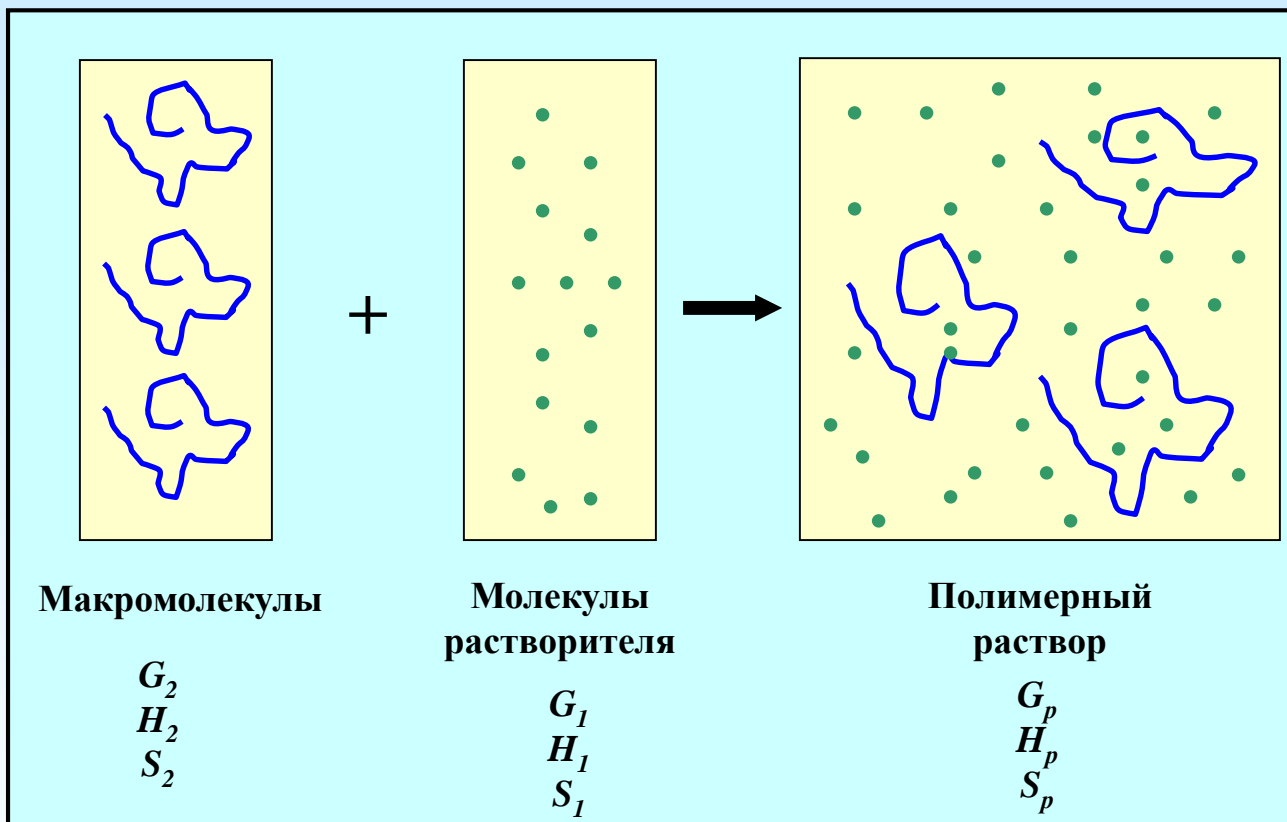


Полимерные растворы – условия образования



$$\Delta G_{см} = \Delta H_{см} - T\Delta S_{см} \leq 0$$

$$\Delta G_{см} = G_p - G_1 - G_2$$

$$\Delta H_{см} = H_p - H_1 - H_2$$

$$\Delta S_{см} = S_p - S_1 - S_2$$

$$\Delta G_{см} = \Delta G_{см}(T, C)$$

Правило фаз Гиббса

$$K - \Phi + 1 = f$$

K – количество компонентов;

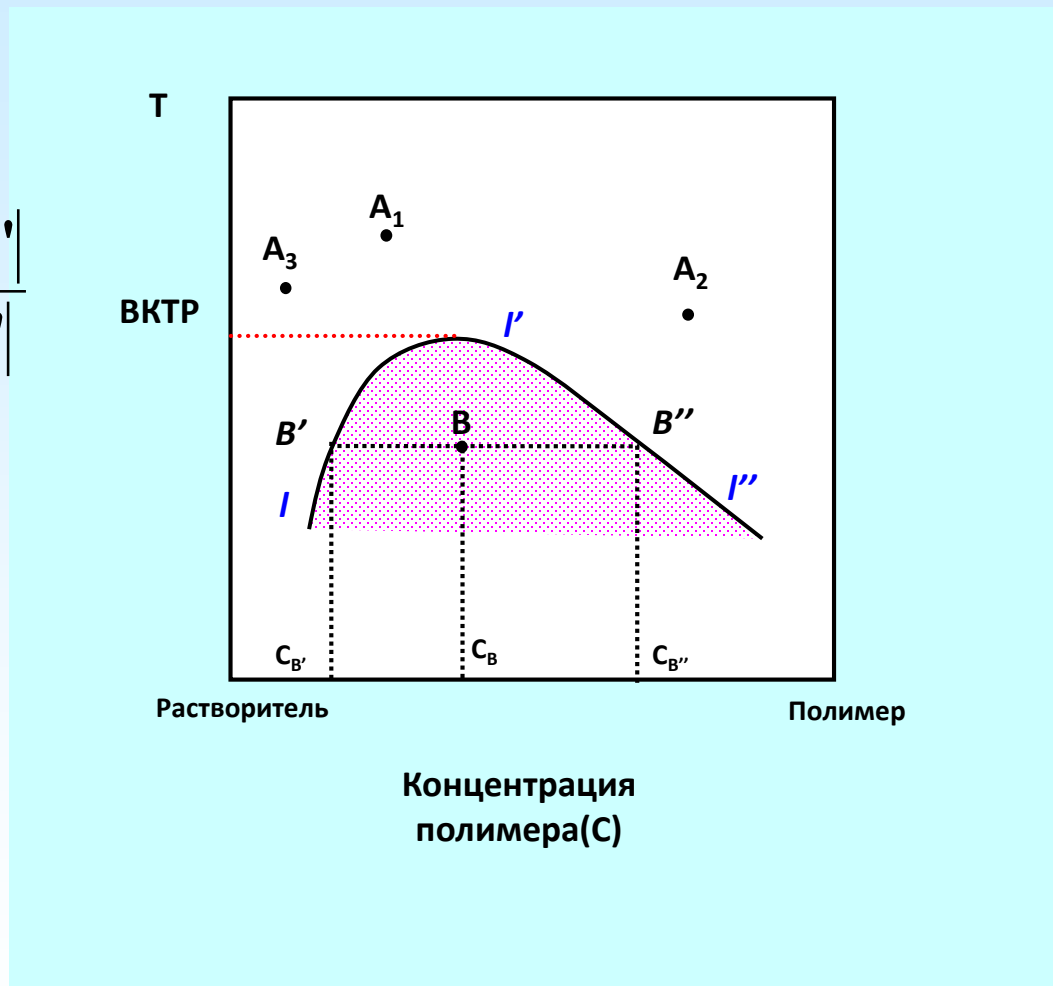
Φ – количество фаз;

f – количество степеней свободы;

Фазовые диаграммы системы полимер – растворитель

Система с верхней критической температурой растворения (ВКТР)

$$\frac{V_{\text{фаза}(B')}}{V_{\text{фаза}(B'')}} = \frac{|BB''|}{|BB'|}$$

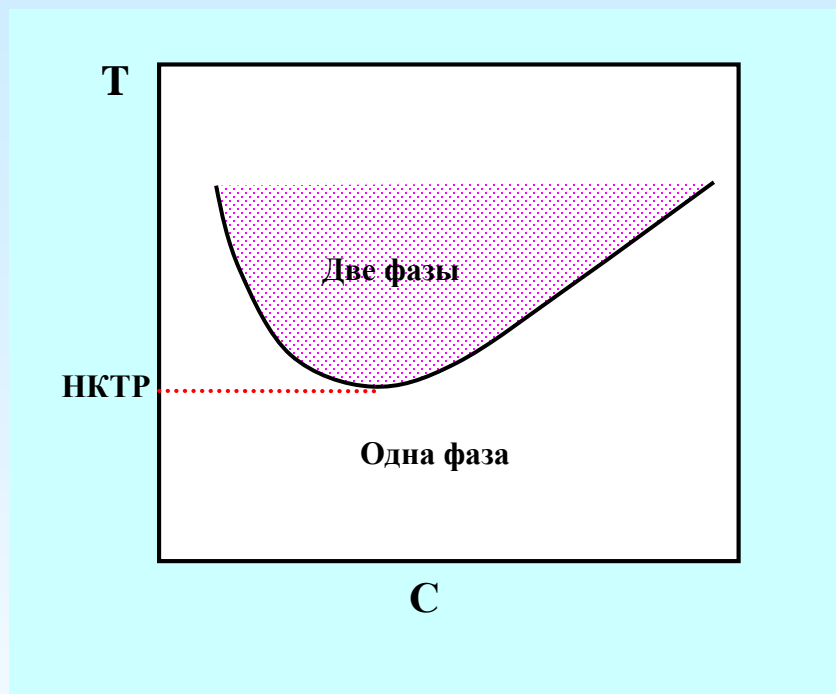


$$\Delta H_{см} \leq 0, \Delta S_{см} \geq 0, T \geq T_{\text{КР}} = \Delta H_{см} / \Delta S_{см}$$

Полистирол-циклогексан; Полиизобутилен - бензол

Фазовые диаграммы системы полимер – растворитель

Система с нижней критической температурой растворения (НКТР)

