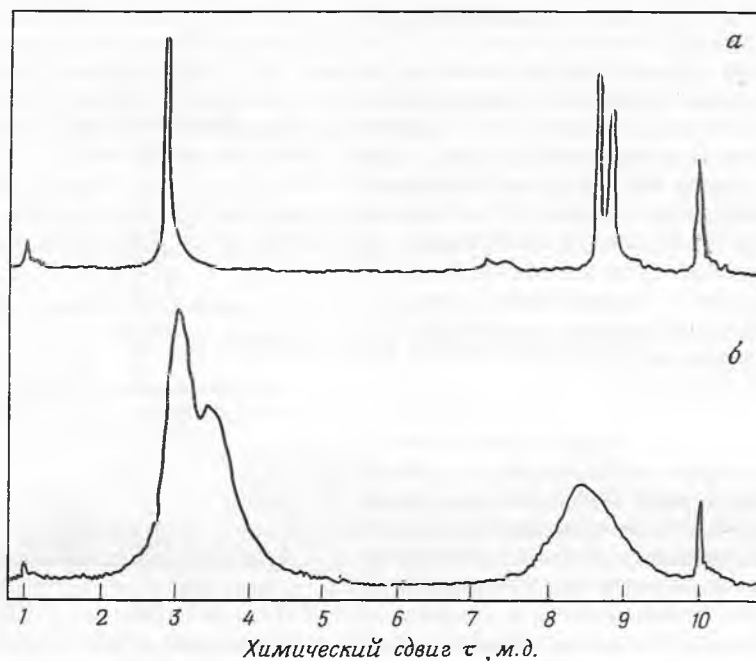
Р и с. 184. Переход от слабого взаимодействия к сильному для двух различных протонов.

Различие в химическом сдвиге  $\delta = 4$  м. д.; константа взаимодействия  $J = 42,6$  гц;  $a$  — 12 500 гс, 53,2 Мгц;  $b$  — 5000 гс, 21,3 Мгц;  $v$  — 2500 гс, 10,6 Мгц. Верхние масштабные линии показывают взаимодействие, измеренное в  $JH_0/\nu_0$ , нижние — химический сдвиг, измеренный по  $H_0\delta$  (в миллигауссах).

щее время приборы для ЯМР широко изготавливаются промышленностью [163, 208]; имеются учебники и монографии по ЯМР, написанные на различных уровнях [9, 48, 175, 208].

### 5. ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Недавно было показано, что при умеренном разбавлении растворов полимеров можно получить высокое разрешение, достаточное для обнаружения структурных эффектов. Хотя это разрешение хуже, чем получаемое



Р и с. 186. Спектр ЯМР высокого разрешения полистирола (среднечисловой молекулярный вес равен приблизительно 500) и кумола [26].

Химический сдвиг  $\tau$  отнесен к тетраметилсилану; *a* — 10%-ный раствор кумола в  $\text{CCl}_4$ ; *b* — 15%-ный раствор полистирола в  $\text{CCl}_4$ .

с малыми молекулами, совершенно очевидно, что становится доступным большой объем информации о структуре органических соединений. Возможности метода в общих чертах указаны в статьях Нолле по релаксационной спектроскопии полиизобутилена [142]; частичный успех был достигнут другими авторами с каучуком [77].

Первым важным применением этого метода к полимерам были работы Бовея и Тирса [25—27]. Полистирол, растворенный в не содержащих протоны растворителях, имеет пики при  $+3,05$ ,  $+3,55$  и  $+8,39$  м. д. относительно тетраметилсилана (рис. 186). Спектр родственной молекулы — кумола, приведенный для сравнения на этом же рисунке, содержит пики  $+2,84$  (ароматический),  $+7,8$  ( $\alpha$ -пик) и  $+8,25$  ( $\beta$ -пик). Большинство пиков кумола присутствует и в полимере в слегка смещенном виде, однако пик, обусловленный  $\alpha$ -протоном, сдвинут и сливается с  $\beta$ -пиком. Для объяснения этого различия необходимо учесть, что трехмерные модели полистирола обнаружи-

вают почти полную невозможность определенной ориентации ароматического кольца, обычной для кумола, откуда вытекает и реальное различие в константах взаимодействия. Сильная диамагнитная анизотропия бензольного кольца и существование преимущественных конфигураций приводят к тому, что различия становятся достаточно большими. В полимерах очень низкого молекулярного веса со степенью полимеризации меньше 10 получен спектр, приближающийся к спектру кумола.

Спектр высокого разрешения изотактического полистирола отличается тем, что обнаруживает частичное разрешение  $\alpha$ - и  $\beta$ -пиков [99]. В полиметилметакрилате можно получить значительно больше деталей; была предпринята попытка скоррелировать сверхтонкую структуру с отдельными конфигурациями в изотактическом и свободнорадикальном полимерах с различными степенями «тактичности». Важным результатом является то, что свободнорадикальные полимеры, полученные в растворе при комнатной температуре, имеют чрезвычайно высокое содержание синдиотактических последовательностей; даже в процессе полимеризации при 100° не достигается полная беспорядочность последовательностей [27]. Было продемонстрировано также высокое разрешение в полиизобутилене [144, 145].

Фторсодержащие полимеры могут быть исследованы в обычных кетонных растворителях, протоны которых не накладываются на резонансные линии  $F^{19}$  [141]. Разрешение, так же как и в полистироле, по-видимому, достаточно только для разделения химических сдвигов. Химические сдвиги фторсодержащих полимеров приведены в табл. 61.

Таблица 61  
Химические сдвиги во фторсодержащих  
полимерах [141]

Полимер	Группа	Сдвиг, м. д. а
Трифторэтилен	—CFH—	—132
Трифторхлорэтилен	—CFCl—	—50
Поливинилфторид	—CFH—	—103
Поливинилиденфторид	—CF <sub>2</sub> —	—13

<sup>a</sup> Относительно CF<sub>3</sub>COOH.

Количественные оценки по площадям пиков свидетельствуют о том, что частота связей «голова к голове» в поливинилиденфториде составляет около 10%. Исследованы также метилфенилсилоксан [105] и белки [26]. Весьма вероятно, что вся область спектроскопии ЯМР высокого разрешения полимеров будет быстро развиваться. Если этот вид спектроскопии рассматривать даже как эмпирический «дактилоскопический» метод, то и тогда по количеству информации он часто сравним с инфракрасной спектроскопией.

Кроме основного использования ЯМР для характеристики структуры и исследования переходов, включающих молекулярное движение, этот метод иногда используют как быстрый недеструктурирующий путь обнаружения элементов фтора и водорода. Отмечалась также возможность определения влажности в некоторых материалах [6]. Была обсуждена возможность идентификации пластификаторов и т. д., которая, однако, может быть затруднена [165].

### III. ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС (ЭПР)

В связи с тем что существует книга [89] и несколько обзорных статей [21, 92, 222] по ЭПР, его принципы и аппаратура будут рассмотрены лишь кратко в виде введения к описанию применения этого метода анализа для полимеров.

#### 1. ПРИНЦИПЫ ЭПР

Системы, содержащие неспаренные электроны, будучи помещены в магнитное поле напряженностью  $H$ , могут поглощать энергию электромагнитных волн. В случае свободного электрона наложение магнитного поля создает два различных энергетических уровня, которые может занимать электрон. Образование двух энергетических уровней в магнитном поле, т. е. эффект Зеемана, является результатом наличия магнитного момента у электрона, который вследствие условий квантования может быть либо параллелен, либо антипараллелен полю. Разность энергий  $h\nu$  между уровнями дается соотношением (1), приведенным ранее при описании теоретических основ ЯМР. Величина  $h\nu$  равна  $g\beta H$ , где  $\beta$  — магнетон Бора,  $g$  — постоянная Ланде, или фактор спектроскопического расщепления, который для свободных электронов близок к 2,000. Для углеродных радикалов в конденсированной фазе  $g$ -фактор отклоняется от значения, точно равного 2,000, лишь в третьем десятичном знаке [92]. В случае серусодержащих или кислородных радикалов наблюдаются большие отклонения, и  $g$ -факторы имеют значения около 2,025. В газах свободные радикалы могут иметь любое значение  $g$  от 0 до 2.

Фактически наблюдаемый спектр зависит также от заселенности энергетических уровней, которая может зависеть от окружения электрона. При микроволновом воздействии существует возможность раскачивания спина.



Может происходить либо переход с уровня 1, имеющего заселенность  $n_1$ , при поглощении энергии, либо переход с уровня 2 с заселенностью  $n_2$  с испусканием энергии. Интенсивность в наблюдаемом спектре будет тогда зависеть от различия в заселенности. При термическом равновесии осуществляется соотношение Больцмана между  $n_2$  и  $n_1$ , однако наблюдение спектра ЭПР нарушает нормальное распределение заселенности. Для того чтобы можно было наблюдать спектр экспериментально, должен действовать механизм релаксации, при котором избыток заселенности на верхнем уровне по сравнению с больцмановской переходит на нижний уровень с рассеянием энергии. В противном случае заселенности двух состояний становятся равными, и поглощения не происходит. Это условие известно как насыщение мощности. При данных условиях, когда происходит насыщение, использование низкой микроволновой мощности может увеличить поглощение.

При переходе к низким температурам образца насыщение мощности будет стремиться уменьшить сигнал. Если спиновая релаксация не затруднена, то низкие температуры приводят к увеличению чувствительности вследствие большего различия в заселенности верхнего и нижнего спиновых состояний, как это следует из соотношения Больцмана. Разность энергий между состояниями настолько мала, что различие в заселенности даже при очень низкой температуре весьма незначительно. При магнитном поле 3000 *гс* различие между этими состояниями приблизительно равно 0,80 *кал/моль*. Это соответствует  $kT$  (произведение постоянной Больцмана и абсолютной температуры) при 0,4° К.

### А. Сверхтонкое расщепление

Для одного неспаренного электрона спектр парамагнитного резонанса представлен единичной линией поглощения. Если неспаренный электрон находится вблизи ядер атомов, обладающих магнитными моментами, то эти моменты могут изменять локальное магнитное поле вблизи электрона на дискретные величины в зависимости от ориентации ядер. Совокупность внешнего поля и локальных полей различным образом ориентированных ядер дает результирующее поле, которое определяет условия резонанса.

Рассмотрим атом водорода с ядерным спином  $I = 1/2$ , содержащий электрон, который имеет спин, также равный  $1/2$ . Таким образом, как для ядра, так и для электрона возможны две ориентации относительно внешнего магнитного поля. Большой магнитный момент связан с электроном, и его ориентации сами по себе приводят к появлению единичной линии поглощения. При каждой ориентации электрона ядро может иметь одну из двух возможных для него ориентаций. Таким образом, верхний и нижний спиновые уровни электрона расщепляются на два уровня. Ядро увеличивает или уменьшает результирующее поле, в котором находится электрон на каждом из своих двух уровней или ориентаций, на дискретную величину. Два уровня для свободного электрона становятся благодаря воздействию атома водорода четырьмя уровнями. Однако разрешены не все переходы между этими четырьмя уровнями. В общем случае колебания электрона происходят независимо от ядерных колебаний. При этом мы имеем правило отбора  $\Delta I = 0$ ; другими словами, разрешены только те переходы, при которых изменяется спин электрона, а ядерный спин остается постоянным. (Возможные примеры запрещенных переходов приведены в работах [92, 133, 137].) В случае атома водорода это приводит к двум линиям, разделенным интервалом 500 *гс*. Это большая величина для ЭПР, которая является результатом сильного взаимодействия между ядром и одним *s*-электроном. Крайние линии спектров *a*, *b* и *c*, показанных на рис. 187, обусловлены атомами водорода. Спектры приведены в виде первых производных поглощения. Аномальный вид линий на спектрах *b* и *c* является результатом насыщения мощности.

При более чем одном ядре ситуация быстро становится весьма запутанной. На рис. 188 показана схема энергетических уровней при двух протонах. Здесь расщепление, вызванное первым протоном, со спином  $I_1$ , приводит к четырем уровням, которые должны иметь два разрешенных перехода, упоминавшихся выше. Второй протон, со спином  $I_2$ , расщепляет эти четыре уровня, давая восемь линий. Диаграмма показана для случая двух неэквивалентных протонов, т. е. второе расщепление составляет 0,6 первого расщепления. Для восьми различных уровней, образованных таким образом, существуют четыре разрешенных перехода и, следовательно, четыре линии в спектре (см. *a*, рис. 188). Интенсивности всех четырех линий одинаковы, так как различия в заселенности четырех нижних и четырех верхних состояний незначительны по сравнению с различием между верхним и нижним уровнями. Отсюда вероятности разрешенных переходов почти одинаковы.

Спектры с линиями изменяющейся относительной интенсивности можно легко получить, если переходы происходят между различными парами состояний, причем каждая пара имеет одинаковую разность энергий. Из анализа схемы, приведенной на рис. 188, видно, что если расщепление на первом протоне сделать равным расщеплению на втором протоне, то как для верхних, так и для нижних групп состояний верхнее состояние немного понизится, а нижнее повысится на ту же величину, причем два средних состояния накладываются друг на друга. Окончательным результатом будет

спектр типа *б*, показанный на рис. 188, где три линии имеют смещенное положение по сравнению со спектром *а* и соотношение относительных интенсивностей равно 1 : 2 : 1.

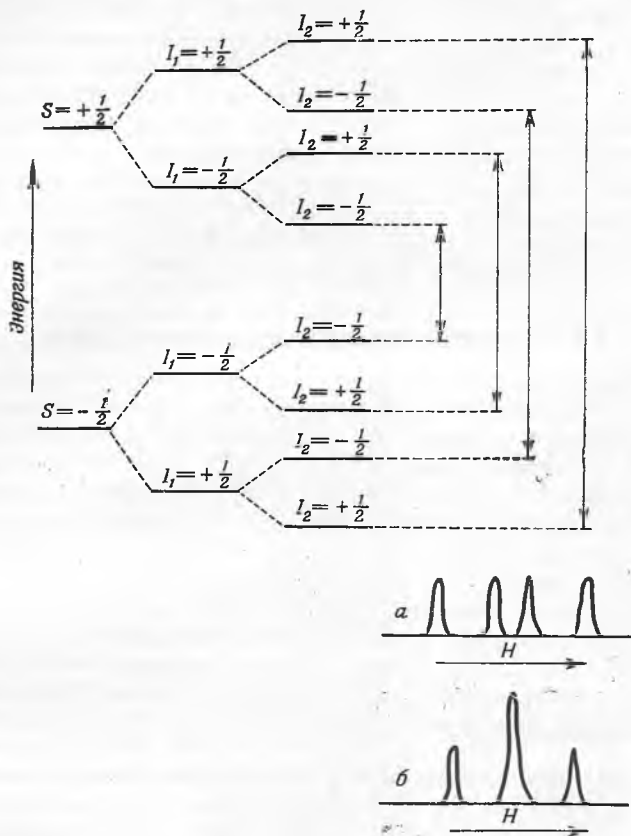
Приведенные выше рассуждения легко распространить на любое число эквивалентных и неэквивалентных протонов. В общем случае для одного ядра имеется  $2I + 1$  линий, где  $I$  — ядерный спин; при этом все эти линии имеют одинаковую интенсивность. Для групп эквивалентных ядер число



Р и с. 187. Спектры ЭПР  $\gamma$ -облученных при  $4,2^\circ \text{K}$  метана, водорода и дейтерия.  
*а* — метан; *б* — метан после частичного нагрева; *в* — водород; *г* — дейтерий.

линий дается этим же выражением, где  $I$  — сумма спинов всех ядер в группе. Относительные интенсивности линий в случае  $n$  ядер со спинами  $1/2$  будут задаваться биномиальными коэффициентами разложения  $(1 + x)^n$ . Например, метильный радикал, имеющий три эквивалентных протона, будет иметь спектр из  $2 \cdot 3/2 + 1$  линий с относительными интенсивностями 1 : 3 : 3 : 1. Для этильного радикала можно было бы аргументировать наличие двух групп эквивалентных протонов, из которых одна состоит из трех протонов, а другая — из двух. Отсюда следовало бы ожидать  $(2 \cdot 3/2 + 1) \cdot (2 \cdot 2/2 + 1)$  линий с относительными интенсивностями 1 : 2 : 1 : 3 : 6 : 3 : 3 : 6 : 3 : 1 : 2 : 1. Порядок этих интенсивностей не дает точной последовательности, в которой линии появляются экспериментально [195], так как картина усложняется перекрыванием групп.

Поскольку атом  $C^{12}$  не имеет ядерного спина, за сверхтонкое расщепление в углеводородах ответственны главным образом протоны. Однако часто наблюдаются сложные спектры. Например, в спектре трифенилметильных радикалов можно ожидать 196 линий. С другой стороны, взаимодействия



Р и с. 188. Схема энергетических уровней, показывающая сверхтонкое расщепление на двух протонах. а — спектр для двух неэквивалентных протонов; б — спектр для двух эквивалентных протонов.

могут быть очень слабыми и приводят к малым промежуткам между линиями; кроме того, часто сталкиваются с эффектами расширения линий, поэтому на практике наблюдается лишь небольшое количество линий. Например, из 196 теоретически возможных линий трифенилметила первые исследователи наблюдали только около 90 [4].

