

1986

Московский Государственный Университет
имени М.В.Ломоносова
Химический факультет

Кафедра высокомолекулярных соединений

Утверждено
учебно-методической комиссией
кафедры высокомолекулярных соединений

А.Д.Антипина, В.А.Касакин

МЕТОДИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ
ПО РАСТВОРАМ ПОЛИМЕРОВ

Под редакцией
д.х.н., доц. И.М.Паписова

Москва - 1986

~~23.02.00~~
~~12.05.04~~
28.06

сп 40

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение	5
I. Природа растворов полимеров	5
II. Особенности процесса растворения полимеров	8
III. Особенности термодинамического поведения макромолекул в растворе	II
A. Умеренно концентрированные растворы.	
1. Теория растворов полимеров Флори-Хаггинса	II
2. Уравнение состояния раствора полимера	17
3. Θ -состояние раствора полимера	19
4. Фазовые равновесия	21
B. Разбавленные растворы полимеров	26
5. Понятие исключенного объема	27
6. Невозможные размеры и оценка гибкости цепи полимера	28
7. Коэффициент набухания макромолекулы	31
IV. Молекулярно-массовые характеристики полимеров.	
I. Понятие о полимолекулярности, средних молекулярных массах и молекулярно-массовом распределении	33
2. Основы теории фракционирования полимеров	37
3. Методы фракционирования	39
V. Вискозиметрия разбавленных растворов полимеров	45
VI. Светорассеяние растворов полимеров	53
VII. Ультрацентрифугирование растворов полимеров	57
VIII. Экспериментальная часть.	
Работа I. Вискозиметрия разбавленных растворов полимеров	61
Работа 2. Оценка полимолекулярности полимера методом турбидиметрического титрования	67

Методические разработки к практическим работам по растворам полимеров предназначены для внутреннего пользования в общефакультетском практикуме по высокомолекулярным соединениям на Химическом факультете МГУ. Разработки содержат методические указания для выполнения студентами практических работ по растворам полимеров. Экспериментальной части разработок предшествует теоретическая часть, в которой излагаются основные закономерности поведения макромолекул в растворах, знание которых необходимо для сознательного выполнения студентами лабораторных работ.

Работа 3. Определение θ -температуры полимерного раствора по критическим температурам растворения полимера.....	стр. 72
Работа 4. Оценка полимолекулярности полимера методом гель-проникающей хроматографии..	74
IX. Литература.....	78

Введение

Одной из основных задач физической химии полимеров является изучение поведения макромолекул в растворах. Эта задача имеет особенно важное значение в связи с тем, что высокомолекулярные соединения не существуют в газообразном состоянии и всю информацию о поведении индивидуальных макромолекул, молекулярных массах и распределении по молекулярным массам, их конформациях и размерах можно получить только при изучении растворов этих веществ. Кроме того, при использовании полимеров в растворенном виде, а также при переработке их из растворов требуются знания особенностей поведения этих веществ в растворах.

I. Природа растворов полимеров

Вопрос о природе полимерных растворов долгое время оставался дискуссионным, так как размеры макромолекул соизмеримы с размерами коллоидных частиц и растворы полимеров обнаруживают ряд свойств, характерных для коллоидных золей (эффект Тиндаля, замедленная диффузия, тиксотропия и др.).

В конце 30^х годов Каргиным, Палковым и Роговиным было доказано, что растворы полимеров являются истинными.

Истинный раствор — это молекулярно-дисперсная система для которой характерны следующие признаки:

- 1) самопроизвольность образования и термодинамическая устойчивость, равновесность;
- 2) постоянство концентрации во времени;
- 3) однофазность, гомогенность.

Основным доказательством термодинамической устойчивости системы является подчинение ее правилу фаз Гиббса, основному закону равновесия гетерогенных систем, который для конденсированных систем (не имеющих газовой фазы) имеет вид: $\Phi + C = K + I$, где Φ — число фаз, K — число компонентов, C — число степеней свободы, т.е. число переменных, полностью определяющих состояние системы, которое можно произвольно менять без нарушения числа фаз.

Графическим изображением правила фаз Гиббса является диаграмма состояний (или фазовая диаграмма), которая для двухкомпонентных систем имеет вид кривой растворимости (или кривой взаимного смещения компонентов) в координатах "температура - состав" (рис. 1). Для систем полимер-растворитель состав выра-

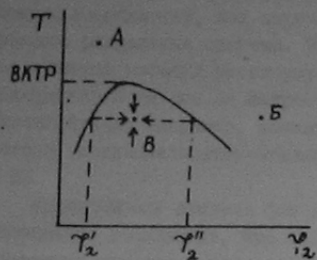


Рис. 1

жают обычно в весовых или объемных (γ) долях полимера. Область выше кривой соответствует однофазной, гомогенной системе. Например, в точке А: $I + C = 2 + I$, $C = 2$, т.е. температуру и состав можно одновременно менять без изменения числа фаз в системе. В точке В имеет место истинный раствор низкомолекулярной жидкости в полимере. Область ниже кривой отвечает двухфазной, ге-

терогенной системе. Так, в точке В система расслаивается на две фазы - раствор полимера в растворителе состава γ_2' и раствор растворителя в полимере состава γ_2'' : $2 + C = 2 + I$, $C = I$. Каждой температуре соответствует определенная концентрация вещества в каждой фазе, т.е. одна переменная (температура или концентрация фаз) полностью определяет состояние системы. При этом свойства системы не зависят от пути достижения равновесия: разбавление, концентрирование, охлаждение или нагревание (на рис. 1 показано стрелками вокруг точки В).

Если молекулы компонентов соизмеримы по размерам, то фазовая диаграмма симметрична относительно оси составов. Кривые смещения полимер-растворитель всегда резко асимметричны, а именно, они сильно сдвинуты в сторону низких концентраций полимера.

Минимальная температура, выше которой ни при какой концентрации раствора полимера не наблюдается расслоения в системе, называется верхней критической температурой растворения (ВКТР), отвечающая ей концентрации - критической концентрацией. При-

мером систем, обладающих ВКТР могут служить: ацетицеллюлоза-хлороформ, полиизобутилен-бензол, полистирол-циклогексан.

Существуют системы, характеризующиеся нижней критической температурой растворения (НКТР). НКТР - это максимальная температура, ниже которой ни при какой концентрации раствора не наблюдается расслоения в системе. Например, полиэтиленоксид-вода, метилцеллюлоза-вода, нитроцеллюлоза-этиловый спирт обладают НКТР (рис. 2а). (Области разделения системы на две фазы на рис. 2 заштрихованы). Для некоторых систем полимер-раство-

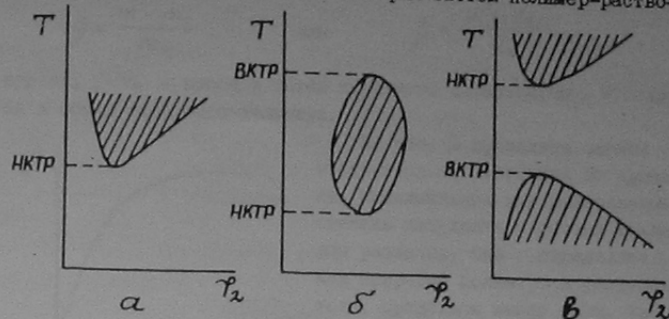


Рис. 2

ритель (например, полипропиленоксид-вода) получены замкнутые кривые растворимости с НКТР и ВКТР, причем НКТР < ВКТР (рис. 2б). НКТР, лежащая в области ниже температуры кипения растворителя, характерна для сильно взаимодействующих компонентов, например, когда растворение сопровождается образованием водородных связей между молекулами. При нагревании тепловое движение нарушает эти связи и взаимная смешиваемость ухудшается, происходит расслоение системы.

Известен еще один тип НКТР (рис. 2в), которая лежит выше ВКТР и выше температуры кипения растворителя, но ниже критической температуры перехода жидкость-пар для растворителя. Эта НКТР наблюдается в случае компонентов, идентичных по химическому строению, но сильно различающихся по размерам. Расслоение системы обусловлено большой разницей в термических коэффи-

центах расширения компонентов. При повышении температуры растворитель стремится расширяться сильнее, чем полимер, но находясь в растворе сделать это не может. В результате растворитель оказывается как бы в более сжатом состоянии, его молекулы ассоциируют, как впрочем и молекулы полимера, вызывая фазовое разделение системы. Эта НКТР повышается с увеличением размеров молекул растворителя. Диаграммы состояния типа изображенной на рис. 2в получены для многих систем полимер-растворитель; например, полиэтилен-алканы, полистирол-циклогексан, поливинилацетат-этилацетат, поливиниловый спирт-вода и др.

Применимость правила фаз к системам полимер-растворитель однозначно доказывает, что это термодинамически устойчивые, обратимые системы и что растворы полимеров являются истинными. Однако, из-за большой разницы в размерах молекул полимера и растворителя равновесие в растворах полимеров устанавливается медленно (иногда в течение недель и месяцев) и сильно зависит от природы полимера и растворителя, молекулярной массы и концентрации полимера.

II. Особенности процесса растворения полимеров

Первой стадией растворения любого полимера является его набухание. Набухание - это процесс поглощения полимером низкомолекулярной жидкости, сопровождающийся увеличением массы, объема полимера и изменением конформаций его макромолекул.

Набухание обусловлено большой разницей в размерах и, следовательно, в скоростях диффузии молекул полимера и низкомолекулярного растворителя, а также сильным межмолекулярным взаимодействием в полимере. При соприкосновении полимера с растворителем более подвижные малые молекулы растворителя проникают в фазу полимера, но только заполняя пустоты между макромолекулами (процесс, аналогичный капиллярной конденсации в твердых пористых телах), но и увеличивая расстояния между центрами масс полимерных клубков, не нарушая сплошности полимерного тела, что приводит к значительному увеличению объема полимера. Набухший полимер представляет собой раствор низкомолекулярной жидкости в полимере.

Если растворение полимера останавливается на стадии набухания, то говорят об ограниченном набухании. Так, полимеры пространственного строения могут только ограниченно набухать, образуя студни. Способность полимеров к набуханию характеризуют степенью набухания (β), которую определяют как количество поглощенной полимером жидкости, отнесенное к единице массы или объема полимера:

$$\beta = \frac{m - m_0}{m_0} \quad \text{или} \quad \beta = \frac{V - V_0}{V_0}$$

где m_0 , V_0 - масса и объем исходного полимера; m , V - масса и объем набухшего полимера.

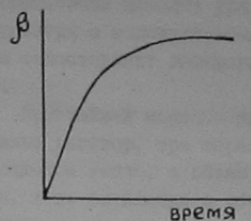


Рис. 3.

На рис. 3 приведена зависимость степени набухания от времени. Максимальная или равновесная степень набухания у разных полимеров различна. Она определяется как природой полимера и растворителя, сродством между ними, так и густотой пространственной сетки полимера. При этом пространственная сетка в полимере может существовать за счет химических связей между макромолекулами и (или) физических узлов (взаимодействий, зацеплений и т.п.) между цепями.

В случае полимеров линейного строения при изменении условий (температуры, концентрации и др.) ограниченное набухание может перейти в неограниченное, т.е. в растворение полимера. Малоподвижные макромолекулы начинают диффундировать в растворитель до образования гомогенного раствора.

Поскольку растворы полимеров являются истинными, их образование сопровождается уменьшением изобарно-изотермического потенциала, т.е.

$$\Delta G = (G_{p-ра} - \sum G_{комп}) < 0$$

где $G_{p-ра}$ - изобарно-изотермический потенциал раствора;
 $\sum G_{комп}$ - сумма изобарно-изотермических потенциалов компонентов до растворения.

Так как $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, где $\Delta H = H_{p-ра} - \sum N_{комп}$ и $\Delta S = S_{p-ра} - \sum S_{комп}$ - изменения, соответственно, энтальпии и энтропии системы при растворении, то самопроизвольное растворение полимера возможно в следующих случаях.

1) $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$. Растворение сопровождается возрастанием энтропии и выделением тепла (растворение экзотермическое). В этом случае энергии взаимодействия между разнородными молекулами больше, чем между однородными.

2) $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, при условии $|\Delta H| > |T\Delta S|$. Растворение при этом также экзотермическое, но сопровождается уменьшением энтропии. Это наблюдается, например, при растворении полярных полимеров в полярных растворителях. Энтропия уменьшается за счет иммобилизации растворителя в сольватных оболочках макромолекул. При повышении температуры, когда $|\Delta H| \leq |T\Delta S|$, происходит расслоение системы, т.е. система обладает НКТР.

3) $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$, при условии $|\Delta H| < |T\Delta S|$. Растворение происходит за счет возрастания энтропии и сопровождается поглощением тепла, т.е. растворение эндотермическое. Это наблюдается в случае гибкоцепных полимеров и неполярных растворителей. При понижении температуры, когда $|\Delta H| \geq |T\Delta S|$, в системе наблюдается расслоение, т.е. система обладает ВКТР.

4) $\Delta H = 0$ и $\Delta S > 0$. Растворение осуществляется за счет возрастания энтропии и сопровождается нулевым тепловым эффектом (растворение атермическое). Это наблюдается в некоторых случаях при растворении полимера в своем гидрированном мономере (например, полиизобутилен в изоктане, поливинилацетат в этилацетате). Как известно, величина $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ характеризует изменение внутренней энергии (ΔU) и изменение объема системы при растворении. Поэтому условие $\Delta H = 0$ означает, что взаимодействие как и плотность упаковки молекул при растворении полимера в низкомолекулярной жидкости не изменяются. Действительно, плотность полимера в высокоэластическом состоянии (полиизобутилен и поливинилацетат при комнатной температуре находятся в эластическом состоянии) близка к плотности низкомолекулярной жидкости.

В случае разбавленных растворов низкомолекулярных веществ условие $\Delta H = 0$ обычно приводит к подчинению их законам иде-

альных растворов. Однако, растворы полимеров, даже будучи атермическими, обнаруживают существенные отклонения от идеального поведения.

III. Особенности термодинамического поведения макромолекул в растворе

A. Умеренно концентрированные растворы

I. Теория растворов полимеров Флори-Хаггинса

Для выяснения особенностей термодинамического поведения вещества в растворе проводят теоретическое рассмотрение проблемы, используя различные модельные приближения к реальной системе. Теоретически выводят уравнения, связывающие термодинамические параметры с молекулярными константами вещества в растворе и затем сопоставляют выведенные уравнения с результатами эксперимента.

Простейшей моделью является идеальный раствор. Идеальным называют раствор, при образовании которого не выделяется и не поглощается тепло, а объем раствора равен сумме объемов компонентов, т.е. энтальпия и объем являются аддитивными свойствами системы:

$$\begin{aligned} H_{p-ра} &= \sum N_{комп}, & \Delta H_{см} &= 0 \\ V_{p-ра} &= \sum V_{комп}, & \Delta V_{см} &= 0. \end{aligned}$$

Энтропия смешения идеального раствора обусловлена только перестановками различных молекул и называется геометрической или комбинаториальной. Энтропию смешения можно рассчитать по формуле Больцмана: $S = k \ln W$, где k - постоянная Больцмана, W - термодинамическая вероятность, т.е. число способов размещения молекул в системе. Термодинамическая вероятность равна числу перестановок частиц двух сортов: $W = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}$, где

N_1 и N_2 - числа молекул компонентов; $N_1!$ и $N_2!$ - учитывают однородные перестановки. Тогда $\Delta S_{см.ид.} = S_{p-ра} - \sum S_{комп} = k \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}$. Преобразуя это выражение, получим уравнение Гиббса для идеальной энтропии смешения:

$$\Delta S_{см.ид.} = -k (N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2) \quad (1)$$

где X_1 и X_2 - молярные доли компонентов, соответственно равные $X_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2}$ и $X_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2}$. Согласно (1), энтропия системы

при образовании идеального раствора не является суммой энтропий отдельных компонентов, а именно, всегда $\Delta S_{см.ид.} > 0$.

Отсюда изобарно-изотермический потенциал идеального раствора:

$$\Delta G_{см.ид.} = -T\Delta S_{см.ид.} = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (2)$$

где R - газовая постоянная, n_1 и n_2 - числа молей компонентов.

Таким образом, образование идеального раствора сопровождается: $\Delta H_{см.} = 0$, $\Delta V_{см.} = 0$ и $\Delta S_{см.} = \Delta S_{см.ид.} > 0$. Сразу следует заметить, что растворы полимеров никогда не удовлетворяют совокупности этих условий.

Теоретическое рассмотрение полимерного раствора провели независимо друг от друга Флори и Хаггинс в 1941 году. Простейшим случаем является модель атермического раствора полимера, в котором взаимодействие между компонентами отсутствует, а энтропия смешения определяется только перестановками частиц раствора. Но при расчете комбинаториальной энтропии смешения полимерного раствора необходимо учесть разницу в размерах макромолекул и молекул растворителя. Для расчета Флори и Хаггинс использовали модель квазикристаллической решетки, согласно которой раствор представляет в виде квазикристаллической решетки (рис. 4), каждая ячейка которой занята либо молекулой растворителя, либо частицей раство-

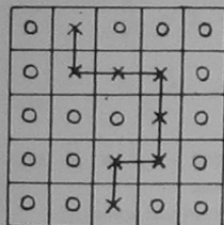


Рис. 4.

ренного вещества. Такое представление раствора является достаточно разумным, так как в растворах существует ближний порядок и с некоторыми оговорками можно говорить о координационном числе частиц, из которых состоит раствор. При рассмотрении были сделаны следующие основные допущения.

