

- дов Р. И., Ли В. А. // Химия, технология, свойства и применение пластмасс. Л., 1986. С. 111.
13. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. А. Макромолекулярные реакции. М., 1977. 256 с.
 14. Fedtke M. Reaktionen an Polymeren. Leipzig, 1985.
 15. Березин И. В., Мартинек К. Основы физической химии ферментативного катализа. М., 1977.
 16. Цветков В. Н. Жесткоцепные макромолекулы в растворе. Л., 1986. С. 158.
 17. Ануфриева Е. В., Краковяк М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 211.
 18. Ануфриева Е. В., Панарин Е. Ф., Паутов В. Д., Семистнов Г. В., Соловский М. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1329.
 19. Коршак В. В., Штильман М. И., Ярошенко И. В., Бестужева Т. А. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 10. С. 734.
 20. Pshezetskii V. S., Murtazaeva G. A., Kabanov V. A. // Eur. Polym. J. 1974. V. 10. P. 521.
 21. McCormick C. L., Hoyle C. E., Clark M. D. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 12. P. 3124.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Критский университет, Ираклион, Греция

Поступила в редакцию
04.02.92

УДК 541.64:536.4

© 1992 г. Г. М. Бартенев, В. А. Ломовской

ОСОБЫЕ ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТОЧКИ В ОБЛАСТИ СТЕКЛОВАНИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В полимерных стеклах (неорганическом B_2O_3 и органическом ПММА) в области перехода из жидкого в стеклообразное состояние по данным механической релаксации наблюдаются выше температуры стеклования T_c особые температурные точки T_f и T_k . В соответствии с флюктуационной теорией стеклования жидкостей и полимеров предполагается, что при температуре T_f замораживаются большие флюктуации плотности, а при T_k — малые. Как следует из результатов по квазиупругому и неупругому рассеянию нейtronов, температуре T_k соответствует переход полимера из эргодического в неэргодическое состояние. Данные, полученные релаксационными и структурными методами, хорошо согласуются между собой как для органических, так и для неорганических полимеров.

В последнее время методом рассеяния нейtronов [1–5] показано, что в области стеклования линейных полимеров наблюдаются особые температурные точки при переходе из жидкого в стеклообразное состояние.

Цель настоящей работы — исследование релаксационных свойств полимеров в температурной области перехода из жидкого в стеклообразное состояние методом механической релаксации и сравнение полученных данных с результатами структурных исследований, выполненных методами рассеяния нейtronов и рентгеноструктурного анализа.

Исследование релаксационных свойств неорганического полимера B_2O_3 ($M_w \approx 10^4$) и органического полимера ПММА ($M_w = 5 \cdot 10^6$) проводили динамическими методами в вакууме. На спектрах внутреннего трения стеклообразного B_2O_3 наблюдается выше 50° два максимума, обозначаемые как β и α (рис. 1). На этом рисунке представлен спектр при частоте $v=1$ Гц. В наших исследованиях спектры получены для широкого диапазона частот от $2,5 \cdot 10^{-4}$ до $1,2 \cdot 10^6$ Гц.

Согласно релаксационной спектрометрии [6, 7], между обратной тем-

пературой релаксационного перехода T_i , соответствующей максимуму механических потерь, и частотой v имеется зависимость

$$1/T_i = \frac{2,3k}{U_i} \lg \frac{c_i}{2\pi B_i} - \frac{2,3k}{U_i} \lg v, \quad (1)$$

где T_i – температура T_α или T_β , U_i – энергия активации i -го процесса релаксации, k – постоянная Больцмана, B_i – предэкспоненциальный коэффициент в уравнении Больцмана – Аррениуса, c_i – безразмерный коэффициент.

На рис. 2 приведены температурно-частотные зависимости для α (кривая 1) и β (прямая 3) процессов релаксации в B_2O_3 . Характерной особенностью α -процесса релаксации в отличие от β -процесса является нелинейность температурно-частотной зависимости.

Экстраполяцией температурно-частотной зависимости для α -процесса на участке LF (рис. 2) на ось ординат находим значение предельной частоты v_0 . Экстраполяция производится аппроксимацией экспериментальных точек на температурно-частотной зависимости (кривая 1) полиномом n -й степени по методу Лагранжа [8]. Степень полинома определяли методом разделенных разностей.

Для α -процесса экстраполяция кривой 1 (рис. 2) дает значение $v_0 = 2,5 \cdot 10^6$ Гц ($\lg v_0 = 8,4$). Для β -процесса релаксации экстраполяция прямой 2 отсекает на оси ординат отрезок, равный $\lg v_0 = 12,0$ ($v_0 = 1 \cdot 10^{12}$ Гц).