### Б. Ширина и разрешение линий

Идеально резкие линии наблюдаются для свободно вращающихся молекул при высоком разбавлении, обычно в жидкостях малой вязкости. При этих условиях расстояния между компонентами сверхтонкой структуры определяются «контактным» взаимодействием, которое зависит лишь от величины волновой функции неспаренного электрона вблизи взаимодействующего ядра и не зависит от ориентации. В твердых веществах наибольшим из эффектов, вызывающих расширение линий, является анизотропное сверхтонкое взаи-

модействие, которое изменяется в зависимости от относительной ориентации электрона, ядра и магнитного поля. В монокристалле, если только его элементарная ячейка не содержит много молекул с различными ориентациями [4], это взаимодействие будет иметь единичную величину при данной ориентации. Полное изучение всех ориентаций дает подробную информацию. В стекле или поликристаллическом веществе существуют все ориентации, однако некоторые энергетические интервалы будут статистически более предпочтительными; здесь форма кривых не является простой. Вязкие жидкости, каучукоподобные полимеры и растянутые волокна или полосы относятся к промежуточным случаям. Были исследованы некоторые облученные монокристаллы [42, 71, 137, 226] и начата систематическая разработка теории анизотропного сверхтонкого взаимодействия [23, 100, 132, 133, 198]. Менее значительное расширение линий может быть вызвано обменным взаимодействием [156] и анизотропией  $g$ -фактора [131, 218].

### В. Величина сверхтонкого взаимодействия

Был найден метод предсказания изотропного сверхтонкого взаимодействия протона с помощью теории молекулярных орбит. Неспаренный электрон взаимодействует с протонами, у которых его плотность, согласно простейшим представлениям, должна быть равна нулю, т. е. с теми, которые находятся в узловой плоскости  $p$ -орбит. Такое конфигурационное взаимодействие можно наглядно представить как следствие спинового отталкивания электронов или частичного возбуждения молекулы. Это взаимодействие приводит к появлению небольшой электронной спиновой плотности у подобных протонов, которые существуют в плоскостных ненасыщенных радикалах и в  $\alpha$ -положении в насыщенных радикалах [61, 82, 85, 96, 128, 129, 209, 219]. Несколько более сильные взаимодействия, включающие  $p$ -орбитальное перекрывание, могут осуществляться с  $\beta$ -протонами насыщенного радикала или с метильными протонами ароматического кольца [123, 135].

Эти вычисления подтверждаются экспериментальными спектрами большого числа полухиноновых свободных радикалов, производных  $C_6H_4O_2^-$  [5, 126, 209], включая  $C_6F_4O_2^-$  [8], а также спектрами отрицательных [221] и положительных ионов ароматических углеводородов [24, 101] и арильных радикалов [4, 104].

### Г. Триплетные состояния

Триплетными называют такие состояния, в которых спины двух электронов параллельны и результирующая электронная  $z$ -компонента может быть равна  $+1$ ,  $0$  или  $-1$ . Существует возможность наблюдать эти возбужденные частицы с помощью методов ЭПР. Оказалось, что в обычной области ЭПР следует ожидать появления двухлинейного спектра, если отсутствует ядерное взаимодействие; расщепление зависит от угла между осью молекулы и приложенным магнитным полем [90, 222]. В беспорядочно ориентированных веществах поглощение может расширяться за пределы обнаружения. Поэтому возможность успешного наблюдения триплетных состояний можно повысить, если проводить эксперимент с монокристаллами.

Был описан один такой эксперимент [88]; опубликовано также несколько теоретических работ [73, 78, 219], посвященных различным сторонам проблемы. Некоторые переходы ЭПР между самыми высокими и самыми низкими подуровнями, а не между обычными соседними уровнями, менее анизо-



тропы. Они были отмечены в стеклообразном состоянии [74]. Триpletный характер, по-видимому, определяет спектры ЭПР некоторых amino-галогидных молекулярных соединений [34]. Наблюдение триpletных состояний полимеров, по-видимому, затруднено, однако возможно, так как может происходить ориентация аморфных полимеров и существуют некоторые полимеры с высокой степенью кристалличности. Нельзя произвольно исключать возможность получения полимерных монокристаллов.

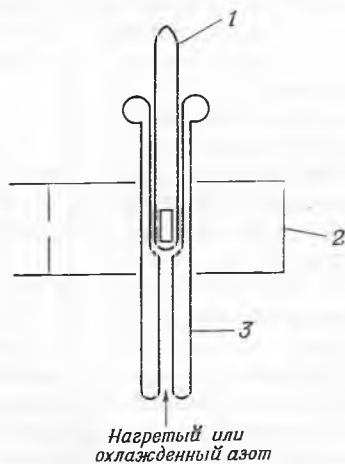
## 2. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Опубликованы многочисленные детальные описания микроволновых установок и приборов ЭПР [3, 8, 9, 54, 62, 92]. В продаже имеются заводские спектрометры. Спектрометры ЭПР, как правило, работают с X-полосой микроволновых частот вблизи 9000 Мгц и с магнитами, дающими поле до 4000—5000 гс. При большинстве измерений магнитное поле изменяется в области 3000 гс.

Размеры образцов малы; образцы обычно следует помещать в цилиндрический объем с максимальной длиной 20 мм и максимальным диаметром 10 мм. Вещества, имеющие большие диэлектрические потери, например вода, отрицательно сказываются на чувствительности приборов. Поэтому лучше применять кварцевый, а не пирексовый контейнер для образца, хотя чаще используют все же пирексовый контейнер.

При применении ЭПР к химическим и кинетическим исследованиям довольно важен контроль температуры, для осуществления которого описаны различные методы [58, 89, 92, 94]. Контроль температуры до некоторой степени затрудняется тем, что в резонаторе нежелательно иметь металлы или материалы с высокими диэлектрическими потерями. Кипящие жидкости также вызывают шум в приборе. В простом приборе, схематически изображенном на рис. 189, используется трубка с непосеребренной вакуумной рубашкой, которая проходит через полость резонатора. Для получения лучших результатов область внутри полости должна быть выполнена из тонкостенного кварца.

Для поддержания температуры около 77° К трубку можно непосредственно соединять с сосудом Дьюара, заполненным жидким азотом. Терморегулирование системы можно осуществлять с помощью термомпары, помещенной в непосредственной близости от резонатора. Используя горячий воздух от небольшой печи, легко можно достичь температуры в несколько сотен градусов Цельсия. Радикалы в твердых веществах получают с помощью радиоллиза или фотоллиза. В случае фотоллиза свет с помощью линз можно направить и сфокусировать на образец в резонаторе. Использование света вплоть до очень высоких частот не вызывает в контейнере образца эффектов, приводящих к появлению сигналов ЭПР. В противоположность этому атомное или ионизирующее излучение неизменно приводит к этим эффектам. Например, парамагнитные частицы образуются в твердом стекле и кварце [177],



Р и с. 189. Прибор для контроля температуры во время измерений ЭПР.

1 — контейнер для образца; 2 — микроволновый резонатор; 3 — вакуумная цилиндрическая рубашка (внешний диаметр не больше 10 мм).

что затрудняет обнаружение спектров образца. Присутствие парамагнитных частиц в сосудах из таких материалов приводит также к появлению окраски. Твердое стекло приобретает темно-коричневый цвет, а кварц — пурпурный.

Термической обработкой можно добиться исчезновения парамагнитных частиц в этих веществах. Для кварца требуется несколько более высокая температура, чем для твердого стекла. Отдельные сплошные куски полимеров (но не порошки, вязкие жидкости или клейкие смолы) можно перемещать туда и обратно в трубках для образца и оставлять холодными в одном конце трубки, в то время как другой ее конец отжигается.

При радиационных исследованиях, когда сосуд с образцами нельзя нагревать, применяют очень чистый кварц специального сорта, который дает незначительный сигнал при воздействии излучения. Этот сигнал представляет собой очень узкую единичную линию, которая лишь в редких случаях накладывается на спектр ЭПР исследуемого вещества.

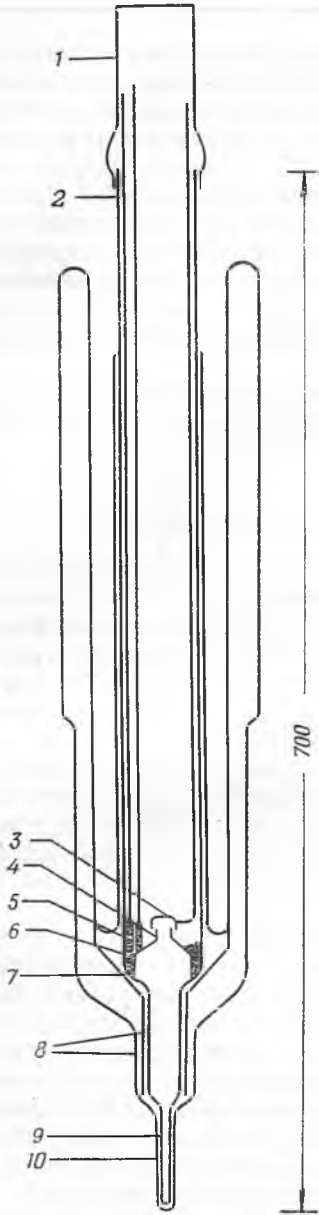
В радиационных и других исследованиях полимеров часто желательно обнаружить малые радикалы и атомы, например водород или метильные радикалы. Для того чтобы удержать такие активные частицы в веществе, иногда необходима температура жидкого гелия  $4,2^\circ \text{K}$ . ЭПР при этих температурах измеряют двумя основными методами: 1) резонатор с образцом погружают целиком в охладитель [58, 89, 112] или 2) только образец погружают в охладитель и держат в небольшом отделении сосуда Дьюара, помещенного в резонатор, который находится при температуре окружающего воздуха [212].

При погружении резонатора в жидкий газ обычно сталкиваются со следующими неудобствами: 1) волновод и резонатор часто должны быть составными частями вакуумной системы; 2) сильно затруднена смена образцов; 3) доступ к резонатору невозможен, так как он находится в сосуде Дьюара; 4) большие потери тепла через волновод [58]. Если образец должен быть подвергнут действию радиации или света, то, как правило, необходима сложная аппаратура, ограничивающая использование спектрометра вследствие того, что экспериментальная методика требует большой затраты времени.

Помещение сосуда Дьюара в резонатор имеет много преимуществ. Его обычно можно быстро извлечь из резонатора или поместить в него, что позволяет сравнительно свободно использовать спектрометр, пока не проводятся низкотемпературные опыты. Можно испытывать значительное число образцов в данном опыте. Сосуды Дьюара [212], предназначенные для исследования образцов при  $4,2^\circ \text{K}$  (в жидком гелии) или при  $20^\circ \text{K}$  (в жидком водороде), показаны на рис. 190.

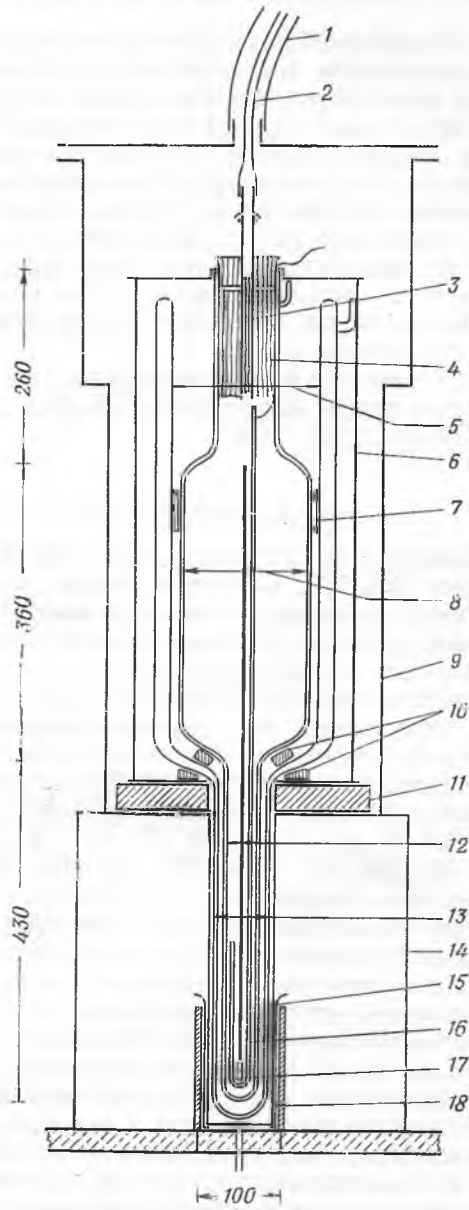
В микроволновый резонатор можно вводить только донный отросток сосуда Дьюара. Образцы, запаянные в трубку, переводят из верхней части сосуда Дьюара в нижний отросток, захватывая концы трубок с образцом через полиэтиленовый мешок и манипулируя им соответствующим образом. Стойка, перевернутая воронка и крышка не допускают заполнения малого отростка твердым воздухом. Большая часть такого сконденсировавшегося воздуха образуется во время заполнения сосуда Дьюара охладителем и внесения туда образца. Отросток делают как можно короче, а тепловой экран из жидкого азота около донного отростка отсутствует, так что образец может иметь разумные размеры. При работе такой сосуд содержит первоначально 1 л жидкого гелия, что позволяет снимать спектры ЭПР в течение приблизительно 2 час. Жидкий гелий в сосуд Дьюара можно доливать. После извлечения сосуда Дьюара из резонатора и погружения отростка в жидкий азот, находящийся в другом сосуде Дьюара, образцы можно хранить без добавления гелия в течение 8 час.

Большая часть исследований полимеров и других органических веществ, которые будут рассмотрены в этой главе, относится к материалам, подвергнутому действию атомного излучения. В сочетании с сосудом Дьюара для измере-



Р и с. 190. Сосуд Дьюара для измерения ЭПР при  $4,2^{\circ}\text{K}$ .

1 — полиэтиленовый мешок; 2 — сосуд для гелия (внутренний диаметр 50 мм); 3 — крышка; 4 — перевернутая воронка; 5 — образцы; 6 — набивка; 7 — металлический экран; 8 — кварцевые переходы; 9 — внутренний отросток с внутренним диаметром 4,5 мм; 10 — внешний отросток (внешний диаметр 9 мм).



Р и с. 191. Сосуд Дьюара для  $\gamma$ -облучения при  $4,2^{\circ}\text{K}$ .

1 — полиэтиленовая трубка; 2 — тигоневая трубка; 3 — стеклянная трубка со свободной пробкой; 4 — пробка из пенопласта; 5 — сосуд Дьюара (внутренний диаметр 180 мм) для азота; 6 — алюминиевый стержень для закрепления сосуда Дьюара для гелия; 7 — распорки; 8 — сосуд Дьюара для гелия; 9 — футляр для сосуда Дьюара; 10 — пробковые кольца; 11 — свинцовый груз и экран; 12 — сосуд Дьюара (внутренний диаметр 37 мм) для гелия; 13 — сосуд Дьюара (внешний диаметр 74 мм) для азота; 14 — подставка для футляра; 15 — экран для защиты источников; 16 — переносной сосуд Дьюара; 17 — трубка для образца (внешний диаметр 3,5 мм); 18 — кобальтовая капсула.

ния ЭПР, который был описан выше, сосуд Дьюара, показанный на рис. 191, был использован для  $\gamma$ -облучения [212]. Наиболее слабым местом всего метода является перенос образцов при  $4,2^\circ \text{K}$  из одного сосуда Дьюара в другой. Для осуществления этого переноса используют небольшой переносной сосуд Дьюара с одной рубашкой, показанный в разрезе на рис. 191. Во время облучения образцы остаются в переносном сосуде Дьюара. Облучение проводили в источнике с водяной защитой. Поэтому все устройство, показанное на рис. 191, находилось во время облучения под водой. Полиэтиленовая трубка позволяла газу, образующемуся при испарении охладителя, выходить наружу. Для переноса образцов при температуре жидкого азота или при более высоких температурах не требуется специальных приспособлений.

Исследования при очень высоких давлениях, хотя необходимость в них возникает редко, могут быть проведены в модифицированных волноводных резонаторах [113, 213].

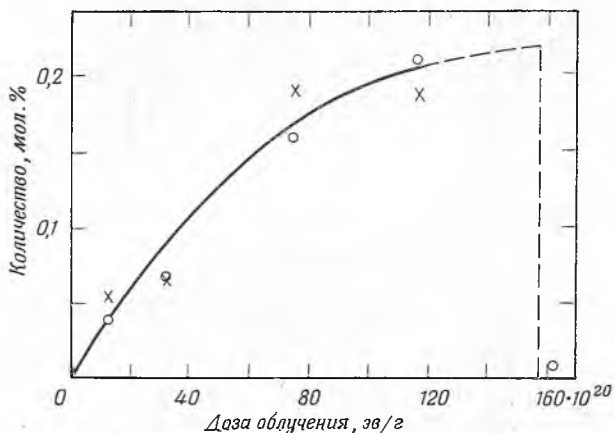
### 3. ЭПР АТОМОВ И МАЛЫХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Несмотря на то что исследования ЭПР атомов и малых радикалов в газовой фазе [28, 170, 171] очень важны для понимания основ спектроскопии и атомных структур, эти частицы имеют большее отношение к полимерным системам, если они находятся в конденсированной фазе. Довольно большое число малых радикалов такого типа, которые, очевидно, принимают участие в различных реакциях полимеров, было обнаружено с помощью спектров ЭПР, полученных при изучении конденсированных систем. Результаты таких работ постепенно расширили наши знания о свойствах этих радикалов и о влиянии на них окружения. Малые радикалы были получены с помощью нагревания [172], электрического разряда [40, 41, 43, 59, 60, 93, 94], фотолиза [39, 44, 59, 66, 76, 84, 117, 161] и радиолитического [35, 38, 55, 55б, 72, 118, 119, 124, 134, 160, 173а, 183, 186, 195, 196, 210—212] и исследованы при низких температурах.