1) Поскольку длинная цепная молекула полимера не может целиком поместиться в одной ячейке квазикристаллической решетки, то каждая макромолекула рассматривается как состоящая из Z кинетически независимых отрезков, называемых сегментами, которые могут в процессе теплового движения обмениваться местами друг с другом и с молекулами растворителя; такая цепь должна быть достаточно гибкой.

2) Каждый сегмент занимает в решетке ячейку, эквивалентную молекуле растворителя и при смешении объем системы не изменяется ($\Delta V_{см.} = 0$); поскольку смешение атермическое, то и $\Delta H_{см.} = 0$.

3) Энтропия смешения полимера с растворителем определяется только числом способов расположения молекул растворителя и сегментов макромолекул (комбинаториальная составляющая энтропии смешения $\Delta S_{см.комб.}$). Однако, взаимосвязанность сегментов в цепи приводит к ограничению числа возможных перестановок. Поэтому ее необходимо учитывать, что осуществляется путем введения координационного числа: если для молекул растворителя координационное число, т.е. число доступных ячеек, равно Z , то для сегментов на концах цепей - ($Z - 1$) и для неконцевых сегментов - ($Z - 2$).

4) Все рассмотрение Флори-Хаггинса относится к умеренно концентрированным растворам, когда полимерные цепи сравнительно равномерно распределены по объему раствора.

Расчет комбинаториальной энтропии смешения N_1 молекул растворителя и N_2 цепей, каждая из которых состоит из Z сегментов, приводит к выражению:

$$\Delta S_{см.комб.} = -k \left(N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2 Z} + N_2 \ln \frac{N_2 Z}{N_1 + N_2 Z} \right) \quad (3)$$

Учитывая принятое допущение о равенстве объемов молекулы растворителя и сегмента полимера, можно записать

$$\frac{N_1}{N_1 + N_2 Z} = \frac{N_1 V_1}{(N_1 + N_2 Z) V_1} = \gamma_1 \quad \text{и} \quad \frac{N_2 Z}{N_1 + N_2 Z} = \frac{N_2 Z V_1}{(N_1 + N_2 Z) V_1} = \gamma_2,$$

где V_1 - объем молекулы растворителя, γ_1 и γ_2 - объемные доли растворителя и полимера.

Тогда
$$\Delta S_{см, кс.м.е.} = -k (N_1 \ln \gamma_1 + N_2 \ln \gamma_2) \quad (4)$$

Формула (4) отличается от формулы (1) для идеальной энтропии смешения тем, что она учитывает объем полимерной молекулы, который в \bar{z} раз больше объема молекулы растворителя. Энтропия смешения, рассчитанная по формуле (4), например, для системы натуральный каучук-бензол, дает достаточно хорошее совпадение с экспериментом, т.е. модель Флори-Хаггинса с принятыми допущениями вполне удовлетворительно описывает поведение гибкоцепных полимеров в растворе.

Зная $\Delta S_{см}$, можно записать выражение для изобарно-изотермического потенциала для случая атермического смешения полимера с растворителем:

$$\Delta G_{см} = -T \Delta S_{см} = RT (n_1 \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2) \quad (5)$$

где n_1 и n_2 - числа молей, соответственно, растворителя и полимера. Отсюда химический потенциал растворителя равен

$$\Delta \mu_1 = \left(\frac{\partial \Delta G_{см}}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2} = RT \left[\ln(1 - \gamma_2) + (1 - \frac{1}{\bar{z}}) \gamma_2 \right] \quad (6)$$

Так как
$$\Delta \mu_1 = RT \ln \frac{P_1}{P_1^0}, \quad (7)$$

где P_1 и P_1^0 - давление пара растворителя, соответственно, над раствором и чистым растворителем, то, сопоставляя (6) и (7), можно вывести выражение для относительной упругости пара растворителя над раствором полимера (P_1/P_1^0) или для относительного понижения упругости пара растворителя над раствором ($\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0}$):

$$\frac{P_1}{P_1^0} = X_1 - \left(\frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} - 1 \right) \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} X_2^2$$

или
$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = X_2 + \left(\frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} - 1 \right) \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} X_2^2 \quad (8)$$

где \bar{V}_1 и \bar{V}_2 - парциальные молярные объемы растворителя и полимера.

Сравним полученные выражения (8) с уравнениями закона Рауля для идеальных растворов: $\frac{P_1}{P_1^0} = X_1$ или $\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = X_2$. Дополни-

тельный член в уравнениях (8) свидетельствует о том, что атермический раствор полимера отклоняется от идеального поведения. Следовательно, учет лишь разницы в размерах макромолекул и молекул растворителя при допущении $\Delta H_{см} = 0$ и $\Delta V_{см} = 0$ приводит раствор полимера к неподчинению законам для идеальных растворов. Причиной отклонения от идеальности атермического полимерного раствора является большая разница в размерах молекул полимера и растворителя. Действительно, при $\bar{z} = 1$ уравнение (3) переходит в уравнение (1) для $\Delta S_{см, ид.}$ и, соответственно, уравнение (5) переходит в уравнение (2) для $\Delta G_{см, ид.}$

В термодинамике растворов положительным отклонением от идеального поведения (например, от закона Рауля) называют ситуацию, когда парциальное давление растворителя над раствором больше, чем идеальное (рис. 5 а, б). В этом случае $\Delta G_{см} > \Delta G_{см, ид.}$, т.е. компоненты смешиваются хуже, чем в идеальном растворе: молекулы растворителя в большей степени переходят в газовую фазу, а растворенное вещество находится как бы в ассоциированном состоянии.

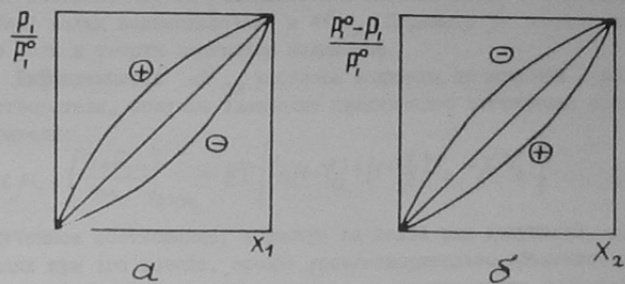


Рис. 5.

Отрицательным называют отклонение от закона Рауля, при котором парциальное давление растворителя над раствором меньше, чем идеальное (рис. 5 а, б). При этом $\Delta G_{см} < \Delta G_{см, ид.}$, т.е. компоненты хорошо взаимодействуют, средство их выше, чем в идеальном растворе, число молекул растворителя в газовой фазе меньше.

Как следует из уравнений (8), атермический раствор полимера обнаруживает отрицательное отклонение от идеальности. Учитывая условия идеальности растворов, отклонение от идеального поведения раствора, для которого $\Delta H_{см} = 0$ и $\Delta V_{см} = 0$, очевидно, обусловлено несоблюдением условия $\Delta S_{см} = \Delta S_{см.ид.}$. Действительно, из сопоставления уравнений (1) и (4) можно рассчитать избыточную энтропию смешения ($\Delta S_{см.изб.}$), равную

$$\Delta S_{см.изб.} = \Delta S_{см.комб.} - \Delta S_{см.ид.} = \left[-k \left(N_1 \ln \frac{Y_1}{X_1} + N_2 \ln \frac{Y_2}{X_2} \right) \right] > 0$$

Теперь, если представить изобарно-изотермический потенциал любого раствора в виде двух слагаемых:

$$\Delta G_{см} = \Delta G_{см.ид.} + \Delta G_{см.изб.} \quad (9)$$

то для рассмотренного случая атермического раствора полимера $\Delta G_{см} < \Delta G_{см.ид.}$, так как $\Delta G_{см.ид.} < 0$ и $\Delta G_{см.изб.} = (-T\Delta S_{см.изб.}) < 0$. Следовательно, смешение компонентов в атермическом растворе лучше, чем в идеальном, т.е. наблюдается отрицательное отклонение от идеальности.

Однако, на самом деле, при растворении полимера энергетические взаимодействия полимер-растворитель играют важную роль и обычно $\Delta H_{см} \neq 0$. В свою очередь, наличие взаимодействия между компонентами ведет к их взаимной ориентации и энтропия смешения в такой системе будет отлична от $\Delta S_{см.комб.}$, также как и $\Delta V_{см} \neq 0$.

Чтобы учесть изменение энтальпии при смешении полимера и растворителя, процесс растворения рассматривают как квазихимическое равновесие. При растворении контакты растворитель-растворитель (1:1) и полимер-полимер (2:2) заменяются контактами растворитель-полимер (1:2), что характеризуется изменением энергии:

$$\Delta W = \frac{1}{2} (w_{11} + w_{12}) - w_{12}$$

где w_{11} , w_{12} , w_{22} - энергии соответствующих контактов. Величина ΔW называется энергией взаимообмена и непосредственно связана с энтальпией смешения: $\Delta H_{см} = N_1 \chi_2 \Delta W$.

Если допустить, что несмотря на тепловой эффект смешения, отличный от нуля, расположение частиц при смешении остается совершенно хаотическим, т.е. $\Delta S_{см} = \Delta S_{см.комб.}$ (модель регулярного раствора), то

$$\Delta G_{см} = RT \left(n_1 \ln \chi_1 + n_2 \ln \chi_2 + n_1 \chi_2 \frac{\Delta W}{RT} \right)$$

Вводя вместо отношения $\Delta W/RT$ некоторый безразмерный параметр χ , получим

$$\Delta G_{см} = RT \left(n_1 \ln \chi_1 + n_2 \ln \chi_2 + n_1 \chi_2 \chi \right) \quad (10)$$

Однако, в реальной системе, если $\Delta H_{см} \neq 0$ (и, следовательно, $\Delta W \neq 0$), то не может быть совершенно случайного распределения молекул растворителя и сегментов макромолекул при их смешении. При этом необходимо учитывать образование преимущественных контактов, ориентационные эффекты при растворении. Поскольку трудно рассчитать влияние взаимодействия на энтропию смешения для полимерного раствора, то было предложено рассматривать параметр χ как свободную энергию взаимодействия, т.е. считать, что он учитывает как энтальпийный, так и энтропийный вклад взаимодействия в $\Delta G_{см}$. Параметр χ играет важную роль в теории растворов полимеров.

Дифференцируя $\Delta G_{см}$ раствора полимера по мольной доле растворителя, получим изменение химического потенциала растворителя:

$$\Delta \mu_1 = \left(\frac{\partial \Delta G_{см}}{\partial n_1} \right)_{P,T,n_2} = RT \left[\ln(1-\chi_2) + \left(1 - \frac{1}{2}\right) \chi_2 + \chi \chi_2^2 \right] \quad (11)$$

Полученное соотношение, несмотря на целый ряд допущений, сделанных при его выводе, вполне удовлетворительно объясняет основные закономерности термодинамического поведения гибкоцепных полимеров.

2. Уравнение состояния раствора полимера

Уравнением состояния называется уравнение, связывающее в интегральной форме давление, объем, температуру, концентрации

и другие свойства системы, находящейся в равновесии. Общий вид уравнения: $f(P, V, T, \dots) = 0$, или его можно решить относительно одного свойства, например, давления: $P = f(V, T, \dots)$.

Для раствора полимера уравнение состояния связывает осмотическое давление (либо любое другое коллигативное свойство) с температурой, концентрацией раствора и индивидуальными характеристиками компонентов. Как известно, осмотическое давление раствора (π) связано с изменением химического потенциала растворителя соотношением $\Delta M_1 = -\bar{V}_1 \pi$. Учитывая (II), для осмотического давления раствора полимера можно написать:

$$\pi = -\frac{\Delta M_1}{\bar{V}_1} = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \left[\ln(1 - \chi_2) + \left(1 - \frac{1}{2}\right) \chi_2 + \chi \chi_2^2 \right]$$

Для области умеренно концентрированных растворов полимеров, для которых справедливо данное уравнение, выражение его можно упростить, разлагая в ряд $\ln(1 - \chi_2)$ и ограничиваясь лишь двумя членами разложения:

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \left[-\frac{\chi_2}{2} + \left(\frac{1}{2} - \chi\right) \chi_2^2 \right]$$

Выразим концентрацию полимера в г/мл, учитывая при этом, что

$$\chi_2 = \frac{C_2}{\rho_2}; \quad \bar{V}_2 = \bar{V}_1 \chi; \quad \bar{V}_1 = \frac{M_1}{\rho_1}; \quad \bar{V}_2 = \frac{M_2}{\rho_2}$$

где C_2 - концентрация полимера, ρ_1, ρ_2 и M_1, M_2 - соответственно, плотности и молекулярные массы растворителя и полимера. В результате получим уравнение состояния полимерного раствора:

$$\frac{\pi}{C_2} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT\rho_1}{M_1\rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi\right) C_2 \quad (12)$$

Это уравнение для приведенного осмотического давления (π/C_2) раствора полимера находится в хорошем согласии с экспериментом, особенно в случае растворов гибкоцепных полимеров.

Уравнение (12) можно записать в общем виде как

$$\frac{\pi}{C_2} = RT (A_1 + A_2 C_2 + \dots),$$

где A_1 и A_2 - вириальные коэффициенты, соответственно равные

$$A_1 = 1/M_2 \text{ и} \\ A_2 = \frac{\rho_1}{M_1 \rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi\right) \quad (13)$$

Сравнивая уравнение (12) с уравнением Вант-Гоффа для идеального раствора $\pi = RTC_2/M_2$, можно заключить, что второй вириальный коэффициент учитывает отклонение полимерного раствора от идеального поведения. Определяют A_2 как тангенс угла наклона зависимости π/C_2 от C_2 (рис. 6).

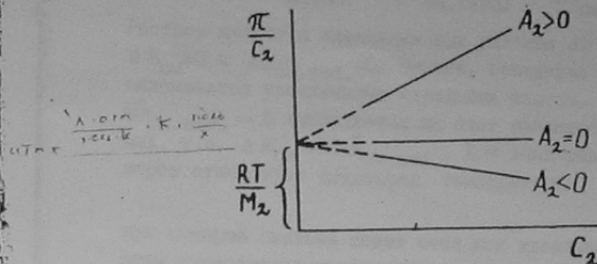


Рис. 6.

3. θ - состояние раствора полимера

Поскольку в выражение для A_2 входит параметр взаимодействия полимер-растворитель (χ), то A_2 существенно зависит от природы растворителя и может служить критерием качества растворителя наряду с $\Delta G_{\text{см}}$, ΔM_1 , P_1/P_1^0 , π и χ . Все эти величины связаны с взаимодействием компонентов в растворе.

Самопроизвольный процесс растворения сопровождается уменьшением изобарно-изотермического потенциала системы ($\Delta G_{\text{см}} < 0$) или, что то же самое, уменьшением химического потенциала растворителя ($\Delta M_1 < 0$) и упругости пара растворителя над раствором ($(P_1/P_1^0) < 1$). Чем меньше $\Delta G_{\text{см}}$, ΔM_1 , P_1/P_1^0 и чем больше осмотическое давление раствора, тем сильнее взаимодействие между компонентами или термодинамическое средство компонентов раст-

вора, тем лучше качество растворителя. Но все эти величины зависят еще от концентрации раствора, тогда как второй вириальный коэффициент при достаточно малых концентрациях полимера не зависит от концентрации и является поэтому лучшей характеристикой качества растворителя.

В хороших растворителях $A_2 > 0$, в плохих - $A_2 < 0$ (рис. 6). Существуют также растворители, в которых $A_2 = 0$ и уравнение (12) превращается в закон Вант-Гоффа; следовательно, раствор полимера ведет себя как идеальный. Это так называемые θ (тэ-та) - растворители.

Как уже отмечалось, параметр χ характеризует свободную энергию взаимодействия, т.е. учитывает как тепловые, так и ориентационные эффекты растворения. Поэтому χ можно представить в виде двух слагаемых - энтальпийного (K_1) и энтропийного (Ψ_1):

$$\frac{1}{2} - \chi = \chi_1 - K_1 = \Psi_1 \left(1 - \frac{K_1}{\Psi_1}\right) = \Psi_1 \left(1 - \frac{K_1 T}{\Psi_1}\right) = \Psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) \quad (14)$$

Здесь параметр $\theta = K_1 T / \Psi_1$ имеет размерность температуры и называется θ (тэ-та) - температурой или температурой Флори. Подставив найденное выражение в уравнение (13), получим:

$$A_2 = \frac{\rho_1 \rho_2}{M_1 \rho_1^2} \Psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right)$$

Отсюда видно, что при $T = \theta$ $A_2 = 0$ и раствор полимера также ведет себя как идеальный. θ -температуру можно определить, экстраполируя зависимость A_2 от температуры к $A_2 = 0$, как показано на рис. 7 для системы с ВКТР.

В θ -условиях, т.е. при θ -температуре и в θ -растворителе, раствор полимера, на самом деле, не является идеальным, а лишь формально подчиняется законам идеальных растворов. Поэтому это состояние вернее называть псевдоидеальным. Что это значит?

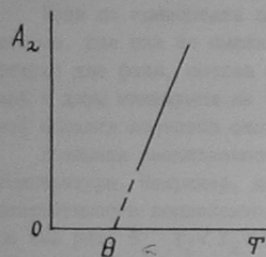


Рис. 7.