Согласно работам [6, 7], значение предельной частоты v_0 связано с коэффициентом B_i соотношением $B_i = c_i / 2\pi v_0$, где $c_i = 1$ для мелкомасштабных релаксационных процессов (в нашем случае для β -релаксации) и $c_i = 10$ для α -релаксации. Для стеклообразного B_2O_3 коэффициенты $B_\alpha = 6,4 \cdot 10^{-9}$ с и $B_\beta = 1,6 \cdot 10^{-13}$ с. Так как значение коэффициента B_α от температуры не зависит, то нелинейность температурно-частотной зависимости связана с тем, что U_α зависит от температуры. Поэтому, согласно релаксационной спектрометрии, ее можно рассчитать по формуле, полученной из уравнения (1), где $T_i = T_\alpha$, $U_i = U_\alpha$ и $B_i = B_\alpha$

$$U_\alpha = 2,3kT_\alpha \lg \frac{c_i}{2\pi v B_\alpha}. \quad (2)$$

Расчет показывает, что U_α для стеклообразного B_2O_3 существенно зависит от температуры, поэтому различным температурам перехода T_α соответствуют разные U_α (рис. 3). Так как T_α зависит от частоты, при сравнении температур T_α для различных стекол выбирают стандартные условия. Для всех стекол принято стандартное время релаксации $\tau^{\text{ст}} = 3 \cdot 10^2$ с [6, 7], которое по условию $2\pi v \tau^{\text{ст}} = c_i$ соответствует стандартной частоте $v^{\text{ст}} = 5,3 \cdot 10^{-3}$ Гц. Стандартную температуру стеклования $T_{\alpha}^{\text{ст}}$ в дальнейшем будем обозначать T_c . Эта температура обычно получается методами структурной релаксации при скорости нагревания 2 К/мин и приводится в большинстве работ. Полученная температура стеклования для B_2O_3 равна $T_c = 237^\circ$, а соответствующая ей энергия активации $U_\alpha = 104$ кДж/моль.

Рассмотрим теперь особенности структурных и релаксационных свойств стеклообразного B_2O_3 при переходе из жидкого в стеклообразное состояние. Из температурно-частотной зависимости для α -процесса релаксации (рис. 2) видно, что экспериментальная кривая 1 имеет особенности. При низких частотах кривая 1 отклоняется от плавной кривой 2. Более детальная картина проявления этих особенностей наблюдается при исследовании температурной зависимости энергии активации α -перехода в координатах $1/U_\alpha - 1/T$ (рис. 3) на участке FKG . Другие экспериментальные точки вне этого участка располагаются на прямой линии, экстраполяция которой на обе оси координат дает значения $U_\infty = 24$ кДж/моль и $T_0 =$

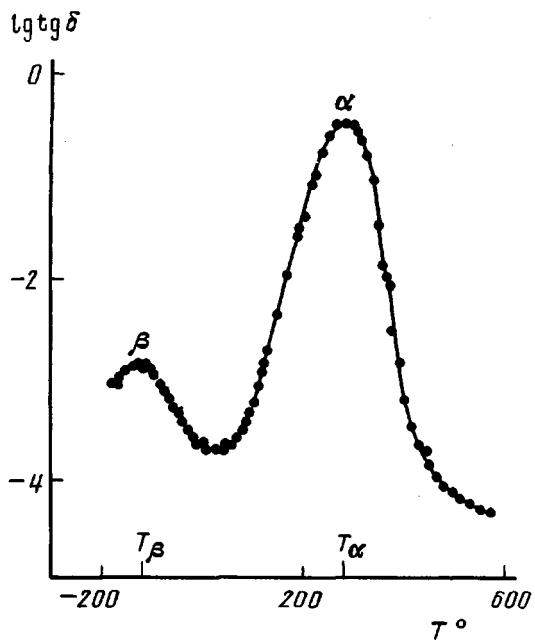


Рис. 1. Спектр внутреннего трения стеклообразного B_2O_3 при частоте $\nu=1$ Гц ($\lg \delta$ – фактор потерь)

