

19. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Гидразиды фосфиновых и фосфорных кислот // Журн. общ. химии. - 1973. - Т. 43. - Вып. 10. - С. 2194-2198.
20. Kreuzkamp N., Schindler H. // Arch. Pharm. - 1960. - Bd 293. - N 3. - S. 296-305.
21. Янчук Н.И., Балух В.М. Общий основной катализ пиридином в реакции образования фосфорсодержащих тиосемикарбазидов // Журн. общ. химии. - 1984. - Т. 45. - Вып. 12. - С. 2663-2669.
22. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969. - 248 с.

Поступило до Редакції 11.04.2002 р.

Л.Д. Масленникова¹, Ф.Г. Фабуляк²

¹ **Київський державний торговельно-економічний університет**

² **Національний технічний університет України**

“Київський політехнічний інститут”

УДК 541.678

ВПЛИВ МОЛЕКУЛЯРНИХ ВЗАЄМОДІЙ НА ЗМІНУ ТЕМПЕРАТУРИ ДЕБАЯ В СУМІШАХ ПОЛІМЕРІВ ТРЬОХВИМІРНИЙ ПОЛІІЗОПРЕН – ПОЛІВІНІЛАЦЕТАТ

Полімерні тіла здатні переносити теплоту від більш нагрітих елементів до менш нагрітих. Як відомо цей ефект зв'язаний з теплопровідністю, яка кількісно характеризується коефіцієнтом теплопровідності λ , а тепловий потік q виражається через λ і градієнт температури наступним співвідношенням

$$q = - \lambda \text{ grad } T$$

Коефіцієнт теплопровідності λ характеризує теплопровідність матеріалу, теоретичний розгляд якої для полімерів розглядається з використанням уявлень, розроблених для твердих діелектриків. Згідно цих уявлень [1], теплопровідність обумовлена розповсюдженням і розсіюванням пружних хвиль (фононів), які спонукаються тепловими коливаннями складових частин тіла.

Враховуючи те, що за рахунок фонон-фононних взаємодій і фонон-дефектних коливання структурних одиниць буде колективним, а при деякій характеристичній температурі Дебая на температурній залежності λ спостерігається максимум, представляє інтерес провести дослідження суміші полімерів з суттєво різною хімічною природою по полярності.

З другої точки зору базуючись на напівемпіричних теоріях теплопровідності рідин, де трактується теплопередача між сусідніми атомами і макромолекулами через хімічні зв'язки або фізичні контакти з урахуванням того припущення, що тепловий опір ковалентних хімічних зв'язків на порядок менший опору фізичних контактів, а максимум λ проявляється при температурі склування, вивчення вище указаних механізмів теплопровідності для досліджуваних сумішей полімерів дає можливість оцінити молекулярні взаємодії в сумішах полімерів. При розгляді наших досліджуваних сумішей має місце взаємне проникнення полімолекулярних асоціатів і макромолекул лінійного полівінілацетату в трьохмірну сітку вулканізованого поліізопрену, та існування певних сформованих трьохвимірних структур поліізопрену в матриці полівінілацетату, тому що ацетатні прививки до макромолекул полівінілацетату через групи $-\text{COO}-$ будуть виступати регуляторами структуроутворення [2] в суміші полімерів вулканізація поліізопрену – полівінілацетат. Тобто карбоніл виконує роль наче “координуючого” центру структуроутворення.

Для проведення досліджень були виготовлені зразки різного співвідношення вихідних компонентів – латексу і полівінілацетатної емульсії. Суміш латексу та полівінілацетатної емульсії ретельно гомогенізувались, після чого виготовлялись плівки товщиною 1 мм, які термічно вулканізувались.

Ізопренові каучуки, і в тому числі натуральний каучук, кристалізуються. Ступінь кристалічності має величину 30 – 35 %. Полівінілацетат має аморфну структуру. Гуми, які одержані на основі ізопренових каучуків кристалізуються. Каучук кристалізується в умовах кімнатної температури при розтягуванні на 70 %, а його вулканізати – при розтягуванні більше ніж

на 200 %. Вимірювання λ проводились за допомогою вимірювача теплопровідності ИТ – λ – 400 (ГОСТ 8001 – 80). При довірливій імовірності 0,9 відносна похибка складала $\pm 4 - 5$ %.