Спектры на рис. 187 указывают на присутствие атомов водорода как в твердом молекулярном водороде, так и в твердом метане, что является следствием  $\gamma$ -облучения. В спектре твердого метана *a* четыре внутренние линии обусловлены метильным радикалом. После частичного нагревания и повторного замораживания до  $4,2^\circ \text{K}$  получают спектр *б*, который состоит только из четырех линий метильного радикала. Теоретически интенсивность линии может изменяться, если радикалы имеют свободное вращение [128]. Спектры *a* и *б* представляют собой почти нормальные спектры первых производных, для записи которых предназначен спектрометр. С другой стороны, спектры *в* и *г* указывают на большую долю насыщения мощности. Центральный слабый сигнал в спектре *в* обусловлен кварцевым контейнером образца, использованным в опыте. Слабый сигнал от кварца входит и в довольно большую центральную линию в спектре *г*. Три внутренние линии в спектре *г* образуют спектр атома дейтерия, захваченного в данном случае твердым дейтерием. Две внешние линии в спектре *г* обусловлены атомами водорода. По спектрам *a* и *б* можно определить концентрацию радикалов, если спектрометр прокалиброван с помощью какого-либо устойчивого эталонного радикала. Однако спектры *в* и *г* слишком сильно насыщены, и разумной оценки сделать нельзя.

На рис. 192 показано изменение количества атомов водорода и метильных радикалов, образующихся при облучении метана при  $4,2^\circ \text{K}$ , в зависимости от поглощенной энергии  $\gamma$ -излучения.

Результаты исследований твердого азота и азотсодержащих смесей, облученных при  $4,2^\circ \text{K}$ , показаны на рис. 193. Эти результаты иллюстрируют влияние: 1) различных матриц, 2) ядерных спинов захваченных атомов, отличающихся от  $\pm 1/2$ , и 3) концентрации. Атом азота может иметь спин электрона  $3/2$ , так как в основном состоянии он имеет по одному электрону на каждой из трех ортогональных  $p$ -орбит. Каждый из трех электронов на различных орбитах может иметь одновременно  $z$ -компоненту  $+1/2$ , в результате чего общий спин будет равен  $+3/2$ . В поле кристаллической матрицы это может привести к дальнейшему расщеплению сверхтонких линий [43]. Для

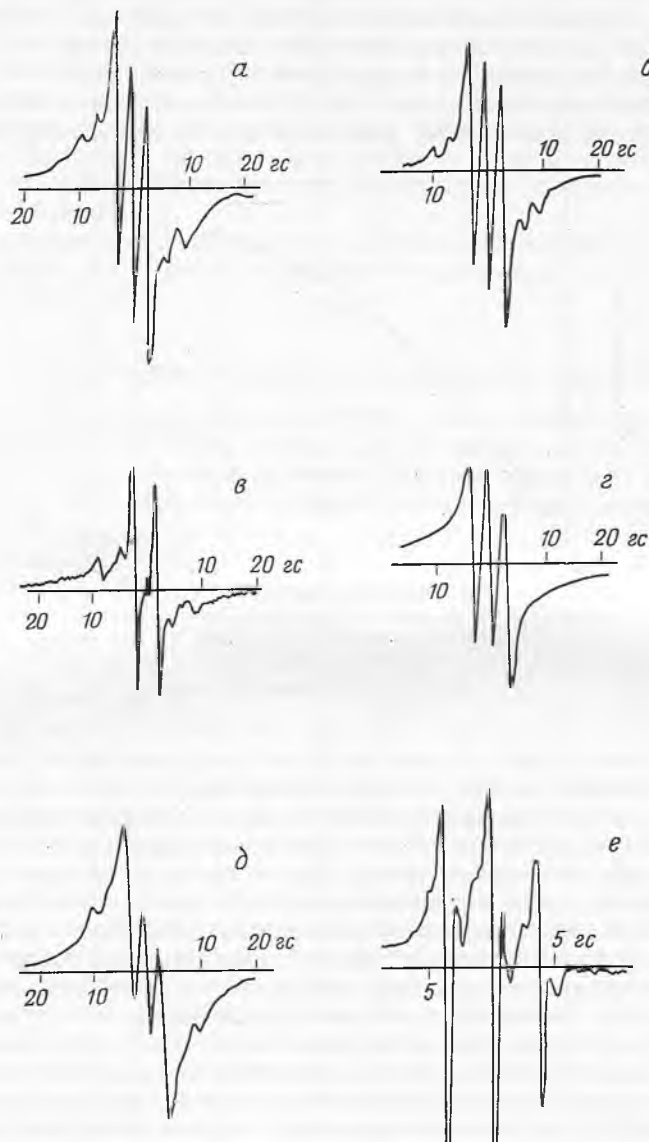


Р и с. 192. Образование атомов водорода и метильных радикалов при  $\gamma$ -облучении твердого метана при  $4,2^\circ \text{K}$ .  
 o атомы H; x метильные радикалы.

атомов облученного азота можно ожидать по крайней мере три линии одинаковой интенсивности [94]. В облученном твердом азоте видны три явно выраженные линии и две малые линии по обе стороны от главных (рис. 193, спектр *a*). Облучение азота  $\text{N}^{15}$ , который имеет ядерный спин, равный  $1/2$ , и, следовательно, спектр которого должен состоять из двух линий, дает спектр *b*, также имеющий четыре дополнительные сравнительно слабые линии. Эти результаты были объяснены на основании представлений о влиянии кристаллического поля на основное состояние атома водорода [43]. Это объяснение, по-видимому, разумно, хотя имеется ряд неясных вопросов [92]. Кристаллическое поле расщепляет три сверхтонкие линии, давая три группы, каждая из которых состоит из трех линий, т. е. девять линий. В спектрах *a*, *b* и *d* имеются малые линии, скрытые внешними явно выраженными линиями. Влияние кристаллического поля должно давать только шесть линий в случае  $\text{N}^{15}$ , как это видно из спектра *b*. Существование эффекта матрицы достаточно очевидно из рассмотрения спектров *g* и *e*. Можно заметить, что в аргоновой матрице малые линии иногда отсутствуют (спектр *g*). Если образец этого типа облучать при более высокой температуре (спектр *e*), то можно заметить девять линий, однако расщепление, вызванное кристаллическим полем, значительно ослаблено, так как дополнительные слабые линии очень близки к сильным линиям.

На рис. 194 показано изменение количества образующихся атомов азота в зависимости от поглощенной энергии излучения. В этих опытах образцы облучали длительное время, чтобы установить максимально достижимую

концентрацию атомов или радикалов. После облучения в течение примерно 2 недель с промежуточными измерениями некоторых образцов концентрация атомов водорода и метильных радикалов в метане и атомов азота в азоте



Р и с. 193. Спектры ЭПР азота, облученного при  $4,2^{\circ}\text{K}$ .

*a* —  $\text{N}_2$ ; *б* —  $\text{N}_2$  в Хе, 1 : 5; *в* —  $\text{N}_2^{15}$ ; *г* —  $\text{N}_2$  в Аг, 1 : 99; *д* —  $\text{N}_2$  в Хе, 1 : 5, большая доза; *е* —  $\text{N}_2$  в Аг, 1 : 19, облучение при  $20^{\circ}\text{K}$ .

внезапно падала до очень малых значений. Пунктирные линии иллюстрируют предполагаемое поведение этих систем. Поскольку другие образцы (рис. 196) не обнаруживают такого поведения, предполагают, что образцы становятся настолько нестабильными, что слабая флуктуация температуры вызывает

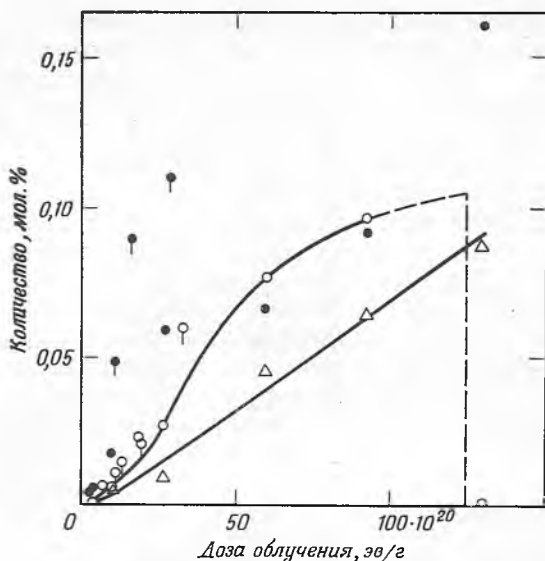


Рис. 194. Образование атомов азота при  $\gamma$ -облучении при  $4,2^\circ\text{K}$ .

$\circ\text{N}_2$  [33];  $\circ\text{N}_2$  [211];  $\bullet\text{N}_2$  в Xe, 1 : 5 [33];  $\bullet\text{N}_2$  в Xe 1 : 5 [211];  $\Delta\text{N}_2$  в Ne, 1 : 16 [33].

саморазогревание, которое приводит к исчезновению этих радикалов. Полученные результаты указывают на то, что максимальная концентрация радикалов для данных систем составляет 0,1—0,4%.

#### 4. ЭПР ПОЛИМЕРОВ

Большинство исследований ЭПР полимеров связано с материалами, подвергнутыми действию атомного излучения; были проведены также исследования веществ, подвергнутых фотолизу и обугливанию [37, 46, 65, 90, 153, 157, 158], включая жареные кофейные зерна [153]. Облученные полимеры являются наиболее привлекательной областью для исследований ЭПР, так как большие полимерные радикалы, как правило, легко застревают при комнатной температуре и время их жизни исчисляется месяцами и даже годами. Однако возможно, что в большинстве случаев радикалы, наблюдаемые с помощью спектров ЭПР, не являются первичными продуктами облучения. Для выяснения их роли в радиационной химии полимеров требуются детальные исследования методами ЭПР и кинетическими методами в различных условиях. Помимо расширения наших знаний о механизме облучения и других эффектов в полимерах, исследования ЭПР имеют большое значение для привитой и блок-полимеризации [184], для которых ЭПР дает сведения о концентрации и характере радикалов.

##### А. Выход и время жизни радикалов

Для измерения количества образующихся радикалов интегрированную кривую поглощения или дважды интегрированную кривую производной сопоставляют с калибровочным стандартом — дифенилпикрилгидразилом. (Ширина линий этого стандарта зависит от особенностей приготовления [121],

Таблица 62

## Выходы радикалов при облучении полимеров

Полимер	Температура, °К	Доза, $10^{20}$ эв/г	G (R), число радикалов на 100 эв	Литера- тура
Стирол	77	26	0,08	57
	293	38	0,015	57
	300	0,5	0,2	1
$\alpha, \beta, \beta$ -Тридейтеростиро- л m-Метилстирол	77	26	0,02	57
	77	26	0,07	57
	293	38	0,004	57
$\alpha$ -Метилстирол	77	26	0,05	57
	293	38	0,015	57
2,5-Дихлорстирол	77	26	0,13	57
	293	38	0,04	57
$\alpha, \beta, \beta$ -Трифторстирол	193	20	0,57	57
2,3,4,5,6-Пентафторстирол	193	20	0,11	57
Метил- $\alpha$ -хлоракрилат	300	0,5	2	1
Метилметакрилат	300	2	0,15	151
	300	0,5	2,5	2
Этилметакрилат	300	0,5	3	2
Метакриловая кислота	300	0,5	1	2
Акриловая кислота	300	0,5	2,5	1
Винилхлорид	300	0,5	17	106
	300	0,2	14	87
	300	0,5	1,7	1
Полиэтилен высокой плотности	77, $\beta$ -лучи	<2	3	114
	300	10	0,5	97
Полиэтилен низкой плотности	300	10	0,3	1,97
Тetraфторэтилен	300	100	0,19	56
	300,	100	0,05	216
	дейтероны на воздухе	300,	0,5	0,03
Тetraфторэтилен—гексафтор- пропилен	300	5	1,1	56
Трифторэтилен	193	20	0,57	56
Трифторхлорэтилен	193	4	0,99	56
Виниловый спирт	300	0,5	2,5	1
Винилацетат	300	0,5	0,3	1
Винилформаль	300	0,5	1	1
Винилацеталь	300	0,5	0,2	1
Винилбутираль	300	0,5	0,1	1
Акрилонитрил	300	0,5	1,7	1
Найлон	300	0,5	0,7	1

<sup>a</sup>  $\gamma$ -Облучение в вакууме, если нет особого указания.



причем это вещество не является бесконечно устойчивым [54].) Накопление радикалов в конце концов ограничивается стационарной концентрацией, иногда достигающей  $10^{21}$  радикалов на 1 г. Эта концентрация зависит от природы полимера, температуры, дозы и характера излучения.

Обычно эффективность действия радиации или величину  $G$  выражают количеством радикалов, образующихся на 100 эв поглощенной энергии излучения. Величины  $G$ , перечисленные в табл. 62, изменяются от 0,004 до 17. Этот интервал характерен для обычных химических продуктов облучения. Обычно лишь малая часть поглощенной энергии приводит к образованию радикалов или каких-либо других продуктов.

Наиболее важны начальные значения  $G$ , но в табл. 62 приведены также полученные при высоких дозах значения, которые меньше начальных значений. Очень высокие значения для поливинилхлорида [87, 106] получены в результате экстраполяции, с помощью которой пытались учесть очень быстрое исчезновение одного из типов радикалов. В каучукоподобных полимерах, облученных при комнатной температуре, редко удается обнаружить радикалы, хотя они образуются в таких гибких, но кристаллических материалах, как полиэтилен и политетрафторэтилен.

При низких температурах образованию радикалов должна препятствовать рекомбинация в клетке твердой решетки, поэтому иногда наблюдаются более низкие значения  $G$  [56]. Однако чаще низкотемпературные значения  $G$  выше величин, соответствующих комнатной температуре, что связано с более длительными временами жизни радикалов при низких температурах [57, 114].

Кинетика исчезновения радикалов часто сложна. Наиболее простым предположением, которое иногда справедливо, является исчезновение радикалов по второму порядку с энергией активации, типичной для диффузии. Часто присутствует несколько видов частиц, характеризующихся различными скоростями исчезновения [81, 87, 114].

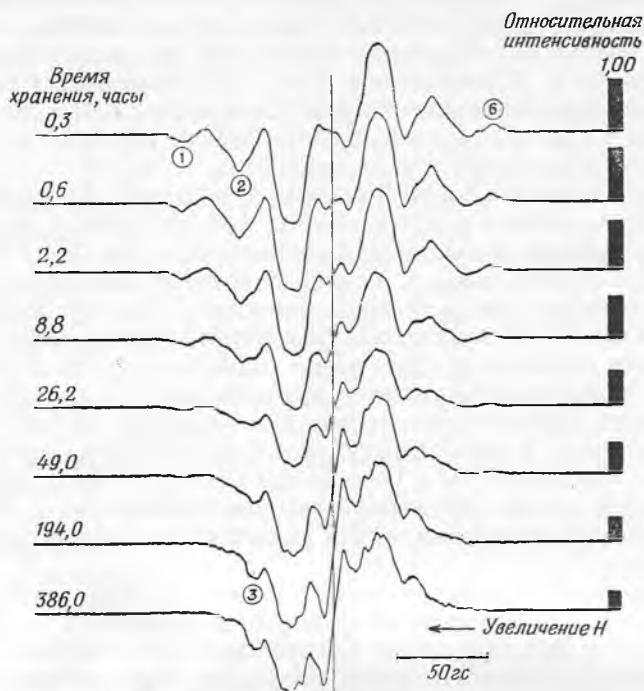
Константа скорости исчезновения радикалов в найлоне уменьшается с увеличением дозы, при которой образуются радикалы [227], как и следовало ожидать из теории радиационных шпуров. Одновременно может происходить исчезновение по первому и второму порядкам. Первая составляющая, возможно, обусловлена взаимодействием пары ближайших соседей [216]. Эффективная константа исчезновения во время облучения значительно выше, чем константа исчезновения в образце, хранящемся после облучения, возможно, вследствие того, что в процессе участвуют реакционноспособные промежуточные частицы ( $H\cdot$ ,  $Cl\cdot$  и т. д.) [87].

Исчезновение или превращение радикалов в другие формы в присутствии воздуха или других газов представляет собой совсем другой процесс, скорость которого обычно определяется диффузией газов. Облучение материалов на воздухе приводит к дальнейшему усложнению кинетики образования радикалов [106].

### Б. Полиэтилен

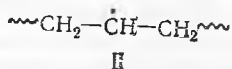
Облученный полиэтилен изучали многие исследователи [1, 97, 102, 114, 116, 122, 195]. Исследования чаще всего проводили с линейным полимером марлекс 50. Полученный спектр ЭПР показан на рис. 195. При продолжительном хранении при комнатной температуре интенсивность спектра уменьшается и изменяется его характер (например, см. пики 1, 2, 3 и 6). Основной шестилинейный спектр превращается в спектр с основным расщеплением на пять линий, которые имеют сложную сверхтонкую структуру. По-види-

тому, наблюдаемый вначале спектр обусловлен присутствием более чем одного типа радикалов. Вычитая конечный спектр из начального, можно убедиться, что один из радикалов дает спектр из шести линий с отношением



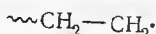
Р и с. 195. Спектры ЭПР полиэтилена (марлекс 50), облученного электронами до дозы 40 Мрад, показывающие изменение и ослабление спектра во время хранения при комнатной температуре в атмосфере азота [114].