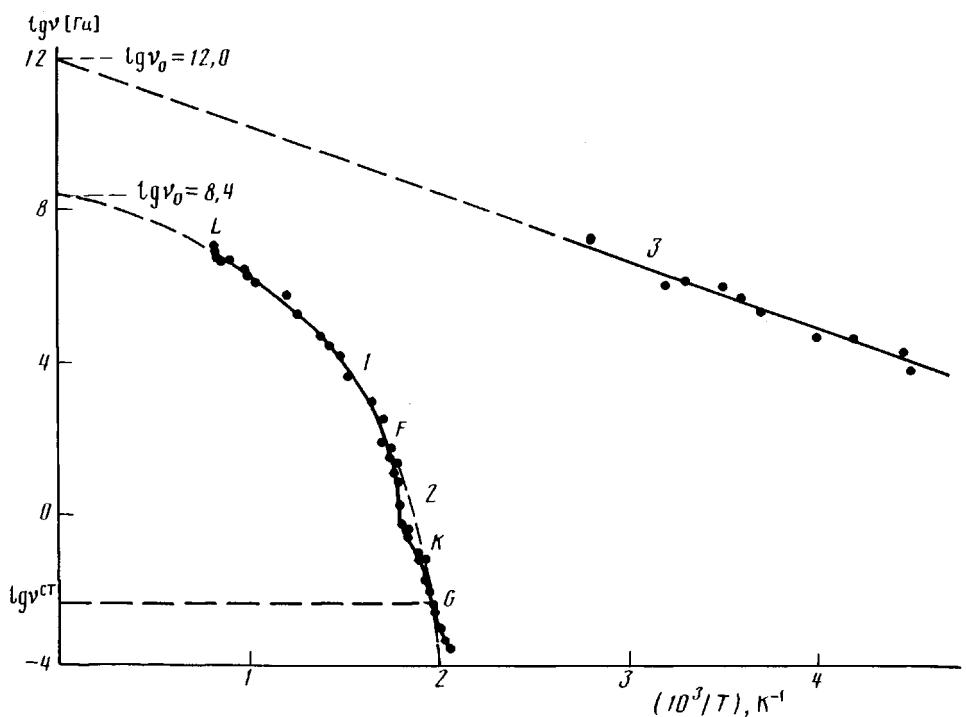


Рис. 2. Частотно-температурная диаграмма релаксационных переходов в стеклообразном B_2O_3 . 1 – α -переход (экспериментальная кривая), 2 – расчетная кривая по уравнению Фогеля – Фулчера – Таммана, 3 – β -переход

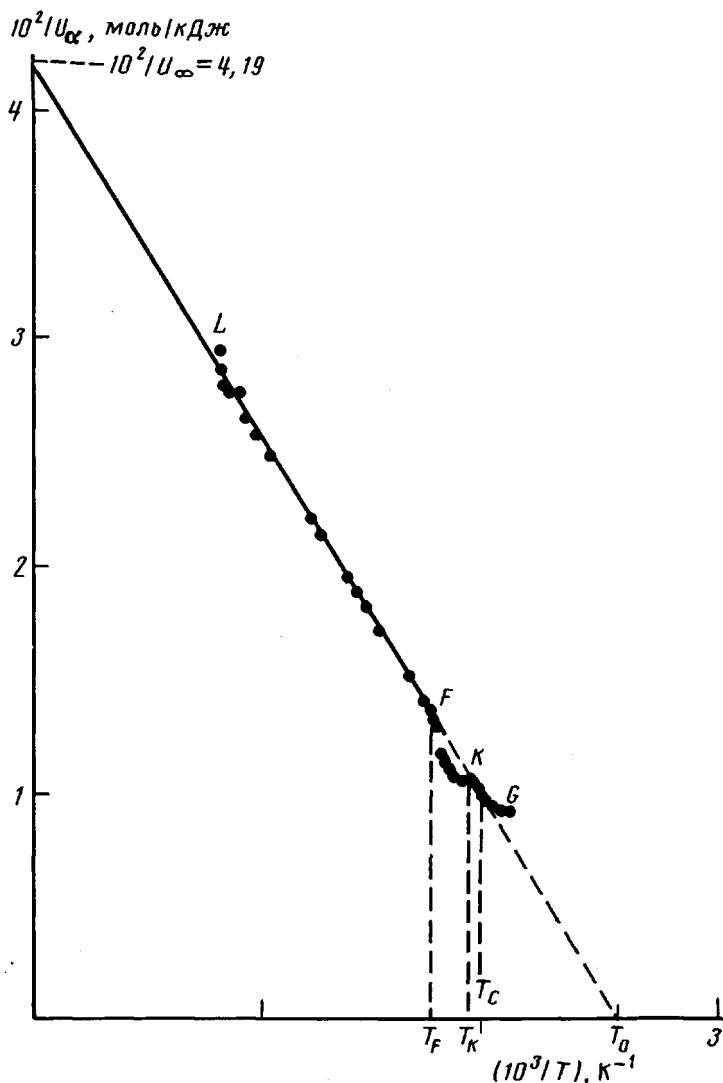


Рис. 3. Температурная зависимость обратной энергии активации α -релаксации в B_2O_3

$=389$ К. Рассчитанная по уравнению Фогеля – Фулчера – Таммана $U_\alpha=U_\infty/(1-T_0/T)$ температурная зависимость энергии активации приведена на рис. 4 (кривая 1). Видно, что ниже температуры T_F экспериментальные точки отклоняются от кривой 1, как это наблюдалось на рис. 2 в области низких частот. Ниже $T_c=510$ К в стеклообразном состоянии точки укладываются на линейную зависимость $U_\alpha=U_0-aT$ (рис. 4, прямая 2) [9, 10]. По нашим данным отсекаемые на осях отрезки (рис. 4) равны $U_0=227$ кДж/моль и $T^{(0)}=670$ К, отсюда следует, что $a=U_0/T^{(0)}=-0,35$ кДж/моль·К. Согласно работам [9, 10], постоянная a является универсальной для всех веществ и равной $a=0,35-0,37$ кДж/моль·К. Наши данные для стеклообразного B_2O_3 совпадают с этим значением.