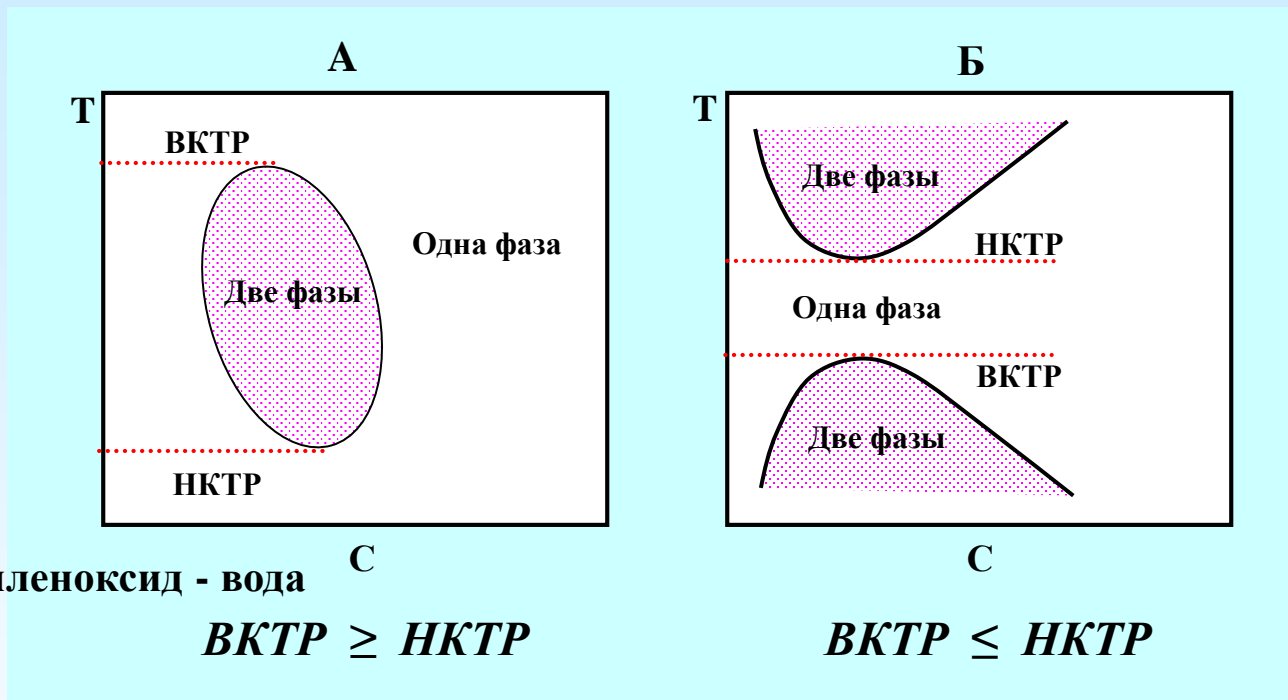


$$\Delta H_{см} \leq 0, \Delta S_{см} \leq 0, T \leq T_{кр.} = \Delta H_{см} / \Delta S_{см}$$

Полиоксиэтилен - вода; нитроцеллюлоза – этанол;

Фазовые диаграммы системы полимер – растворитель

Системы с НКТР и ВКТР

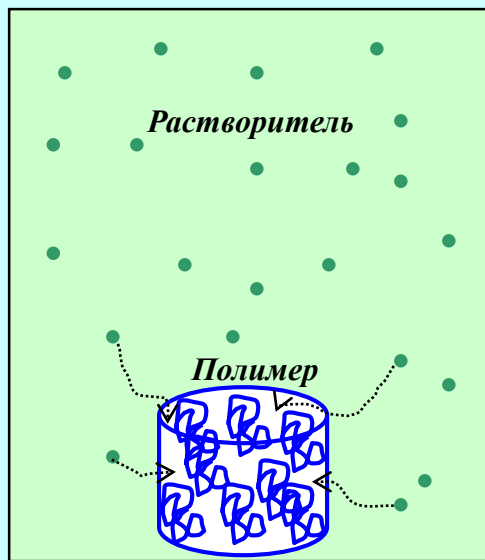


Полипропиленоксид - вода

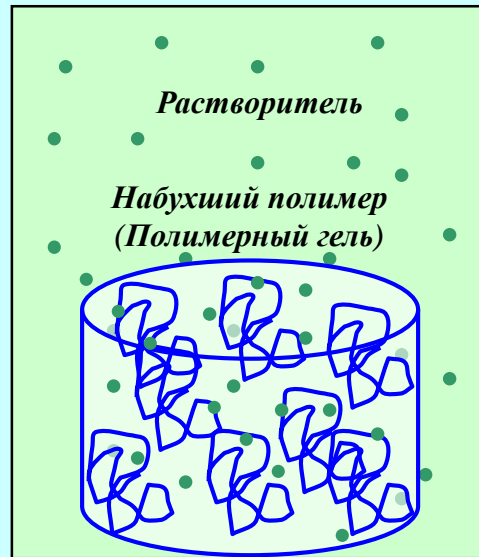
Система	ВКТР, °С	НКТР, °С
Полистирол – циклогексан	30	180
Полистирол – циклопентан	6	150
Полистирол – этилбензол	-5,8	295
Полиизобутилен – бензол	23	160
Поливинилацетат – метанол	-3	206
Поливиниловый спирт – вода	-	231

Кинетика растворения полимера в растворителе

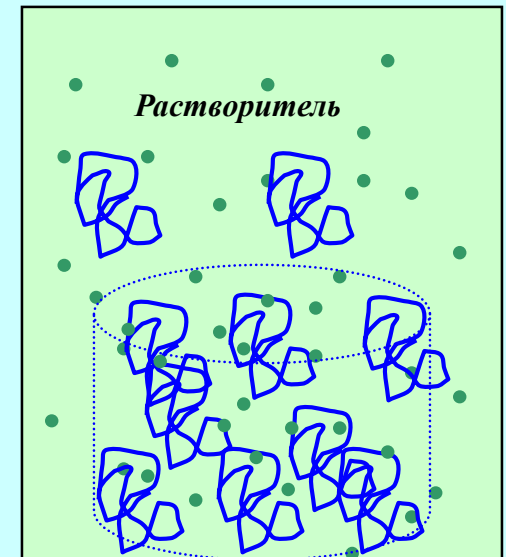
1.



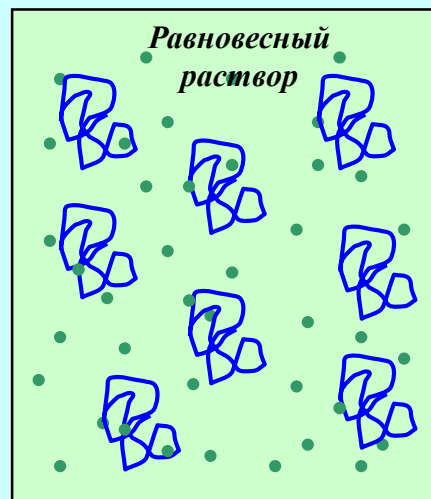
2.



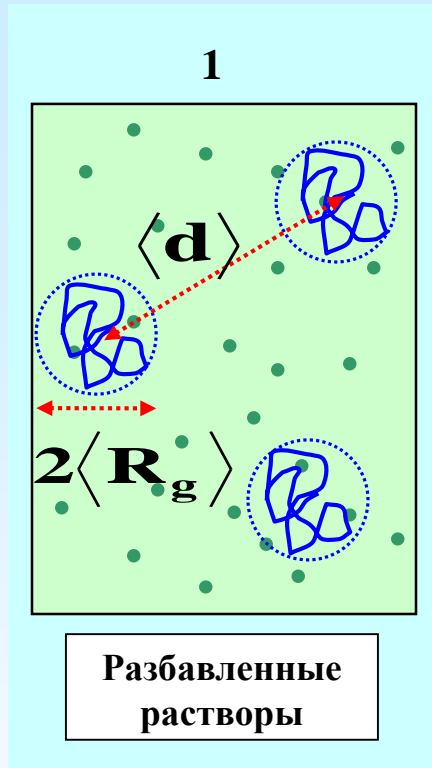
3.



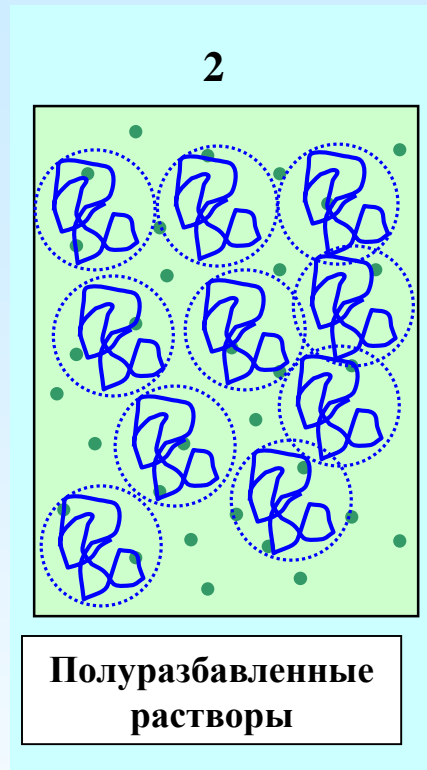
4.