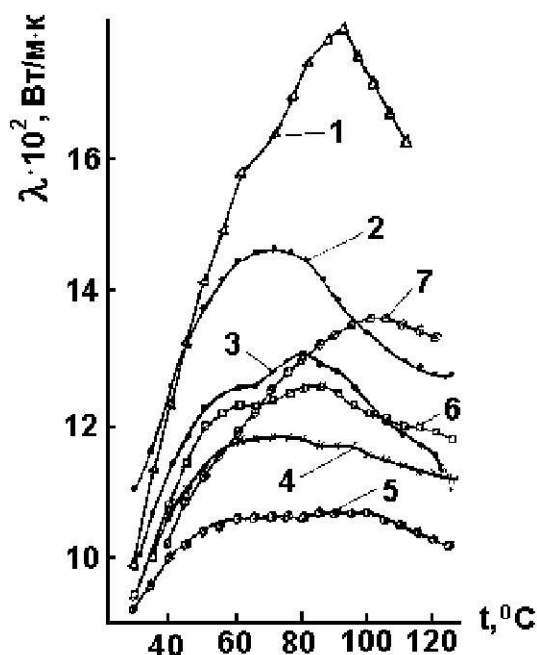


Рис. 1 . Залежність теплопровідності від температури:

1 – полівінілацетат; 2 – зшитий поліізопрен;

– Поліізопрен з вмістом полівінілацетату:

3 – 1 мас. %, 4 – 5 мас. %, 5 – 10 мас. %, 6 – 20 мас. %, 7 – 40 мас. %.

На рис. 1 приведені температурні залежності λ . Аналіз температурних залежностей сумішей полімерів зшитий поліізопрен – полівінілацетат виявив характерний для полімерів експериментальний характер $\lambda = f(T)$. При цьому в зразках полімерних сумішей, як видно із рис.1, має місце множинність екстремумів (криві 3 – 7). Схильність до проявлення другого максимуму спостерігається для полівінілацетату в області 60°C (крива 1), що слід віднести до наявності в цьому полімері ацетатних груп, здатних до структуроутворення за рахунок їх полярності.

Наявність множинності максимумів λ на температурних залежностях говорить про те, що в ефекти теплопровідності вносять вклади не тільки фонон-фононні взаємодії, але і фонон-дефектні і інші, які відмічені раніше. Це вказує на те, що теплопровідність описується коперативними механізмами. З другої сторони суттєві зміни в проявленні множини максимумів на залежності $\lambda = f(T)$ дає основу стверджувати, що λ суттєво залежить від фізико-хімічної структури полімерної суміші. З урахуванням характеру температурних залежностей теплопровідності де має місце проявлення крім основного максимуму ще додаткових слабо виражених (рис.1, криві 1,3), а також розділення основного максимуму на декілька (рис.1, криві 3,4,5,6) з формуванням не чітко вираженого плато, слід стверджувати, що в досліджуваних сумішних системах має місце взаємообумовленість інтегральних взаємодій таких як фонон-фононних, фонон-структурних, включаючи дефекти структури, а також передача теплових потоків через хімічні зв'язки атомів і молекул та фізичні контакти, які сформовані молекулярними взаємодіями.

Концентраційна залежність основних максимумів λ (рис.2. крива 2) показує складний характер її зміни і дає можливість стверджувати про існування трьох областей зміни λ , тобто по крайній мірі більш явно виражених трьох механізмів протікання теплопровідності. Абсолютне значення λ в максимумі в концентраційній залежності також носить складний характер (рис.2. крива 2), і як видно з рисунка найменша теплопровідність має місце при вмісті 10 мас. ч.

полівінілацетату в трьохмірному полімері і досягає в два рази меншого значення, ніж у вихідному полівінілацетаті.



Рис. 2 – Конденсаційна залежність температури в максимумі λ (крива 1) і максимального значення λ (крива 2).

Аналіз зміни характеристичних температур Дебая по величинах λ в максимумі і змін абсолютних величин λ в максимумі λ (рис. 2) вказує на складний характер залежностей їх значень від співвідношення компонентів полімерних сумішей. При збільшенні вмісту поліізопрену до 60 мас. % залежність $T_{\text{Вmax}} \lambda = f(C)$ зростає той час залежність $\lambda_{\text{max}} = f(C)$ спадає. Дальше збільшення вмісту поліізопрену в суміші приводить до нерівномірного спаду цих графічних залежностей (область 60 – 90 мас. %). В області вмісту поліізопрену більшим 90 мас. % $\lambda_{\text{Вmax}}$ різко зростає, а $T_{\text{Вmax}}$ різко спадає.

Така складна зміна $\lambda_{\text{Вmax}}$ і $T_{\text{Вmax}} \lambda$ вказує на існування різного структурного формування у полімерних сумішах в наявних трьох областях, яке слід пов'язати з молекулярними взаємодіями в ліофобно-ліофільній сумішах з утворенням нових колоїдно-хімічних структур в проваджених в морфологію вихідних компонентів. Це вказує на те, що молекулярні взаємодії формуються за рахунок деформації електронних хмар. Одержані результати показують, що раціональне співвідношення компонентів суміші досліджуваних полімерів відноситься до другої і третьої областей, тобто до вмісту поліізопрену більшому за 60 мас. % [3].