Наиболее четко особые точки в области перехода FKG из вязкого в стеклообразное состояние выделяются на рис. 3. Для стеклообразного

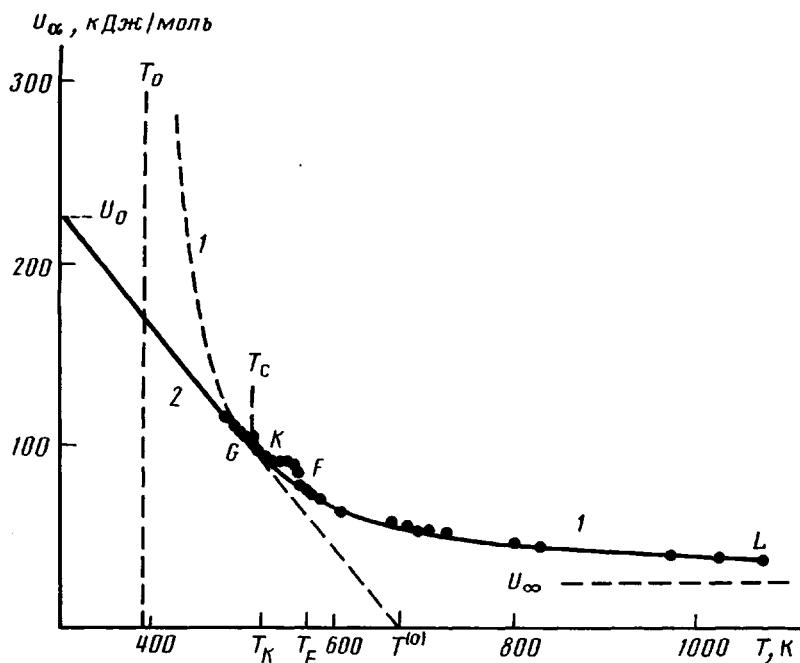


Рис. 4. Температурная зависимость энергии активации α -процесса релаксации в B_2O_3 . 1 – кривая по уравнению Фогеля – Фулчера – Таммана (для температур выше T_F в жидком состоянии), 2 – по линейному закону Бартенева – Лукьянова (для температур ниже T_c , т. е. в стеклообразном состоянии)

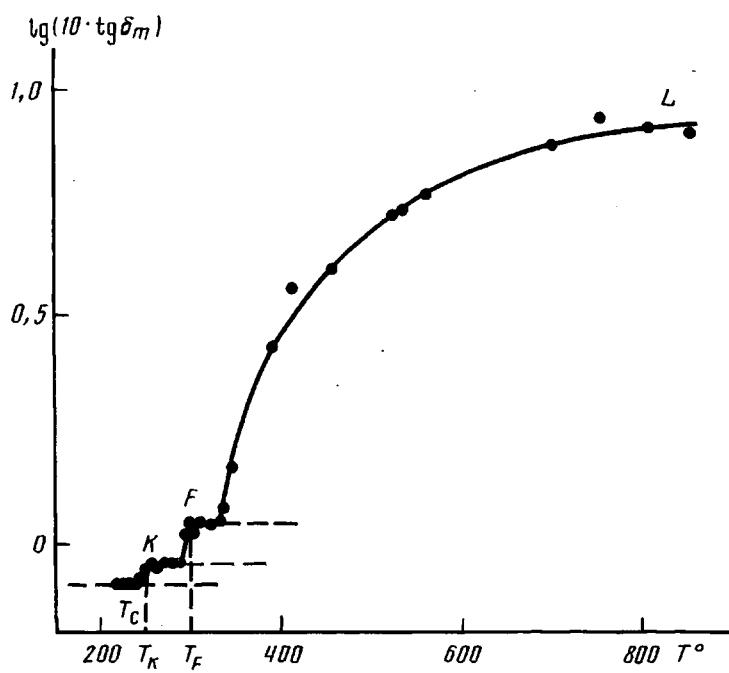


Рис. 5. Температурная зависимость логарифма максимума фактора потерь в области α -релаксации стеклообразного B_2O_3

B_2O_3 , точка F начала отклонения от линейной зависимости соответствует температуре $T_F=300^\circ$. Аномальная область заканчивается точкой K , соответствующей температуре $T_K=250^\circ$, что выше стандартной температуры стеклования $T_c=237^\circ$ на 13 К.

Особые точки отчетливо наблюдаются и на температурной зависимости фактора потерь $\tan \delta_m$ (рис. 5).

Рентгеноструктурными исследованиями стеклообразного B_2O_3 , [11–13] было показано, что у борного ангидрида при переходе из жидкого в стеклообразное состояние наблюдается несколько особых температурных точек. При температуре $T_F=300^\circ$ (T_F в наших обозначениях) наблюдается одна из этих точек. Считается, что данная температура связана с замораживанием больших флуктуаций плотности, характерных для расплава стекла. При другой особой точке $T_K=250^\circ$ по данным этих авторов равновесная структура стекла достигает конечного состояния и с дальнейшим понижением температуры не изменяется. Полученные результаты относятся к структурным изменениям, поэтому положение температурных точек T_F и T_K не зависит от частоты.