интенсивностей 1 : 4,6 : 10 : 9,9 : 4,5 : 1 [114], что совпадает с предположением о взаимодействии неспаренного электрона с пятью эквивалентными протонами. Таким образом, радикал, вероятно, имеет следующую структуру:



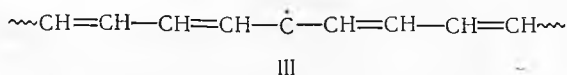
В алифатических радикалах заметное взаимодействие электрона ограничено  $\alpha$ - и  $\beta$ -протонами. На основании спектров, полученных для этильных радикалов [55, 195], в которых  $\alpha$ -протоны не эквивалентны  $\beta$ -протонам, можно сделать вывод, что в данном случае точная эквивалентность также сомнительна. Эти протоны, вероятно, очень близки по степени взаимодействия с электроном. Учитывая имеющееся расширение спектра, можно считать, что идентификация радикала правильна, особенно если принять во внимание химическое подтверждение, полученное при исследовании образования поперечных связей, а также ограниченные альтернативные возможности.

Пятилинейный спектр, как полагают, указывает на то, что второй радикал имеет структуру



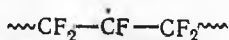
и что четыре указанных протона также приблизительно эквивалентны. Поскольку очень тонкая структура, проявляющаяся в основном пятилинейном спектре, исчезает в результате расширения при охлаждении от 300 до 77° К, возможно, что эта тонкая структура вызвана заторможенностью движения радикалов в веществе с высокой степенью кристалличности.

При очень высоких дозах образуется дополнительный радикал, который дает однолинейный спектр [114]. Считают, что этот спектр вызван неспаренным электроном, связанным со структурой, содержащей несколько сопряженных двойных связей, например



### В. Политетрафторэтилен

Облучение политетрафторэтилена  $\gamma$ -лучами дает сильный спектр ЭПР (рис. 196, спектр *a*). Авторы недавно опубликованных работ [56, 125, 173, 199, 205] по существу единодушно считают, что спектр состоит из десяти линий, образуемых, вероятно, радикалом со структурой



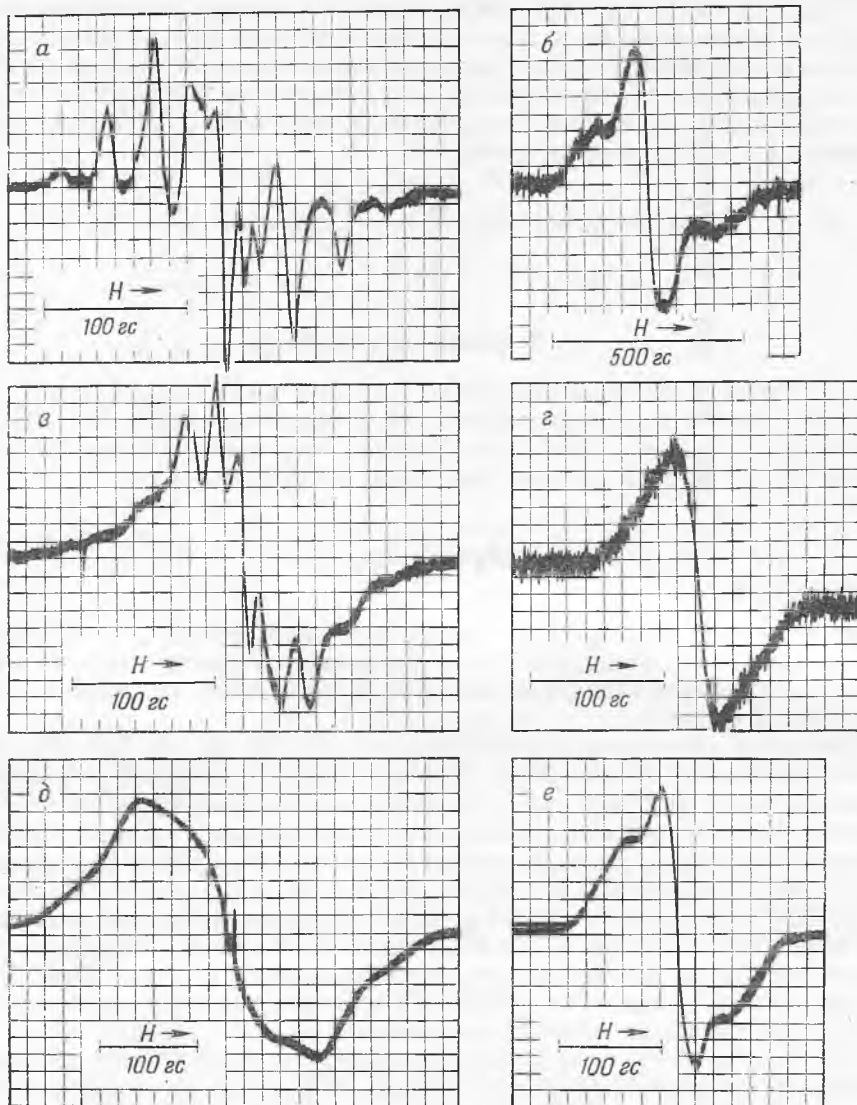
в котором четыре  $\beta$ -атома фтора эквивалентны друг другу, но не эквивалентны одному  $\alpha$ -атому фтора. Поскольку ядерный спин фтора, как и водорода, равен  $1/2$ , для такой структуры может быть предсказан наблюдаемый десятилинейный спектр.

Радикалы легко соединяются с кислородом [10, 56, 149, 173, 203, 204], на что указывают исчезновение десятилинейного спектра и образование резко выраженного однолинейного спектра, характеризующего перекисный радикал. Имеются доказательства того, что соединение с кислородом может быть частично термически обратимым и что в политетрафторэтилене могут существовать перекисные радикалы двух типов [125].

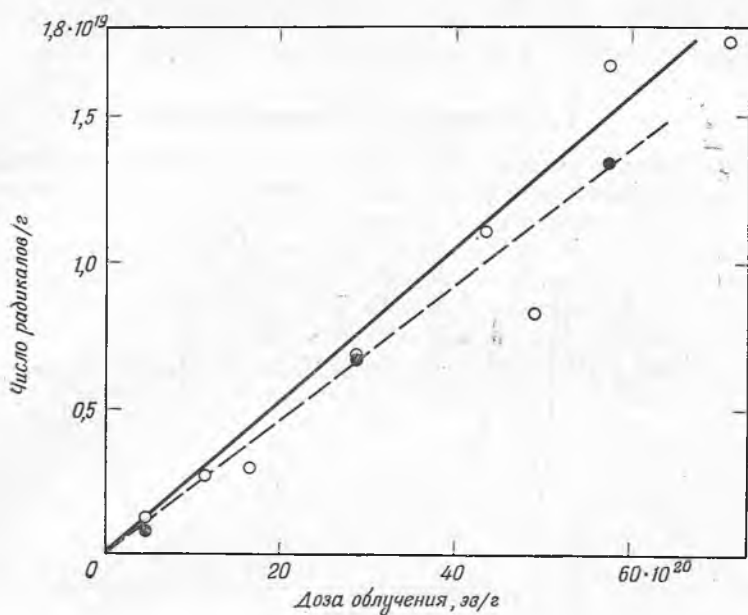
Рис. 197 показывает, что концентрация радикалов в политетрафторэтилене возрастает с облучением до очень высоких общих доз [56]. Из наклона кривой рис. 197 можно определить выход радикалов, который равен 0,16—0,19 на 100 эв поглощенной энергии. При хранении в вакууме при комнатной температуре радикалы исчезают очень медленно.

На рис. 198 спектр *b* соответствует  $\gamma$ -облученному сополимеру тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (тефлон 100). В некоторых отношениях этот спектр аналогичен спектру политетрафторэтилена, однако он до некоторой степени уширен и в нем трудно определить точное число линий. Число линий с довольно равномерным разделением равно по меньшей мере девяти, что указывает на взаимодействие двух неэквивалентных пар эквивалентных атомов фтора. Этот спектр, возможно, образован несколькими радикалами с различным торможением вращения. Возросшее число возможностей в случае сополимера также делает вероятным присутствие нескольких радикалов. В более аморфном сополимере концентрация радикалов быстро прекращает возрастать при облучении (рис. 198).

На рис. 196 изображены также спектры других облученных фторсодержащих полимеров. Как политрифторэтилен, так и политрифторхлорэтилен

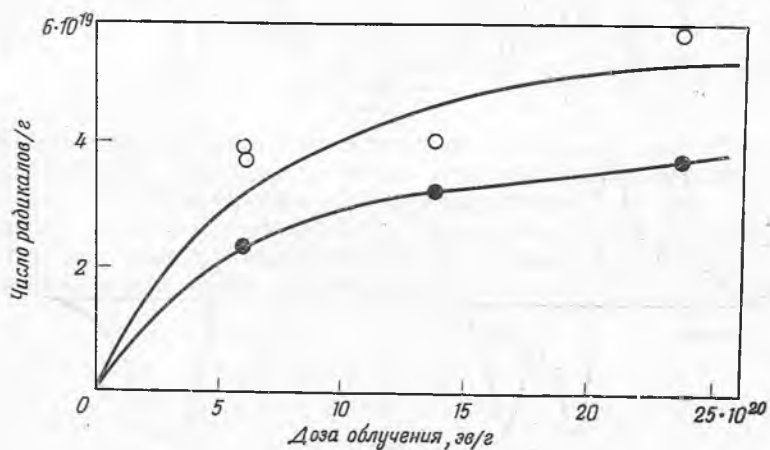


Р и с. 196. Спектры ЭПР облученных фторуглеродных полимеров.  
*a* — политetraфторэтилен; *б* — политрифторхлорэтилен; *в* — сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом; *г* — поли-2,3,4,5,6-пентафторстирол; *д* — политрифторэтилен; *е* — поли- $\alpha,\beta,\beta$ -трифторстирол.



Р и с. 197. Накопление радикалов в  $\gamma$ -облученном политетрафторэтилене.

○ хранение 1—10 час при 77° К; ● хранение 5 месяцев при 300° К.



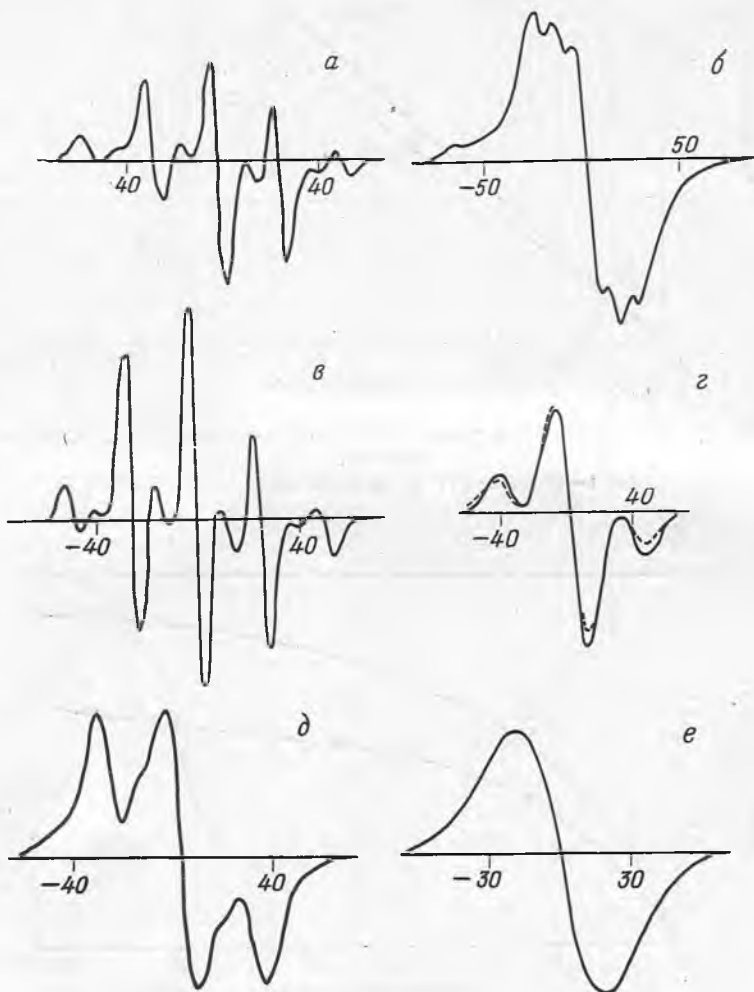
Р и с. 198. Накопление радикалов в  $\gamma$ -облученном сополимере тетрафторэтилена с гексафторпропиленом.

○ хранение 1—5 час при 77° К; ● хранение 36 час при 300° К.

[56, 182] дают очень широкие спектры без структуры или с очень незначительной структурой, поэтому нельзя определить строение образующихся радикалов. Больше можно сказать о фторированных полистиролах, что и будет сделано в разделе о полистироле (раздел III-4-Д).

### Г. Полиакрилаты и полиметакрилаты

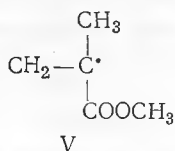
Довольно хорошо разрешенные спектры, имеющие пять основных линий и четыре более слабые линии (всего девять линий), были получены для облу-



Р и с. 199. Спектры ЭПР  $\gamma$ -облученных полимеров.  
*a* — полиметилметакрилат [2]; *б* — полиметил- $\alpha$ -хлоракрилат [1]; *в* — поли-  
 этилметакрилат [2]; *г* — поливиниловый спирт [1]; *д* — полиакриловая кис-  
 лота [1]; *е* — поливинилхлорид [1].

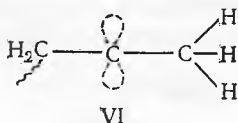
ченного полиметилметакрилата, в особенности в присутствии мономера [2, 206]. По существу идентичные спектры получены для полиметакриловой кислоты и полиэтилметакрилата, в то время как полиакриловая кислота, ее эфиры и полиметил- $\alpha$ -хлоракрилат дают совершенно другие спектры

(рис. 199). Вероятно, девятилинейный контур обусловлен радикалами структуры V, но объяснения отличаются друг от друга и довольно запутанны

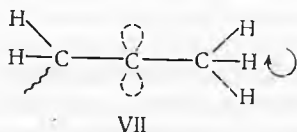


[2, 154]. Согласно правилу  $\alpha - \beta$  и простейшей теории, по которой  $n$  одинаково взаимодействующих протонов должны давать  $n + 1$  линий, для радикалов указанного строения следует ожидать шестилинейный спектр. С другой стороны, если метильные и метиленовые протоны не эквивалентны, то должен получиться спектр из 12 линий. Однако эти предположения следуют из теории лишь для жидкого или приближающегося к жидкому состояния, когда вращательные движения происходят быстро по сравнению с шириной линий, выраженной в мегагерцах. Таким образом, для полимеров, состояние которых, строго говоря, не является ни жидким, ни твердым, простейшая теория часто нуждается в модификации. Поэтому экспериментальный спектр из девяти линий свидетельствует о некотором торможении движения, причем существенное влияние оказывают возможные конформации радикальной структуры.

Ниже обсуждается объяснение, по нашему мнению, наиболее достоверное для спектра из девяти линий. Спектры указывают на два вида радикалов, так как некоторые средние линии спектров менее интенсивны, чем внешние. Мы полагаем, что этими двумя частицами являются две различные конформации одинаковой химической структуры. В одной конформации (VI) деа



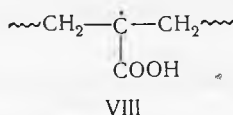
метиленовых водорода находятся в узловой плоскости  $p$ -орбиты неспаренного электрона, в то время как  $\alpha$ -метильная группа свободно вращается. Таким образом, протоны метиленовой группы не вызывают сверхтонкого расщепления, а протоны  $\alpha$ -метильной группы взаимодействуют одинаково и дают спектр из четырех линий. В другой конформации (VII) только один метиленовый протон находится в узловой плоскости, а другой метиленовый



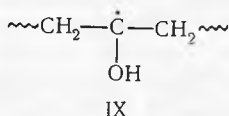
протон взаимодействует в такой же степени, как и протоны метильной группы. Эти четыре эквивалентных протона дают в спектре компоненту из пяти линий. Объяснение такого типа легко применимо и к другим полимерам.

Для полиакриловой кислоты получен спектр из трех линий (рис. 199, д), что указывает на взаимодействие неспаренного электрона с двумя эквивалентными протонами. Радикал, по-видимому, имеет структуру VIII, в которой только один из каждой пары метиленовых водородов дает сверхтонкое расщепление. Поливиниловый спирт (рис. 199, е) также дает спектр из трех ли-

ний, что указывает на структуру IX. Интерпретация спектра та же, что и для полиакриловой кислоты [148, 150]. Спектр поливинилхлорида содержит,



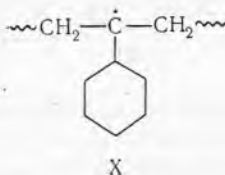
по-видимому, единичную широкую линию без спектральной структуры, поэтому нельзя сделать никаких выводов о строении радикала [106]. Полиметилметакрилат в виде чистого полимера при низких дозах дает не спектр



из девяти линий, а только широкую единичную полосу [206]. Добавление мономера приводит к появлению девятилинейной картины. Таким образом, радикал, проявляющийся в спектре, может образоваться путем присоединения мономера к другим радикалам. Возможно также, что полимер может слегка набухать в мономере, что приводит к большей свободе движения сегментов полимера и, следовательно, к появлению более выраженной структуры в спектре.