Напомним уравнение (9) для изменения изобарно-изотермического потенциала любого реального раствора:

$$\Delta G_{см} = \Delta G_{см.ид.} + \Delta G_{см.изб.}$$

где $\Delta G_{см.изб.}$ - избыточное изменение потенциала, учитывающее отклонение от идеального поведения. При $\Delta G_{см.изб.} > 0$ наблюдается положительное отклонение от идеальности, при $\Delta G_{см.изб.} < 0$ - отрицательное отклонение. В свою очередь:

$$\Delta G_{см.изб.} = \Delta H_{см.изб.} - T \Delta S_{см.изб.}$$

Раствор является идеальным при условии $\Delta G_{см.изб.} = 0$, причем $\Delta H_{см.изб.} = 0$ и $\Delta S_{см.изб.} = 0$. Однако, поведение реального раствора описывается уравнениями идеальных систем, если условие $\Delta G_{см.изб.} = 0$ выполняется за счет взаимной компенсации слагаемых, т.е. $\Delta H_{см.изб.} = T \Delta S_{см.изб.}$. Для всех реальных газов и растворов существует некоторая температура $\theta = \frac{\Delta H_{см.изб.}}{\Delta S_{см.изб.}}$,

при которой система ведет себя как идеальная. Все расчеты при этом существенно упрощаются.

θ -температуру полимерного раствора можно также определить из рассмотрения фазовых равновесий в системе полимер-растворитель, используя основные выводы теории Флори-Хаггинса.

4. Фазовые равновесия

В растворе полимера, как и во всякой однофазной молекулярно-дисперсной системе, всегда имеют место отклонения от равномерного распределения молекул, которые носят название флуктуаций концентрации. Это так называемые гомофазные флуктуации. Если они увеличиваются, их называют сольватами; сольваты еще не являются новой фазой. Но в определенных условиях в растворах могут возникать гетерогенные флуктуации, которые являются зародками новой фазы и при небольшом изменении условий превращаются в новую фазу. В результате однофазный раствор становится двухфазной системой, одна из фаз которой представляет собой более разбавленный, а другая - более концентрированный раствор

по сравнению с исходным. Такие фазовые превращения характеризуются соответствующими изменениями термодинамических потенциалов.

Если компоненты смешиваются во всех отношениях, то $\Delta G_{см} = (x_1 \Delta M_1 + x_2 \Delta M_2) < 0$. На графике зависимости $\Delta G_{см}$ от состава раствора (рис. 8 а) отрезки, отсекаемые на оси ординат касательной к кривой в любой произвольной точке, дают значения ΔM_1 (при $x_1=1$) и ΔM_2 (при $x_2=1$), соответствующие составу в точке касания.

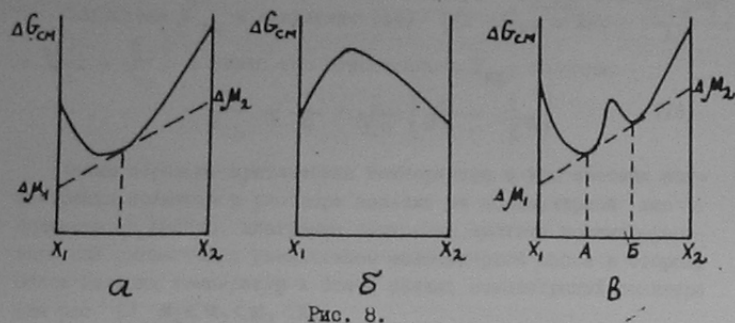


Рис. 8.

Если компоненты совсем не смешиваются, то $\Delta G_{см} > 0$ (рис. 8 б). В этом случае во всей области составов (кроме точек $x_1=1$ и $x_2=1$) система двухфазна, причем каждая фаза представляет собой чистый компонент.

Если же компоненты смешиваются частично, то в области составов, где они не смешиваются (участок АБ на рис. 8 в), существуют две фазы, состав которых определяется общей касательной к двум минимумам на зависимости $\Delta G_{см}$ от состава. В остальной области составов система однофазна.

Взаимная смешиваемость компонентов существенно зависит от температуры. Например, для многих систем область ограниченной растворимости компонентов уменьшается с повышением температуры (на рис. 9 $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$) и при некоторой температуре (T_3 рис. 9) наблюдается полная смешиваемость компонентов. Эта

температура является верхней критической температурой растворения. Соединив плавной кривой точки, отвечающие составам фаз, находящихся в равновесии при разных температурах и ВКТР, получим диаграмму состояния системы полимер-растворитель (так называемую бинадаль).

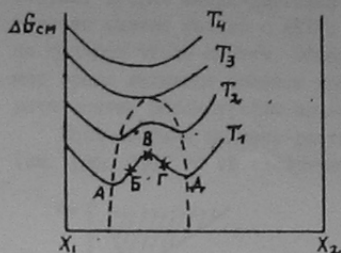


Рис. 9.

От чего зависит критическая температура? При температуре T_1 (рис. 9) зависимость $\Delta G_{см}$ от состава имеет два минимума (в точках А и Д) и один максимум (в точке В). Условие минимума кривой записывается как $\frac{\partial(\Delta G_{см})}{\partial x_2} = 0$ и $\frac{\partial^2(\Delta G_{см})}{\partial x_2^2} > 0$.

Условие максимума кривой $\frac{\partial(\Delta G_{см})}{\partial x_2} = 0$ и $\frac{\partial^2(\Delta G_{см})}{\partial x_2^2} < 0$.

В точках перегиба (Б и Г) $\frac{\partial^2(\Delta G_{см})}{\partial x_2^2} = 0$. Кроме того, между точками Б и Г вторая производная проходит через минимум, условием которого является $\frac{\partial^3(\Delta G_{см})}{\partial x_2^3} = 0$. С повышением температуры все

эти точки сближаются и в критической точке совпадают. Следовательно, условием критической температуры является равенство:

$$\frac{\partial(\Delta G_{см})}{\partial x_2} = \frac{\partial^2(\Delta G_{см})}{\partial x_2^2} = \frac{\partial^3(\Delta G_{см})}{\partial x_2^3} = 0$$

Так как $\frac{\partial(\Delta G_{см})}{\partial x_2} = -\Delta M_1 + \Delta M_2 = 0$, то $\Delta M_1 = \Delta M_2$. Тогда $\frac{\partial^2(\Delta G_{см})}{\partial x_2^2} = \frac{\partial(\Delta M_1)}{\partial x_2} = 0$ и $\frac{\partial^3(\Delta G_{см})}{\partial x_2^3} = \frac{\partial^2(\Delta G_{см})}{\partial x_2^2} = 0$. Используя выражение (II)

для ΔM_1 , теоретически выведенное Флори и Хаггинсом, и дважды дифференцируя его по объемной доле полимера, получим систему уравнений:

$$\frac{\partial(\Delta M_1)}{\partial \varphi_2} = -\frac{1}{1-\varphi_2} + \left(1 - \frac{1}{z}\right) + 2\varphi_2 \chi = 0$$

$$\frac{\partial^2(\Delta M_1)}{\partial \varphi_2^2} = \frac{1}{(1-\varphi_2)^2} - 2\chi = 0$$

решая которую относительно χ_2 и χ , получим для критических значений этих величин выражения:

$$\chi_{2, \text{кр}} = \frac{1}{1 + \chi^{1/2}} \approx \frac{1}{\chi^{1/2}}$$

$$\chi_{\text{кр}} = \frac{(1 + \chi^{1/2})^2}{2\chi} \quad (15)$$

Поскольку полимеры обладают обычно достаточно большими молекулярными массами ($\chi \gg 1$), то из уравнения (15) следует, что расслоение в системе полимер-растворитель всегда наступает при очень низкой концентрации полимера ($\chi_{2, \text{кр}}$ мала).

Подставив $\chi_{\text{кр}}$ в уравнение (14): $1/2 - \chi_{\text{кр}} = 1/2 - \frac{(1 + \chi^{1/2})^2}{2\chi} = \chi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T_{\text{кр}}}\right)$ и решая его относительно $T_{\text{кр}}$, получим:

$$\frac{1}{T_{\text{кр}}} = \frac{1}{\theta} + \frac{1}{\chi_1 \theta} \left(\frac{1}{2\chi} + \frac{1}{\chi^{1/2}} \right) \quad (16)$$

Таким образом, критическая температура и критическая концентрация полимера в растворе зависят от молекулярной массы полимера, а именно, диаграмма состояния системы полимер-растворитель смещается с увеличением молекулярной массы в сторону более высоких температур и более низких концентраций полимера (на рис. 10 $M_1 < M_2 < M_3 < M_4$).

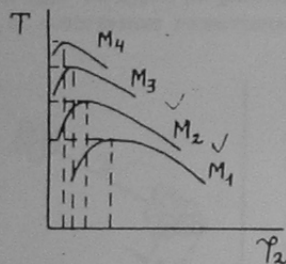


Рис. 10.

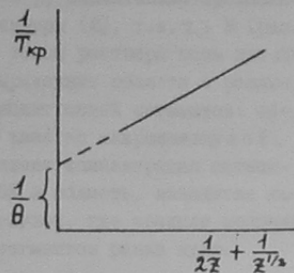


Рис. 11.

На основании уравнения (16) можно определить θ -температуру как критическую температуру растворения полимера бесконеч-

но большой молекулярной массы (рис. 11). Два рассмотренных метода определения θ -температуры (по A_2 см. рис. 7 и по $T_{\text{кр}}$) дадут, однако, не всегда хорошее совпадение.

Нередко наблюдаемое расхождение теоретических выводов и экспериментальных результатов обусловлено несовершенством теории, недостатками, заложенными уже в исходных предпосылках теории. Теория Флори-Джигинса предсказывает, например, существование систем только с ВКТР, тогда как, на самом деле, известно большое число систем, обладающих и ВКТР и НКТР. В настоящее время делаются попытки принципиально нового подхода к теоретическому рассмотрению поведения растворов полимеров.

Если система полимер-растворитель обладает и ВКТР и НКТР (см. рис. 2в), то ей свойственны и две θ -температуры (рис. 12а).

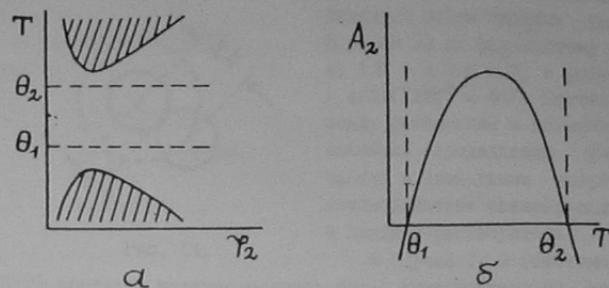


Рис. 12.

При этом качество растворителя, о котором можно судить по величине A_2 , будет изменяться по кривой с максимумом в зависимости от температуры (рис. 12б). В области между θ_1 и θ_2 , где данный растворитель является для полимера хорошим, растворы полимеров обнаруживают отрицательные отклонения от идеальности ($\Delta G_{\text{см. изб.}} < 0$), тогда как при температурах ниже θ_1 и выше θ_2 , когда система близка к расслоению ($\Delta G_{\text{см. изб.}} > 0$), отклонения от идеальности становятся положительными. С увеличением молекулярной массы полимера ВКТР повышается, а НКТР снижается. Поэтому для полимера одной и той же молекулярной массы крити-

ческие температуры могут служить мерой качества растворителя: чем ниже ВКТР и выше НКТР, тем лучше растворитель, шире область гомогенного раствора (см. рис. 12а).

Одним из недостатков теории Флори-Хаггинса является также ограниченность концентрационной области ее применимости. Все основные выводы теории Флори-Хаггинса справедливы только для растворов полимеров умеренной концентрации (порядка 2-5% в зависимости от молекулярной массы полимера), когда средняя концентрация сегментов макромолекул одинакова во всем объеме раствора. Ситуация существенно иная в разбавленных растворах полимеров, где расстояния между макромолекулами значительно превышают их средние размеры и локальная концентрация сегментов не является постоянной величиной для любой точки раствора.

Б. Разбавленные растворы полимеров

Вопрос о том, какой раствор полимера следует называть разбавленным, достаточно сложен, так как критерий разбавленного раствора должен зависеть от размеров макромолекул, а следовательно, от степени полимеризации, конформации макромолекул, термодинамического качества растворителя. Обычно под разбавленным понимают такой раствор, в котором макромолекулы находятся друг от друга на расстояниях (τ), значительно превышающих их собственные геометрические размеры (R), т.е. $\tau > R$ (рис.

13). В таком растворе есть две хорошо выраженные области с различной концентрацией сегментов: область, занятая макромолекулой, где средняя концентрация сегментов 2-5%, и область, незанятая макромолекулой, где средняя концентрация сегментов равна нулю.

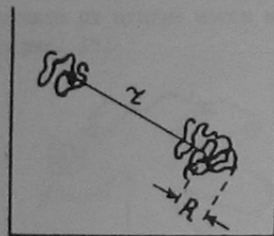


Рис. 13.

5. Понятие исключенного объема

Что будет происходить при случайном сближении макромолекул в разбавленном растворе?

При $T > \theta$ (система с ВКТР) наиболее энергетически выгодны контакты полимер-растворитель ($w_{12} > \frac{w_{11} + w_{22}}{2}$) и можно ожидать, что при случайном сближении сегменты одной макромолекулы будут препятствовать проникновению другой макромолекулы в занимаемую ими область. Иными словами, объем, занятый одной макромолекулой, будет недоступен для другой макромолекулы. Этот объем называют исключенным объемом макромолекулы (u). Например, для шарообразных частиц, не способных проникать друг в друга, центры масс частиц не могут сблизиться до расстояний, меньших удвоенного радиуса частиц $2R$ (рис. 14). Поэтому исключенный объем частицы радиуса R равен не ее физическому объему ($v = 4/3 \pi R^3$), а равен $u = 4/3 \pi (2R)^3 = 8v$. Соотношение между физическим и исключенным объемами определяется формой частиц и свободными энергиями взаимодействия полимер-полимер и полимер-растворитель.

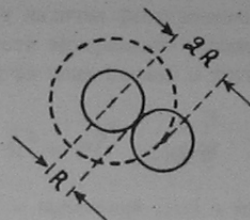


Рис. 14.

В случае $T < \theta$ (система с ВКТР) контакты полимер-полимер более предпочтительны, чем контакты полимер-растворитель ($w_{12} < \frac{w_{11} + w_{22}}{2}$), и при сближении двух или нескольких макромолекул наблюдается межмолекулярная ассоциация. Это равносильно тому, что макромолекулы стремятся занять один и тот же объем, т.е. $u < 0$.

Можно показать, что величина исключенного объема однозначно связана со вторым вириальным коэффициентом следующей зависимостью:

$$A_2 = \frac{N_A \cdot u}{2 M_2^2} \quad (17)$$

где N_A - число Авогадро, M_2 - молекулярная масса полимера. Из этого уравнения также вытекает, что исключенный объем является функцией термодинамического качества растворителя и ха-

рактирует свободную энергию взаимодействия молекул в растворе, т.е. он является энергетической характеристикой разбавленного раствора. Исключенный объем макромолекулы в растворе зависит от температуры, молекулярной массы полимера, природы полимера и растворителя.

Выше было показано, что при $T = \Theta$ $A_2 = 0$. Из уравнения (17) следует, что Θ -условия выполняются только в случае, когда исключенный объем макромолекулы равен нулю. Это означает, что свободная энергия взаимодействия полимер-растворитель компенсирует свободные энергии взаимодействий однородных частиц раствора (полимер-полимер и растворитель-растворитель). Геометрические размеры макромолекулы при этом остаются достаточно большими, но конформация цепи, как и в случае идеализированной бестелесной цепочки описывается функцией Гаусса.

6. Невозмущенные размеры и оценка гибкости цепи полимера

Под конформацией здесь будем понимать расположение сегментов внутри полимерного клубка, не рассматривая случая специфического взаимодействия между сегментами макромолекулы, приводящего к специфическим конформациям макромолекулы, таким как α -спираль полипептидов, двойная спираль ДНК и др.

Размеры полимерных клубков обычно характеризуют среднеквадратичным расстоянием между концами цепи ($\overline{r^2}$)^{1/2} или среднеквадратичным радиусом инерции ($\overline{R_g^2}$)^{1/2}, т.е. средним расстоянием от центра масс макромолекулы до любого из ее звеньев (рис. 15).

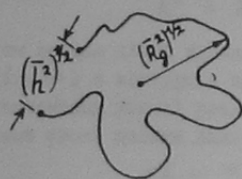


Рис. 15.

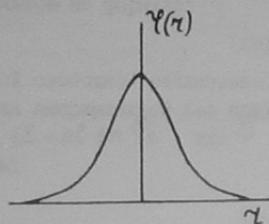


Рис. 16.

Статистическое рассмотрение модельной бестелесной, свободно сочлененной цепи, в которой звенья шарнирно связаны друг с другом и могут занимать любые положения в пространстве, приводит к следующей формуле для среднеквадратичного расстояния между концами цепи: $\overline{r^2} = n\ell^2$, где n - число звеньев, ℓ - длина одного звена. Такая цепочка принимает конформацию статистического клубка, в котором распределение звеньев относительно центра масс макромолекулы описывается функцией Гаусса:

$$\psi(r) = \left(\frac{1}{\pi R_g^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{r^2}{R_g^2}}$$

где r - расстояние от центра масс макромолекулы, R_g - радиус инерции макромолекулы. Графически функция Гаусса представлена на рис. 16.

Учет наличия фиксированных валентных углов в цепи и заторможенности внутреннего вращения звеньев из-за взаимодействия близких по цепи атомов и групп приводит к увеличению размеров цепи:

$$\overline{r^2} = n\ell^2 \frac{1 + \cos \vartheta}{1 - \cos \vartheta} \cdot \frac{1 + \overline{\cos \varphi}}{1 - \overline{\cos \varphi}} \quad (18)$$

где ϑ - валентный угол в цепи, $\overline{\cos \varphi}$ - средний косинус угла вращения звена. Но конформация такой заторможенно вращающейся полимерной цепи также описывается функцией Гаусса.