Таким образом, в области перехода из жидкого в стеклообразное состояние у B_2O_3 наблюдается три особые точки. Первая соответствует температуре $T_F=300^\circ$, вторая $T_K=250^\circ$ и третья T_α – температуре α -перехода (при стандартных условиях¹ равной $T_c=237^\circ$). При этом T_F и T_K не зависят, а T_α зависит от частоты. Особые температурные точки T_F и T_K , полученные нами по данным механической релаксации, совпадают с данными рентгеноструктурных исследований [11–13].

Существование в полимерах температуры T_K подтверждается данными работ [1–4], где методами когерентного квазиупругого спин-эха и времязадержки спектроскопии нейtronов изучена температурная зависимость неэргодического параметра полибутадиена ниже и выше температуры стеклования $T_c=-92^\circ$. Неэргодичность оценивали по появлению при $T \leq T_K$ на спектре плотности флуктуаций нерассеиваемого упругого компонента. Выше критической температуры $T_K=-57^\circ$ неэргодический параметр становится исчезающими малым и не зависящим от температуры. Таким образом, переход полимера с повышением температуры из неэргодического в эргодическое состояние начинается с температуры T_K , находящейся у ПБ выше T_c на 35 К. В нашем случае для B_2O_3 температура T_K находится выше T_c на 13 К.

Рассмотрим структурный смысл особых точек в стеклообразном B_2O_3 . Авторы работ [11–13] считают, что при $T_F=300^\circ$ замораживаются длинноволновые флуктуации плотности, которые в дальнейшем мы будем называть большими флуктуациями. В флуктуационной теории стеклования аморфных веществ [15] рассматриваются большие и малые флуктуации плотности и считается, что при температуре стеклования замораживаются большие флуктуации. При больших скоростях охлаждения или больших частотах это происходит выше T_F (рис. 6, кривая 2). При малых скоростях охлаждения (кривая 1) это происходит при T_F , а стеклование происходит при температуре $T_c < T_F$.

Для определенности большие флуктуации будем связывать с процессом образования дырок в жидкостях² и интерпретировать температуру

¹ Для стеклообразного B_2O_3 обычно приводят температуру $T_c=250–260^\circ$, что, по-видимому, связано с исследованиями стекла во влажной атмосфере и с влиянием на T_c растворенной воды. Возникающие в результате поперечные водородные связи $\text{O} \dots \text{OH}$ затрудняют молекулярную подвижность борокислородных цепей. Наши данные $T_c=237^\circ$ согласуются с результатами работы [14] по температурной зависимости теплопроводности C_p при исследовании B_2O_3 в вакууме, где $T_c=227^\circ$.

² В теории стеклования [2] именно большие флуктуации плотности связываются с образованием в жидкости дефектов в виде дырок.

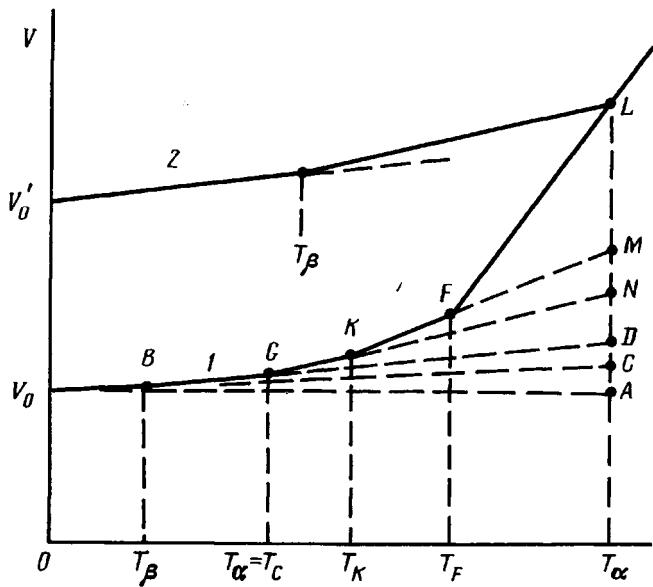


Рис. 6. Температурная зависимость объема аморфного полимера в двух случаях: 1 – для плотного стекла, полученного при малых скоростях охлаждения ($q < q_K$), 2 – для неплотного стекла, полученного при большой скорости охлаждения ($q > q_K$); V_0 – объем плотного, V'_0 – неплотного (закаленного) стекла при $T=0$ К. На кривой 1 участок $GKFL$ соответствует данным, приведенным на рис. 3–5