#### Д. Полистиролы

$\gamma$ -Облученный полистирол дает характерный широкий спектр, имеющий, по-видимому, три линии [1, 57, 102]. Учитывая приведенное выше обсуждение результатов, полученных для других полимеров, можно было бы сразу сделать вывод, что радикал имеет структуру X, в которой с электроном

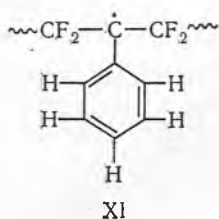


эквивалентно взаимодействуют по одному из двух протонов каждой метиленовой пары. Дейтерирование этих метиленовых групп должно, таким образом, привести к совершенно другому спектру, который будет иметь пять линий со значительно меньшим расщеплением. Однако спектры ЭПР облученных полимеров  $\alpha$ -дейтеростирола,  $\beta$ -дейтеростирола, *n*-дейтеростирола,  $\beta,\beta$ -дидейтеростирола и  $\alpha,\beta,\beta$ -тридейтеростирола имеют примерно тот же вид (рис. 200) [57]. Поли-*m*-метилстирол дает такой же трехлинейный спектр (рис. 201). Отсюда следует, что взаимодействие осуществляется с другими атомами водорода фенильной группы.

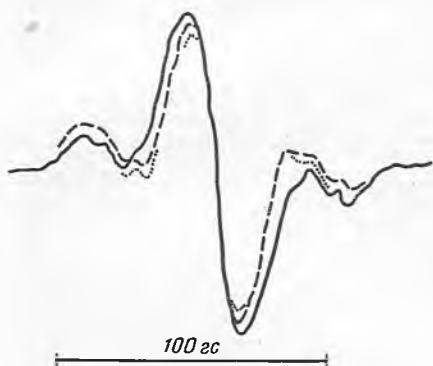
Из-за отсутствия *o*-дейтерированных полимеров был изучен поли-2,5-дихлорстирол, для которого получен совершенно другой спектр. Образуется значительно более узкая резкая единичная линия с небольшими плечами, которые очень близки к соответствующим линиям в спектрах полистиролов. Эти небольшие плечи, по всей вероятности, обусловлены водородными метиленовыми группами. Таким образом, представляется очевидным, что атомы водорода кольца, находящиеся в *ortho*-положении, вносят наибольший вклад в сверх-



тонкое взаимодействие и что первоначально постулированное строение радикалов, образующихся под действием  $\gamma$ -излучения, правильно, тогда как первая интерпретация трехлинейного спектра неверна. В связи с рассмотренными находится и спектр поли- $\alpha, \beta, \beta$ -трифторстирола (рис. 198, e), который также почти идентичен со спектром полистирола. Следовательно, наблюдаемый для этого полимера спектр, вероятно, следует приписать радикалам структуры XI:

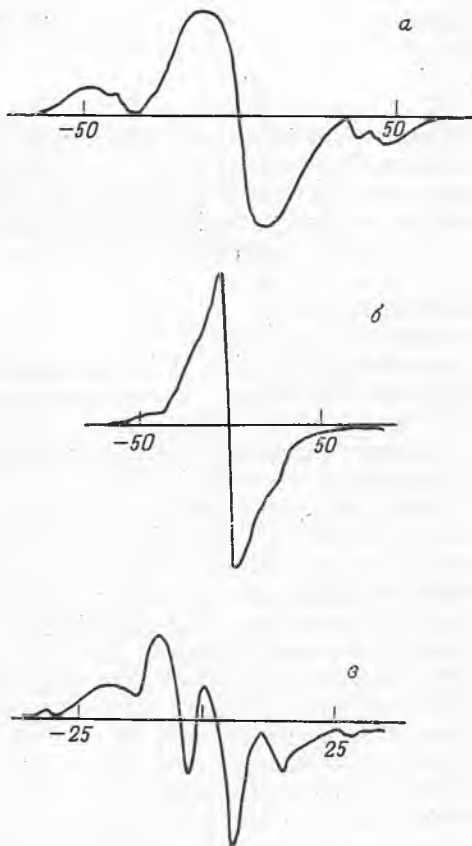


Поли-2,3,4,5,6-пентафторстирол (рис. 198, z) дает только одну широкую линию, но ширина ее почти такая же, как и для других полистиролов. Вероятно, структура радикалов в этом веществе аналогична структуре радика-



Р и с. 200. Спектры ЭПР дейтерированного,  $\gamma$ -облученного при 77° К полистирола, наблюдаемые при 300° К.

— — — — — недейтерированный; — — — — —  $\beta, \beta-d_2$ ; . . . . .  $\alpha, \beta, \beta-d_3$ .



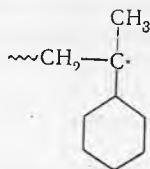
Р и с. 201. Спектры ЭПР  $\gamma$ -облученных полистиролов.

а — поли-*m*-метилстирол; б — поли-2,5-дихлорстирол; в — поли- $\alpha$ -метилстирол.

лов в других полистиролах. Галогены в кольце могут коренным образом изменять волновую функцию электронов, особенно вблизи ядер галогенов. Кроме того, анизотропное сверхтонкое взаимодействие, очевидно, является наибольшим для галогенов, что запутывает всю спектральную структуру радикалов в аморфном твердом веществе.

Совершенно другой спектр был найден для облученного поли- $\alpha$ -метилстирола (рис. 201, в). Здесь наблюдается четырехлинейный спектр, по виду близкий к спектру метильного радикала (рис. 189, а и б), за исключением того, что расщепление гораздо меньше. Общее расстояние между первой и последней линиями спектра равно приблизительно 33 гс, тогда как для метильного радикала это расстояние обычно равно 80 гс; это указывает на

значительное понижение электронной плотности у протона. Структура радикала, вероятно, имеет вид



XII

Метиленовые протоны, очевидно, вообще не вызывают сверхтонкого расщепления. С другой стороны, резкость спектра указывает на довольно свободное вращение метильной группы. Три эквивалентных протона метильной группы хорошо объясняют появление наблюдаемых четырех линий в спектре. Следует отметить, что в поли- $\alpha$ -метилстироле не наблюдается взаимодействия с атомами водорода кольца, находящимися в *орто*-положении, причем этого и не требуется для объяснения спектра. Появилось сообщение о том, что при очень тонком измельчении образцов появляется широкий усложненный спектр [55а]; это напоминает поведение частиц, рассмотренных при обсуждении полиметилметакрилата [206].

Совокупность результатов, полученных для полистиролов, подчеркивает важные различия между малыми молекулами и полимерами и указывает на эффекты, которые начинают играть роль для очень больших молекул. Даже в растворе сегменты полимерных молекул ограничены в числе и виде конформаций, которые они могут принимать. Объяснение взаимодействий, приводящих к наблюдаемому спектру ЭПР полистирола, следует искать в этом направлении. Сверхтонкое взаимодействие, по-видимому, с атомом водорода в *орто*-положении значительно сильнее, чем взаимодействие, обнаруженное для ароматических водородов в таких малых стабильных радикалах, как трифенилметил. Очевидно, оно даже больше, чем сверхтонкое взаимодействие протонов в метильном и этильном радикалах. С первого взгляда трудно приписать наблюдаемое расщепление сверхтонкому взаимодействию с атомами водорода кольца, находящимися в *орто*-положении. С помощью трехмерных моделей выяснено, что в длинных цепях полистирола внутренние звенья ограничены в своей ориентации. В радикале предполагаемой структуры, если бы это была малая молекула, кольцо должно было бы располагаться в узловой плоскости *p*-орбиты неспаренного электрона (XIII), т. е.



XIII

в плоскости, проходящей через три указанных атома углерода перпендикулярно плоскости страницы. Однако вследствие стерического отталкивания соседних фенильных групп кольцо лежит, вероятно, в другой плоскости, перпендикулярной плоскости страницы и проходящей по направлению вертикальной пунктирной линии. При этом становится наглядным максимальное перекрытие *s*-орбит атомов водорода, находящихся в *орто*-положении, и лопастей *p*-орбиты неспаренного электрона. С помощью этой модели можно найти, что атом водорода, занимающий *орто*-положение, находится на расстоянии 2,71 Å от  $\alpha$ -углеродного атома и лежит на 2,15 Å выше узловой плоскости.

Перекрытие водородной  $s$  и углеродной  $p$  волновых функций оказалось приблизительно таким же, как и перекрытие, найденное для метильного водорода с углеродом кольца в отрицательном ионе толуола [89]. В последнем случае найденное сверхтонкое расщепление равно  $30q$   $гс$  для каждого метильного протона, где  $q$  имеет обычное значение спиновой плотности вблизи рассматриваемого ядра атома углерода. Таким образом, величина сверхтонкого взаимодействия для атомов водорода в *орто*-положении в принятой структуре полистирольного радикала является теоретически оправданной.

В поли- $\alpha$ -метилстироле радикалы находятся на концах молекул. Возможно, что фенильное кольцо принимает положение максимального резонанса, т. е. лежит в узловой плоскости, так как оно составляет часть концевой звена, свободного от стерического отталкивания с одной стороны. Сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона с атомом водорода в *орто*-положении становится, таким образом, минимальным и больше не обнаруживается.

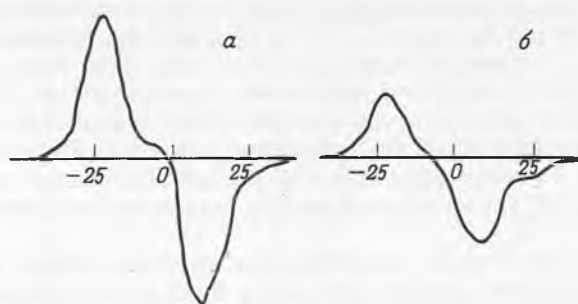
После хранения  $\gamma$ -облученного полистирола в течение нескольких месяцев в вакууме характер его спектра [57а] заметно изменяется, а интенсивность снижается. Спектр сохраняет три линии, но расстояние между внешними линиями значительно уменьшается. Спектры поли- $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -тридегтеростирола и поли- $\beta$ ,  $\beta$ -дидегтеростирола переходят в единичные узкие линии. Это показывает, что существует основное сверхтонкое взаимодействие с метиленовыми водородами, а не с водородами кольца. Таким образом, в результате медленных процессов, происходящих при хранении в облученном полимере, появляются спектры, предполагавшиеся вначале для структуры X.

Предварительные эксперименты [88а], в которых высокопористый образец полистирола реагировал с газообразным атомарным водородом, дали спектры ЭПР, очень близкие к показанным на рис. 202. С атомами дейтерия наблюдали немного более узкие спектры без боковых плечей. В случае дейтерия анализ остаточного газа указывает на обмен водорода в полимере. На ранних стадиях эксперимента спектр ЭПР был совершенно другим [88б]; он имел две довольно широкие линии с разделением около  $65$   $гс$ . Полагают, что такого типа эксперименты будут в значительной мере способствовать выяснению факторов, влияющих на спектры ЭПР радикалов в конденсированной фазе и полимеров, а также механизма реакций полимеров, включающих свободнорадикальные промежуточные частицы.

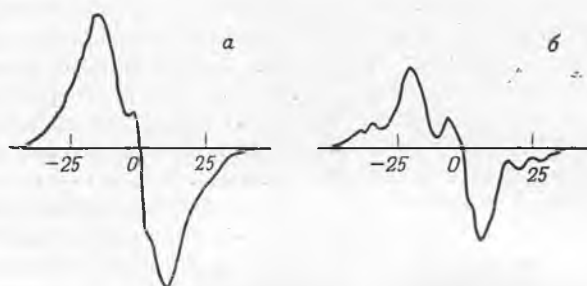
### Е. Целлюлоза и подобные материалы

Целлюлоза после  $\gamma$ -облучения дает спектр ЭПР [1, 56], имеющий, по видимому, пять довольно хорошо различимых линий (рис. 202, б). Значительная часть структуры не видна при высоких уровнях микроволновой мощности (рис. 202, а). Метильные и ацетатные производные целлюлозы имеют другие, плохо разрешенные спектры (рис. 203). Облучение в присутствии воды дает пики на тех же местах, но с другими интенсивностями. Изменения интенсивностей не происходит, если воду добавляют после облучения.

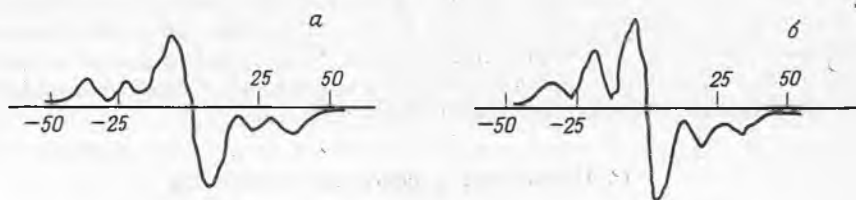
Спектры волокон рами существенно зависят от ориентации (рис. 204). Поскольку оси кристаллитов в пределах  $5^\circ$  совпадают с макроскопическими осями волокон рами, этот материал открывает возможность приблизиться к случаю монокристалла. Однако разрешение существенно не улучшается, и при изучении ЭПР была получена лишь ограниченная информация [56].



Р и с. 202. Спектры ЭПР очищенной целлюлозы, облученной  $\gamma$ -лучами в вакууме.  
*a* — микроволновая мощность 15 *вт*; *б* — микроволновая мощность 0,5 *вт*.

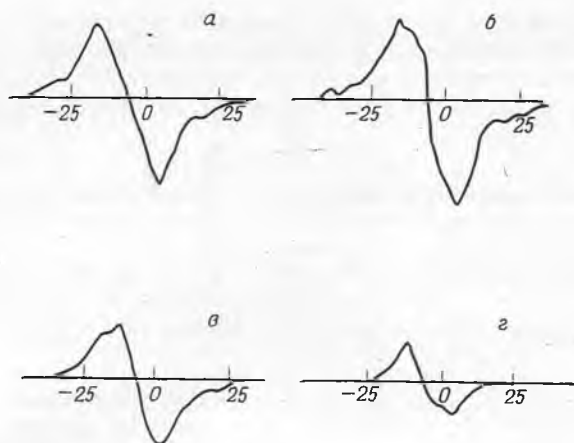


Р и с. 203. Спектры ЭПР  $\gamma$ -облученных производных целлюлозы.  
*a* — метилцеллюлоза; *б* — триацетат целлюлозы.



Р и с. 204. Спектры ЭПР волокон рами, облученных  $\gamma$ -лучами на воздухе.  
*a* — волокна перпендикулярны магнитному полю; *б* — волокна параллельны магнитному полю.

Изменения, происходящие при нагревании целлюлозы, так же как и общая анизотропия спектра, очевидно, указывают на присутствие по меньшей мере трех радикалов. Основную широкую полосу поглощения приписывают одному радикалу. Второму радикалу соответствует более узкий спектр, который начинает проявляться на рис. 205, *б* и преобладает на рис. 205, *г*. Третий радикал, спектр которого не показан, дает очень узкий спектр при высоких температурах. Выделение отдельных спектров вычитанием — метод, который был использован для спектров полиэтилена [114], — оказа-



Р и с. 205. Спектры ЭПР  $\gamma$ -облученной целлюлозы. Показано изменение спектров вследствие исчезновения радикалов при термической обработке; *a* — первоначальный спектр; *б* — после выдержки в течение 1 час при 148°; *в* — после выдержки в течение 2 час при 148°; *г* — после выдержки в течение 1 час при 208°.

лось не вполне успешным для целлюлозы [56]. Радикалы, образующиеся в целлюлозе под действием ультрафиолетового излучения, имеют более простые наблюдаемые спектры и, по-видимому, отличаются по своей природе от радикалов, образующихся при действии  $\gamma$ -лучей.

Таблица 63

Выходы радикалов при  $\gamma$ -облучении целлюлозы

Тип целлюлозы	Условия	Доза, $10^{20}$ эв/г	G (R), число радикалов на 100 эв
Хлопок	Сухой, вакуум, 293° К	6,02	2,88
Хлопок	То же	23,8	0,86
Гидроцеллюлоза	Сухая, вакуум, 293° К	23,8	0,95
Рами	Сухое, вакуум, 293° К	19,3	1,24
Хлопок	Сухой, вакуум, 77° К	6,15	0,95
Хлопок	Сухой, вакуум, 293° К; после облучения добавлено 8—14% воды	19,3	0,66 <sup>а</sup>
Хлопок	Влажный, вакуум, 293° К; во время облучения содержал 8% воды	23,8	0,31 <sup>а</sup>
Хлопок	Воздух, 293° К	3,96	0,53
Бумага	Воздух, 293° К; 12 час УФ		б

<sup>а</sup> Введена поправка на высокую чувствительность, обусловленную присутствием воды.

<sup>б</sup>  $0,1 \cdot 10^{18}$  радикалов на 1 г.