Таким чином приведені результати досліджень показують, що у теплопровідність в сумішних системах трьохмірний поліізопрен – полівінілацетат суттєвий внесок вносить фізико-хімічна структура полімерної суміші, а також, що одержані значення теплопровідності служать основою вибору полімерних композицій з заданою теплопровідністю, температурою склування і плавлення. Складні зміни характеристичних температур Дебая з максимумами на температурних залежностях λ дозволили установити існування взаємозв'язку між співвідношенням компонентів і структурою та молекулярними взаємодіями, які створюються за рахунок деформації електронних хмар.

РЕЗЮМЕ

Викладено матеріал досліджень λ в широких вмістах полівінілацетату в поліізопрені. Показано, що на особливості теплопровідності впливає молекулярна і фізико-хімічна структура полімерної суміші, молекулярні взаємодії.

РЕЗЮМЕ

Изложено материал исследований λ при широких содержаниях поливинилацетата в полиизопрене. Показано, что на особенности теплопроводности влияет молекулярная и физико-химическая структура полимерной смеси, молекулярные взаимодействия.

SUMMARY

The stuff of researches λ is set up at the broad contents of polyvinylacetate in polyisoprene. Is rotined, that the feature of heat conduction is influenced with molecular and physico-chemical frame of a polymer mixture, molecular interplays.

ЛІТЕРАТУРА

1. Годовский Ю.К. Термодинамические методы исследования полимеров. - М., 1976. - 350 с.
2. И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Школьке Инфракрасная спектроскопия полимеров. - М.: Химия, 1976. - 471 с.
3. Патент України № 28904А від 16.10.2000р. Б.И.8 від 29.12.1999 р. / Плівкоутворююча композиція // Ф.Г. Фабуляк, Р.Г. Левицький, А.І. Стародуб, А.Є. Мірошников, Л.Д. Масленникова.

Поступило до Редакції 20.12.2001 р.

А.Є. Демид, А.Г. Ахметшин

УДК 541-49

АНАЛІТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГАЛОГЕНКУПРАТІВ (I) І (II) ТА СУЛЬФУРОВМІСНИХ ОРГАНІЧНИХ РЕАГЕНТІВ

Здатність йонів купруму (I) окиснюватися, а купруму (II) відновлюватися на графітовому і платиновому електродах у присутності хлоридів або бромідів відома давно і широко використовується з аналітичною метою[1-3]. Але потенціальні можливості цієї системи, варіантність її призначення в аналізі та характер об'єктів аналізу, де вона може бути застосована, повністю не розкриті. Тому використано вольтамперметричне дослідження системи $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ на фоні бромиду калію. Криві поляризації знімали на полярографі ПУ-1 і самопишучому потенціометрі ЖКД-4.

При одночасній присутності обох катіонів даної редокс-пари, в розчині, коли як індикаторні електроди використовували графіт або платину, на вольтамперметричних кривих досліджуваної системи з'являються анодна і катодна хвилі. Ці хвилі переходять одна в одну через катодно-анодну ділянку, яка пересікається з кривою фону. Потенціал півхвилі анодно-катодних кривих при полярографічних дослідженнях дорівнює стандартному редокс-потенціалу системи [4]. Якщо співвідношення кількості речовини окисника і відновника зберігається незмінним при зміні їх загальної концентрації в розчині, тоді при реєстрації вольтамперних характеристик утворюється серія анодно-катодних кривих, що пересікаються в точці, яку будемо називати ізоелектричною. Її положення на вісі потенціалів розділяє області катодного відновлення галогенкупратів (II) і анодного окиснення галогенкупратів (I). Це важливо для вибору потенціалу при амперметричному титруванні, коли електродний процес визначає індикаторний струм і форму кривих титрування. Раніше [5-6] було помічено, що при проходженні в системі процесів ступінчатого комплексоутворення положення анодно-катодних кривих на шкалі потенціалів залежить від багатьох чинників, серед яких є швидкість поляризації, її напрямок та концентрація лігандів. В зв'язку з тим, що в роботі [6] зроблено припущення про можливість використання закономірностей зміщення потенціалу ізоелектричної точки для характеристики адсорбційних процесів, в даній роботі перевірена залежність і.т. від перелічених чинників, а також від природи матеріалу електрода, від стану його поверхні і її розмірів. В роботі [6] дослідження проводили на вугільних стержнях для спектрального аналізу, тоді як в даній роботі використовували олівцеві графітові стержні і гладку платину. Перед експериментом проводили спеціальну обробку графітових стержнів парафіном, щоб зменшити його пористість. Робочою поверхнею був торець стрижня, діаметром 2 мм. Площа поверхні платинового електрода була ще меншою. Отримані результати суттєво відрізняються від даних роботи [6]. Для графітового електрода при визначенні і.т. був відсутній вплив швидкості поляризації, а вплив напрямку поляризації не дуже великий (криві d, e, рис. 1). Для платинового електрода результати при катодній і анодній поляризації відрізняються ще менше і при даному масштабі криві анодної і катодної поляризації практично співпадають (крива f, рис. 1). Всі отримані результати в даній роботі, особливо для платинового електрода майже