Концентрационные режимы полимерных растворов



$$d \gg 2R_G$$



$$d \leq 2R_G$$



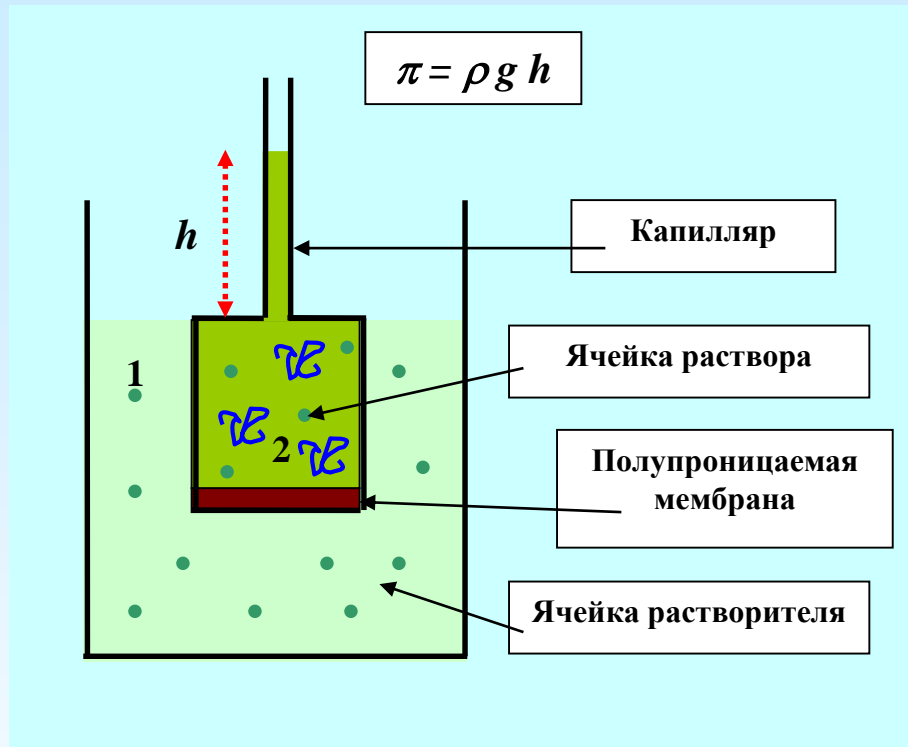
$$d \leq A$$

A – статистический сегмент

Концентрация кроссовера (cross over) - C^*

$$d = 2R_G ; \varphi^* = V_{\text{пол.}}/V_{\text{p-p}} = 1.$$

Осмоз, осмотическое давление и осмометрия



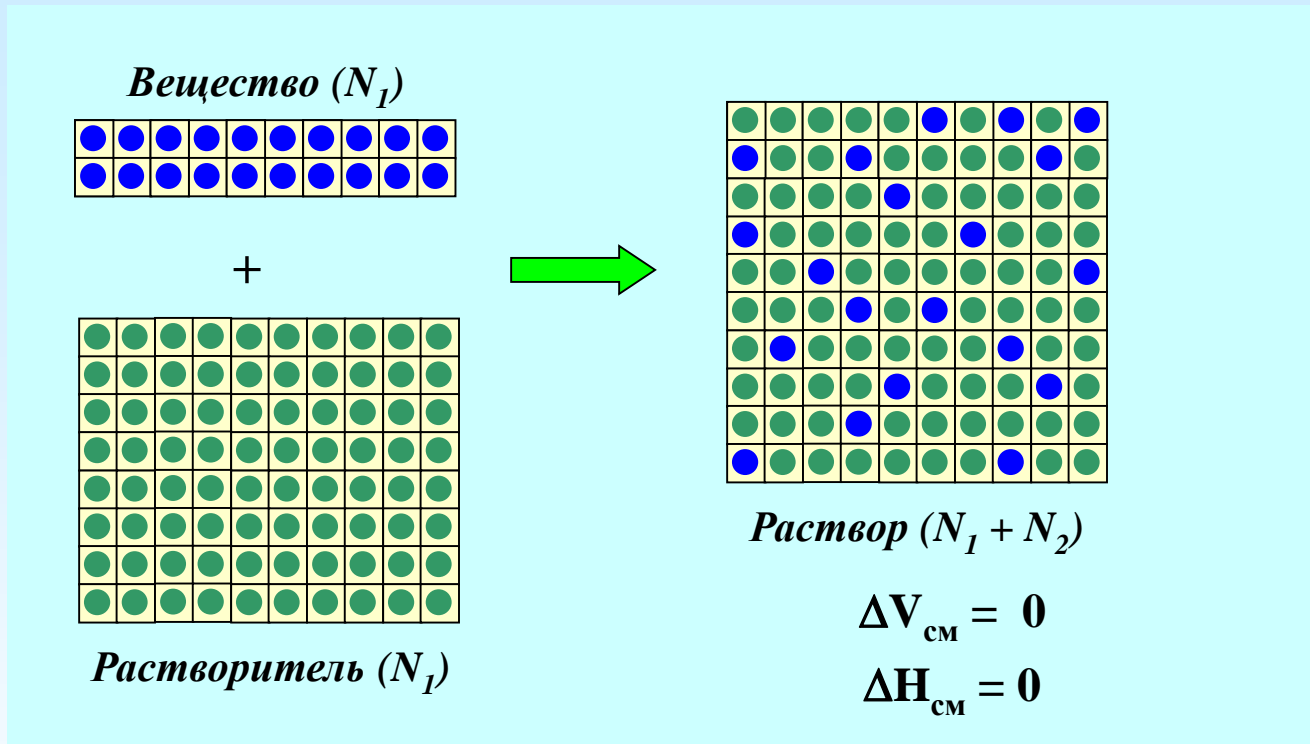
$$\pi = \frac{\mu_1^0 - \mu_1}{V_1^0} = -\frac{(\mu_1 - \mu_1^0)}{V_1^0} = -\frac{\Delta\mu_1}{V_1^0} = \frac{-\left(\frac{\partial\Delta G_{\text{см}}}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2}}{V_1^0}$$

Уравнение состояния раствора

$$\pi = \pi(C, T, X)$$

X = химическая природа полимера и растворителя

Уравнение состояния идеального раствора

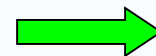


$$S = k \ln W \quad W_{\text{раствор}} = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}$$

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

$$\Delta S_{\text{см}} = -k \left\{ N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right\}$$

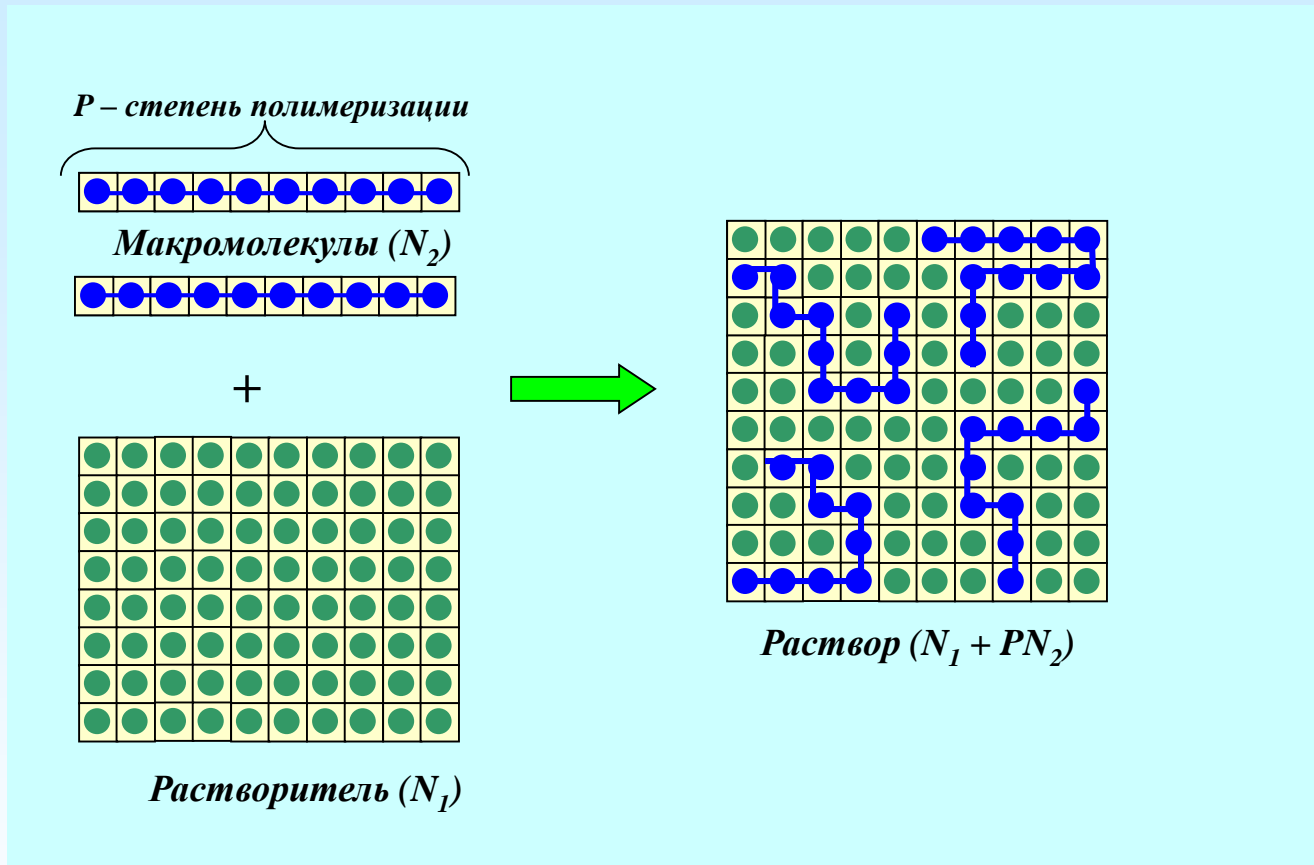
$$\Delta \mu_1 = \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{mix}}}{\partial n_1} \right)_{t,p,n_2} = RT \ln X_1 = RT \ln(1 - X_2)$$