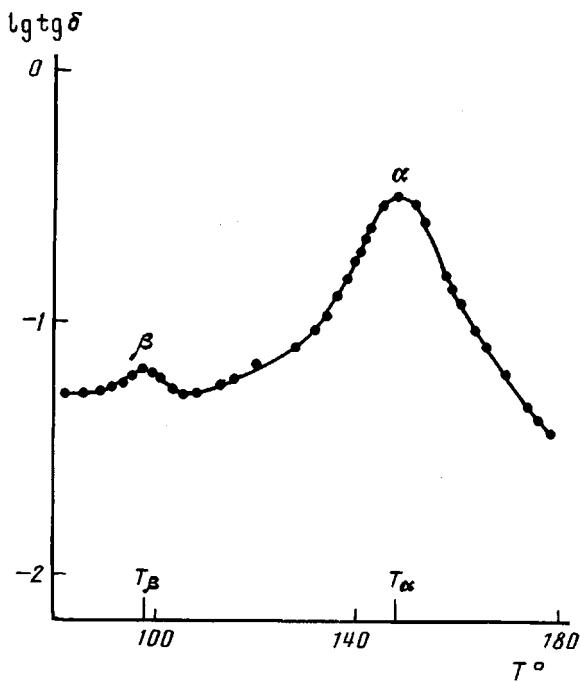


Рис. 7. Спектр внутреннего трения ПММА при частоте $v=1$ Гц

T_c , как начало замораживания процесса дыркообразования, который заканчивается при температуре T_k . Таким образом, температура T_k означает конец процесса дыркообразования и начало перехода системы в неэргодическое состояние. С понижением температуры, когда это понижение происходит достаточно медленно и T_c лежит ниже T_k , происходит переход системы из эргодического в неэргодическое состояние.

Таким образом, только выше T_k равновесная структура жидкости изменяется с изменением температуры. Согласно рентгеновским данным [11–13], равновесная структура принимает при T_k завершенный характер и с дальнейшим понижением температуры не изменяется, хотя молекулярная подвижность структуры (в полимерах – сегментальная подвижность) сохраняется вплоть до температуры T_c , при которой она замораживается. На языке флуктуаций плотности можно считать, что ниже T_k начинают замораживаться малые флуктуации плотности, которые для определенности связем с изменением ближнего межмолекулярного порядка. Ближний межмолекулярный порядок замораживается при температуре стеклования T_c .

Рассмотрим процессы, происходящие в стеклообразном B_2O_3 ниже T_c . В стеклообразном состоянии продолжает изменяться ближний внутримолекулярный порядок, относящийся к вращательным и колебательным степеням свободы. При температуре β -перехода происходит замораживание вращательных движений B–O-связей и уменьшение числа степеней свободы. Остаются только колебательные степени свободы различного типа (валентные колебания, колебательно-вращательные движения и т. д.). Схематически температурная зависимость объема при медленном (кривая 1) и быстром (кривая 2) охлаждении представлена на рис. 6. Согласно релаксационной спектрометрии, эквивалентная частоте v скорость охлаждения q рассчитывается по формуле $q=2\pi c_i v/c_i$, где для α -релаксации $c_i=10$, а $c_0=kT_\alpha^2/U_\alpha \approx 20$ К, $T_\alpha=T_c=510$ К, а $U_\alpha=104$ кДж/моль. Рассчитаем скорости охлаждения для особых точек K и F . Температура $T_k=523$ К соответствует частота $v_k=6 \cdot 10^{-2}$ Гц (рис. 2), а температуре $T_F=573$ К соответствует частота $v_F=50$ Гц. Соответствующие скорости охлаждения равны $q_k=50$ К/мин и $q_F=4 \cdot 10^4$ К/мин. Из этого следует, что обычно применяемые в экспериментах скорости охлаждения меньше, чем q_k .

При малых скоростях охлаждения ($q < q_k = 50$ К/мин) температура стеклования T_c находится ниже T_k . Если такое плотное стекло теперь нагревать от 0 К до высокой температуры (точка L на рис. 6), то объем стекла будет представлять собой сумму составляющих

$$V = V_0 + \Delta V_{AC} + \Delta V_{CD} + \Delta V_{DN} + \Delta V_{NM} + \Delta V_{ML}, \quad (3)$$

где ΔV_{AC} , ΔV_{CD} , ΔV_{DN} – соответственно вклады в тепловое расширение авгармоничности колебательно-валентных, колебательно-вращательных и межмолекулярных степеней свободы. Вклад ΔV_{NM} происходит за счет развития больших флуктуаций, а вклад ΔV_{ML} – за счет теплового расширения истинной жидкости (изменения числа дырок с повышением температуры).

Получаемое при больших скоростях охлаждения ($q > q_F$) неплотное стекло имеет температуру стеклования T_α выше, чем температура T_F , и поэтому при стекловании здесь замораживается структура истинной жидкости. В этом случае особые точки K и F не должны наблюдаться, а температура β -перехода для неплотного стекла будет находиться в области более высоких температур.