$\gamma$ -Облученные ацетатная целлюлоза и метилцеллюлоза дают два перекрывающихся пика, отстоящие друг от друга на 10—15 гс. Начальные выходы радикалов высоки, однако концентрации достигают предельного значения при очень низкой дозе (табл. 63). Это означает, что радикалы распадаются

ся во время облучения со скоростями, на несколько порядков превышающими скорости их исчезновения при термическом воздействии. При 77° К радикалы образуются значительно медленнее, чем при 300° К; скорость их образования в воде и на воздухе также понижена. Добавление воды после облу-

Таблица 64

Исчезновение радикалов в целлюлозе и ее производных при хранении <sup>a</sup>

Материал	Время, сутки	Относительная концентрация $c(t)/c(0)$	Особые условия
Хлопок	110	0,53	
	7	0,6	После облучения и перед хранением прогрет в течение 0,7 час при 394° К
	0,01	0,8	Хранение на воздухе
	2	0,77	То же
	110	0,08	» »
	110	1	Облучение при содержании 8% воды; низкая $c(0)$
	0,16	0,87	После облучения добавлено 8% воды
	2	0,69	
	7	0,26	
	8	0,14	Перед хранением добавлено 8% воды; прогрет в течение 1 час при 351° К
16	0,14		
Гидроцеллюлоза	110	0,67	
Метилцеллюлоза	75	0,33	
Ацетилцеллюлоза	75	0,63	

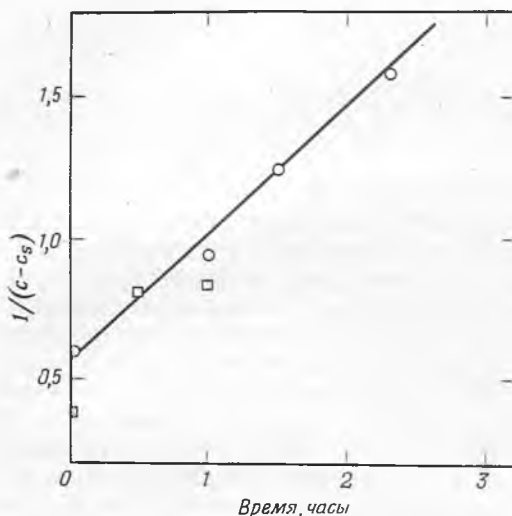
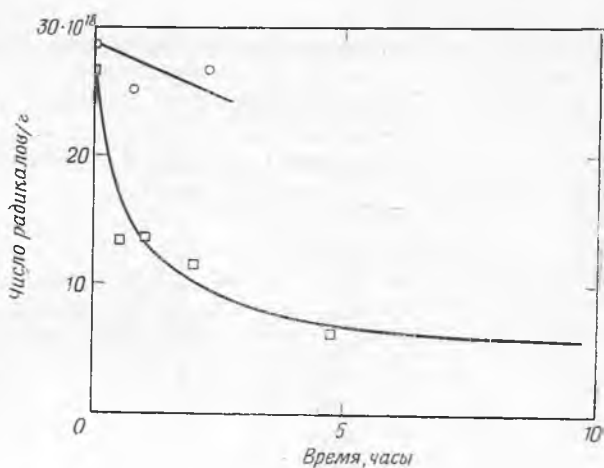
<sup>a</sup> Сухое вещество облучали и хранили в вакууме при 298° К, если нет особого указания.

чения приводит к немедленному исчезновению некоторых радикалов. Оставшиеся радикалы исчезают затем более медленно, но все же быстрее, чем в сухом веществе. Радикалы, образующиеся во влажном образце, живут так же долго, как и радикалы, образующиеся в сухом образце, однако их количество меньше. В присутствии воздуха скорость исчезновения радикалов увеличивается в 10 раз, причем стадия первоначального резкого исчезновения не наблюдается.

Некоторые данные по термическому исчезновению радикалов в целлюлозе приведены в табл. 64 и 65 и на рис. 206 и 207. Эти данные указывают на быстрое исчезновение радикалов по второму порядку до тех пор, пока не будет достигнут устойчивый уровень для данной температуры. Зависимость  $1/(c - c_s)$  от времени, где  $c$  — концентрация радикалов и  $c_s$  — концентрация по истечении длительного времени, приблизительно линейна. Поскольку скорости при различных температурах соответствуют радикалам с различными временами жизни, вычисленные энергии активации неопределены. Энергия активации, вычисленная из данных рис. 206 и 207, равна 19 ккал/моль. Эта величина, вероятно, занижена [56], так как скорости при

Р и с. 206. Исчезновение радикалов в целлюлозе при термической обработке.

○ 72°; □ 103°.



Р и с. 207. Исчезновение радикалов при 148°.

Изменение обратной величины концентрационной функции в зависимости от времени; ○ сухая целлюлоза; □ влажная целлюлоза.

различных температурах были измерены в различных областях концентраций радикалов.

Существует несколько предположений о структуре радикалов в облученных углеводах и о местах разрывов главных цепей. Химические данные, по-видимому, указывают на разрывы связей как  $C_1 - O$ , так и  $C_1 - C_2$  при деструкции под действием ультрафиолетового излучения (XIV).

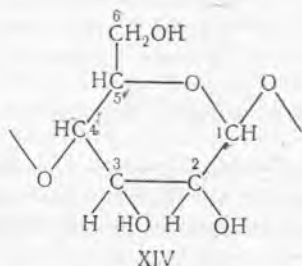


Таблица 65

## Концентрация радикалов в целлюлозе после нагревания

Условия нагревания		Концентрация, 10 <sup>18</sup> радикалов в 1 г
температура, °К	время, часы	
	0	10—30
345	2,25	26,8
376	4,75	6,2
376	120	1,74
394	0,7	3,2
421	2,3	0,84
351 <sup>а</sup>	1	4,9
421 <sup>а</sup>	1	1,33
481	1,12	0,21
461 <sup>б</sup>	15	0,05
523 <sup>в</sup>	~0,24	0,5

<sup>а</sup> Присутствует вода.

<sup>б</sup> Присутствует воздух.

<sup>в</sup> Глюкозный уголь [158].

Спектры ЭПР показывают, что образуется несколько типов радикалов. Спектр с тремя пиками с отношениями интенсивностей 1 : 2 : 1 может, вероятно, объяснить большую часть наблюдаемых сигналов. Такой спектр указывает на сверхтонкое взаимодействие электрона с двумя эквивалентными протонами, которые могут находиться в  $\alpha$ - или  $\beta$ -положении относительно радикального центра. Многие такие радикалы могут образовываться при разрыве связей C—H, C—C или C—O в глюкозном звене. Судя по сравнительно низкому разрешению сверхтонкой структуры в экспериментальных спектрах, требуется лишь приблизительная эквивалентность. Экспериментально взаимодействие с каждым из протонов в  $\alpha$ - или  $\beta$ -положении в спиртовых радикалах оценивают приблизительно в 20 гс [89]. Применение этой величины к случаю целлюлозы приблизительно объясняет наблюдаемое расщепление. Бедная структура спектра сама по себе не дает достаточно количества данных для достоверного заключения о структуре радикалов.

Центры спектров тех целлюлозных радикалов, которые исчезают более легко, лежат на 3—5 гс ниже напряженности резонансного магнитного поля для метильных радикалов. Это соответствует величине  $g$ -фактора на 0,002—0,003 единицы выше, чем для метильного радикала (2,0024), и указывает на несколько большее спин-орбитальное взаимодействие. Небольшие сдвиги в этом направлении обнаруживают, когда свободный электрон находится на кислороде или сере. Таким образом, радикалы этого класса могут иметь

структуру типа  $\text{—}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{—O}^*$ , образующуюся при разрывах связей C—O или O—H.

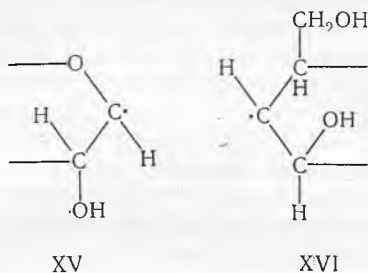
Спектры радикалов, имеющих более длительное время жизни, расположены в области поля, характерной для метильных радикалов.

При радиационных исследованиях целлюлозы оказалось, что на 100 эв энергии, поглощаемой веществом, образуется около 10 разрывов. Распадет-



ся приблизительно то же число глюкозных звеньев. Далее оказалось, что каждый разрыв главной цепи сопровождается разрушением одного глюкозного звена. Образование радикалов любого типа приводит к разрушению глюкозного звена, хотя возможно, что некоторые звенья могут преобразовываться путем отрыва водорода. К разрушению глюкозы с одновременным разрывом цепи приводит разрыв связей лишь в немногих особых местах, а именно связей  $C_1-O$  и  $C_4-O$ , соединяющих различные звенья глюкозы. Разрыв связей в других местах не приводит к деструкции цепи, если не происходит дальнейших разрывов в том же самом глюкозном звене.

Наблюдаемая эквивалентность между выходами разрывов и деструкций глюкозных звеньев указывает на то, что под действием  $\gamma$ -излучения разрываются главным образом связи типа  $C-O$  и образуются радикалы типа



Возможно, однако, что щелочная обработка, следующая за облучением и используемая для определения степени деструкции, может вызывать разрывы глюкозных звеньев, уже частично разрушенных радиацией. Хотя начальный выход радикалов большой [ $G(R) = 2,8$ ], он не настолько велик, как общепринятое значение  $G$  (разрывы) =  $G$  (-глюкоза) = 10. Промежуточными частицами, приводящими к этим большим конечным изменениям, могут быть менее стабильные или более реакционноспособные типы радикалов, чем те, которые наблюдались до сих пор с помощью ЭПР. Исследования ЭПР при низких температурах или непосредственно в процессе облучения представляют надежный путь дальнейших поисков. Выход наблюдаемых радикалов при облучении при  $77^\circ K$  составляет лишь 0,3 выхода при  $300^\circ K$ . В процентном отношении скорость образования радикалов, вероятно, еще ниже, так как при низких температурах большое значение имеет эффект клетки. Так же как и в других системах, разрывы цепи и деструкция глюкозы при низких температурах должны происходить значительно реже.

Усложненная кинетика исчезновения радикалов в целлюлозе подтверждает сделанный при изучении спектров вывод о присутствии нескольких типов радикалов. Кислород может реагировать практически со всеми возможными радикалами. Устойчивость радикалов в целлюлозе, находящейся на воздухе, довольно значительна, что указывает на относительно медленную диффузию кислорода в кристаллические области. Вода может служить в качестве вещества, реагирующего с целлюлозой, если она присутствует во время облучения. Если же ее добавляют после облучения, то ее основная роль состоит в облегчении диффузии в аморфные, а также в кристаллические области за счет набухания. Некоторые участки, по-видимому, устойчивы к действию воды. На это указывает ограниченное исчезновение радикалов и образование долгоживущих радикалов в присутствии воды. Такое действие воды отмечалось также при исследовании крахмала [152] и сахаров [202, 223].

### Ж. Полимеризация

Прямое определение с помощью ЭПР радикалов в ходе свободнорадикальной полимеризации пока еще не совсем успешно. При обычных экспериментальных скоростях полимеризации концентрация радикалов очень мала [30]. Однако при полимеризации в присутствии сшивающих агентов [15, 63] или в полужамороженном состоянии [95] наблюдались радикалы, ответственные за рост цепи. При полимеризации метилметакрилата структура наблюдаемых радикалов аналогична структуре радикалов, образующихся при облучении полимеров [13, 29—31, 63]. Некоторые полимеры выпадают из раствора в процессе полимеризации, при этом в осадке застревают или окклюдированы радикалы. Иногда это приводит к довольно высокой концентрации радикалов, что вызывает появление сильных спектров ЭПР [20, 91].

Исследования ЭПР в значительной мере способствовали выяснению структуры промежуточных частиц при анионной полимеризации. Подобно бензолу и другим ароматическим веществам, дающим отрицательные ионы с неспаренным электроном, изопрен, стирол, 1,1-дифенилен и другие мономеры [83, 109, 110, 111, 140, 159] образуют с натрием в подходящих растворителях при соответствующих условиях аддукты, дающие спектры ЭПР. Эти спектры содержат большое количество сверхтонких структур и поэтому позволяют получить обширную информацию. Однако точная роль наблюдаемых частиц в процессе полимеризации требует дополнительных исследований кинетики и механизма.

При катионной полимеризации едва ли можно наблюдать спектры ЭПР промежуточных частиц, если существующие теории кислотной полимеризации правильны. При этом типе полимеризации промежуточные частицы не имеют неспаренных электронов.

### 3. Другие исследования полимеров

Помимо  $\gamma$ -облучения и ультрафиолетового облучения, существуют другие методы образования радикалов в полимерах — механическая деструкция (вальцевание) [32, 36], окислительная деструкция и нагревание или обугливание. При механической деструкции образуются радикалы, которые были обнаружены с помощью ЭПР. Как правило, эти радикалы подобны тем, которые образуются при облучении, либо их спектры не имеют сверхтонкой структуры, необходимой для идентификации. В некоторых работах [64, 200] сообщается, что примесь кислорода может облегчать образование радикалов при термической обработке полимеров. Были предприняты некоторые попытки изучить вулканизацию каучука с помощью ЭПР [50, 51]. Был получен сигнал ЭПР, но он оказался недостаточным для обнаружения сверхтонкой структуры, необходимой для идентификации радикалов. Различные сигналы ЭПР дают также угли [90] и асфальты [65]. Уголь, образующийся при деструкции полимера, дает сигналы на определенных стадиях карбонизации.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Abraham R. J., Whiffen D. H., Trans. Faraday Soc., **54**, 1291 (1958).
2. Abraham R. J., Melville H. W., Whiffen D. H., Trans. Faraday Soc., **54**, 1133 (1958).
3. Abraham R. J., Ovenall D. W., Whiffen D. H., Trans. Faraday Soc., **54**, 1128 (1958).
4. Adam F. C., Weissman S. I., J. Am. Chem. Soc., **80**, 2057 (1958).

5. Adams M., Blois M. S., Sands R. H., J. Chem. Phys., 28, 774 (1958).
6. Alexander F. M., 14th Annual Instrument Automation Conference and Exhibit, Chicago, Illinois, September 1959.
7. Anderson D. H., Frank P. S., Gutowsky H. S., J. Chem. Phys., 32, 196 (1960).
8. Andrew E. R., Bersohn R., J. Chem. Phys., 18, 159 (1950).
9. Эндрю Э., Ядерный магнитный резонанс, Издатинлит, Москва, 1957.
10. Ard W. B., Shields H., Gordy W., J. Chem. Phys., 23, 1727 (1955).
11. Aston J. G., Gittler F. L., J. Chem. Phys., 23, 211 (1955).
12. Aston J. G., Zolki T. P., J. Am. Chem. Soc., 77, 804 (1955).
13. Aston J. G., Hu K. H., Gittler F. L., J. Am. Chem. Soc., 76, 4492 (1954).
14. Aston J. G., Zolki T. P., Wood J. L., J. Am. Chem. Soc., 77, 281 (1955).
15. Atherton N. M., Melville H. W., Whiffen D. H., Trans. Faraday Soc., 54, 1300 (1958).
16. Bateman J., Richards R. E., Fargow G., Ward I. M., Polymer, 1, 63 (1960).
17. Баженов Н. М., Волькенштейн М. В., Кольцов А. И., Хачатуров А. С., Высокомол. соед., 1, 1048 (1959).
18. Beljers H. G., Van der Kint L., Wieringen J. S., Phys. Rev., 95, 1683 (1954).
19. Benedek G. B., Purcell E. M., J. Chem. Phys., 22, 2003 (1954).
20. Берлин А. А., Высокомол. соед., 1, 1361 (1959).
21. Bersohn R., Nuclear and Electron Resonance, in Annual Reviews of Physical Chemistry, Vol. XI (Eyring H., Christensen C. J., Johnston H. S., Eds.) Annual Reviews, Inc., Palo Alto, Calif., 1950, p. 369—390.
22. Billings J. J., Nolle A. W., J. Chem. Phys., 29, 214 (1958).
23. Blinder S. M., J. Mol. Spectroscopy, 5, 17 (1960); J. Chem. Phys., 33, 748 (1960).
24. de Boer E., Weissman S. I., J. Am. Chem. Soc., 80, 4549 (1958).
25. Bovey F. A., Minnesota Mining and Manufacturing Co., частное сообщение, 1958.
26. Bovey F. A., Tiers G. V. D., Filipovich G., J. Polymer Sci., 38, 73 (1959).
27. Bovey F. A., Tiers G. V. D., J. Polymer Sci., 44, 173 (1960).
28. Bowers K. D., Kamper R. A., Lustig C. D., Proc. Phys. Soc., B70, 1176 (1957).
29. Бреслер С. Е., Казбеков Е. Н., Саминский Е. М., Высокомол. соед., 1, 132 (1959).
30. Бреслер С. Е., Казбеков Е. Н., Саминский Е. М., Rubber Chem. and Technol., 33, 469 (1960).
31. Бреслер С. Е., Казбеков Е. Н., Саминский Е. М., Высокомол. соед., 1, 1374 (1959).
32. Бреслер С. Е., Журков С. Н., Казбеков Е. Н., Саминский Е. М., Томашевский Е. Е., Журн. техн. физики, 29, 358 (1959).
33. Brown D. W., Wall L. A., неопубликованные данные.
34. Buck H. M., Lupinski J. H., Oosterhoff L. J., Mol. Phys., 1, 196 (1958).
35. Burrell E. J., J. Chem. Phys., 32, 955 (1960).
36. Бутягин П. Ю., Берлин А. А., Калмансон А. Е., Блюменфельд Л. А., Высокомол. соед., 1, 865 (1959).
37. Calvin M., Sogo P. V., Science, 125, 449 (1957).
38. Черняк Н. Я., Бубнов Н. Н., Воеводский В. В., Полак Л. С., Цветков Ю. Д., ДАН СССР, 120, № 2, 346 (1958).
39. Cochran E. L., Bowers V. A., Foner S. N., Jen C. K., Phys. Rev. Letters, 2, № 2 (January 15, 1959).
40. Cole T., Harding J. T., J. Chem. Phys., 28, 993 (1958).
41. Cole T., Harding J. T., Pellam J. R., Yost D. M., J. Chem. Phys., 27, 593 (1957).
42. Cole T., Heller C., McConnell H. M., Proc. Nat. Acad. Sci., 45, 525 (1959).
43. Cole T., McConnell H. M., J. Chem. Phys., 29, 451 (1958).
44. Cole T., Pritchard H. O., Davidson N. R., McConnell H. M., Mol. Phys., 1, 406 (1958).
45. Collins R. L., J. Polymer Sci., 27, 67 (1958).
46. Combrisson J., Uebbersfeld J., C. R., 238, 1397 (1954).
47. Conference (London) on Motional Narrowing of Proton Resonance Lines, April 1959, Archives des Sciences de Geneve, Vol. XII, fascicule special, p. 1—245.