$$\pi = - \frac{\Delta \mu_1}{V_1^0} = - \frac{RT \ln(1 - X_2)}{V_1^0}$$

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M}$$

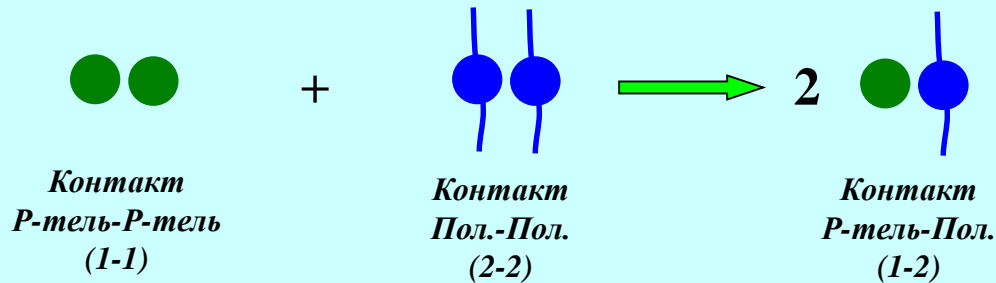
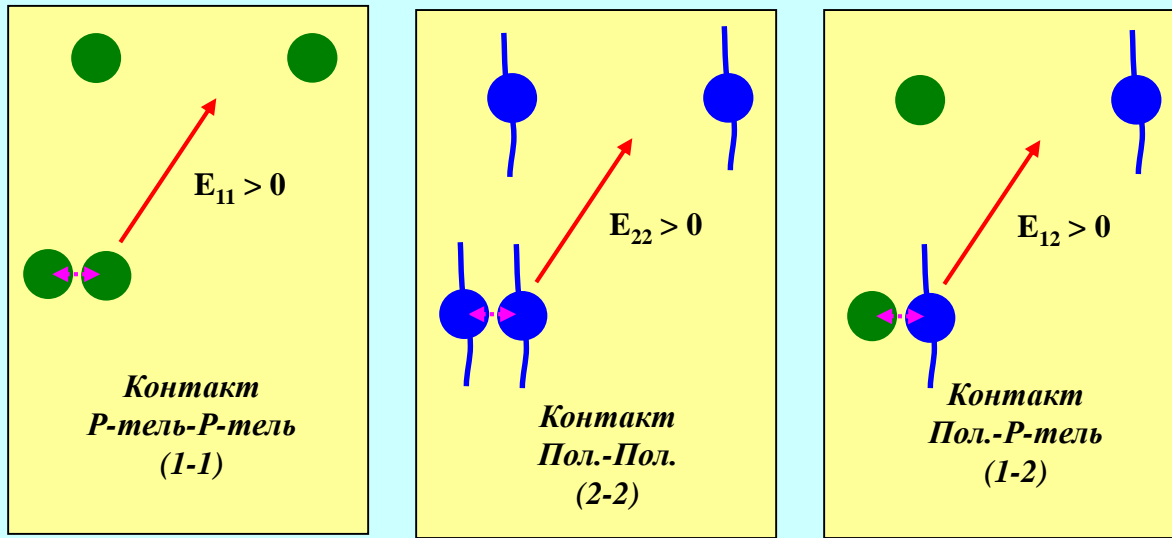
Уравнение состояния полимерного раствора



$$\Delta S_{\text{mix}} = -k \left\{ N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + PN_2} + N_2 \ln \frac{PN_2}{N_1 + PN_2} \right\} = -R \left\{ n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + Pn_2} + n_2 \ln \frac{Pn_2}{n_1 + Pn_2} \right\}$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \{ n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 \}$$

Энергетический параметр взаимодействия Флори-Хаггинса



$$\Delta E = N_A \left(E_{12} - \frac{1}{2} (E_{22} + E_{11}) \right) \quad \Delta H_{\text{mix}} = n_1 \phi_2 \Delta E$$

$$\chi = \frac{\Delta E}{RT} = \frac{\Delta E / N_A}{kT} \quad \Delta H_{\text{mix}} = RT n_1 \phi_2 \chi$$

Уравнение состояния полимерного раствора

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} = -T\Delta S_{\text{mix}} = RT(\chi n_1 \varphi_2 + n_1 \ln(1 - \varphi_2) + n_2 \ln \varphi_2)$$

$$\Delta \mu_1 = \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{mix}}}{\partial n_1} \right)_{t,p,n_2} = RT \left[\ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{P} \varphi_2 \right) + \chi \varphi_2^2 \right]$$

$$\ln(1 - \varphi_2) \approx - \left(\varphi_2 + \frac{\varphi_2^2}{2} \right)$$

$$\pi = - \frac{\Delta \mu_1}{V_1^0} = - \frac{RT}{V_1^0} \left[\frac{\varphi_2}{P} + \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \varphi_2^2 \right]$$

$$\pi = RT \left[\frac{1}{M_2} C + \frac{\rho_1}{\rho_2^2 M_1} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) C^2 \right]$$

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

$$\pi = RT \left[\frac{1}{M} C + A_2 C^2 \right]$$

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M} + RT A_2 C$$

Таблица 2.2. Параметр термодинамического взаимодействия χ_1 для некоторых систем полимер — растворитель (при 20—25 °С)

Полимер	Растворитель	χ_1	Полимер	Растворитель	χ_1	
Ацетатами- лоза	Нитрометан	0,16—0,47	Полимети- лен	Ксилол	0,34	
Бутадиен- стирольный каучук	Бензол	0,4	Полиметил- метакрилат	Диоксан	0,42	
	Циклогексан	0,48		Бензол	0,44	
	Диоксан	0,54		Ацетон	0,48	
Декан	0,67	Бензол		0,50		
Бутилкау- чук	Циклогек- сан	0,43		Хлорбензол	0,60	
	Декан	0,52	Декалин	0,88		
	Толуол	0,56	Полипропи- леноксид	Бензол	0,12—0,2	
	Бензол	0,58	Полистирол	Бензол	0,44	
	Диоксан	1,55		Хлорбензол	0,45	
	Циклогексан	0,39		Толуол	0,46	
Бензол	0,42	Диоксан		0,51		
Хлорбензол	0,44	Циклогексан		0,52		
Натураль- ный каучук	Диоксан	0,60	Полисуль- фон	Ацетон	0,72	
	Ацетон	1,36		Фенол	0,05	
	Диметил- формамид	0,12—0,29		Метилен- хлорид	0,26	
	Бензол	0,39		Диметил- формамид	0,63	
Поливинил- ацетат	Диоксан	0,41		Полиэтилен	Циклогексан	—0,02
Поливини- ловый эфир	Ацетон	0,42	Декан		—0,05	
	Бензол	0,15	Толуол		0,28	
	Диоксан	0,20	Бензол		0,36	
	Ацетон	0,75	Полиэтилен- оксид		Вода	0,22—0,21
Циклогексан	1,14	Полиэтил- метакрилат	Хлороформ	—0,22		
Хлорбензол	0,49		Бензол	0,22		
Бензол	0,5		Октан	1,26		
Поливинил- пиридин	Диоксан	0,46	Сополимер стирола с:	акрило- нитрилом	Метилэтил- кетон	0,43
Поливинил- хлорид	Хлорбензол	0,51			Бензол	0,51
	Ацетон	0,62	Бензол	0,42		
	Бензол	0,77	Циклогексан	0,48		
Полигептен	Толуол	0,49	изобути- леном	Толуол	0,42	
Полидими- тилсилоксан	Циклогек- сан	0,43	изопреном	»	0,4	
	Бензол	0,48	(блокс- полимер)	»	0,43	
	Хлорбензол	0,48	α-метил- стиролом			
Полиизобу- тилен	Циклогексан	0,39	Триацетат- целлюлоза	Диоксан	0,38	
	Толуол	0,49	Ацетон	0,45		
	Бензол	0,74				
Поли-ε-кап- ролактам	Хлороформ	—0,3				
	Метилэтил- кетон	0,42				
Полиметил- акрилат	Гексан	1,12				
	Бензол	0,46				

Определения Θ -температуры для данной системы полимер - растворитель

$$\text{I} \quad A_2 = \frac{\rho_1}{\rho_2^2 M_1} \Delta \tilde{S} \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) \quad \Theta = \frac{\Delta \tilde{H}}{\Delta \tilde{S}}$$

Θ -температура - температура, при которой раствор полимера формально подчиняется законам идеальных растворов (законы Рауля, Вант-Гоффа и др.)

$$\text{II} \quad \frac{1}{T_{\text{кр}}} = \frac{1}{\Theta} + \frac{1}{\Theta \Delta \tilde{S}} \frac{1}{\sqrt{P}}$$

Θ -температура - критическая температура растворения полимера с бесконечно большой молекулярной массой.

$$\text{III} \quad A_2 = \frac{N_A u}{2M_2^2} \quad T = \Theta \Rightarrow u = 0$$

Θ -температура - температура, при которой исключенный объем клубка (u) равен нулю. Исключенный объем – область пространства, в которую данный клубок исключает проникновение других клубков. В θ -условиях клубок принимает такие размеры, какие он принял бы, если бы растворителя не было совсем.