Рассмотрим состояние индивидуальной макромолекулы в Θ -растворителе. Макромолекулу можно представить как раствор связанных друг с другом сегментов, на который действуют осмотические силы, стремящиеся уравнивать концентрации сегментов во всем растворе. С другой стороны, осмотическим силам противодействуют упругие силы, препятствующие уходу сегментов из области, занятой макромолекулой. В равновесии, когда осмотические силы полностью скомпенсированы упругими, установится некоторое распределение концентрации сегментов внутри объема, занятого полимерной молекулой. Оказывается, что это распределение сегментов относительно центра масс макромолекулы в Θ -растворителе также описывается функцией Гаусса. Макромолекулы с распределением сегментов по закону Гаусса называют гауссовыми

клубками. Как видно из рис. 16, концентрация сегментов внутри макромолекулы уменьшается от некоторого максимального значения, равного обычно 8-10%, до нуля на расстояниях, равном радиусу макромолекулы.

Размеры макромолекулы в θ -условиях называют невозмущенными; под этим термином понимают такой размер реальной цепи $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$ или $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$, который имела бы идеальная бестесная цепочка той же длины и гибкости, что и реальная цепь в отсутствие каких-либо межмолекулярных взаимодействий. Размеры таких цепочек описываются формулой (18). Невозмущенные размеры макромолекулы в растворе при постоянной температуре зависят только от химического строения цепи полимера: числа и длины связей, валентных углов и невалентных взаимодействий близких по цепи атомов и групп, приводящих к заторможенности внутреннего вращения в цепи. Эти факторы определяют способность к конформационным превращениям изолированной полимерной цепи, т. е. ее гибкость. Поэтому невозмущенные размеры могут служить мерой равновесной термодинамической гибкости (или, соответственно, жесткости) цепи.

Равновесную гибкость можно также охарактеризовать величиной статистического термодинамического сегмента (\bar{v}), которая определяется из невозмущенных размеров макромолекулы. Реальную цепь полимера, содержащую n звеньев длиной ℓ каждое, можно рассматривать как идеализированную свободно сочлененную цепочку из z отрезков (сегментов) длиной b каждое, причем $b > \ell$, $z < n$. Размеры такой цепочки определяются по формуле:

$$\bar{R}_g^2 = z b^2 \quad (19)$$

При этом полная длина идеализированной свободно сочлененной цепи ($L = z b$) и контурная длина (длина выпрямленной без нарушения валентных углов) реальной цепи ($L = n \ell \sin \frac{\vartheta}{2}$, где ϑ - валентный угол) должны быть одинаковы:

$$z b = n \ell \sin \frac{\vartheta}{2} \quad (20)$$

Решая вместе уравнения (19) и (20), получим:

$$b = \frac{\bar{R}_g^2}{L} = \frac{\bar{R}_g^2}{n \ell \sin \frac{\vartheta}{2}}$$

Для полимеров винилового ряда:

$$b = \frac{\bar{R}_g^2}{z \bar{p}_n \cdot \ell \sin \frac{\vartheta}{2}} \quad (21)$$

где \bar{p}_n - степень полимеризации полимера; множитель "2" появляется из-за того, что число связей в основной цепи в два раза больше, чем число мономерных звеньев.

Величина термодинамического сегмента макромолекулы не зависит от молекулярной массы полимера и тем меньше, чем гибче полимерная цепь.

7. Коэффициент набухания макромолекулы

Как уже отмечалось, в разбавленном растворе полимера в инертном θ -растворителе осмотические силы приводят к диффузии растворителя внутрь полимерного клубка, а упругие силы препятствуют диффузии сегментов макромолекул в объем раствора, не занятый полимером. Осмотические силы существенно зависят от свободной энергии взаимодействия полимер-растворитель: чем она больше, тем больше растворителя проникает внутрь полимерного клубка. В хороших растворителях, где преобладают взаимодействия полимер-растворитель, наблюдается рост исключенного объема (и второго вириального коэффициента), т. е. происходит как бы возрастание сил отталкивания между сегментами макромолекул. Другими словами, улучшение качества растворителя ведет к увеличению размеров макромолекулярного клубка, к его набуханию.

Если в θ -растворителе размеры полимерного клубка, которые определяются только химическим строением и степенью полимеризации цепи, - $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$, а в хорошем растворителе, который способен взаимодействовать с макромолекулой, размеры последней - $(\bar{R}^2)^{1/2}$, то отношение этих величин

$$\alpha = \frac{(\bar{h}^1)^{1/2}}{(\bar{h}_0^1)^{1/2}} \quad (22)$$

показывающее, во сколько раз изменились размеры макромолекулы при изменении взаимодействия полимер-растворитель, называется коэффициентом набухания макромолекулы.

Улучшение качества растворителя (для систем с ВКТР) наблюдается при повышении температуры раствора. Поэтому коэффициент набухания зависит от температуры и эта зависимость выражается уравнением:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2 C_m \psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) M^{1/2} \quad (23)$$

где C_m - численный коэффициент пропорциональности, не зависящий от молекулярной массы и температуры. Из этого уравнения следует, что для систем с ВКТР α является возрастающей функцией температуры и при $T > \theta$ (в хорошем растворителе) $\alpha > 1$. При $T = \theta$ ($\alpha^5 - \alpha^3 = 0$ и $\alpha = 1$), т.е. в θ -растворителе макромолекула имеет невозмущенные размеры. При $T < \theta$ ($\alpha^5 - \alpha^3 < 0$ и $\alpha < 1$). Это означает, что в плохом растворителе макромолекула находится в поджатом состоянии по сравнению с θ -растворителем. Зависимость коэффициента набухания макромолекулы от температуры представлена на рис. 17.

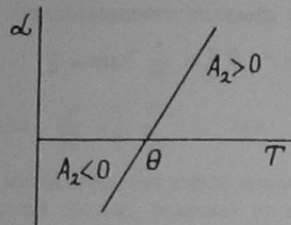


Рис. 17.

Кроме того, из уравнения (23) следует, что α зависит от молекулярной массы полимера: при $\alpha > 1$ $\alpha^5 \gg \alpha^3$ и $\alpha^5 \sim M^{0,5}$, т.е. $\alpha \sim M^{0,1}$.

IV. Молекулярно-массовые характеристики полимеров

I. Понятие о полимолекулярности, средних молекулярных массах и молекулярно-массовом распределении

В силу особенностей процесса синтеза макромолекул или вторичных воздействий (механических, термических, химических и др.) на полимер большинство синтетических полимеров является полимолекулярными (полидисперсными), т.е. состоят из макромолекул разной молекулярной массы. Биологические полимеры, синтезируемые в живой природе, обычно монодисперсны, однако, в процессе их выделения может происходить расщепление некоторых связей, в результате чего они также становятся неоднородными по молекулярным массам.

Макромолекулы, состоящие из одинаковых элементарных звеньев, но имеющие разную длину, называются полимергомологами. С увеличением молекулярной массы различие в свойствах полимергомологов сглаживается и они теряют свою индивидуальность. Поэтому разделить смесь полимергомологов на химически чистые индивидуальные вещества невозможно и охарактеризовать полимер можно только некоторой средней молекулярной массой.

В зависимости от типа усреднения, лежащего в основе того или иного метода измерения молекулярной массы, различают несколько средних молекулярных масс: среднечисловую, средневесовую, средневязкостную и др.

Среднечисловая молекулярная масса полимера определяется соотношением:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \sum_i X_i M_i = \frac{1}{\sum_i \frac{\omega_i}{M_i}} \quad (24)$$

где N_i , X_i и ω_i - соответственно, число молекул, числовая и весовая доли молекул с молекулярной массой M_i ; символы N_i , M_i здесь относятся не к растворителю, а к первой фракции полимера. Экспериментально \bar{M}_n определяют с помощью методов, в основе которых лежат коллигативные (т.е. зависящие от числа частиц) свойства растворов. Это - методы осмометрии, криоскопии, эбулиоскопии. Кроме того, \bar{M}_n можно определить методом концевых групп, спектроскопически, электрономикроскопически и др.

Для определения молекулярной массы полимера методом осмометрии измеряют осмотическое давление раствора полимера при нескольких концентрациях и, строя зависимость приведенного осмотического давления от концентрации полимера (см. рис. 6), находят \bar{M}_n согласно уравнению (12) из $\lim_{C_2 \rightarrow 0} \frac{\pi}{C_2}$ при $C_2=0$. Применимость этого метода ограничена со стороны высоких молекулярных масс точностью отсчета высоты столба жидкости, со стороны низких молекулярных масс - трудностью подбора полупроницаемой мембраны. Метод дает надежные результаты в интервале молекулярных масс $1 \cdot 10^4 + 7 \cdot 10^5$.

Методы криоскопии и эбулиоскопии основаны на том, что изменение температуры фазового превращения (плавления и кипения) раствора нелетучего вещества по сравнению с чистым растворителем пропорционально числу молей растворенного вещества (n):

$$\Delta T = K n = K \frac{C}{M_n}$$

где ΔT - понижение температуры плавления или повышение температуры кипения раствора; K - криоскопическая или, соответственно, эбулиоскопическая постоянная; C - концентрация раствора. Применимость этих методов определяется точностью измерения температуры. Обычно эти методы используют в интервале молекулярных масс $1 \cdot 10^3 + 2 \cdot 10^4$.

Можно показать, что эти методы дают именно среднечисловую молекулярную массу. Если B - измеряемое свойство раствора, то для полидисперсного полимера расчетная формула имеет вид:

$$B = \text{const} \frac{C}{M} = \sum_i B_i = \text{const} \sum_i \frac{C_i}{M_i}$$

$$\text{откуда} \quad \frac{C}{M} = \sum_i \frac{C_i}{M_i} \quad \text{или} \quad \bar{M} = \frac{C}{\sum_i \frac{C_i}{M_i}} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \bar{M}_n$$

Метод концевых групп используется для полимеров, имеющих концевые группы, отличные от групп в середине цепи. Метод состоит в количественном определении химическим путем числа этих групп, а следовательно, числа макромолекул в определенной навеске полимера. Эти группы можно количественно определить и спектроскопически. Электронномикроскопический метод определения молекулярной массы полимера состоит в непосредственном подсчете числа макромолекул в определенном объеме раствора.

Средневесовая молекулярная масса определяется соотношением:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i \omega_i M_i}{\sum_i \omega_i} \quad (25)$$

Экспериментально \bar{M}_w находят методом светорассеяния. Также метод ультрацентрифугирования дает молекулярную массу, близкую \bar{M}_w .

Средневязкостную молекулярную массу (\bar{M}_v) определяют по вязкости разбавленных растворов полимеров.

В случае монодисперсного образца полимера все молекулярные массы равны между собой: $\bar{M}_n = \bar{M}_w = \bar{M}_z = \dots$. Для полидисперсного полимера они различны, причем $\bar{M}_n < \bar{M}_z \leq \bar{M}_w$. \bar{M}_w более чувствительна к высокомолекулярной фракции, а \bar{M}_n - к низкомолекулярной. Так как полимеры обладают обычно большой молекулярной массой, то \bar{M}_w более точно характеризует их размеры, но \bar{M}_n используется в термодинамических и др. расчетах. Отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n может служить мерой полидисперсности образца. Например, если имеется смесь равных по массе количеств полимера с молекулярными массами 10^3 и 10^5 , то расчет по формулам (24) и (25) дает: $\bar{M}_n = 2000$, $\bar{M}_w = 50500$ и $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 25,2$.

Степень полимолекулярности связана с механизмом образования полимера. Так, для полимера, полученного радикальной полимеризацией, при рекомбинационном обрыве цепи $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,5$, при обрыве цепи в результате диспропорционирования $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$. Для продуктов поликонденсации наиболее вероятное отношение $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1 + p$, где p - степень завершенности реакции; при $p \rightarrow 1$ отношение $\bar{M}_w/\bar{M}_n \rightarrow 2$. Но полимер, подвергнутый различным химическим или физическим превращениям, при которых могут происходить и деструкция и структурирование макромолекул, может характеризоваться практически любым отношением \bar{M}_w/\bar{M}_n .

Однако, нередко требуется более полная характеристика полидисперсности полимера, чем отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n . При одном и том же \bar{M}_w/\bar{M}_n возможны различные типы распределения. Многие свойства полимеров (физические и механические) зависят от распределения их молекул по молекулярным массам. Кроме того, поскольку полимолекулярность определяется особенностями процесса син-

теза, то оценка ее дает информацию о механизме синтеза макромолекул. Характеристику полимолекулярности полимеров можно получить, только изучая свойства их растворов.

Для более полной характеристики полимолекулярности полимера пользуются функциями молекулярно-массового распределения (ММР). Различают дифференциальные и интегральные функции ММР, которые, в свою очередь, могут быть весовыми и числовыми. Весовая дифференциальная функция распределения $f_w(M)dM$ выражает весовую долю макромолекул с молекулярными массами в интервале от M_i до $M_i + dM$ от общего веса вещества, а числовая дифференциальная функция $f_n(M)dM$ — числовую долю макромолекул с молекулярными массами в интервале от M_i до $M_i + dM$ от общего числа макромолекул. На рис. 18а представлены типичные диф-

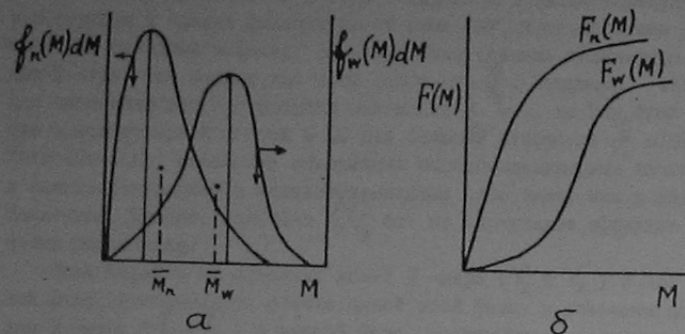


Рис. 18.

ференциальные кривые весового и числового распределения. Абсциссы центров тяжести площадей, ограниченных дифференциальными кривыми распределения и осью абсцисс, дают соответствующие средние молекулярные массы: \bar{M}_n для кривой $f_n(M)dM$ и \bar{M}_w для кривой $f_w(M)dM$. Формы кривых распределения могут быть различными даже при одних и тех же средних молекулярных массах. По числу максимумов различают уни-, би-, три- и мультимодальные кривые распределения.

Интегральные функции (и, соответственно, кривые) распределения $F(M)$ показывают долю весовую — $F_w(M)$, или числовую —

$F_n(M)$ от общего количества вещества, приходящуюся на молекулы с молекулярными массами в интервале от M_1 (мономер) до M_2 (рис. 18б):

$$F(M) = \int_{M_1}^{M_2} f(M)dM$$

Практически кривые ММР получают в результате фракционирования полимеров, т.е. осуществляя различными методами деления образца полимера на фракции с разными молекулярными массами.

2. Основы теории фракционирования полимеров

Как было показано выше, критические температуры растворения полимеров зависят от их молекулярных масс. На этом может быть основано разделение полимера на фракции. Однако, выше приведенное рассмотрение фазовых равновесий относится только к двухкомпонентным системам, растворы же полидисперсных полимеров являются многокомпонентными системами вследствие наличия в полимере макромолекул разных молекулярных масс. Тем не менее, при фазовом расслоении такой многокомпонентной системы обычно наблюдается образование и сосуществование только двух фаз, что дает основание рассматривать растворы полидисперсных полимеров как квазибинарные системы.

Составы фаз, образующихся при расслоении раствора полимера, неодинаковы и могут быть определены из условия равновесия: $\mu_x = \mu'_x$, означающего, что химические потенциалы χ -мера в сосуществующих фазах одинаковы. Пусть символы со штрихом относятся к более концентрированной фазе, а символы без штриха — к более разбавленной. Выражения для μ_x и μ'_x могут быть получены из уравнения для изобарно-изотермического потенциала раствора полимера (10), учитывая, что полимер — полимолекулярный, и принимая параметр χ независимым от молекулярной массы полимера:

$$\Delta G_{см} = RT \left(n_1 \ln \chi_1 + \sum_i n_i \ln \chi_i + \sum_i n_2 \chi_i \right),$$

где n_i и χ_i — соответственно, число молей и объемная доля полимера с i -звеньями в цепи. Опустив все математические вык-

ладки, запишем конечное выражение для состава фаз, находящихся в равновесии:

$$\frac{\gamma'_2}{\gamma_2} = e^{\sigma \bar{z}} \quad (26)$$

Это основное уравнение теории фракционирования. Оно показывает распределение полимера со степенью полимеризации \bar{z} между двумя фазами. Безразмерный параметр σ зависит от природы полимера и растворителя и состава фаз, но не зависит от \bar{z} .

Из уравнения (26) следует: 1) при любом значении σ для разных \bar{z} -меров отношение γ'_2/γ_2 будет различно, т.е. разделение фаз сопровождается фракционированием полимера; 2) обычно $\sigma > 0$ и $\gamma'_2 > \gamma_2$, следовательно, любые \bar{z} -меры независимо от \bar{z} присутствуют в более концентрированной фазе, т.е. макромолекулы низкой молекулярной массы всегда содержатся в высокомолекулярной фракции и каждая фракция имеет свое ММР, конечно, более узкое, чем исходный полимер; 3) чем больше степень полимеризации \bar{z} -мера, тем больше для него отношение γ'_2/γ_2 . Например, если для низкомолекулярной фракции отношение $\gamma'_2/\gamma_2 = 2$, то для фракции с молекулярной массой в 10 раз большей отношение $\gamma'_2/\gamma_2 = 1024$. Следовательно, отношение содержания высокомолекулярных частиц к низкомолекулярным в концентрированном слое выше, чем в разбавленном. Однако, величина γ'_2/γ_2 еще не определяет эффективность разделения.