48. Конрой Г., в книге «Успехи органической химии», т. 2 (Рафаэл Р., Тэйлор Э., Вайнберг Г., ред.), Издательство «Лит», Москва, 1964, стр. 255.
49. Corio P. L., *Chem. Revs.*, **4**, 363 (1960).
50. Догадкин Б. А., Шершнева В. А., *Высокомолекулярное соединение*, **1**, 58 (1959).
51. Догадкин Б. А., Шершнева В. А., *Колл. журн.*, **21**, 244 (1959).
52. Fairbank W. M., Ard W. B., Dohnelt H. G., Gordy W., Williams S. R., *Phys. Rev.*, **92**, 208; **95**, 566 (1953).
53. Feher G., *Phys. Rev.*, **103**, 834 (1956).
54. Feher G., *Bell System Tech. J.*, **36**, 449 (1957).
55. Fessenden R. W., Schuler R. H., *J. Chem. Phys.*, **33**, 935 (1960).
- 55a. Fischer H., Hellwege K. H., Johnson U., *Koll.-Z.*, **170**, 61 (1960).
- 55b. Florin R. E., Brown D. W., Wall L. A., *Electron Spin Resonance Studies of Gamma-Irradiated Small Molecules at 4° K and 77° K*, Paper Presented at Fifth International Symposium on Free Radicals, Uppsala, Sweden, July 6—7, 1961.
56. Florin R. E., Wall L. A., *неопубликованные данные*.
57. Florin R. E., Wall L. A., Brown D. W., *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1304 (1960).
- 57a. Florin R. E., Wall L. A., Brown D. W., *Electron Spin Resonance Spectra of Aged Gamma-Irradiated Polystyrene*, Paper Presented at 140th Meeting of the American Chemical Society, Chicago, Ill., September 3—8, 1961.
58. Flournoy J. M., Baum L. H., Siegel S., *Rev. Sci. Instr.*, **31**, 1133 (1960).
59. Foner S. N., Cochran E. L., Bowers V. A., Jen C. K., *Phys. Rev. Letters*, **1**, № 3, August 1, 1958.
60. Foner S. N., Jen C. K., Cochran E. L., Bowers V. A., *J. Chem. Phys.*, **28**, 351 (1958).
61. Forman A., Murrell J. N., Orgel L. E., *J. Chem. Phys.*, **31**, 1129 (1959).
62. Fraenkel G. K., *Symposium on Recent Developments in Research Methods and Instrumentation*, 7th Annual Research Equipment Exhibit, May 1957.
63. Fraenkel G. K., Hirshon J. M., Walling C., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3606 (1954).
64. Frait J., *Czechoslov. J. Phys.*, **31**, 551 (1957).
65. Friedel R. A., *J. Chem. Phys.*, **31**, 280 (1959).
66. Fujimoto M., Ingram D. J. E., *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1304 (1958).
67. Fuschillo N., Krauthopf D. W., Sauer J. A., *Bull. Am. Phys. Soc.*, Ser. II, **3**, 131 (1957).
68. Fuschillo N., Rhian E., Sauer J. A., *J. Polymer Sci.*, **25**, 38 (1957).
69. Fuschillo N., Sauer J. A., *J. Appl. Phys.*, **28**, 1073 (1957).
70. Fuschillo N., Sauer J. A., *Bull. Am. Phys. Soc.*, Ser. II, **4**, 187 (1959).
71. Ghosh D. K., Whiffen D. H., *Mol. Phys.*, **2**, 285 (1959).
72. Gordy W., McCormick C. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3243 (1956).
73. Gouterman M., Moffitt W., *J. Chem. Phys.*, **30**, 1107, 1369 (1959).
74. de Groot M. S., Van der Waals J. H., *Mol. Phys.*, **3**, 190 (1960).
75. Gutowsky H. S., Meyer L. H., *J. Chem. Phys.*, **21**, 2122 (1953).
76. Gutowsky H. S., Rutledge R. L., Hunsberger I. M., *J. Chem. Phys.*, **29**, 1183 (1958).
77. Gutowsky H. S., Saika A., Takeda M., Woessner D. E., *J. Chem. Phys.*, **27**, 534 (1957).
78. Hamerka H. F., *J. Chem. Phys.*, **31**, 315 (1959).
79. Hashi T., Hirai A., Sasaki M., Kawai T., *Mem. Coll. Sci., Univ. Kyoto*, **A29**, 205 (1959).
80. Hatton J., Rollin B. V., *Proc. Roy. Soc.*, **199A**, 222 (1949).
81. Higuchi J., Shida S., Kusaka R., Miyamae T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 1232 (1960).
82. Higuchi J., Aono S., *J. Chem. Phys.*, **32**, 52 (1960).
83. Hirota K., Kuwata K., Morigaki K., *Bull. Chem. Soc., Japan*, **31**, 538 (1958); **32**, 99 (1958).
84. Hirshberg Y., Weissman S. I., *J. Chem. Phys.*, **28**, 739 (1958).
85. Hoijtink G. J., *Mol. Phys.*, **1**, 157 (1958).
86. Holroyd L. V., Codrington R. S., Mrowca B. A., Guth E., *J. Appl. Phys.*, **22**, 696 (1951).
87. Hukuda K., *Mem. Fac. Sci., Kyusyu Univ. Ser. B*, **3**, 41 (1960).
88. Hutchison C. A., Mangum B. W., *J. Chem. Phys.*, **29**, 952 (1958).
- 88a. Ingalls R. B., Wall L. A., *J. Chem. Phys.*, **35**, 370 (1961).
86. Ingalls R. B., Wall L. A., *ESR Observations of the Rates of Formation and*

- Reaction of Free Radicals Produced by Hydrogen Atom Bombardment of Polystyrene, Paper Presented at Fifth International Symposium on Free Radicals, Uppsala, Sweden, July 6-7, 1961.
89. Инграм Д., Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, Издательство, Москва, 1961.
  90. Ingram D. J. E., Austen D. E. G., *Ind. Carbon and Graphite*, **1958**, 19.
  91. Ingram D. J. E., Symons M. C. R., Townsend M. G., *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 409 (1958).
  92. Jen C. K., *Electron Spin Resonance Studies of Trapped Radicals, in Formation and Trapping of Free Radicals* (Bass A. M., Broida H. P., Eds.), Academic Press, New York, 1960.
  93. Jen C. K., Foner S. N., Cochran E. L., Bowers V. A., *Phys. Rev.*, **104**, 846 (1956).
  94. Jen C. K., Foner S. N., Cochran E. L., Bowers V. A., *Phys. Rev.*, **112**, 1169 (1958).
  95. Кабанов В. А., Сергеев Г. В., Зубов В. П., Каргин В. А., *Высокомолекуляр. соед.*, **1**, 1859 (1960).
  96. Karplus M., *J. Chem. Phys.*, **30**, 15 (1959).
  97. Kashiwabara H., Shinohara K., *J. Phys. Soc. Japan*, **15**, 1129 (1960).
  98. Kawai T., Sasaki M., Hirai A., Hashi T., Odajima A., *J. Phys. Soc. Japan*, **15**, 1700 (1960).
  99. Kern R. J., Partinger J. V., *Nature*, **185**, 236 (1960).
  100. Kivelson D., *J. Chem. Phys.*, **33**, 1094 (1960).
  101. Кон Н., Blois M. S., Jr., *J. Chem. Phys.*, **28**, 743 (1958).
  102. Корицкий А. Т., Молин Ю. Н., Шамшев В. Н., Бубен Н. Я., Воеводский В. В., *Высокомолекуляр. соед.*, **1**, 1182 (1959).
  103. Kosfeld R., Jenckel E., *Koll.-Z.*, **165**, 136 (1959); *Z. Elektrochem.*, **63**, 1009 (1959).
  104. Креевой М., *Tetrahedron*, **2**, 354 (1958).
  105. Kubota T., Takamura T., *Bull. Chem. Soc., Japan*, **33**, 70 (1960).
  106. Kuri Z., Ueda H., Shida S., *J. Chem. Phys.*, **32**, 371 (1960).
  107. Kusumoto H. J., *J. Phys. Soc. Japan*, **12**, 826 (1957).
  108. Kusumoto H., Lawrenson I. J., Gutowsky H. S., *J. Chem. Phys.*, **32**, 724 (1960).
  109. Kuwata K., Ishida S., Hirota K., *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **80**, 25 (1959).
  110. Kuwata K., Morigaki K., Hirota K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 538 (1958); **32**, 99 (1959); **32**, 895 (1959).
  111. Kuwata K., Morigaki K., Hirota K., Itoh J., Sen-i Kagaku Kenkyusho Kokaku (Osaka Univ.), **12**, 9 (1959).
  112. Lambe J., Ager R., *Rev. Sci. Instr.*, **30**, 599 (1959).
  113. Lawson A. W., Smith G. E., *Rev. Sci. Instr.*, **30**, 989 (1959).
  114. Lawton E. J., Balwit J. S., Powell R. S., *J. Chem. Phys.*, **33**, 395, 405 (1960).
  115. Leane J. B., Richards R. E., *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 707 (1959).
  116. Libby D., Ormerod M. G., Charlesby A., *Polymer*, **1**, 212 (1960).
  117. Livingston R., Ghormley J., Zeldes H., *J. Chem. Phys.*, **24**, 483 (1956).
  118. Livingston R., Zeldes H., Taylor E. H., *Phys. Rev.*, **94**, 725 (1954).
  119. Livingston R., Zeldes H., Taylor E. H., *Disc. Faraday Soc.*, № 19 (1955).
  120. Losche A., *Koll.-Z.*, **165**, 116 (1959).
  121. Lothe J. J., Eia G., *Acta Chem. Scand.*, **12**, 1535 (1958).
  122. Loy B. R., *J. Polymer Sci.*, **44**, 341 (1960).
  123. Lykos P. G., *J. Chem. Phys.*, **32**, 625 (1960).
  124. Matheson M. S., Smaller B., *J. Chem. Phys.*, **23**, 521 (1955).
  125. Matsugashita T., Shinohara K., *J. Chem. Phys.*, **32**, 954 (1959).
  126. Matsunaga Y., McDowell C. A., *Proc. Chem. Soc.*, **1960**, 175.
  127. McCall D. W., Slichter W. P., *J. Polymer Sci.*, **26**, 171 (1957).
  128. McConnell H. M., *J. Chem. Phys.*, **28**, 1188 (1958); **29**, 1422 (1958).
  129. McConnell H. M., Chestnut D. B., *J. Chem. Phys.*, **28**, 107 (1958).
  130. McConnell H. M., Holm C. H., *J. Chem. Phys.*, **28**, 749 (1958).
  131. McConnell H. M., Robertson R. E., *J. Phys. Chem.*, **61**, 1018 (1957).
  132. McConnell H. M., Strathdee J., *Mol. Phys.*, **2**, 129 (1959).
  133. McConnell H. M., Heller C., Cole T., Fessenden R. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 766 (1960).

134. McCormick G., Gordy W., *J. Phys. Chem.*, **62**, 783 (1958).
135. McLachlan A. D., *Mol. Phys.*, **1**, 233 (1958).
136. Meiboom S., *Z. Elektrochem.*, **64**, 50 (1960).
137. Miyagawa I., Gordy W., *J. Chem. Phys.*, **32**, 255 (1960).
138. Miyake A., *J. Phys. Soc. Japan.*, **15**, 1057 (1960).
139. Moessen G. W., Aston J. G., Aschah R. G., *J. Chem. Phys.*, **22**, 2096 (1954).
140. Morigaki K., Kuwata K., Hirota K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 952, 958 (1960).
141. Naylor R. E., Lasoki S. N., *J. Polymer Sci.*, **44**, 1 (1960).
142. Nolle A. W., Billings J. J., *J. Chem. Phys.*, **30**, 84 (1959).
143. Nolle A. W., Mahendroo P. P., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **11**, 4, 170 (1959).
144. Odajima A., Sauer J. A., Woodward A. E., *J. Polymer Sci.*, **57**, 107 (1962).
145. Odajima A., *Rept. Progr. Polymer Physics Japan*, **11**, 119 (1959); *J. Phys. Soc., Japan*, **14**, 777 (1959).
146. Odajima A., Sohma J., Koike M., *J. Chem. Phys.*, **23**, 1959 (1955).
147. Odajima A., Sohma J., Koike M., *J. Phys. Soc. Japan*, **12**, 272 (1957).
148. Ohnishi S., Kashiwagi M., Nitta I., *Isotopes and Radiation (Japan)*, **1**, 209 (1958).
149. Ohnishi S. I., Kashiwagi M., Ikeda Y., Nitta I., *Isotopes and Radiation (Japan)*, **1**, 210 (1958).
150. Ohnishi S. I., Kashiwagi M., Ikeda Y., Nitta I., *Electron Spin Resonance Study of Radiation Chemistry of High Polymers*, Abstract of Paper Presented at International Conference on the Application of Large Radiation Sources in Industry, International Atomic Energy Agency, Warsaw, Poland, September 5—11, 1959.
151. Ohnishi S. I., Nitta I., *J. Polymer Sci.*, **38**, 451 (1959).
152. O'Meara J. P., Shaw T. M., *Food Technol.*, **11**, 132 (1957).
153. O'Meara J. P., Truby F. K., Shaw T. M., *Food Res.*, **22**, 96 (1957).
154. Ovenall D. W., *J. Polymer Sci.*, **39**, 21 (1959).
155. Pake G. E., *Am. J. Phys.*, **18**, 438, 473 (1950).
156. Pake G. E., Tuttle T. R., Jr., *Phys. Rev. Letters*, **3**, №9 (November 1959).
157. Pastor R. C., Brown T. H., Turkevich J., Weil J. A., *Phys. Rev.*, **102**, 918 (1956).
158. Pastor R. C., Hoskins R. H., *J. Chem. Phys.*, **32**, 264 (1960).
159. Phillips W. D., *J. Chem. Phys.*, **33**, 626 (1960).
160. Piette L. H., Rempel R. C., Weaver H. E., Flournoy J. M., *J. Chem. Phys.*, **30**, 1623 (1959).
161. Poole C. P., Jr., Anderson R. S., *J. Chem. Phys.*, **31**, 346 (1959).
162. Pople J. A., Schneider W. G., Bernstein H. J., *Can. J. Chem.*, **35**, 1960 (1957).
163. Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Н., *Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения*, Издатинлит, Москва, 1962.
164. Powles J. G., *J. Polymer Sci.*, **22**, 79 (1956).
165. Powles J. G., *Polymer*, **1**, 219 (1960).
166. Powles J. G., *Proc. Phys. Soc.*, **69**, 281 (1956).
167. Powles J. G., Kail A. E., *J. Polymer Sci.*, **31**, 183 (1958).
168. Powles J. G., Suszczynski K., *Physica*, **25**, 455 (1959).
169. Purcell E. M., Torrey H. C., Pound R. V., *Phys. Rev.*, **69**, 37 (1946).
170. Radford H. E., *Bull. Am. Phys. Soc.*, Ser. 2, **3**, 325 (1958).
171. Radford H. E., *Nuovo Cimento*, **14**, 245 (1959).
172. Radford H. E., Rice F. O., *J. Chem. Phys.*, **33**, 774 (1960).
173. Rexroad H. N., Gordy W., *J. Chem. Phys.*, **30**, 399 (1959).
- 173a. Rexroad H. N., Gordy W., *Bull. Am. Phys. Soc.* **11**, 2, 227 (1957).
174. Richards R. E., *Endeavour*, **16**, 185 (1957).
175. Робертс Дж., *Ядерный магнитный резонанс*, Издатинлит, Москва, 1961.
176. Runyan W. R., Nolle A. W., *J. Chem. Phys.*, **27**, 1081 (1957).
177. Sands R. H., *Phys. Rev.*, **99**, 1222 (1955).
178. Sasaki M., Kawai T., Hirai A., Hashi T., Odajima A., *J. Phys. Soc. Japan*, **15**, 1652 (1960).
179. Sauer J. A., Woodward A. E., *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 88 (1960).
180. Sauer J. A., Woodward A. E., Fuschillo N., *J. Appl. Phys.*, **30**, 1488 (1959).
181. Sauer J. A., Wall R. A., Fuschillo N., Woodward A. E., *J. Appl. Phys.*, **29**, 1385 (1958).