Таблица 2.3. Значения Θ -температур для некоторых систем полимер — растворитель

Полимер	Растворитель *	Температура, °C
Полидодецилметакрилат	Изопропилацетат	13
Полиизопрен	Пропилкетон	14,5
Полиоктилметакрилат	Бутанон	16,8
1,4-цис-Полибутадиен	Изопропилацетат	20,5
Полибутилметакрилат	Изопропиловый спирт	21,5
Полистирол	Бутанон — изопропиловый спирт (85,7 : 14,3)	23
	Толуол — метиловый спирт (75,2 : 24,8)	34
	Циклогексан	34
Полиэтилметакрилат	Бутанон — изопропиловый спирт (12,5 : 87,5)	23
Полиизобутилен	Бензол	24
Амилоза	Раствор NaCl в воде (0,33 моль/л)	25
Бутилкаучук	Бензол	25
Полихлоропрен	Метилэтилкетон	25
Полиметилметакрилат	Ацетонитрил	27,6
	Гептанон-3	33,7
Полидиметилсилоксан	Бромциклогексан	28
	Тетралин	48
Поливинилацетат	Гептанон-3	29
Полилаурилметакрилат	Амиловый спирт	29,5
Полиметакриловая кислота	Раствор в воде (0,002 моль/л)	30
Полиакриловая кислота	1,4-Диоксан	30
Полигексилметакрилат	Изопропиловый спирт	32,6
Полиэтиленоксид	Раствор NaCl в воде (0,45 моль/л)	35
Поливинилхлорид	Диметилформаид	36,5
	Тетрагидрофуран — вода (89,4 : 10,6)	31,5
Гуттаперча	Пропилацетат	60
Триацетатцеллюлоза	Бензильный эфир	103
Трибутиратцеллюлоза	Додекан — тетралин (75 : 25)	130
Трикаприлатцеллюлоза	Диметилформаид	140
Полипропилен изотактический	»	145
Полипропилен атактический	Фениловый эфир	153

* Состав смешанных растворителей указан в объемном соотношении компонентов.

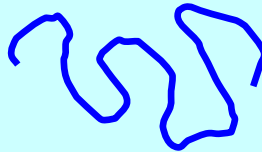
Набухание полимерного клубка

A



Плохой Р-тель
 $A_2 < 0$;
 $\alpha < 1$
 $\chi > 1/2$
*Компактная
конформация*

B



Θ Р-тель
 $A_2 = 0$;
 $\alpha = 1$
 $\chi = 1/2$
*Невозмущенный
клубок*

C



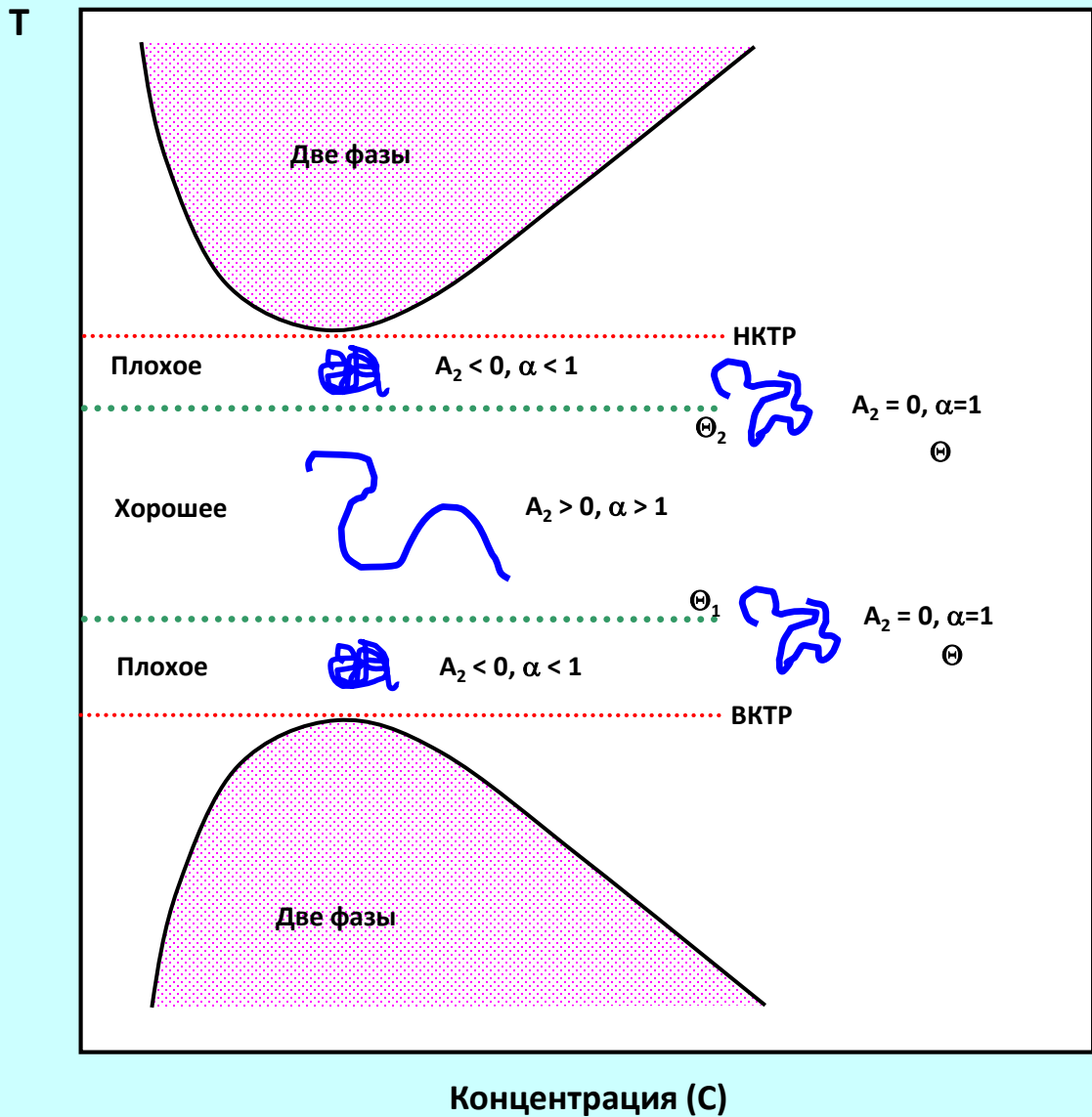
Хороший Р-тель
 $A_2 > 0$;
 $\alpha > 1$
 $\chi < 1/2$
*Развернутый
клубок*

$$\alpha = \frac{\langle h \rangle}{\langle h_{\Theta} \rangle} = \frac{\langle R_g \rangle}{\langle R_{g\Theta} \rangle}$$

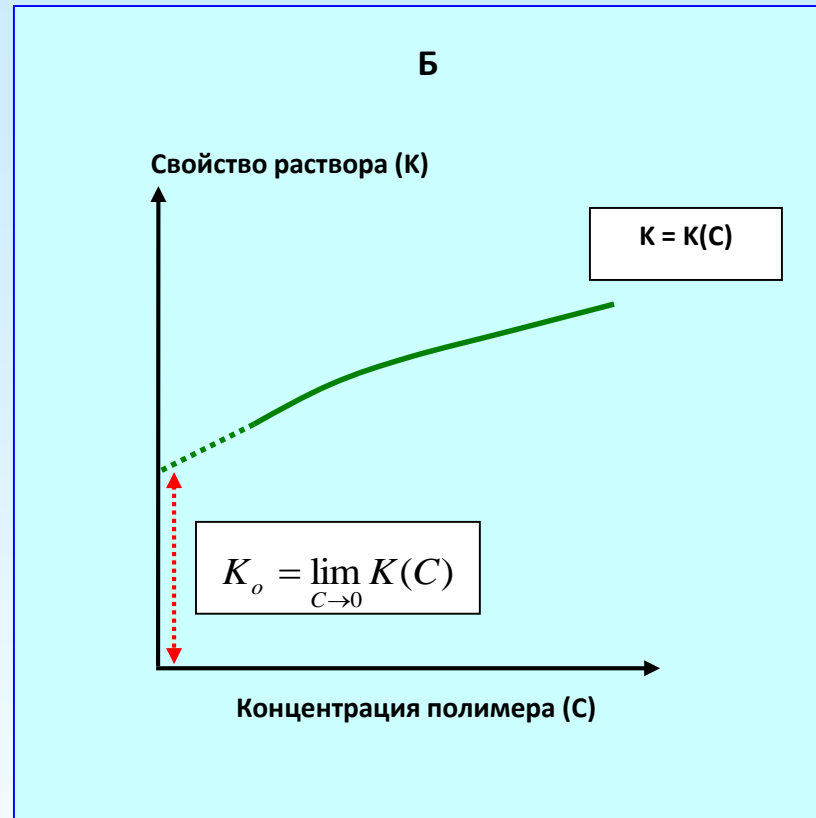
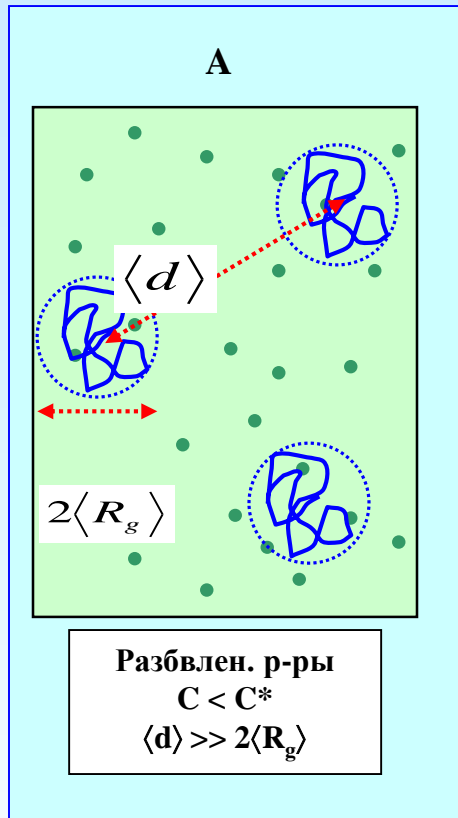
$$\langle h_{\Theta} \rangle \sim P^{0.5}$$