Если перейти от объемных долей \bar{z} -мера (γ'_2 и γ_2) в данной фазе, считаемых от объема одной этой фазы, к объемным долям \bar{z} -мера (f'_2 и f_2) в данной фазе, считаемых от суммарного объема, приходящегося на \bar{z} -мер в обеих фазах, то получим:

$$\frac{f'_2}{f_2} = Q e^{\sigma \bar{z}}$$

где $Q = \frac{V'}{V}$ означает отношение объемов концентрированной и разбавленной фаз. Следовательно, фактическое разделение зависит не только от степени полимеризации, но и от соотношения объемов образующихся фаз. Если объем концентрированной фазы мал ($Q \ll 1$), то низкомолекулярный продукт фактически весь остается в разбавленной фазе, так как для него $f'_2 \ll f_2$. Но для

больших \bar{z} всё равно $f'_2 > f_2$, т.е. концентрированная фаза обогащена высокомолекулярной фракцией.

Для фракционирования необходимо брать очень разбавленные растворы с концентрацией ниже критической. При охлаждении такого раствора (точка А, рис.19) происходит разделение фаз с

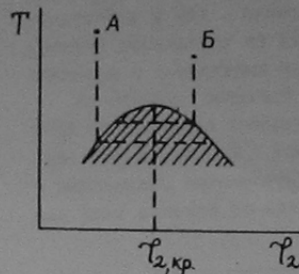


Рис. 19.

образованием более концентрированной второй фазы. Раствор с концентрацией выше критической не годится для фракционирования (точка Б, рис. 19). Критическую концентрацию $\gamma_{2,кр}$ можно оценить по формуле (15). Например, при среднечисловой молекулярной массе 10^6 $\bar{z} \approx 10^4$ и $\gamma_{2,кр} = 0,01$. Следовательно, исходная концентрация раствора такого полимера при фракционировании должна быть $\gamma_2 \ll 0,01$.

3. Методы фракционирования

Большинство методов фракционирования основаны на зависимости растворимости полимера от его молекулярной массы. Чем больше молекулярная масса, тем хуже растворимость. Влиять на растворимость полимера можно двумя путями: 1) изменением температуры раствора, либо 2) изменением состава растворителя. Выше были рассмотрены закономерности термического фракционирования. При фракционировании изменением состава растворителя качественно зависимости будут те же, хотя количественная характеристика более сложная.

Различают два типа фракционирования: препаративное, при котором фракции выделяют так, что их свойства могут быть изучены, и аналитическое, при котором получают кривую распределения без выделения отдельных фракций.

К препаративным методам относятся методы фракционного осаждения и фракционного растворения. Наиболее часто используемый

метод фракционного осаждения состоит в последовательном осаждении из раствора полимера ряда фракций, молекулярные массы которых монотонно убывают. Вызвать осаждение фракций полимера можно различными способами: 1) добавлением осадителя к раствору полимера; 2) испарением растворителя, если полимер был предварительно растворен в смеси растворитель-осадитель; 3) изменением температуры раствора, которое приводит к ухудшению качества растворителя.

Метод фракционного растворения состоит в последовательном экстрагировании полимера серией жидкостей, растворяющая способность которых по отношению к данному полимеру последовательно возрастает. Исходный полимер может быть твердым, в виде коацервата, пленки, на инертном или активном носителе. Получаемые фракции обладают последовательно возрастающей молекулярной массой.

К аналитическим методам фракционирования относятся: ультрацентрифугирование, турбидиметрическое титрование, гель-проникающая хроматография и др. Количественную картину распределения дает метод ультрацентрифугирования, однако он очень сложен и требует дорогостоящего оборудования. Турбидиметрическое титрование — простой и быстрый метод, но он дает лишь качественную характеристику ММР полимера.

Турбидиметрическое титрование состоит в измерении мутности раствора полимера при добавлении к нему осадителя. Если раствор полимера достаточно разбавлен, то частички полимера, выделяющегося при добавлении осадителя, остаются в виде устойчивой суспензии, обуславливающей мутность раствора. По мере добавления осадителя мутность раствора растет до тех пор, пока не выделится весь полимер, после чего мутность остается постоянной. Результаты титрования представляют в виде зависимости оптической плотности раствора, которая пропорциональна мутности, от объемной доли осадителя.

Этот метод основан на двух главных допущениях. Во-первых, принимается, что количество осадителя, необходимое для начала осаждения полимера (критический объем осадителя или порог осаждения) зависит от концентрации полимера в момент осаждения (С)

и его молекулярной массы (М) согласно уравнению:

$$\delta_{кр} = \kappa l g c + f(M)$$

где $\delta_{кр}$ — объемная доля осадителя при пороге осаждения; κ — константа; $f(M)$ — некоторая функция молекулярной массы, вид которой определяют из калибровочных титрований узких фракций полимера с известными молекулярными массами.

Во-вторых, полагают, что мутность пропорциональна количеству осажденного полимера и при добавлении небольшого количества осадителя ($\Delta \delta$) увеличение мутности ($\Delta \tau$) связано только с выделением макромолекул определенной длины \bar{X} . Тогда весовая доля молекул со степенью полимеризации \bar{X} равна:

$$\omega_{\bar{X}} = \frac{\Delta \tau}{1 - 10^{\frac{\Delta \tau}{\delta \tau (100 - \tau) / \kappa (100 - \tau - \delta \tau)}}$$

Однако, это допущение не является строго обоснованным. Оно было бы справедливо, если бы частицы выделяющегося полимера были бы малы по сравнению с длиной волны падающего света и их размеры оставались неизменными в течение всего титрования. На самом деле, в процессе титрования набухаемость частиц может изменяться, так как она зависит от состава смеси растворитель-осадитель. Кроме того, возможны старение, агрегация и коагуляция частиц. Поэтому мутность зависит от условий эксперимента: скорости добавления осадителя, порций, какими добавляют осадитель, скорости перемешивания раствора и др. Равновесие не достигается ни при какой практически применимой скорости титрования. Тем не менее, воспроизводимые результаты можно получить, если добавлять осадитель медленно, непрерывно, строго одинаковым способом, поддерживая и все остальные условия постоянными. В таком варианте метод турбидиметрического титрования широко используется для качественной характеристики полимолекулярности полимеров.

Ценной особенностью метода является его быстрота и возможность работать с очень малыми количествами полимера (несколько мг). Метод оказывается очень полезным при подборе систем

растворитель-осадитель для препаративного фракционирования, при оценке изменений, происшедших в полимере под влиянием внешних воздействий (тепла, света, механической силы и др.), при определении пределов растворимости сополимеров, для качественной оценки ММР полимеров при изучении механизма полимеризации и т. д.

Фракционирование по методу гель-проникающей хроматографии и (ГПХ) осуществляется по принципу молекулярного сита, т.е. разделение молекул идет только по размерам и не зависит от химической природы компонентов. Это свойство отличает метод ГПХ от всех других методов, основанных на растворимости полимеров, которая зависит как от молекулярной массы, так и от строения молекул. Разделение только по размерам особенно важно для веществ биологического происхождения (белков, ферментов, нуклеино в их кислот и др.). Поэтому метод ГПХ вначале использовался, главным образом, для природных полимеров.

Фракционирование по методу ГПХ осуществляют следующим образом. В колонку, заполненную частицами геля в растворителе, вносят раствор полидисперсного полимера и элируют (вымывают) полимер растворителем. Для всех операций используют один и тот же растворитель. Частицы геля представляют собой трехмерную сетку из полимерных цепей с порами разных размеров. Промежутки между частицами гораздо больше размеров пор. Небольшие молекулы полимера свободно диффундируют внутрь частиц геля. Очень большие молекулы вообще не входят внутрь геля: они "исключены" из геля. Молекулы промежуточных размеров "исключены" из меньших по размеру пор. Условия элирования (размер гранул и скорость потока элюента) выбирают таким образом, чтобы успевало установиться диффузионное равновесие между наружным и внутренним объемом частиц геля.

Разделение основано на различных объемах внутри частиц геля, которые доступны молекулам разных размеров. Первыми элируются самые крупные молекулы, которые "исключены" из геля. Их элирующий объем (V_e) равен свободному объему (V_0) геля, т.е. объему пространства между частицами геля. Другие молекулы элируются при объеме жидкости, равном сумме свободного объема и

той части внутреннего объема (V_i) гранул геля, которая доступна этим молекулам. Поэтому элирующий объем для любой фракции:

$$V_e = V_0 + K_d V_i \quad (27)$$

где K_d - коэффициент объемного распределения молекул данного размера между внутренним и наружным объемами геля. Он представляет собой отношение концентрации данных молекул в "стационарной фазе" (C_i), т.е. во внутреннем объеме (V_i), к концентрации их в "подвижной фазе" (C_0), т.е. в наружном объеме (V_0). Если m_i - масса данных молекул внутри геля и m_0 - масса их в свободном объеме, то

$$C_i = \frac{m_i}{V_i} \quad \text{и} \quad C_0 = \frac{m_0}{V_0}, \quad \text{тогда} \quad K_d = \frac{C_i}{C_0} = \frac{m_i V_0}{V_i m_0}$$

При равновесии концентрации растворов данных молекул внутри и снаружи частиц геля одинаковы, но внутри геля они занимают не весь объем V_i , а только часть его $V_{i \text{acc}}$. Поэтому

$$\frac{m_i}{V_{i \text{acc}}} = C_0 = \frac{m_0}{V_0}$$

Подставив это выражение в предыдущее, получим:

$$K_d = \frac{m_i}{V_i} \frac{V_{i \text{acc}}}{m_i} = \frac{V_{i \text{acc}}}{V_i}$$

т.е. коэффициент объемного распределения равен отношению части внутреннего объема геля, которая доступна для молекул данного размера, ко всему внутреннему объему.

Находят K_d обычно по уравнению (27). Для полностью исключенных молекул $K_d = 0$ и $V_e = V_0$. На этом основано определение V_0 по элирующему объему молекул большого размера. Для самых малых молекул $K_d = 1$ и $V_e = V_0 + V_i$. Коэффициент распределения не зависит от размеров колонки, но зависит от любого фактора, вызывающего изменение размера пор в гранулах геля, т.е. от типа геля, природы растворителя и температуры.

Для данной системы полимер-растворитель K_d и, следовательно, V_e зависят от молекулярной массы полимера. Теоретически обоснованной формулы, связывающей K_d с M , нет. Поэтому на практике обычно используют эмпирические соотношения. Так, гра-

фическая зависимость $\lg M$ от V_e прямолинейна в широкой области молекулярных масс (рис. 20). Такие калибровочные графики получают, снимая предварительно кривые элюирования для узких фракций полимера (рис. 21). Кривые элюирования получают, отбирая последовательно элюирующие объемы и определяя в них

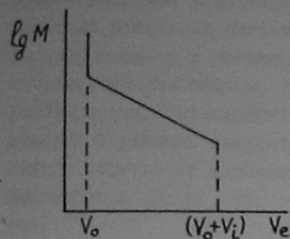


Рис. 20.

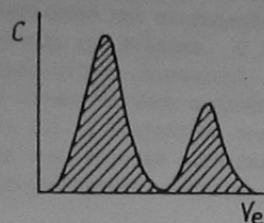


Рис. 21.

концентрацию полимера. Обычно эти кривые имеют гауссов характер вследствие распределения по концентрациям в движущейся зоне молекул каждой фракции. Молекулы одной фракции идут при элюировании достаточно широкой полосой из-за неоднородного заполнения колонки, возникновения локальных неравновесных условий и (или) случайного распределения молекул между внутренним и наружным объемами геля. Площадь, ограниченная кривой элюирования, пропорциональна общему количеству данной фракции.

Молекулярная масса ($M_{ГПХ}$), отвечающая максимуму кривой элюирования и определенная по калибровочной кривой (рис. 20), удовлетворяет неравенству:

$$\bar{M}_n < \bar{M}_{ГПХ} \leq \bar{M}_w$$

Метод ГПХ предоставляет очень широкие возможности исследователю. Он позволяет проводить как аналитическое, так и препаративное фракционирование в диапазоне молекулярных масс от нескольких десятков до нескольких миллионов. С его помощью можно разделять группы молекул, например, белки, ферменты и др., отделять высокомолекулярные соединения от низкомолекулярных примесей, разделять продукты химических реакций полимеров, определять молекулярную массу и ММР полимеров.

Выше в разных разделах уже были кратко рассмотрены физические основы и возможности некоторых методов исследования полимеров в растворах. Ниже остановимся еще на трех методах, которые наиболее часто используются при изучении полимерных растворов.

У. Вискозиметрия разбавленных растворов полимеров

Метод вискозиметрии один из самых простейших в аппаратурном оформлении и в то же время он позволяет получать такие важные характеристики макромолекул, как молекулярная масса, размер, коэффициент набухания, степень полимолекулярности и др.

Вязкость, или внутреннее трение жидкости обусловлено взаимодействием молекул жидкости. А поскольку взаимодействие частиц является условием существования жидкого состояния, то всякая жидкость является вязкой. Вязкость жидкости проявляется при ее течении.

Течение жидкости в капилляре (с диаметром x) характеризуется возникновением градиента скорости ($\frac{dv}{dx}$) вследствие того, что слой, непосредственно примыкающий к стенке капилляра, остается неподвижным, а слой, находящийся в центре капилляра, движется с максимальной скоростью. Ламинарный поток, т.е. спокойное перемещение жидкости, описывается законом Ньютона, согласно которому напряжение сдвига (τ), вызывающее течение жидкости, пропорционально градиенту скорости течения:

$$\tau = \eta \frac{dv}{dx}$$

Коэффициент пропорциональности (η) называется коэффициентом вязкости или просто вязкостью. Единицей измерения вязкости является пуаз (п): 1 пуаз = 1 (дина.сек.см⁻²). Например, вязкость воды при 20° составляет 0,01 п или 1 сантипуаз (сп); вязкости бензола, ацетона и др. - 0,6+0,7 сп; вязкости расплавов полимеров - 10¹¹+10¹² п; вязкости растворов полимеров лежат в пределах 0,01+10¹² п.

Вязкость можно рассматривать как меру энергии, рассеиваемой в форме теплоты в процессе течения жидкости. Растворы полимеров обладают более высокой вязкостью по сравнению с низкомолекулярными жидкостями. Это связано, с одной стороны, с большими затратами энергии на преодоление сил взаимодействия полимер-полимер и полимер-растворитель при течении. С другой стороны, макромолекула, будучи помещенной в ламинарный поток растворителя, оказывается разными своими частями в слоях, движущихся с разными скоростями (рис. 22). В результате этого молекула испытывает действие момента сил, который заставляет ее вращаться в потоке, что требует дополнительной затраты энергии.

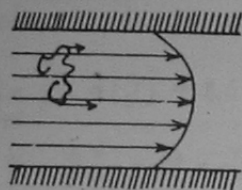


Рис. 22

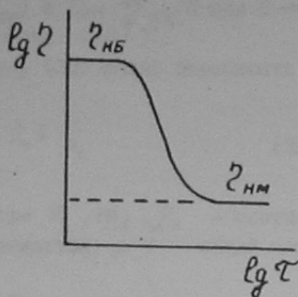


Рис. 23

Жидкость, которая подчиняется закону Ньютона, т.е. для которой вязкость не зависит от напряжения сдвига или градиента скорости, называется ньютоновской. При увеличении напряжения сдвига в процессе течения раствора полимера макромолекулы могут ориентироваться по потоку, что сопровождается падением вязкости раствора. Поэтому растворы полимеров обнаруживают две области ньютоновского поведения в зависимости от величины напряжения сдвига (рис. 23): область наибольшей ($\eta_{нб}$) и область наименьшей ($\eta_{нм}$) ньютоновской вязкости. Обычно работают в области наибольшей ньютоновской вязкости при малых напряжениях сдвига, когда макромолекулы находятся в неориентированном состоянии.

Измерение вязкостей жидкостей проводят чаще всего в капиллярных вискозиметрах (см. экспериментальную часть) и оно основано на уравнении Пуазейля, которое, в свою очередь, выведено из закона Ньютона:

$$Q = \frac{\pi r^4 \Delta P t}{8 \eta l} \quad (28)$$

где Q - количество жидкости, протекающей через капилляр за время t ; r и l - соответственно, радиус и длина капилляра; ΔP - разность давлений на концах капилляра.

Если жидкость течет под действием собственной силы тяжести, то $\Delta P = \Delta h \rho g$, где Δh - высота столба жидкости в приборе, ρ - плотность жидкости, g - ускорение силы тяжести. Подставляя выражение для ΔP в уравнение (28) и решая последнее относительно η , получим:

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta h \rho g t}{8 Q l} = K \rho t \quad (29)$$

где $K = \frac{\pi r^4 \Delta h g}{8 Q l}$ называется постоянной вискозиметра и рассчитывается по времени течения (t), в данном вискозиметре жидкости с известной вязкостью (η_1) и плотностью (ρ_1):

$$K = \frac{\eta_1}{\rho_1 t_1}$$

Однако, при исследовании разбавленных растворов полимеров определяют обычно не абсолютную вязкость, а так называемую относительную, т.е. отношение вязкости раствора полимера (η) к вязкости чистого растворителя (η_0), которое согласно уравнению (29) и при условии, что плотности разбавленного раствора (ρ) и чистого растворителя (ρ_0) практически совпадают, равно:

$$\eta_{отн} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{K \rho t}{K \rho_0 t_0} \approx \frac{t}{t_0}$$

Здесь t и t_0 - времена истечения, соответственно, раствора и чистого растворителя.