Для ПММА выше 50° наблюдаются β - и α -переходы (рис. 7). Спектры внутреннего трения получены для различных частот в диапазоне от 5·

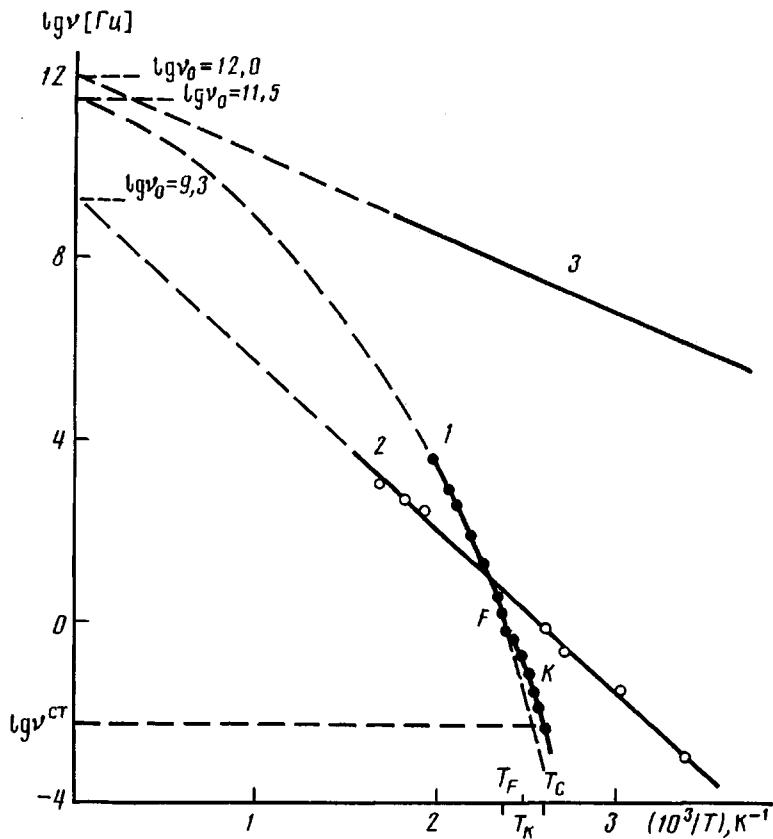


Рис. 8. Частотно-температурная диаграмма релаксационных переходов в ПММА: 1 – α , 2 – β , 3 – $\beta_{\text{сн}}$ -переходы

$\cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^3$ Гц. На рис. 8 представлены для ПММА температурно-частотные зависимости для α - (кривая 1) и β - (прямая 2) процессов релаксации. Первый из них характеризуется велинейной, а второй – линейной зависимостью. Согласно данным работы [16], у ПММА β -переход, предшествующий α -переходу, связан с вращением боковых метилэфирных групп вокруг полимерной цепи. Особенностью β -перехода является то, что при малых частотах он наблюдается как обычно ниже T_α , а при больших – выше температуры α -перехода. На рис. 8 приведен еще один β -переход, обозначенный в работах [16] как $\beta_{\text{сн}}$ -переход (прямая 3), связанный с вращением групп CH_2 в полимерной цепи и обеспечивающий гибкость цепи.

Возвращаясь к α -процессу релаксации (рис. 8) и проводя экстраполяцию участка кривой F на ось ординат, получим $v_0 = 3,1 \cdot 10^{11}$ Гц ($\lg v_0 = 11,5$) или $B_\alpha = c_i / 2\pi v_0 = 5 \cdot 10^{-12}$ с ($c_i = 10$), что характерно для гибкоцепных полимеров [6]. На участке FK кривая отклоняется от плавного хода, как это наблюдалось для стеклообразного B_2O_3 . Стандартная температура стеклования ПММА $T_\alpha^{\text{ст}} = T_c$ (при $v^{\text{ст}} = 5,3 \cdot 10^{-3}$ Гц), найденная из кривой 1 (рис. 8), равна 109° .

Зная T_α при различных частотах v , можно рассчитать энергию активации α -релаксации по уравнению (2) и построить температурную зависимость $U_\alpha(T)$, приведенную на рис. 9. Прямая на участке LF соответствует

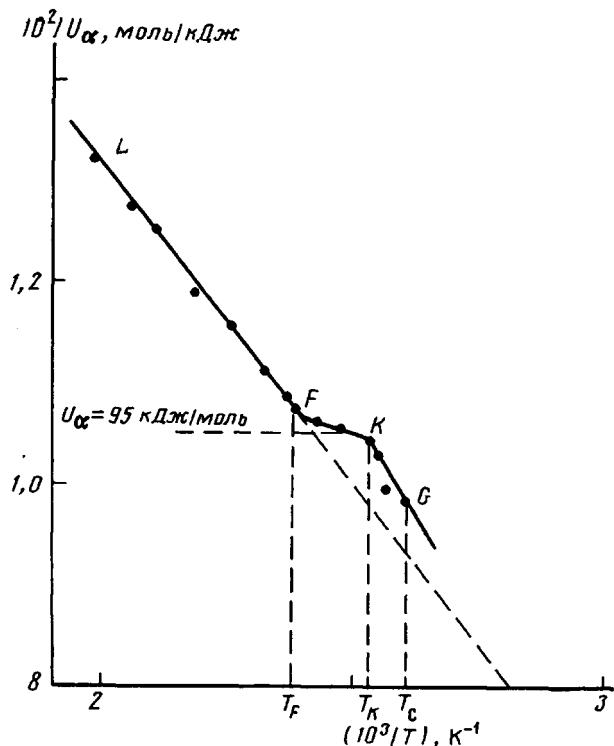


Рис. 9. Температурная зависимость обратной энергии активации α -релаксации в ПММА