$$\langle R_{g\Theta} \rangle \sim P^{0.5}$$

Общая картина поведения полимерного клубка в разбавленном растворе



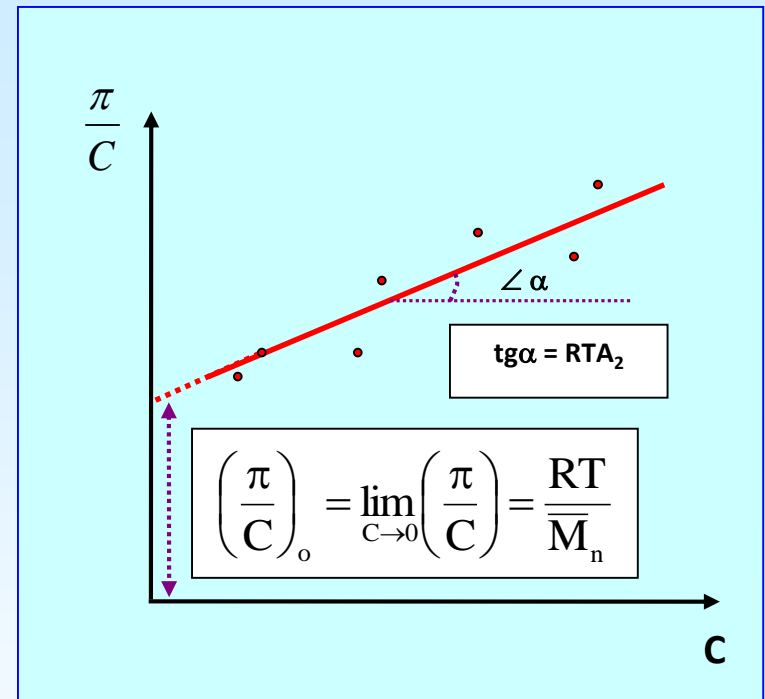
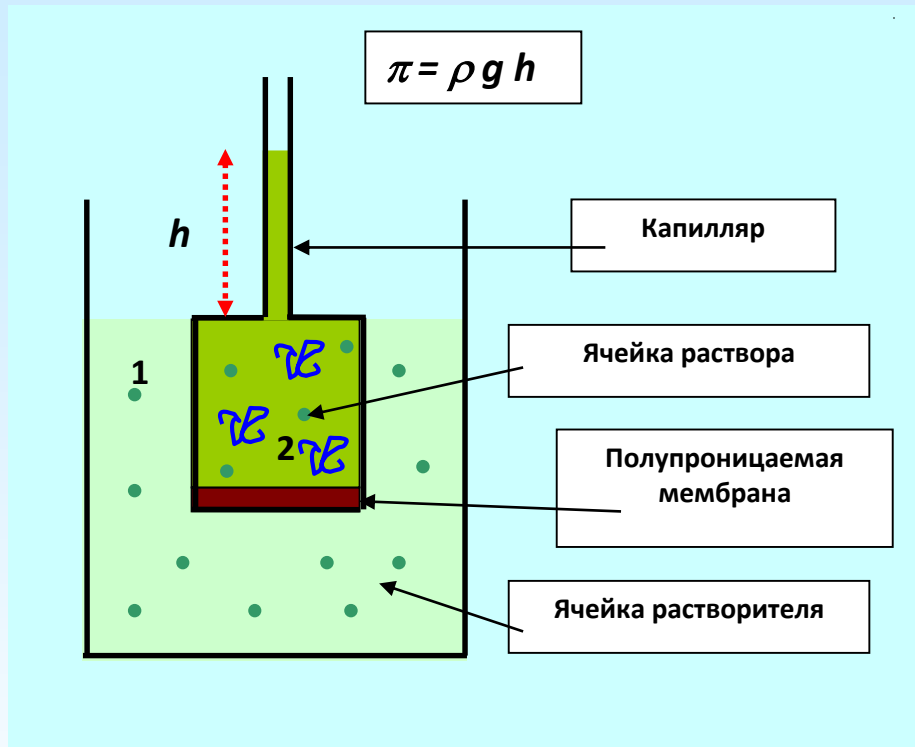
Общие принципы исследования макромолекул в растворах



Задачи исследования полимеров в растворе

1. Определение молекулярной массы изолированных макромолекул - \bar{M}_n \bar{M}_w
 2. Определение геометрии (формы) и размеров изолированных макромолекул - $\langle h \rangle$ $\langle R_g \rangle$
 3. Определение термодинамического качества растворителя – A_2 , θ -температура, НКТР и/или ВКТР
- Определение концентрации кроссовера - C^* .

Осмометрия



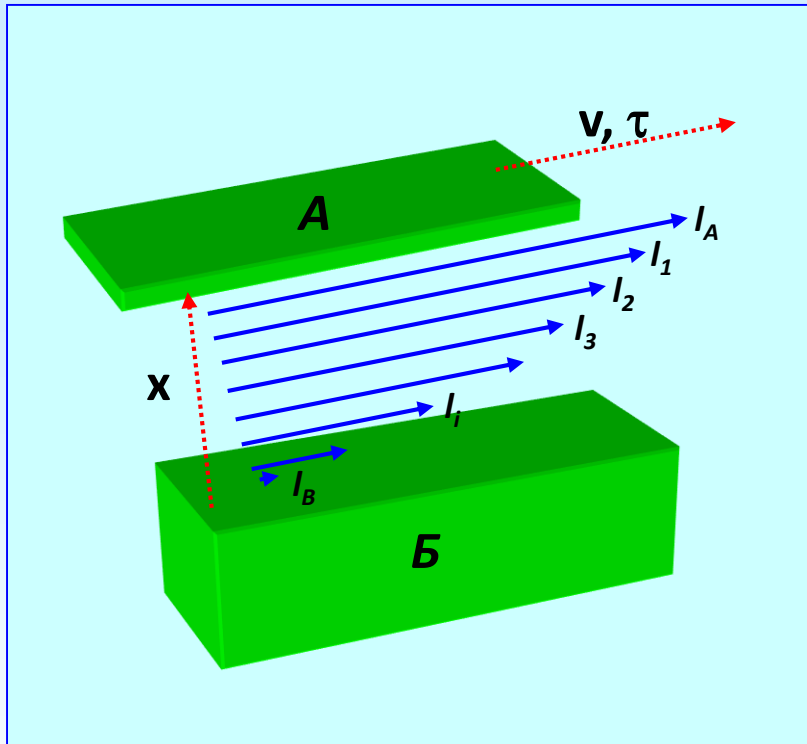
$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M_n} + RTA_2C$$

Экспериментальные молекулярно-массовые характеристики биологических макромолекул в растворах: Молекулярные массы

Молекула	\bar{M}_n , осмометрия г/моль	\bar{M}_w , светорассеяние г/моль	$K_p = \frac{\bar{M}_n}{\bar{M}_w}$
β-Лактоглобулин	39 000	36 000	1.0
Яичный альбумин	45 000	46 000	1.0
Сывороточный альбумин	69 000	70 000	1.0
Вирус табачной мозаики	49 000 000*	39 000 000	1.0
Полистирол (радикальная полимеризация)	785 000	1 550 000	2.0
Тринитроцеллюлоза	94 000	273 000	3.7
Амилопектин крахмала	300 000	80 000 000	267.0

**Определено подсчётом числа частиц в поле зрения электронного микроскопа*

Вязкозиметрия – определение вязкости



Закон Ньютона

$$\tau = \eta_0 \frac{dv}{dx}$$

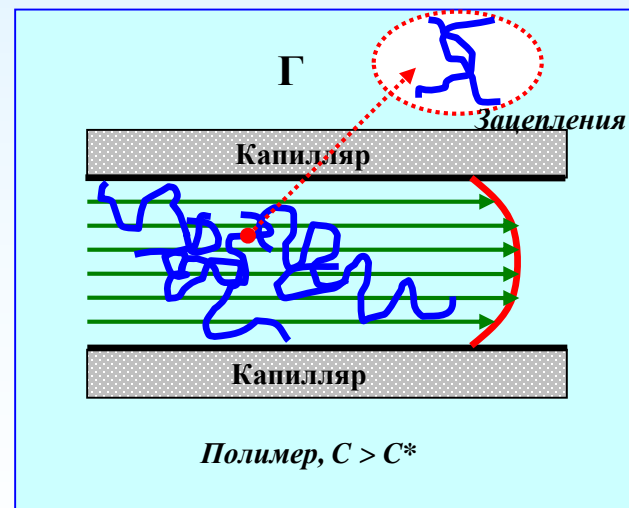
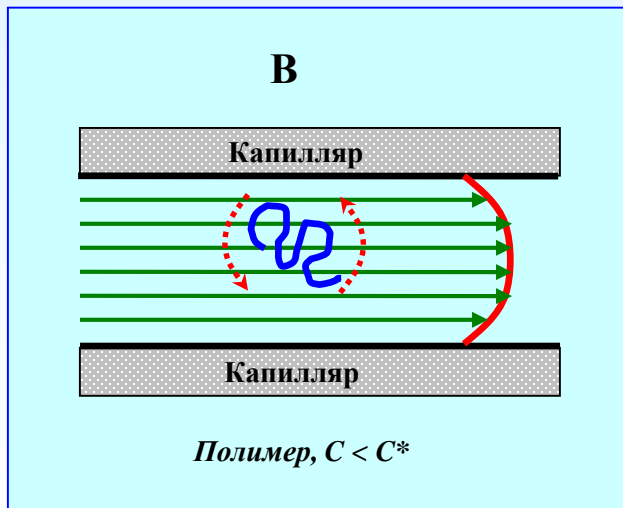
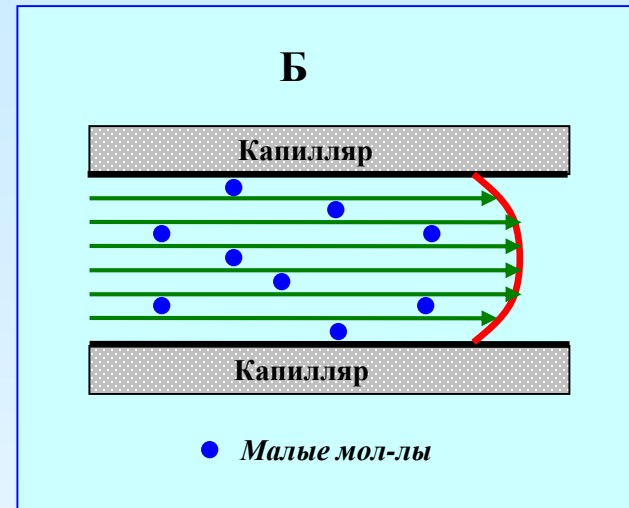
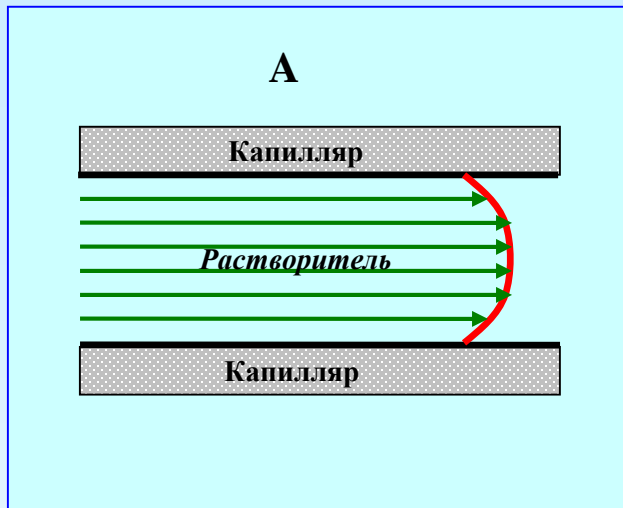
$$\eta = [\text{пуаз}] = [\text{дин} \cdot \text{сек} / \text{см}^2] = [\text{г} / (\text{см} \cdot \text{сек})]$$