Для вязкости разбавленного раствора непроницаемых, сплошных, взаимодействующих сферических частиц справедлива формула Эйнштейна:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5 \gamma \quad (30)$$

где γ - объемная доля растворенного вещества; 2,5 - коэффициент, учитывающий гидродинамическое взаимодействие жесткой сферической частицы со средой.

Введем некоторые определения. Отношение $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$ показывает относительный прирост вязкости из-за введения в растворитель полимера и называется удельной вязкостью ($\eta_{уд}$), отношение $\eta_{уд}/C$ - приведенной вязкостью ($\eta_{пр}$) и $\lim_{C \rightarrow 0} \eta_{пр}$ называется характеристической вязкостью ($[\eta]$).

Учитывая эти определения, формулу (30) можно переписать

как

$$\lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{пр}}{C} = [\eta] = 2,5 \frac{\gamma}{C} = 2,5 \frac{1}{\rho_2} \quad (31)$$

так как $\frac{\gamma}{C} = \frac{V_2 V}{\sqrt{m_2}} = \frac{V_2}{m_2} = \frac{1}{\rho_2}$, где V_2, m_2, ρ_2 - соответственно, объем, масса и плотность вещества, а V - общий объем раствора.

Таким образом, уравнение Эйнштейна означает, что характеристическая вязкость раствора сплошных взаимодействующих (не обязательно сферических, тогда коэффициент 2,5 будет другим) частиц определяется плотностью вещества и не зависит от молекулярной массы и размеров частиц. Это происходит вследствие того, что масса таких частиц строго пропорциональна их объему ($m_2 \sim V_2$). При этом $\eta_{пр}$ постоянна в широком интервале концентраций, поскольку частицы предполагаются взаимодействующими. Уравнению Эйнштейна, в первом приближении, подчиняются разбавленные растворы глобулярных белков разных молекулярных масс, плотности которых близки и $[\eta] \approx 0,04$ дл/г независимо от молекулярной массы полимера.

Обычно гибкие линейные макромолекулы в растворе представляют собой рыхлые клубки, в которых 2-5% объема занято самим полимером, а 95-98% - растворителем. Тем не менее, такие рыхлые клубки являются непроницаемыми для растворителя при течении и

раствора, т.е. они перемещаются в потоке, вращаясь вместе с включенным в них растворителем.

Как известно, в θ -растворителе макромолекула принимает конформации статистического клубка. Допустим для простоты, что макромолекулярный клубок имеет форму шара радиуса R_g (радиус эквивалентной сферы), который примем равным \bar{R}_g (среднему радиусу инерции). Тогда объем такого клубка равен

$$\frac{4}{3} \pi (\bar{R}_g^2)^{3/2} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\bar{h}_0^2}{6} \right)^{3/2}, \text{ поскольку } (\bar{R}_g^2)^{1/2} = \left(\frac{\bar{h}_0^2}{6} \right)^{1/2}$$

Число макромолекул в единице объема раствора: $\frac{CN_A}{M}$, где C - концентрация в г/мл, а N_A - число Авогадро. Считая эти частицы непроницаемыми для растворителя в потоке, можно применить к ним уравнение Эйнштейна, причем объемная доля вещества в этом случае учитывает не собственный объем макромолекул, а эффективный объем их в растворе вместе с включенным в них растворителем. Тогда уравнение (31) принимает вид:

$$[\eta]_{\theta} = 2,5 \frac{\gamma}{C} = 2,5 \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\bar{h}_0^2}{6} \right)^{3/2} \cdot \frac{CN_A}{M} = 2,5 \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{1}{6} \right)^{3/2} N_A \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{3/2}$$

или

$$[\eta]_{\theta} = \Phi \frac{(\bar{h}_0^2)^{3/2}}{M} \quad (32)$$

Это формула Флори-Фокса для вязкости полимера в θ -растворителе. Здесь Φ - постоянная Флори, в первом приближении, независимая от свойств полимера. Формула (32) обычно используется для определения невозмущенных размеров ($(\bar{h}_0^2)^{1/2}$) макромолекулы в θ -растворителе, зная которые, можно по уравнению (21) рассчитать величину статистического сегмента макромолекулы.

В условиях, отличных от θ -условий, например, в хороших растворителях, как уже отмечалось, макромолекула набухает. Принимая, что формула Флори-Фокса справедлива также для раствора полимера в хорошем растворителе, и подставляя значение $(\bar{h}^2)^{1/2}$ из выражения (22) в уравнение (32), получим:

$$[\eta] = \Phi \frac{\alpha^3 (\bar{h}_0^2)^{3/2}}{M} \quad (33)$$

Сопоставляя (33) с (32) и считая Φ независимой от качества растворителя (что, вообще говоря, несправедливо), можно определить коэффициент набухания макромолекулы:

$$\alpha = \left(\frac{[\eta]}{[\eta]_0} \right)^{1/3} \quad (34)$$

Большинство полимеров в растворах ведет себя отлично от эйнштейновских частиц и для них наблюдается зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы полимера. Эта зависимость обусловлена тем, что либо эффективный объем макромолекулярного клубка в растворе растет быстрее, чем его молекулярная масса, либо тем, что клубок имеет несферическую форму и частично пронизываем для потока растворителя.

Выражая $(\bar{r}_0^2)^{1/2}$ через молекулярную массу полимера:

$$\bar{r}_0^2 = \alpha \beta^2 = \frac{M}{M_c} \beta^2 \quad (35)$$

где M_c — молекулярная масса сегмента и, подставляя это значение в уравнение (32), получим:

$$[\eta]_0 = \Phi \frac{1}{M} \left(\frac{M}{M_c} \beta^2 \right)^{3/2} = \Phi \frac{\beta^3}{M_c^{3/2}} M^{1/2}$$

или
$$[\eta]_0 = K_\theta M^{1/2} \quad (36)$$

Это уравнение связывает характеристическую вязкость с молекулярной массой полимера в θ -условиях.

Для раствора полимера в любом растворителе согласно уравнению (33) и, учитывая (35), получим:

$$[\eta] = \Phi \frac{\alpha^3 (\bar{r}_0^2)^{3/2}}{M} = \Phi \frac{\beta^3}{M_c^{3/2}} \alpha^3 M^{1/2} = K \alpha^3 M^{1/2}$$

или
$$[\eta] = KM^\alpha \quad (37)$$

Для макромолекул в конформации клубка коэффициент набухания, как было показано выше, есть некоторая функция молекулярной

массы ($\alpha = kM^\epsilon$), тогда $\alpha \gg 1/2$. Уравнение (37) называется уравнением Марка-Куна-Хаувинка. Первоначально оно было выведено чисто эмпирически. Это уравнение справедливо для широкого круга полимерных веществ и является основным уравнением вискозиметрии разбавленных растворов полимеров.

Постоянная $K = 10^{-2} + 10^{-5}$ зависит от температуры и природы полимера и растворителя. Показатель α связан с конформацией макромолекулы в растворе и зависит от всех факторов, влияющих на конформацию цепи. Для очень компактных частиц, типа эйнштейновских, $\alpha = 0$; для гауссовых клубков в θ -условиях $\alpha = 0,5$; для гибких макромолекул в хороших растворителях $\alpha = 0,6 + 0,8$; для жестких макромолекул, т.е. протекание клубков, $\alpha = 1,0 + 1,5$; для палочкообразных частиц $\alpha = 1,7 + 2,0$. Таким образом, в общем случае постоянная α изменяется в пределах: $0 \leq \alpha \leq 2$.

Ясно, что для определения молекулярной массы полимера по формуле (37) необходимо предварительное знание констант K и α . Поэтому вискозиметрический метод определения молекулярной массы полимера является лишь относительным. Константы K и α находят, представив в логарифмической форме уравнение Марка-Куна-Хаувинка:

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M \quad (38)$$

и определив экспериментально характеристические вязкости и молекулярные массы для серии узких фракций полимера. Молекулярные массы фракций определяют с помощью какого-либо абсолютного метода (осмометрии, светорассеяния и др.). Из прямой зависимости $\lg[\eta]$ от $\lg M$ находят K и α .

Характеристическую вязкость определяют как $\lim_{c \rightarrow 0} \eta_{уд}/c$ при $c \rightarrow 0$ (рис. 24). Зависимость вязкости от концентрации раствора полимера описывается уравнением Хаггинса:

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] + K'[\eta]^2 c \quad (39)$$

где K' — константа Хаггинса, характеризующая взаимодействие макромолекул в данном растворителе. В хороших растворителях

$K' = 0,2 + 0,3$, в плохих - $K' \geq 0,5$. Характеристическая вязкость определяет поведение изолированных макромолекул. Она

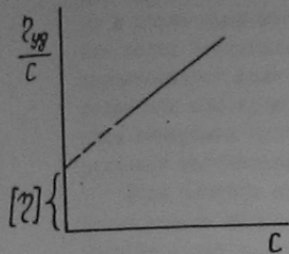


Рис. 24.

представляет собой меру потерь энергии на трение изолированных макромолекул о растворитель при их вращении и поступательном движении в растворе. Поэтому характеристическая вязкость зависит как от размеров макромолекул в растворе, так и от природы растворителя и температуры раствора. В хорошем растворителе макромолекулярный клубок набухает и вязкость увели-

чивается. Температура влияет на вязкость так же, как на качество растворителя: для систем с НКТР повышение температуры ведет к улучшению качества растворителя, вязкость растет; в системах с НКТР с ростом температуры качество растворителя ухудшается и вязкость раствора полимера падает.

Заметим также, что в теории разбавленных растворов полимеров характеристическая вязкость используется в качестве критерия при оценке концентрации раствора. Так как заключение, является раствор полимера разбавленным или умеренно концентрированным, зависит от размера макромолекул в растворе, а $[\eta]$ пропорциональна объему макромолекулы в растворе, то раствор называют разбавленным, если для него $C < \frac{1}{[\eta]}$, т.е. объем раствора, занятый макромолекулами, значительно меньше общего объема раствора; раствор называют умеренно концентрированным при условии $C \approx \frac{1}{[\eta]}$ и концентрированным при $C > \frac{1}{[\eta]}$.

В случае полимолекулярного полимера молекулярная масса, определяемая по уравнению (37), является средневязкостной. Учитывая, что вязкость разбавленного раствора является аддитивным свойством и что константы K и α не зависят от молекулярной массы, для полимолекулярного полимера можно написать:

$$\eta_{sp} = \sum_i (\eta_{sp})_i = \sum_i K M_i^\alpha c_i = K \bar{M}_2^\alpha c$$

откуда

$$\bar{M}_2 = \left[\frac{\sum_i c_i M_i^\alpha}{c} \right]^{1/\alpha} = \left[\sum_i \omega_i M_i^\alpha \right]^{1/\alpha} = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^\alpha}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/\alpha}$$

Сопоставляя это уравнение с уравнением (25), можно заключить, что $\bar{M}_2 = \bar{M}_w$ только при $\alpha = 1$.

Характеристические вязкости и молекулярные массы для одного и того же полимера, измеренные в двух разных растворителях, для которых константы α уравнения Марка-Куна-Хаувинка различны (например, в хорошем и плохом растворителе), различаются:

$$\bar{M}_{21} = \left(\sum_i \omega_i M_i^{\alpha_1} \right)^{1/\alpha_1}, \quad \bar{M}_{22} = \left(\sum_i \omega_i M_i^{\alpha_2} \right)^{1/\alpha_2}$$

Это обусловлено тем, что в хорошем растворителе макромолекулы находятся в набухом состоянии и средняя молекулярная масса более чувствительна к высокомолекулярной фракции, тогда как в плохом растворителе макромолекулы имеют более компактную конформацию и вклады разных молекул мало различаются. Отношение $\bar{M}_{21}/\bar{M}_{22}$ может служить мерой полимолекулярности, как и отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n . Чем больше разница между α_1 и α_2 , тем точнее эта характеристика полимолекулярности.

VI. Светорассеяние растворов полимеров

Метод светорассеяния - один из основных количественных методов исследования полимеров в растворах. И хотя метод требует сложной аппаратуры и довольно трудоемок, он позволяет определять молекулярную массу и размеры макромолекул, а также термодинамические параметры межмолекулярного взаимодействия.

Метод основан на классической теории Рэлея рассеяния света малыми частицами в газах. Свет, т.е. электромагнитная волна, проходя через среду, взаимодействует с ее веществом: возбуждает и смещает электроны в молекулах, тем самым индуцирует диполи, которые являются источниками вторичного светового излучения во всех направлениях с той же длиной волны, что и падающий свет. (Под рассеянием света понимают распространение

его в среде не по законам геометрической оптики). При этом интенсивность падающего света уменьшается экспоненциально:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\tau x}$$

где I_0 и I - интенсивности светового пучка, соответственно, до и после прохождения его через среду толщиной x ; поглощение света веществом исключается; τ - мутность среды, которая характеризует долю первичного пучка, рассеянного во всех направлениях при прохождении его через среду толщиной 1 см; единицы измерения мутности - см^{-1} ; в стандартных условиях τ определяет рассеивающую способность среды.

Если частицы среды образуют правильные ряды (квазирешетчатая модель жидкости), то свет, рассеянный от разных частиц, интерферирует и эта интерференция уничтожает светорассеяние. В однородной по показателю преломления среде свет распространяется только по направлению преломленного луча согласно законам геометрической оптики. Эйнштейн разработал теорию, согласно которой рассеяние света жидкостями (растворами) обусловлено флуктуациями плотности (концентрации), возникающими в процессе теплового движения частиц. Флуктуации приводят к оптической неоднородности среды, а осмотическое давление рассеивает флуктуации и тем уменьшает светорассеяние. Поэтому интенсивность рассеянного света зависит от числа, размеров, поляризуемости частиц, а также от осмотического давления раствора.

Дебай применил теорию Эйнштейна к растворам полимеров. В разбавленных растворах полимеров ($C < 0,5$ г/дл) рассеивающими центрами являются макромолекулярные клубки. Если молекулярные клубки малы ($(\bar{R}^2)^{1/2} \approx 400 \text{ \AA}$) по сравнению с длиной волны падающего света (т.е. составляет $0,05 + 0,1\lambda$), то интенсивность рассеянного света не зависит от угла рассеяния θ и индикатриса, т.е. угловая зависимость, светорассеяния - шар (рис. 25). В этом случае справедливо уравнение Дебая:

$$R_\theta = \frac{Kc}{\frac{\partial(\pi/\tau T)}{\partial c}}, \quad \text{где } K = \frac{2\pi^2 n_0^2}{N_A \lambda_0^4} \left(\frac{dn}{dc}\right)^2$$

является константой для данной системы полимер-растворитель; R_0 - число Рэлея или коэффициент рассеяния, непосредственно связанный с мутностью раствора: $R_0 = \frac{3}{16\pi} (1 + \cos^2 \theta) \tau$; $\frac{dn}{dc}$ - инкремент показателя преломления ($\approx \frac{n - n_0}{c}$), определяемый на рефрактометре при той же длине волны. Подставляя в уравнение Дебая выражение для осмотического давления раствора полимера $\pi = RT\left(\frac{c}{M} + A_2 c^2\right)$, получим

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} + 2A_2 c \quad (40)$$

Согласно этому уравнению молекулярную массу полимера определяют из графической зависимости $\frac{Kc}{R_\theta}$ от C (рис. 26); угол наклона прямой позволяет найти величину второго виртуального коэффициента.

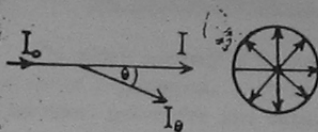


Рис. 25

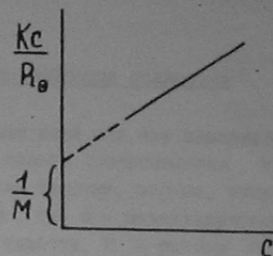


Рис. 26

В случае полидисперсного полимера общее рассеяние света равно сумме рассеяний от всех частиц, т.е.

$$R_\theta = \sum_i (R_\theta)_i = K \sum_i c_i M_i = Kc \bar{M}$$

Отсюда

$$\bar{M} = \frac{\sum_i c_i M_i}{c} = \sum_i \omega_i M_i = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \bar{M}_w$$

Следовательно, метод светорассеяния дает средневесовую молекулярную массу полимера.

Если же размеры молекулярных клубков превышают $0,1\lambda$, то лучи, рассеянные удаленными элементами одной и той же молекулы, интерферируют. Поэтому интенсивность рассеянного света уменьшается на некоторую величину, зависящую от угла рассеяния, размера и формы макромолекулы. Только в направлении падающего луча ($\theta = 0$) разность фаз рассеянных лучей равна нулю. Индикатриса светорассеяния в этом случае несимметрична (рис. 27).

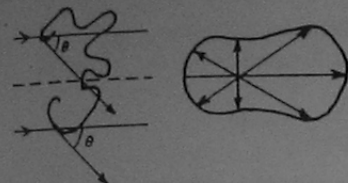


Рис. 27.

Для определения молекулярной массы и других параметров больших молекул, когда наблюдается угловая асимметрия светорассеяния, обычно используют методику двойной экстраполяции (или методику Зимма). Этот подход является достаточно строгим, так как не требует допущений о форме макромолекул в

растворе, хотя и сложен в экспериментальном отношении. Учитывая угловую зависимость светорассеяния, уравнение (40) можно представить в следующем виде:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + B \sin^2 \frac{\theta}{2} + A_2 c$$

где B - константа, выбираемая для удобства построения графика. Измеряют рассеяние света раствором одной концентрации под разными углами и, строя график в координатах $\frac{Kc}{R_\theta}$ от $(\sin^2 \frac{\theta}{2} + C)$, экстраполируют полученную зависимость к $\theta = 0$. Затем получают серию таких зависимостей для разных концентраций. Через точки, отвечающие одному углу и разным концентрациям, проводят линии, которые затем экстраполируют к $C = 0$. В результате получают так называемую диаграмму Зимма (рис. 28). Линии, соответствующие $\theta = 0$ и $C = 0$, пересекаются в одной точке B , отсекая на оси ординат отрезок, по которому и находят средневесовую молекулярную массу полимера. Из наклона линии BC_0 при $C = 0$ можно определить радиус инерции макромолекул, а из наклона линии BE_0 при $\theta = 0$ - второй вириальный коэффициент.