ет уравнению Фогеля – Фулчера – Таммана с константами $U_{\infty}=38$ кДж/моль и $T_0=250$ К. Здесь также наблюдаются особые точки F и K в области перехода полимера из структурно-жидкого в стеклообразное состояние. Соответствующие температуры равны $T_F=147^\circ$ и $T_K=122^\circ$. Как и для стеклообразного B_2O_3 , различие между T_K и T_c составляет 13 К. Трактовка природы особых точек в ПММА остается той же, что и для B_2O_3 . Таким образом, можно считать, что существование особых структурных точек при переходе из жидкого в стеклообразное состояние – явление общее для неорганических и органических полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frick B., Farago B., Richter D. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. № 24. P. 2921.
2. Perez J. // 33rd IUPAC Intern. Symp. Macromol. Montreal, 1990. P. 557.
3. Frick B., Zorn R., Richter D., Farago B. // J. Non-Cryst. Solids. 1991. V. 131–133. Pt. I. P. 131.
4. Richter D., Zorn R., Frick B., Farago B. // Berichte Bunsenges. Phys. Chem. 1991. B. 95. № 9. P. 1111.
5. Colmenero J. // J. Non-Cryst. Solids. 1991. V. 131–133. P. 860.
6. Бартенев Г. М. // Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 288 с.
7. Бартенев Г. М., Сандитов Д. С. // Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск, 1986. 238 с.
8. Уиттекер Э., Робинсон Г. // Математическая обработка результатов наблюдений/ Пер. с англ. под ред. Гюнтера Н. М. Л.; М., 1933. 354 с.
9. Бартенев Г. М., Лукьянов И. А. // Журн. физ. химии. 1955. Т. 29. № 8. С. 1486.
10. Бартенев Г. М. // Строение и механические свойства неорганических стекол. М., 1966. 216 с.

11. Титов А. П., Голубков В. В., Порай-Кошиц Е. А. // Стеклообразное состояние. Л., 1983. С. 48.
12. Василевская Т. Н., Голубков В. В., Титов А. П., Порай-Кошиц Е. А. // Стеклообразное состояние. Л., 1983. С. 43.
13. Голубков В. В., Титов А. П., Василевская Т. Н., Порай-Кошиц Е. А. // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4. № 6. С. 633.
14. Benson T., Perks G. S. // J. Phys. Chem. 1931. V. 35. № 2. P. 2091.
15. Иржак В. И., Ростиашвили В. Г., Розенберг Б. А. // Стеклование полимеров. Л., 1987. 190 с.
16. Бартенев Г. М. // Высокомолек. соед. Л. 1987. Т. 29. № 1. С. 67.

Институт физической химии
Российской академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
07.02.92

УДК 541.64 : 536.6

© 1992 г. А. Н. Амелин, Ю. С. Перегудов, В. М. Переягин

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СМЕШЕНИЯ ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОНАТОВ

Исследован процесс смешения водных растворов с одинаковой концентрацией полииона полистиролсульфокислоты с ее калиевой, натриевой и медной солями при 298 К калориметрическим методом. Процесс смешения растворов полистиролсульфокислоты и полистиролсульфоната калия является экзотермическим, причем количество выделяющегося тепла растет с увеличением концентрации полииона. Взаимодействие раствора полистиролсульфокислоты с ее натриевой и медной солевыми формами сопровождается поглощением теплоты. Тепловой эффект для этих процессов уменьшается с повышением концентрации полииона. Приведено обсуждение полученных результатов с использованием теории Манишга.

Исследование растворов полиэлектролитов имеет большое значение для развития теории ионного обмена. Изучение смесей растворов синтетических полиэлектролитов, содержащих различные противоионы, представляет интерес в связи с тем, что полученные данные могут быть распространены на природные полиэлектролиты. Информацию о межионных взаимодействиях в растворах полиэлектролитов можно получить, измеряя тепловые эффекты смешения полиэлектролитных растворов, содержащих общий полийон и разные противоионы. Однако известно ограниченное число работ [1–3], посвященных данным исследованиям.

Были проведены калориметрические исследования смешения бессолевых водных растворов с одинаковой концентрацией полииона полистиролсульфокислоты (НПСС) с полистиролсульфонатами калия (ПССК), натрия (ПССNa), меди (ПСССu) при 298 К.

НПСС получали сульфированием ПС с $M=2 \cdot 10^5$ серной кислотой при 373 К [4]. Очистку НПСС проводили диализом. Полистиролсульфонаты щелочных металлов получалинейтрализацией НПСС соответствующими растворами щелочей до экстремума на дифференциальной кривой pH – концентрация. ПСССu получали ионнообменным способом. Концентрацию солевых растворов полиэлектролитов определяли титрованием ионов водорода после пропускания солевой формы через колонку с катионитом.

Исследования проводили на дифференциальном теплонпроводящем калориметре МИД-200. В рабочую ячейку калориметра помещали раствор НПСС объемом 30–40 мл, а в стеклянный стаканчик – образец полисти-