0.01 Пуаз = сПуаз

Вязкость воды – 1 сПуаз.

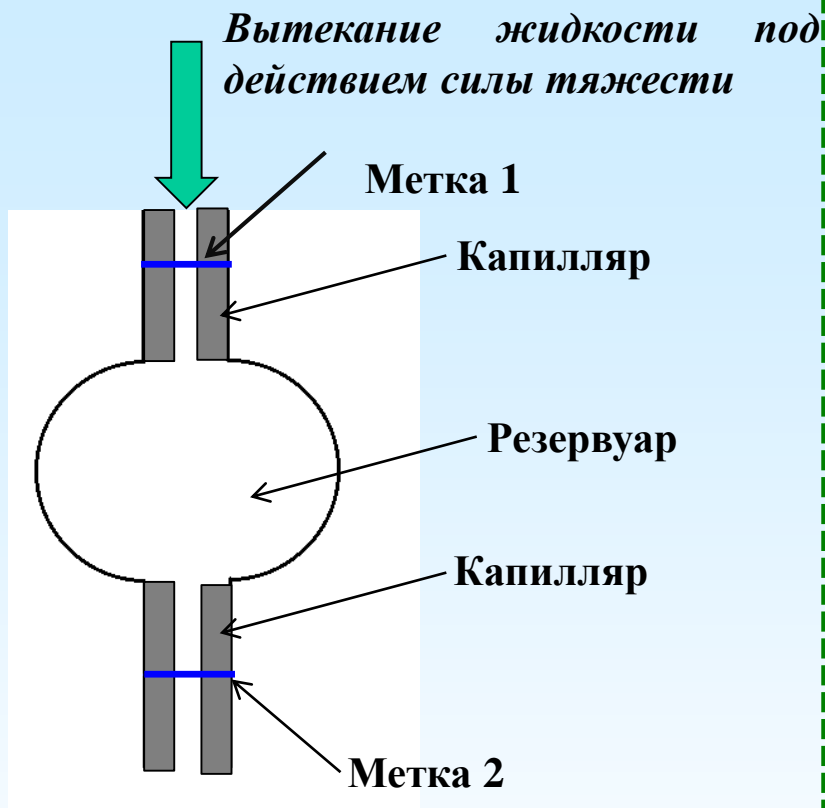
Вязкость – мера внутреннего трения, возникающего при смещении слоёв жидкости относительно друг друга. Это также мера энергии, рассеиваемой в форме теплоты в процессе течения жидкости.

Вискозиметрия полимерных растворов



$$\eta(\text{полимерный раствор}) > \eta_0$$

Как измеряется вязкость (Как устроен капиллярный вискозиметр)?



Секундомер

t , сек – время истечения
(прохождения) жидкости
между метками 1 и 2

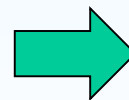
Уравнение Пуазейля
для капиллярных
вискозиметров

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

Q - количество жидкости, протекающей через капилляр за время t (ёмкость резервуара); r и l - соответственно, радиус и длина капилляра; ΔP - разность давлений на концах капилляра. Для нашего случая $\Delta P = \rho g l$ (ρ - плотность, g - ускорение свободного падения)



$$Q = \frac{\pi r^4 \rho g t}{8 \eta}$$



$$\eta = \frac{\pi r^4}{g Q} \rho t = K \rho t$$

$$K = \frac{\pi r^4}{g Q} \text{ Постоянная вискозиметра}$$

**Что такое удельная, приведенная и характеристическая вязкость?
Как их определить экспериментально? Каковы единицы их измерения?
Зачем нужны эти понятия?**

Допущение: для разбавленных растворов: $\rho \approx \rho_0$ (плотность раствора равна плотности растворителя)

**УДЕЛЬНАЯ
ВЯЗКОСТЬ:**

$$\eta_{\text{уд.}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{K\rho t - K\rho_0 t_0}{K\rho_0 t_0} \approx \frac{t - t_0}{t_0}$$

t – время истечения раствора полимера, t₀ – время истечения чистого растворителя

Единицы измерения – безразмерная; Физический смысл – относительный прирост вязкости за счёт введения полимера (исключает влияние вязкости растворителя на прирост вязкости раствора)

**ПРИВЕДЕННАЯ
ВЯЗКОСТЬ:**

$$\eta_{\text{пр.}} = \frac{\eta - \eta_0}{C\eta_0} = \frac{\eta_{\text{уд.}}}{C} \approx \frac{t - t_0}{Ct_0}$$

C – весовая концентрация полимера в г/дл или г/см³

Единицы измерения – дл/г или см³/г; Физический смысл – исключает концентрационный вклад в прирост вязкости

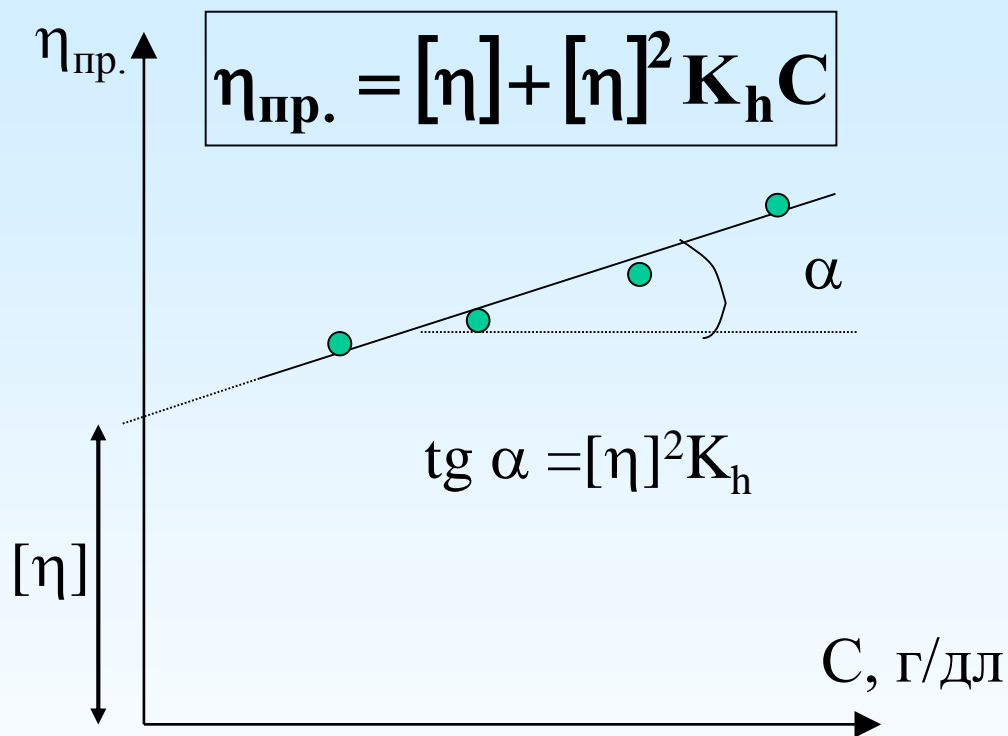
**ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ
ВЯЗКОСТЬ $[\eta]$:**

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{\text{пр.}} = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{C\eta_0}$$

Единицы измерения – дл/г или см³/г; Характеристическая вязкость – это приведенная вязкость при бесконечном разбавлении. Физический смысл – характеризует молекулярные свойства отдельных клубков.

Как экспериментально определить характеристическую вязкость?