182. Shields H., Ard W. B., Gordy W., *Bull. Am. Phys. Soc. II*, **2**, 227 (1957).
183. Shields H., Gordy W., *J. Phys. Chem.*, **62**, 789 (1958).
184. Shinohara Y., Tomioka K., *J. Polymer Sci.*, **44**, 159 (1960).
185. Shull E. R., Wood J. L., Rank D. H., *J. Chem. Phys.*, **22**, 1191 (1954).
186. Siegel S., Baum L. H., Skolnik S., Flournoy J. M., *J. Chem. Phys.*, **32**, 1249 (1960).
187. Sinnott K. M., *J. Polymer Sci.*, **42**, 3 (1960).
188. Slichter W. P., *J. Polymer Sci.*, **24**, 173 (1957).
189. Slichter W. P., *Fortschr. Hochpolym. Forschung*, **1**, 35 (1958).
190. Slichter W. P., *J. Soc. Plastics Eng.*, **15**, 103 (1959).
191. Slichter W. P., *Magnetic Resonance Studies of Glasses, in Non-Crystalline Solids* (Frechette V. D., Ed.), John Wiley and Sons, Inc., New York, 1960, Chap. 8, p. 199—231.
192. Slichter W. P., Mandell E. R., *J. Phys. Chem.*, **62**, 334 (1958).
193. Slichter W. P., Mandell E. R., *J. Appl. Phys.*, **29**, 1438 (1958).
194. Slichter W. P., McCall D. W., *J. Polymer Sci.*, **25**, 230 (1957).
195. Smaller B., Matheson M. S., *J. Chem. Phys.*, **28**, 1169 (1958).
196. Smaller B., Matheson M. S., Yasaitis E. L., *Phys. Rev.*, **94**, 202 (1954).
197. Smith J. A., *Disc. Faraday Soc.*, **19**, 207 (1955).
198. Sternlicht H., *J. Chem. Phys.*, **33**, 1128 (1960).
199. Tamura N., *J. Phys. Soc. Japan*, **15**, 943 (1960).
200. Tkac A., Kello V., *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1211 (1959).
201. Tolansky S., *Hyperfine Structure in Line Spectra and Nuclear Spin*, Methuen and Co., Ltd., London, 1948.
202. Truby F. K., Storey W. H., Jr., *J. Chem. Phys.*, **31**, 857 (1959).
203. Цветков Ю. Д., Лебедев Я. С., Воеводский В. В., *Высокомол. соед.*, **1**, 1519, 1634 (1959).
204. Цветков Ю. Д., Молин Ю. Н., Воеводский В. В., *Высокомол. соед.*, **1**, 1805 (1959).
205. Цветков Ю. Д., Бубнов Н. Н., Макульский М. А., Лазуркин Ю. С., Воеводский В. В., *ДАН СССР*, **122**, 1053 (1958).
206. Ungar I. S., Gager W. B., Leininger R. I., *J. Polymer Sci.*, **44**, 295 (1960).
207. Van Vleck J. H., *Phys. Rev.*, **74**, 1168 (1948).
208. Varian Associates, *Nuclear Magnetic Resonance and Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy Workshop*, Palo Alto, Calif., October 30-November 1, 1957.
209. Venkataraman B., Fraenkel G. K., *J. Phys. Chem.*, **77**, 2707 (1955); *J. Chem. Phys.*, **24**, 737 (1955).
210. Wall L. A., *ASTM Symposium on Materials in Nuclear Application*, Spec. Tech. Publ. № 276, p. 208, 1959.
211. Wall L. A., Brown D. W., Florin R. E., *J. Chem. Phys.*, **30**, 602 (1959).
212. Wall L. A., Brown D. W., Florin R. E., *J. Phys. Chem.*, **63**, 1702 (1959).
213. Walsh W. M., Jr., *Phys. Rev.*, **114**, 1473 (1960).
214. Walters G. K., Fairbank W., *Phys. Rev.*, **103**, 263 (1956).
215. Ward I. M., *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 648 (1960).
216. Watanabe T., *J. Phys. Soc. Japan*, **13**, 1063 (1958).
217. Waugh J. S., Humphrey F. B., Yost D. M., *J. Phys. Chem.*, **57**, 486 (1953).
218. Weil J. A., Anderson J. H., *J. Chem. Phys.*, **28**, 864 (1958).
219. Weissman S. I., *J. Chem. Phys.*, **25**, 890 (1956); **29**, 1189 (1958).
220. Weissman S. I., *Z. Elektrochem.*, **64**, 47 (1960).
221. Weissman S. I., Tuttle T. R., de Boer E., *J. Phys. Chem.*, **61**, 28 (1957).
222. Whiffen D. H., *Quart. Rev.*, **12**, 250 (1958).
223. Williams D., Schmidt B., Wolfrom M. L., Michelakis A., McCabe L. J., *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, **45**, 1744 (1959).
224. Wilson C. W., Pake G. E., *J. Polymer Sci.*, **10**, 503 (1953).
225. Wilson C. W., Pake G. E., *J. Chem. Phys.*, **27**, 115 (1957).
226. Windle J. J., *J. Chem. Phys.*, **31**, 859 (1959).
227. Zimmerman J., *J. Appl. Polymer Sci.*, **2**, 181 (1959); *J. Polymer Sci.*, **43**, 193 (1960).

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . .	5
<b>I. Молекулярные веса и размеры молекул</b> ( <i>С. Г. Вайсберг, С. Ротман, М. Уэйлс</i> )	<b>7</b>
I. Введение . . . . .	7
II. Основные положения . . . . .	7
1. Средние молекулярные веса . . . . .	7
2. Распределение по молекулярным весам . . . . .	8
3. Коллигативные свойства . . . . .	11
III. Фракционирование . . . . .	12
IV. Вискозиметрия . . . . .	17
1. Основные положения . . . . .	17
2. Капиллярный вискозиметр . . . . .	18
3. Интерпретация данных по характеристической вязкости . . . . .	20
4. Определение вязкости . . . . .	22
5. Меры предосторожности при вискозиметрии . . . . .	24
V. Осмометрия . . . . .	25
1. Теория . . . . .	25
2. Зависимость осмотического давления от концентрации . . . . .	26
3. Определение осмотического давления . . . . .	27
4. Подбор мембраны . . . . .	30
VI. Рассеяние света . . . . .	31
1. Теория . . . . .	31
2. Определение размера частицы . . . . .	33
3. Измерение рассеяния света . . . . .	36
4. Осадительная турбидиметрия . . . . .	41
VII. Ультрацентрифугирование . . . . .	45
1. Введение . . . . .	45
2. Теория . . . . .	46
3. Седиментация границы раздела между раствором и растворителем . . . . .	46
4. Седиментационное равновесие в смеси полимер-гомологов . . . . .	58
5. Промежуточное состояние . . . . .	62
6. Типичные примеры определения молекулярного веса . . . . .	63
Л и т е р а т у р а . . . . .	65
<b>II. Дифракция рентгеновских лучей</b> ( <i>А. С. Познер</i> ) . . . . .	<b>71</b>
I. Введение . . . . .	71
II. Теоретические основы . . . . .	71
1. Кристаллография . . . . .	71
2. Дифракция рентгеновских лучей . . . . .	72
III. Рентгенографические измерения . . . . .	73
1. Кристаллические вещества . . . . .	73
2. Волокнистые и аморфные вещества . . . . .	81
IV. Некоторые вопросы, связанные с исследованием полимеров . . . . .	84



1. Кристалличность полимеров . . . . .	84
2. Установление структуры кристаллов . . . . .	86
3. Смеси кристаллических и аморфных областей . . . . .	88
4. Ориентация кристаллитов в полимерах . . . . .	89
5. Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами . . . . .	91
Л и т е р а т у р а . . . . .	93
<b>III. Оптические методы (А. Ф. Форзиати) . . . . .</b>	<b>95</b>
I. Введение . . . . .	95
II. Показатель преломления . . . . .	95
1. Теория . . . . .	95
2. Приборы . . . . .	97
3. Измерения . . . . .	105
4. Приложения . . . . .	116
III. Двойное лучепреломление . . . . .	116
1. Теория . . . . .	118
2. Измерение . . . . .	119
3. Двойное лучепреломление в оптическом методе исследования напряжений . . . . .	122
4. Двойное лучепреломление в потоке . . . . .	125
IV. Дихроизм . . . . .	125
V. Вращение плоскости поляризации . . . . .	126
1. Теория . . . . .	126
2. Измерения . . . . .	129
VI. Прозрачность и мутность . . . . .	131
Л и т е р а т у р а . . . . .	131
<b>IV. Дифференциальный термический анализ (Х. Э. Киссингер, С. Б. Ньюмен) . . . . .</b>	<b>135</b>
I. Введение . . . . .	135
II. Основные положения . . . . .	136
III. Аппаратура . . . . .	136
IV. Применение к органическим веществам . . . . .	139
V. Применение к полимерам . . . . .	141
1. Реакции образования смол . . . . .	141
2. Теплоты полимеризации . . . . .	144
3. Степень кристалличности . . . . .	147
4. Температуры перехода . . . . .	147
5. Механизм деструкции . . . . .	149
6. Идентификация . . . . .	150
VI. Потенциальные возможности ДТА . . . . .	150
Л и т е р а т у р а . . . . .	150
<b>V. Пиролиз (Л. А. Уолл) . . . . .</b>	<b>152</b>
I. Введение . . . . .	152
1. Роль термического разложения в анализе . . . . .	152
2. Классические исследования структуры полимеров с помощью пиролиза . . . . .	153
II. Теоретический анализ деструкции полимеров . . . . .	155
1. Процессы, протекающие по закону случая . . . . .	155
2. Цепные реакции . . . . .	162
III. Пиролиз гомополимеров . . . . .	171
1. Механизмы деструкции . . . . .	176

	2. Энергии активации . . . . .	190
	3. Разложение боковых групп . . . . .	191
IV.	Пиролиз сополимеров . . . . .	192
	1. Влияние структуры на продукты разложения . . . . .	192
	2. Выход мономеров при пиролизе различных сополимеров . . . . .	196
	3. Кинетика деструкции сополимеров . . . . .	201
V.	Измерение скоростей деструкции полимеров . . . . .	202
	1. Гравиметрический метод . . . . .	202
	2. Метод давления летучих веществ . . . . .	204
	Обозначения . . . . .	206
Л и т е р а т у р а	. . . . .	207
<b>VI.</b>	<b>Масс-спектрометрия (Л. А. Уолл)</b> . . . . .	<b>209</b>
	I. Введение . . . . .	209
	II. Основные положения . . . . .	209
	III. Масс-спектрометр с разделением по времени пролета . . . . .	210
	IV. Измерение продуктов пиролиза полимеров . . . . .	212
	1. Раздельный пиролиз . . . . .	212
	2. Пиролиз внутри масс-спектрометра . . . . .	215
	V. Масс-спектры сложных молекул . . . . .	216
	VI. Масс-спектры пиролизованных полимеров . . . . .	219
	VII. Масс-спектры дейтерированных полимеров . . . . .	220
	VIII. Радиоллиз, фотолиз, окисление . . . . .	223
Л и т е р а т у р а	. . . . .	224
<b>VII.</b>	<b>Ультрафиолетовая спектрофотометрия (М. Трайон, Э. Горовиц)</b> . . . . .	<b>226</b>
	I. Введение . . . . .	226
	II. Основные положения . . . . .	226
	III. Приборы . . . . .	227
	1. Спектрометры . . . . .	227
	2. Детекторы . . . . .	228
	IV. Приготовление образцов . . . . .	228
	1. Растворы . . . . .	228
	2. Пленки . . . . .	230
	3. Таблетки . . . . .	231
	4. Пиролиз . . . . .	234
	V. Применение к анализу . . . . .	235
	1. Качественный анализ . . . . .	235
	2. Количественный анализ . . . . .	236
Л и т е р а т у р а	. . . . .	242
<b>VIII.</b>	<b>Инфракрасная спектрофотометрия (М. Трайон, Э. Горовиц)</b> . . . . .	<b>244</b>
	I. Введение . . . . .	244
	II. Основные положения . . . . .	245
	III. Приборы . . . . .	246
	1. Источники инфракрасного света . . . . .	246
	2. Монохроматоры . . . . .	248
	3. Детекторы . . . . .	250
	4. Фотометры . . . . .	250
	IV. Приготовление образцов . . . . .	251
	1. Пленки . . . . .	251
	2. Растворы . . . . .	53

3. Пасты (суспензии) . . . . .	257
4. Таблетки . . . . .	258
5. Пироллиз . . . . .	260
V. Качественное применение . . . . .	270
VI. Количественное применение . . . . .	273
1. Применение закона Ламберта . . . . .	273
2. Применение закона Бэера . . . . .	276
VII. Поляризованное инфракрасное излучение . . . . .	278
VIII. Спектры комбинационного рассеяния . . . . .	279
Л и т е р а т у р а . . . . .	280
<b>IX. Флуоресценция (А. Ф. Форзиати) . . . . .</b>	<b>284</b>
I. Введение . . . . .	284
II. Основные положения . . . . .	284
III. Источники ультрафиолетового излучения . . . . .	285
IV. Детекторы флуоресценции . . . . .	288
V. Применение к анализу . . . . .	290
1. Различение полимеров и добавок . . . . .	290
2. Различение текстильных волокон . . . . .	293
3. Натуральный и синтетические каучуки . . . . .	301
4. Добавки в вулканизатах . . . . .	302
5. Определение молекулярного веса . . . . .	302
Л и т е р а т у р а . . . . .	303
<b>X. Хроматография (Дж. М. Кассел) . . . . .</b>	<b>306</b>
I. Введение . . . . .	306
II. Общие методы . . . . .	306
1. Проявительный анализ . . . . .	307
2. Вытеснительное проявление . . . . .	308
3. Фронтальный анализ . . . . .	309
III. Методики и аппаратура . . . . .	310
1. Адсорбция . . . . .	310
2. Распределительная хроматография . . . . .	312
3. Ионный обмен . . . . .	313
4. Специальные методы для растворов твердых веществ . . . . .	313
5. Газовая (парофазная) хроматография . . . . .	315
IV. Трудности в хроматографии полимеров . . . . .	322
V. Применение к полимерным веществам . . . . .	323
1. Фракционирование . . . . .	323
2. Разделение природных полимеров . . . . .	331
3. Идентификация полимеров . . . . .	332
4. Анализ полимерных материалов . . . . .	336
Л и т е р а т у р а . . . . .	340
<b>XI. Полярография (Г. М. Брауэр) . . . . .</b>	<b>343</b>
I. Введение . . . . .	343
II. Основные положения . . . . .	344
1. Теория . . . . .	344
2. Типы токов, получаемых на КРЭ . . . . .	346
3. Амперометрическое титрование . . . . .	352
III. Аппаратура . . . . .	353
1. Полярографы . . . . .	353

	2. Индикаторные электроды . . . . .	357
	3. Электроды сравнения . . . . .	359
IV. Анализ	органических соединений . . . . .	359
	1. Область применения . . . . .	359
	2. Приготовление растворов для исследования . . . . .	361
	3. Общие методические приемы . . . . .	363
V. Анализ	полимеров и полимерных компонентов . . . . .	366
	1. Ненасыщенные углеводороды . . . . .	375
	2. Спирты, гликоли и фенолы . . . . .	377
	3. Альдегиды . . . . .	378
	4. Кетоны . . . . .	379
	5. Кислоты и производные кислот . . . . .	379
	6. Галогенопроизводные . . . . .	384
	7. Аминокислоты и их производные . . . . .	385
	8. Нитрилы . . . . .	387
	9. Азосоединения . . . . .	388
	10. Перекиси и гидроперекиси . . . . .	388
	11. Серусодержащие соединения . . . . .	391
	12. Определение молекулярного веса . . . . .	399
Л и т е р а т у р а . . . . .		400
XII. Магнитная резонансная спектроскопия (Л. А. Уолл, Р. Э. Флорин) . . . . .		407
I. Введение . . . . .		407
II. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) . . . . .		408
	1. Принципы ЯМР . . . . .	408
	2. Релаксационная спектроскопия (ЯМР низкого разрешения) . . . . .	412
	3. Релаксационная спектроскопия полимеров . . . . .	420
	4. ЯМР высокого разрешения . . . . .	424
	5. ЯМР высокого разрешения полимеров . . . . .	430
III. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) . . . . .		432
	1. Принципы ЭПР . . . . .	432
	2. Методика измерений . . . . .	437
	3. ЭПР атомов и малых свободных радикалов . . . . .	440
	4. ЭПР полимеров . . . . .	443
Л и т е р а т у р а . . . . .		462

### Аналитическая химия полимеров, т. 2

Редактор В. Н. ШЕМАНИНА

Художник А. В. Шипов. Технический редактор А. Д. Хомяков. Корректор Т. Г. Вульф

Сдано в производство 5/V 1965 г. Подписано к печати 7/IX 1965 г. Бумага 70×108<sup>1/16</sup> = 14,75 бум. л. 41,30 печ. л., Уч.-изд. л. 37,46. Изд. № 3/2326 Цена 2 р. 82 к. Зак. 1068.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»  
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 16 Главполиграфпрома Государственного комитета Совета Министров СССР по печати. Москва, Трехпрудный пер., д. 9