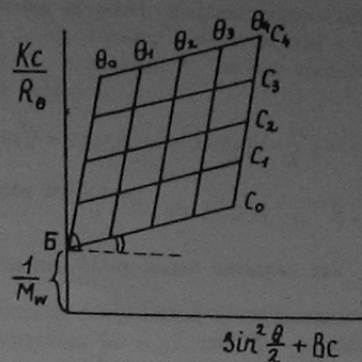


Рис. 28

II. Ультрацентрифугирование растворов полимеров

На любую частицу в растворе, даже если они все одинаковы по массе и размерам, и среда не оказывает сопротивления их движению, действуют две силы: 1) сила тяжести, вернее, энергия гравитационного поля Земли (Mgh , где M - молекулярная масса частицы, g - ускорение силы тяжести, h - высота нахождения частицы от некоторой нулевой отметки) и 2) энергия теплового движения (kT). При равновесии в столбе такого раствора устанавливается самопроизвольное распределение частиц по высоте, которое описывается гипсометрическим законом Далласа: $C_1 = C_0 e^{-\frac{Mgh}{kT}}$, где C_0 и C_1 - концентрации частиц, соответственно, на нулевой отметке и высоте h . Отсюда, зная концентрацию вещества на двух уровнях, можно определить его молекулярную массу:

$$M = \frac{kT \ln \frac{C_0}{C_1}}{gh}$$

Но такое равновесие устанавливается бесконечно долго - десяти и сотни лет.

Если масса частицы велика по сравнению с массой молекулы растворителя, то частицы оседают под действием силы тяжести,

преодолевая сопротивление среды. В случае частиц шарообразной формы эффективная сила тяжести (за вычетом архимедовой силы выталкивания) равна:

$$F_1 = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g,$$

где r - радиус частицы, ρ и ρ_0 - плотности, соответственно, частиц вещества и растворителя; и сила сопротивления вязкой среды согласно закону Стокса:

$$F_2 = 6\pi\eta r \frac{dx}{dt}$$

где dx/dt - скорость оседания частиц. При постоянной скорости оседания эти силы равны и для радиуса частицы можно написать:

$$r = \left[\frac{9\eta}{2g(\rho - \rho_0)} \frac{dx}{dt} \right]^{1/2}$$

Чем меньше размер частицы, тем меньше скорость оседания.

Макромолекулы в гравитационном поле Земли не оседают под действием силы тяжести, так как эти силы малы по сравнению с диффузионными. Но скорость оседания макромолекул можно увеличить, увеличив ускорение до $10^3 - 10^5 g$ путем помещения раствора в мощное центробежное поле ультрацентрифуге. При этом в зависимости от величины центробежного поля ультрацентрифуги возможны два подхода к изучению поведения макромолекул в растворе: 1) метод скоростной седиментации и 2) метод седиментационного равновесия.

Если скорость вращения ротора центрифуги достаточно велика (20000 - 60000 об/мин, что соответствует $\sim 10^5 g$), то молекулы полимера оседают под действием центробежной силы. В растворе образуется граница чистый растворитель-раствор, за движением которой можно следить по изменению показателя преломления раствора. Диффузионные процессы из-за наличия градиента концентрации в растворе препятствуют осаждению и приводят к размыванию границы особенно при увеличении времени седиментации. Кроме того, размывание границы происходит вследствие полимолекулярности полимера, так как каждая фракция оседает со своей собственной скоростью.

Пусть угловая скорость вращения ротора центрифуги ω , тогда ускорение центробежного поля $\omega^2 x$, где x - расстояние частицы с массой m и объемом V от оси вращения. Движущая центробежная сила равна:

$$F_1 = m \omega^2 x = V(\rho - \rho_0) \omega^2 x = V\rho \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \omega^2 x$$

Для одного моля вещества:

$$V\rho N_A = M \quad \text{и} \quad F_1 = \frac{M}{N_A} \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \omega^2 x$$

Силу сопротивления среды можно записать как $F_2 = f \frac{dx}{dt}$

где f - молярный коэффициент поступательного трения. Согласно закону Эйнштейна: $fD = kT$, где D - коэффициент диффузии, т.е. количество вещества, диффундирующее в единицу времени через единичное сечение при градиенте концентрации, равном единице. Отсюда $f = \frac{kT}{D} = \frac{RT}{N_A D}$ и $F_2 = \frac{RT}{N_A D} \frac{dx}{dt}$. При постоянной скорости оседания частиц $F_1 = F_2$, откуда получаем

уравнение Сведберга для определения молекулярной массы полимера:

$$M = \frac{RT}{D \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right)} \frac{dx/dt}{\omega^2 x} = \frac{S}{D} \frac{RT}{\left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right)} \quad (41)$$

Величина $S = \frac{dx/dt}{\omega^2 x}$ характеризует скорость оседания, отнесенную к единице силового поля и называется коэффициентом седиментации. Измеряется S в сведбергах (1 св = 10^{-13} сек).

S зависит от молекулярной массы, концентрация полимера и природы растворителя. Коэффициент диффузии определяют на специальной установке и он также зависит от молекулярной массы и концентрации полимера в растворе. Поэтому необходимо проводить экстраполяцию и S и D на $C \rightarrow 0$: S при $C=0 = S_0$ и называется константой седиментации и D при $C=0 = D_0$. Окончательно уравнение (41) принимает вид:

$$M_{SD} = \frac{S_0}{D_0} \frac{RT}{\left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right)}$$

Этот метод определения молекулярной массы полимера называется методом скоростной седиментации.

Если центробежное поле сравнительно слабое (меньше 20000 об/мин) и (или) молекулярная масса полимера невелика, то полимер не оседает на дно и границы растворитель-раствор не образуются, а со временем наступает равновесие между центробежными силами, вызывающими осаждение частиц, и силами диффузии, стремящимися выравнять концентрацию. При этом устанавливается равновесное распределение концентрации вещества в кювете, из которого можно рассчитать молекулярную массу вещества согласно второму закону Сведберга:

$$M_s = \frac{2RT \ln \frac{C_2}{C_1}}{\omega^2 \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) (x_2^2 - x_1^2)}$$

где C_1 и C_2 — концентрации вещества на расстоянии, соответственно, X_1 и X_2 от оси вращения ротора после установления в системе равновесия. Метод седиментационного равновесия используется реже, так как иногда для достижения равновесия требуется до нескольких суток, в течение которых температура и скорость вращения ротора необходимо поддерживать постоянными и полимер не должен претерпевать каких-либо изменений.

Ультрацентрифугирование является абсолютным методом оценки молекулярной массы полимера, так как не требует допущений о конформации макромолекул в растворе, а также точным и надежным методом, позволяющим получать кривые распределения полимера по молекулярным массам. Он применим в широкой области молекулярных масс: $50-5 \cdot 10^7$. Однако, этот метод требует сложного и дорогостоящего оборудования, кроме того он предъявляет ряд требований к полимерам и растворителям (устойчивость раствора, низкая вязкость, различие показателей преломления и др.), что ограничивает его широкое распространение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа I. Вискозиметрия разбавленных растворов полимеров. Данная работа состоит из нескольких вариантов.

- а). Определение коэффициента избухания макромолекулы полимера.
- б). Определение параметров K и a уравнения Марка-Куна-Хаувинка.
- в). Оценка полимолекулярности полимера вискозиметрическим методом.
- г). Определение молекулярной массы полимера до и после облечения.

Аппаратура и посуда

1. Термостат.
2. Вискозиметр Уббелодде.
3. Секундомер.
4. Груша резиновая.
5. Пипетка на 10 мл.
6. Цилиндр мерный на 10 мл.
7. Колба плоскодонная на 50 мл.

Реактивы

1. Растворы фракций полистирола в циклогексане.
2. Раствор полистирола в толуоле.
3. Раствор полиметилметакрилата в хлороформе.
4. Растворители: циклогексан, толуол, метанол, хлороформ.

Все варианты работы выполняются на капиллярном вискозиметре Уббелодде.

Порядок работы с вискозиметром

Чистый вискозиметр Уббелодде (рис. 23) устанавливает в термостат и через трубку 1 вводят минимальное количество (обычно 7 мл) растворителя, необходимое для заполнения капиллярной трубки 2 и измерительного шарика А. При закрытом кране на труб-

ке 3 с помощью груши, одетой на трубку 2, смачивает внутренние стенки капилляра и измерительного шарика путем всасывания и выдавливания из них растворителя.

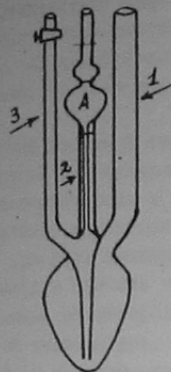


Рис. 29.

После 5-минутного термостатирования при заданной температуре можно приступать к измерению времени истечения растворителя. Для этого при закрытом кране на трубке 3 заполняют капилляр и измерительный шарик, всасывая жидкость с помощью груши всегда примерно до одного и того же уровня выше верхней метки над измерительным шариком. Отсоединяют грушу от прибора и открывают кран трубки 3. Жидкость из трубки 3 и шарика А начинает стекать обратно в резервуар вискозиметра. Отмечают по секундомеру время истечения жидкости от верхней метки над измерительным шариком до нижней под ним. Время истечения измеряют не менее 3-х раз и берут среднее, причем отсчеты по секундомеру не должны расходиться более, чем на 0,4 сек. Отклонения, превышающие указанную величину, могут быть вызваны либо колебаниями температуры, либо присутствием пыли в растворе. Поэтому в процессе измерения надо тщательно следить за постоянством температуры и чистотой измеряемых растворов.

Определив время истечения чистого растворителя, вискозиметр извлекают из термостата и выливают растворитель через трубку 1, выдавливая его при этом грушей из капилляра.

Вискозиметр вновь устанавливают в термостат и вносят в него 7 мл исследуемого раствора. Промывают капилляр и шарик вискозиметра рабочим раствором. После 5-минутного термостатирования измеряют не менее 3-х раз время истечения раствора. Затем раствор разбавляют непосредственно в вискозиметре, последовательно добавляя 7 мл, 7 мл и 14 мл чистого растворителя. После каждого разбавления раствор перемешивают, барботируя через не-

го воздух с помощью груши, термостатируют и выполняют измерения, как описано выше.

После окончания измерений раствор выливают из вискозиметра, последний промывают растворителем, обязательно пропуская несколько раз капилляр и измерительный шарик, после чего снова измеряют время истечения чистого растворителя.

Результаты измерений оформляют в виде таблицы 1.

Таблица 1

Исходный раствор полимера

Температура измерения

Время истечения чистого растворителя t_0 (сек)

Объем раствора (мл)	Концентрация раствора (г/дл)	t - время истечения раствора (сек)	$\eta_{sp} = \frac{t}{t_0}$	$\eta_{sp} = \frac{t-t_0}{t_0}$	$\eta_{sp} = \frac{\eta_{sp}}{c}$

Строят график зависимости приведенной вязкости от концентрации раствора и, согласно уравнению (39), экстраполируют полученной зависимости к нулевой концентрации находят величину характеристической вязкости. Молекулярную массу полимера рассчитывают по формуле Марка-Куна-Хаузинка (37), используя константы К и а для разных систем полимер-растворитель, приведенные в таблице 2.

Таблица 2

Система полимер-растворитель	$K \cdot 10^4$	a	$T^\circ C$
Полистирол - толуол	1,18	0,72	25
Полистирол-толуол(77%)+метанол (23%)	9,20	0,50	25
Полиметилметакрилат - хлороформ	0,48	0,80	25

1 а. Определение коэффициента набухания макромолекулы полимера

Целью работы является определение характеристической вязкости раствора полимера в Θ -условиях и в том же растворителе, но при температуре выше Θ -температуры. Из полученных экспериментальных данных рассчитывают: 1) невозмущенные размеры цепи полимера, 2) коэффициент набухания макромолекулы в хорошем растворителе, 3) величину статистического сегмента макромолекулы.

Рабочей системой является раствор одной фракции полистирола известной молекулярной массы в циклогексане. Θ -температура раствора полистирола в циклогексане равна 34°C . В данной работе определяют характеристические вязкости полистирола в циклогексане при двух температурах: 34° и 44° . При каждой температуре измеряют сначала время истечения чистого растворителя. Исходную смесь полистирола и циклогексана, расслаивающуюся при комнатной температуре, перед каждым использованием необходимо перевести в раствор, для чего смесь нагревают при перемешивании на магнитной мешалке.

Все измерения выполняют как описано выше в разделе "Порядок работы с вискозиметром".

Результаты измерений оформляют в виде двух таблиц типа табл. I и графиков зависимости $\eta_{\text{пр}}$ от концентрации раствора. По графикам находят характеристические вязкости при каждой температуре.

По формуле Флори-Фокса (32) рассчитывают невозмущенные размеры макромолекул полистирола, принимая постоянную F равной $2,84 \cdot 10^{21}$ с учетом перевода дл в см^3 . По формуле (34) определяют коэффициент набухания молекул полистирола в хорошем растворителе (циклогексан при 44°). По формуле (21) вычисляют величину статистического сегмента полистирола, учитывая, что для карбоцепных виниловых полимеров длина связи C-C $\ell = 1,54 \text{ \AA}$ и валентный угол $\vartheta = 109,5^\circ$ ($\sin \vartheta/2 = 0,816$). Зная величину сегмента и проекцию ($2\ell \cdot \sin \vartheta/2$) одного мономерного звена на ось макромолекулы, можно определить число мономерных звеньев в сегменте по формуле:

$$s = \frac{b}{2\ell \sin \vartheta/2}$$

Результаты всех расчетов вносят в таблицу 3.

Таблица 3

$(\bar{r}_0^2)^{1/2}$ (Å)	d_{44°	b (Å)	s

1 б. Определение параметров K и α уравнения Марка-Куна-Хаувинка

Целью работы является определение характеристических вязкостей трех фракций полимера с известными молекулярными массами и расчет констант K и α уравнения Марка-Куна-Хаувинка.

Работу выполняют с растворами трех фракций полистирола известной молекулярных масс в циклогексане при 34°C . Циклогексан при 34° является Θ -растворителем для полистирола. Поскольку при комнатной температуре смесь полистирола с циклогексаном расслаивается, ее следует предварительно перевести в раствор нагреванием при перемешивании на магнитной мешалке.

Все измерения выполняют при 34° и как описано выше в разделе "Порядок работы с вискозиметром".

Результаты измерений оформляют в виде трех таблиц типа табл. I для трех фракций полистирола и графиков зависимости $\eta_{\text{пр}}$ от концентрации. По графикам находят характеристические вязкости трех фракций полистирола. Зная молекулярные массы и характеристические вязкости фракций, строят график зависимости $\lg[\eta]$ от $\lg M$ по которому, согласно уравнению (38), определяют параметры K и α уравнения Марка-Куна-Хаувинка.

Результаты расчетов записывают в таблицу 4.

Таблица 4

Молекулярные массы фракций	$\lg M$	$[\eta]$	$\lg[\eta]$	K	α

В. Оценка полимолекулярности полимеров вискозиметрическим методом

Целью работы является определение средневязкостных молекулярных масс одного и того же полимера в хорошем и плохом растворителях и оценка степени полимолекулярности полимера.

Исследуемым полимером является полистирол. В качестве хорошего растворителя используют толуол, плохим растворителем служит смесь толуола с метанолом, содержащая 23 об.% метанола.

Все измерения выполняют при 25° и как описано выше в разделе "Порядок работы с вискозиметром". Сначала определяют молекулярную массу полистирола в хорошем растворителе - толуоле.

Для приготовления исходного раствора полистирола в плохом растворителе к 5 мл раствора полистирола в толуоле ($C = 1\text{ г/дл}$) добавляют 2,7 мл толуола и 2,3 мл метанола. Метанол добавляют небольшими порциями при перемешивании раствора, следя за тем, чтобы раствор оставался прозрачным. В результате получают 10 мл раствора полистирола ($C = 0,5\text{ г/дл}$) в смеси толуола и метанола. Для разбавления используют смесь толуола и метанола, которую предварительно готовят, смешивая 30,8 мл толуола с 9,2 мл метанола. Определяют молекулярную массу полистирола в плохом растворителе - смеси толуола с метанолом.

Результаты измерений оформляют в виде двух таблиц типа табл. I и графиков зависимости $\eta_{\text{пр}}$ от концентрации для растворов полимера в хорошем и плохом растворителях. По формуле Марка-Куна-Хаувинка (37) вычисляют молекулярные массы полистирола \bar{M}_2 и \bar{M}'_2 , соответственно, в хорошем и плохом растворителях, отношение которых является мерой полимолекулярности полимера.

Результаты расчетов вносят в таблицу 5.

Таблица 5

Система полимер-растворитель	$[\eta]$	\bar{M}_2	\bar{M}'_2/\bar{M}_2
------------------------------	----------	-------------	------------------------

Г. Определение молекулярной массы полимера до и после облучения

Целью работы является определение молекулярной массы полимера до и после облучения его раствора ультрафиолетовым светом.

Исследуемой системой является раствор полиметилметакрилата в хлороформе.

Все измерения выполняют при 25° и как описано выше в разделе "Порядок работы с вискозиметром". Сначала определяют молекулярную массу полимера в необлученном растворе.

Затем 7 мл того же исходного раствора наливают в кварцевую пробирку и облучают ультрафиолетовым светом, источником которого является ртутно-кварцевая лампа. Время облучения задается преподавателем (15, 30 мин). Если за время облучения растворитель частично испарился, то доводят объем раствора до начальной величины, добавив чистого растворителя. Определяют молекулярную массу полимера в облученном растворе.

Результаты измерений оформляют в виде двух таблиц типа табл. I и графиков зависимости $\eta_{\text{пр}}$ от концентрации для необлученного и облученного растворов полимера. По формуле Марка-Куна-Хаувинка (37) вычисляют молекулярную массу полиметилметакрилата до и после облучения его раствора ультрафиолетовым светом.

Работа 2. Оценка полимолекулярности полимера методом турбидиметрического титрования

Целью работы является получение интегральной и дифференциальной кривых турбидиметрического титрования раствора полимера.

Аппаратура и посуда

1. Фотоэлектрический колориметр.
2. Кюветы - 3 шт.
3. Магнитная мешалка.
4. Бюретка на 25 мл.
5. Колба плоскодонная на 50 мл.

Реактивы

1. Раствор полистирола в бензоле.
2. Бензол.
3. Метанол.

Описание прибора

Оптическая плотность растворов полимера измеряется на фотоэлектрическом колориметре, схема которого дана на рис. 30.

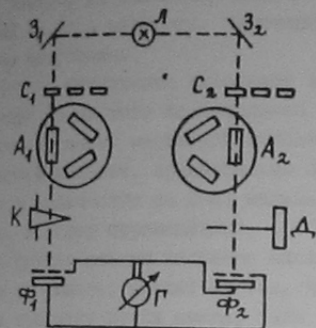


Рис. 30

Световые пучки от лампы Л, отразившись от зеркал Z_1 и Z_2 , проходят через светофильтры C_1 и C_2 , кюветы A_1 и A_2 и падают на фотоэлементы Φ_1 и Φ_2 . Последние включены в гальванометр Г так, что при равенстве интенсивностей падающих на фотоэлементы световых пучков стрелка гальванометра стоит на нуле. При работе в правый пучок помещают кювету с раствором, в левый — с растворителем. Щелевая диафрагма Д при этом должна быть полностью раскрыта, т.е. левый барабан

установлен на 100 делений светопропускания. Вследствие рассеяния света раствором на фотоэлемент Φ_2 будет падать пучок света меньшей интенсивности, чем на фотоэлемент Φ_1 , и стрелка гальванометра будет отклоняться. Чтобы уравнять интенсивности, в левый пучок вводят фотометрический клин К. Затем в правый пучок вместо кюветы с раствором помещают кювету с растворителем. Фотометрическое равновесие вновь нарушается, так как увеличивается величина светового потока, падающего на фотоэлемент Φ_2 . Ослабление светового потока производится уменьшением ширины щелевой диафрагмы Д. Величину ослабления показывает связанный с диафрагмой отсчетный барабан.

Порядок работы

Общий вид фотоэлектрического колориметра изображен на рис. 31.

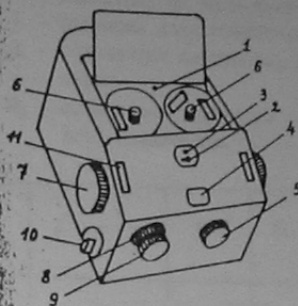


Рис. 31

1. Включить прибор через стабилизатор в сеть на ~ 220 В. Открыть шторку 1 и через 15 мин можно начинать измерения.
2. Освободить стрелку гальванометра, поставив рукоятку 2 в положение "открыто". Рукояткой 3 привести стрелку гальванометра 4 к нулю.
3. Поставить зеленые светофильтры на пути световых пучков с помощью рукоятки 5.
4. В правый держатель кювет 6 установить две кюветы: с раствором и с растворителем, в левый — одну с растворителем.
5. Сначала в правый световой пучок поставить кювету с раствором, в левый — с растворителем.
6. Левый барабан 7 установить на 100 делений светопропускания (черная шкала) и стрелку гальванометра привести к нулю уменьшением нейтральных клиньев: рукоятка 8 для грубой настройки, рукоятка 9 — для точной. Гальванометр включить сначала на малой чувствительности (рукоятка 10 в положении 1), затем на большой чувствительности (рукоятка 10 в положении 2). После приведения стрелки гальванометра к нулю гальванометр сразу же отключают (рукоятка 10 в положении 0).
7. Слегка приподняв правый держатель кювет, повернуть его таким образом, чтобы в световом пучке оказалась кювета с растворителем.
8. Уравнять световые потоки уменьшением ширины диафрагмы, поворотом барабана 7 привести стрелку гальванометра к нулю сначала на малой чувствительности, затем на большой.
9. Выключив гальванометр, произвести отсчет по красной шкале отсчетного барабана (оптическая плотность) левого барабана.

10. После окончания работы перед выключением прибора ручку 2 поставить в положение "закрыто".

Титрование и оформление результатов

Все измерения выполняют при комнатной температуре.

Сначала выполняют грубое титрование. Для этого в плоскодонную колбу наливают 15 мл 0,005% раствора полистирола в бензоле, погружают в раствор стержень магнитной мешалки и титруют раствор на магнитной мешалке метиловым спиртом до еле заметной на глаз мутности. Замечают объем осадителя, помещенный на грубое титрование.

Точное титрование выполняют в кювете. Для этого в кювету наливают 15 мл того же исходного раствора полимера, погружают в него стержень магнитной мешалки и, перемешивая раствор на магнитной мешалке, сравнительно быстро добавляют в кювету метанол в количестве на 2 мл меньше, чем пошло на грубое титрование. Раствор перемешивают, чтобы не образовалось двух слоев. В две другие кюветы наливают чистый растворитель (бензол) до метки на кювете. Следят за тем, чтобы стенки кювет, через которые проходят пучки света, были всегда чистыми. Брать руками кюветы рекомендуется только за большие стенки. Помещают кюветы в кюветодержатели и выполняют измерения, как описано выше в разделе "Порядок работы". Продолжают титрование, добавляя осадитель более медленно (~ 1 капля в секунду). Отсчеты производят через каждые 0,3 мл добавленного осадителя до тех пор, пока оптическая плотность раствора не перестает изменяться. Результаты измерений записывают в виде таблицы 6.

Таблица 6

Исходный раствор полимера: полимер -
 растворитель -
 Начальная концентрация раствора -
 Начальный объем раствора -
 Осадитель -
 Объем осадителя, помещенный на грубое титрование, -

V - объем добавленного осадителя, мл,
 D - оптическая плотность раствора полимера,
 D_0 - оптическая плотность до порога осаждения, т.е. оптическая плотность еще прозрачного раствора до начала выделения из него полимера,
 γ - объемная доля осадителя,
 D_1 - оптическая плотность, обусловленная выделенным полимером,
 D_2 - оптическая плотность с поправкой на разбавление раствора осадителем.

V	$\gamma = \frac{V}{V_0 + V}$	$1 - \gamma$	D	$D_1 = D - D_0$	$D_2 = \frac{D_1}{1 - \gamma}$

По данным таблицы строят интегральную кривую турбидиметрического титрования, откладывая по оси абсцисс γ , по оси ординат D_2 .

Графическим дифференцированием этой кривой по γ получают дифференциальную кривую титрования. Для этого на интегральной кривой произвольно выбирают на равном расстоянии друг от друга точки, из каждой опускают перпендикуляр на ось абсцисс и проводят прямую, параллельную оси абсцисс, до пересечения с ординатой следующей за ней точки. Вычисляют отношение приращений $\Delta D_2 / \Delta \gamma$ для каждой выбранной точки. Полученные значения $\Delta D_2 / \Delta \gamma$ и соответствующие им γ сводят в таблицу 7.

Таблица 7

γ	$\Delta D_2 / \Delta \gamma$

Строят дифференциальную кривую, откладывая по оси ординат $\Delta D_2 / \Delta \gamma$, а по оси абсцисс γ . Интегральную и дифференциальную кривые строят на одном графике.

Интегральная и дифференциальная кривые турбидиметрического титрования качественно сходны с интегральной и дифференциальной кривыми молекулярно-массового распределения. От интегральной кривой турбидиметрического титрования можно перейти к интегральной кривой ММР, зная зависимость между объемной долей добавленного осадителя при пороге осаждения, концентрацией полимера и его молекулярной массой.

Работа 3. Определение θ -температуры полимерного раствора по критическим температурам растворения полимера

Целью работы является получение фазовых диаграмм системы полимер-растворитель для нескольких фракций полимера и определение θ -температуры полимерного раствора.

Аппаратура и образцы для исследования

1. Термостат воздушный.
2. Термостат водный.
3. Ампулы с растворами разных концентраций фракций полистирола разных молекулярных масс в циклогексане.

Порядок работы

Иследуемой системой является система полистирол-циклогексан. Фазовые диаграммы получают по точкам помутнения и просветления, последовательно охлаждая и нагревая смеси разных составов.

Запаянные стеклянные ампулы со смесями фракций полистирола и циклогексана разных составов помещают в воздушный термостат, нагретый до температуры $50-60^{\circ}$, и выдерживают их при этой температуре ~ 30 мин, периодически взбалтывая содержимое ампул до образования гомогенных прозрачных растворов.

Затем ампулы переносят в водный термостат, предварительно нагретый до $T = 34^{\circ}$. Выдержав растворы при этой температуре ~ 5 мин, начинают их охлаждать. Для этого на контактном термометре задают температуру на 5° ниже и включают водное охлаждение термостата. Когда температура достигнет заданного значения,

понижают температуру на контактном термометре еще на 5° и т.д. Температура в водном термостате должна снижаться со скоростью $1-2^{\circ}/10$ мин. Помутнение растворов в ампулах фиксируют визуально: за температуру фазового расслоения ($T_{\text{ф.р.}}$) принимают ту температуру, при которой становится невидимым через рабочий раствор печатный текст на газетном листе, помещенном позади термостата с ампулами. Температуру отмечают по контрольному термометру в водном термостате.

Когда помутнеют все исследуемые смеси, начинают их нагревать, постепенно поднимая температуру на контактном термометре и выключив водное охлаждение термостата. Фиксируют температуры растворения смесей, т.е. температуры, при которых исчезает слой раствора становится видимым печатный текст.

Температуры фазового расслоения, полученные при нагревании и охлаждении смесей полимер-растворитель, не должны различаться более, чем на $0,5^{\circ}$. Для каждой смеси находят среднюю $T_{\text{ф.р.}}$. Результаты наблюдений записывают в виде таблицы 8.

Таблица 8

$T_{\text{ф.р.}}$	Молекулярные массы фракций		
	1	2	3
Охлаждение			
Нагревание			
Средняя			

По данным таблицы строят для каждой фракции полимера фазовые диаграммы системы полистирол-циклогексан, откладывая по ординате $T_{\text{ф.р.}}$, а по оси абсцисс - концентрацию раствора. Максимумам фазовых диаграмм находят критические температуры растворения ($T_{\text{кр}}$) полистирола разных молекулярных масс в циклогексане.

Для нахождения θ -температуры, согласно уравнению (16), строят график зависимости $1/T_{кр}$ от $1/M^{0,5}$. Экстраполяцией полученной зависимости к $1/M^{0,5} = 0$ находят величину $1/\theta$. Результаты расчетов вносят в таблицу 9.

Таблица 9

M	$M^{0,5}$	$1/M^{0,5}$	$T_{кр} (^{\circ}C)$	$T_{кр} (K)$	$1/T_{кр} (K)$	$1/\theta$	$\theta (K)$	$\theta (^{\circ}C)$

Работа 4. Оценка полимолекулярности полимера методом гелепроникающей хроматографии

Целью работы является получение кривой элюирования для фракции поливинилпирролидона и оценка молекулярной массы и коэффициента объемного распределения молекул полимера.

Аппаратура и посуда

1. Хроматографическая колонка.
2. Спектрофотометр СФ-4.
3. Кюветы - 2 шт.
4. Статив с набором пробирок.
5. Мерный цилиндр на 10 мл.
6. Пипетка на 2 мл.

Реактивы

1. Водные растворы фракций поливинилпирролидона.

Выполнение работы

Работу выполняют на хроматографической колонке, заполненной набухшим в воде гелем декстрана - сефадексом марки G-100. Высота слоя геля в колонке ~ 30 см. Схема колонки дана на рис. 32. Не снимая верхнего зажима, открывают колонку сверху и, сняв нижний зажим на колонке, дают стечь избытку дистиллированной воды над слоем геля. Пипеткой в один прием вносят в колонку 1 мл

раствора поливинилпирролидона ($C = 0,5$ г/дл). Дают раствору элюироваться в гель. Вносят в колонку с помощью пипетки дистиллированную воду в таком количестве, чтобы над гелем образовался слой воды толщиной в 1 см. При открытых обоих зажимах начинают элюирование полимера, ведя непрерывную подачу на колонку дистиллированной воды так, чтобы над гелем всегда сохранялся столб воды высотой в 1 см. Скорость элюирования должна быть 15-20 мл/час.

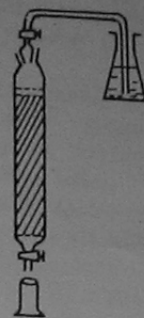


Рис. 32

Фракции начинают собирать, как только рабочий раствор вступает в гель. Собирают фракции в мерный цилиндр, из которого их последовательно переливают в отдельные пронумерованные пробирки. Объемы фракций измеряют точно. Объем первой фракции и 10 мл, каждой последующей - 3 мл. Процесс продолжают до тех пор, пока суммарный объем элюата не составит 50 мл. Результаты измерений записывают в таблицу 10.

Таблица 10

№ пробирок	V (мл) объем каждой фракции	V _с (мл) суммарный объем элюата при выходе каждой фракции	D 225 нм

О концентрации полимера во фракциях можно судить по поглощению поливинилпирролидона в УФ-области. Поэтому на спектрофотометре измеряют оптические плотности (D) каждой фракции при $\lambda = 225$ нм и толщине слоя в кювете 1 см. В кювету эталонного сравнения помещают растворитель - дистиллированную воду. Результаты измерений вносят в последнюю графу таблицы 10.

Порядок работы на приборе ФФ-4

Общий вид прибора приведен на рис. 33.

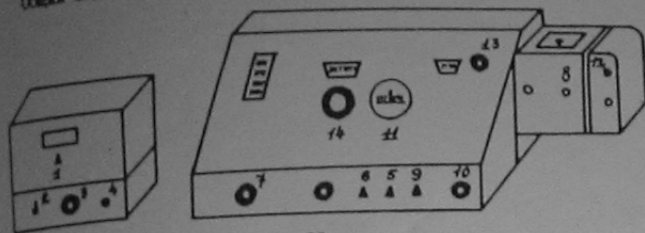


Рис. 33

1. Включить прибор в электросеть на ~ 220 в.
2. Тумблером (2) включить в сеть стабилизатора водородную лампу.
3. Поставить рукоятку (1) в положение "накал" и с помощью рукоятки (3) установить ток накала равным 2а.
4. После 2-х минутного прогрева включить высокое напряжение, нажав кнопку (4); если ток накала изменился, довести его до 2а.
5. Дать прибору прогреться 10 мин.
6. Поставить переключатель чувствительности (6) в положение "3" и до окончания измерения не изменять его положения.
7. Вращая рукоятку (7), установить требуемую длину волны (225 нм), подходя к этому значению со стороны меньших длин волн. Если при этом шкала повернется на большую величину, то надо возвратит её назад на 3-5 нм и снова плавно подвести на требуемое деление.
8. Компенсировать темновой ток фотоэлемента. Для этого поставить рукоятку (9) в положение "2" и, осторожно вращая рукоятку (10), установить стрелку гальванометра (II) на условный нуль (среднее положение по шкале).
9. В держатель кювет поместить кювету с растворителем (положение 1) и кювету с исследуемым раствором (положение 3). Перемещая каретку рукояткой (8), установить на пути светового пучка эталон.

Открыть фотоэлемент, поставив рукоятку шторки-переключателя (12) в положение "открыто".
Вращая рукоятку (13), установить стрелку гальванометра на нуль.

10. Перемещая каретку рукояткой (8), установить на пути светового пучка образец.
11. Рукоятку (5) "отсчет" поставить в положение $\times 1$.
12. Поворачивая движок отсчетного потенциометра рукояткой (14), установить стрелку гальванометра на нуль и снять отсчет по верхней шкале оптической плотности.
13. Поставить рукоятку (5) в положение "выкл." и шторку-переключатель (12) в положение "закрыто".
14. Сменить раствор в рабочей кювете, сполоснув ее дистиллированной водой, и выполнять измерения согласно пунктам 8 + 15.
15. После окончания всех измерений снизить ток накала до предела, поставить рукоятку (1) в положение "выкл." и отключить прибор от электросети.

Оформление результатов работы

По данным таблицы 10 строят кривую эликирования поливинилпирролидона, откладывая по оси ординат оптические плотности D , а по оси абсцисс - эликирующие объемы фракций V_e . Кривая эликирования подобна кривой молекулярно-массового распределения полимера. По формуле (27) рассчитывают коэффициент объемного распределения (K_d) молекул поливинилпирролидона данной молекулярной массы. Для колонок, используемых в работе, $V_0 = 13$ мл и $(V_0 + V_1) = 50$ мл. Эти параметры колонок были определены по эликирующим объемам, соответственно, больших частиц - голубого декстрана и малых частиц - $K_2St_2O_7$. При эликировании в качестве V_e берут эликирующий объем, отвечающий максимуму полученной кривой эликирования. По этому же объему (V_e) находят молекулярную массу с помощью калибровочной кривой.