Уравнение Хаггинса (эмпирическое) для разбавленных растворов незаряженных полимеров:



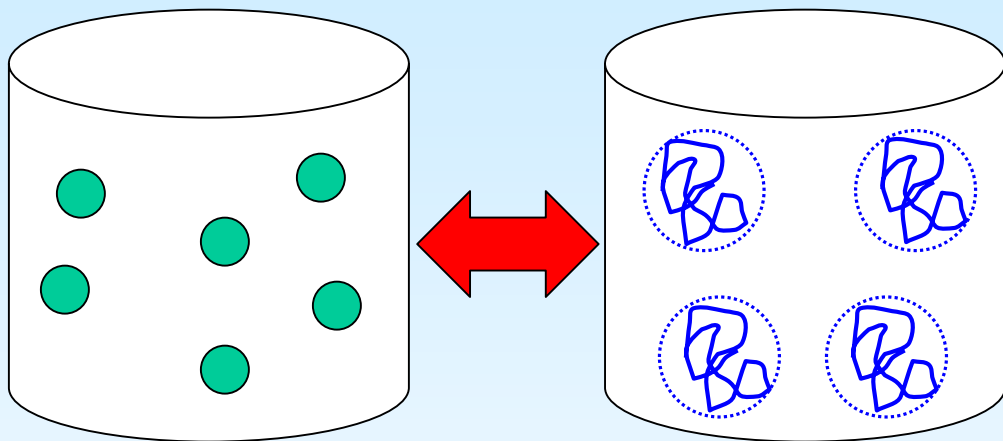
K_h - Константа Хаггинса - для гибкоцепных полимеров качественно характеризует термодинамическое качество растворителя:

$K_h = 0.2 \div 0.3$ - термодинамически хорошие растворители;

$K_h > 0.5$ - термодинамически плохие растворители;

Как связана характеристическая вязкость с молекулярной массой и размерами макромолекул?

Уравнение Эйнштейна для сплошных сферических частиц или условно непротекаемых полимерных клубков:



$$\eta_{\text{уд.}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = 2.5\varphi$$

φ - объемная доля полимерных клубков в растворе

$$\varphi = \frac{NV_{\text{кл.}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{nN_A}{V_{\text{р-ра}}} V_{\text{кл.}} = \frac{mN_A}{MV_{\text{р-ра}}} \frac{4}{3} \pi \langle R_g \rangle^3 = C \frac{N_A}{M} \frac{4}{3} \pi \frac{\langle h \rangle^3}{(\sqrt{6})^3}$$

N – количество полимерных клубков; $V_{\text{кл}}$ – объём клубка с включенным в него растворителем; $V_{\text{р-ра}}$ – объём раствора; n – число молей клубков; N_A – число Авогадро; m – общая масса полимера в растворе; M – молярная масса клубка; $\langle R_g \rangle$ - среднеквадратичный радиус инерции; $\langle h \rangle$ - среднеквадратичное расстояние между концами цепи; $C = m/V_{\text{р-ра}}$ – весовая концентрация полимера в растворе



Как связана характеристическая вязкость с молекулярной массой и размерами макромолекул? (продолжение)

$$\eta_{\text{уд.}} = 2.5\varphi = 2.5 \frac{4}{3} \pi \frac{N_A}{(\sqrt{6})^3} \frac{\langle h \rangle^3}{M} C = \Phi \frac{\langle h \rangle^3}{M} C$$

Φ – постоянная Флори-Фокса

$$\eta_{\text{пр.}} = \frac{\eta_{\text{уд.}}}{C} = \Phi \frac{\langle h \rangle^3}{M} \longrightarrow [\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{\text{пр.}} = \lim_{C \rightarrow 0} \Phi \frac{\langle h \rangle^3}{M} = \Phi \frac{\langle h \rangle^3}{M}$$

Уравнение Флори-Фокса

$$[\eta] = \Phi \frac{\langle h \rangle^3}{M}$$

Метод вискозиметрии непосредственно позволяет определить только отношение размеров макромолекулы к её массе, но не сами абсолютные значения размеров и массы. Поэтому метод вискозиметрии – не абсолютный, а относительный метод.

Как из данных вискозиметрии определить коэффициент набухания клубка?

В θ -растворителе

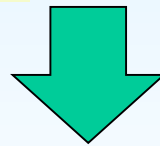
$$[\eta]_{\theta} = \Phi \frac{\langle \mathbf{h}_{\theta} \rangle^3}{M}$$

В любом другом растворителе:

$$[\eta] = \Phi \frac{\langle \mathbf{h} \rangle^3}{M} = \Phi \frac{\alpha^3 \langle \mathbf{h}_{\theta} \rangle^3}{M}$$


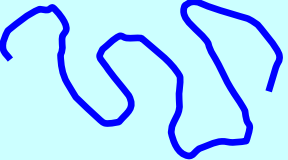
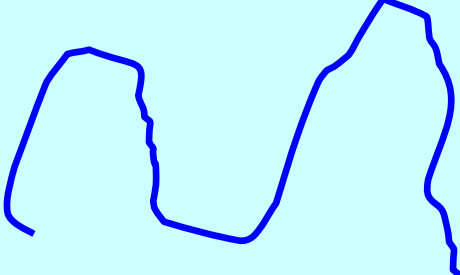
Коэффициент набухания α :

$$\alpha = \frac{\langle \mathbf{h} \rangle}{\langle \mathbf{h}_{\theta} \rangle}$$



$$\alpha = \left(\frac{[\eta]}{[\eta]_{\theta}} \right)^{1/3}$$

НАПОМИНАНИЕ: коэффициент набухания полимерного клубка

A	B	C
 <p data-bbox="363 532 649 775"><i>Плохой p-тель</i> $A_2 < 0;$ $\alpha < 1$ <i>Компактная конформация</i></p>	 <p data-bbox="759 554 1074 796"><i>Θ-p-тель</i> $A_2 = 0;$ $\alpha = 1$ <i>Невозмущенный клубок</i></p>	 <p data-bbox="1213 568 1528 811"><i>Хороший p-тель</i> $A_2 > 0;$ $\alpha > 1$ <i>Развернутый клубок</i></p>

$$\alpha = \frac{\langle h \rangle}{\langle h_{\Theta} \rangle} = \frac{\langle R_g \rangle}{\langle R_{g\Theta} \rangle}$$

α - коэффициент набухания. Показывает, во сколько раз размеры полимерного клубка больше или меньше по сравнению с θ -растворителем

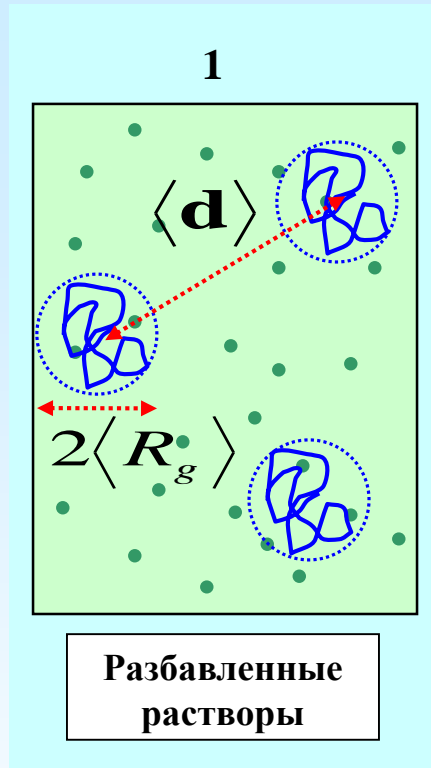
$$\langle h_{\Theta} \rangle \sim \sqrt{M}$$

$$\langle R_{g\Theta} \rangle \sim \sqrt{M}$$

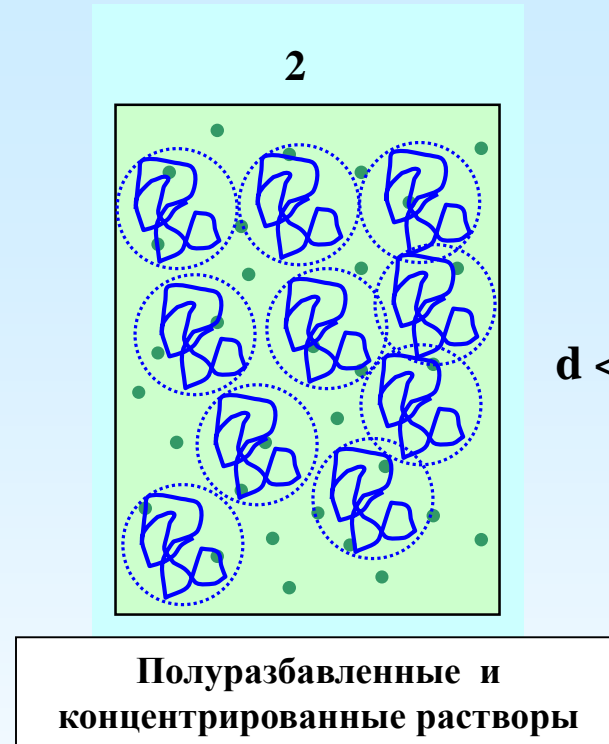
В θ - растворителе клубок имеет такие размеры, как если бы растворителя не было вообще. Такие размеры называются «невозмущенными». Когда мы говорили об изолированном клубке, мы говорили о полимере в θ -растворителе

Как из данных вискозиметрии оценить концентрацию кроссовера C^*

$$d \gg 2R_G$$



$$d < 2R_G$$



Концентрация кроссовера (cross over) (C^*): $d = 2R_G$; $\phi^* = V_{\text{пол.}}/V_{\text{р-р}} = 1$.

$$C^* = \frac{m_{\text{полимер}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{клубок}}}{V_{\text{клубок}}} \sim \frac{M}{\langle h \rangle^3}$$

$$[\eta] \sim \frac{\langle h \rangle^3}{M}$$

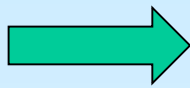


$$C^* \sim \frac{1}{[\eta]}$$

Можно ли из данных вискозиметрии определить молекулярную массу полимера?

$$[\eta] \sim \frac{\langle h \rangle^3}{M}$$

$$\langle h \rangle \sim M^\varepsilon$$



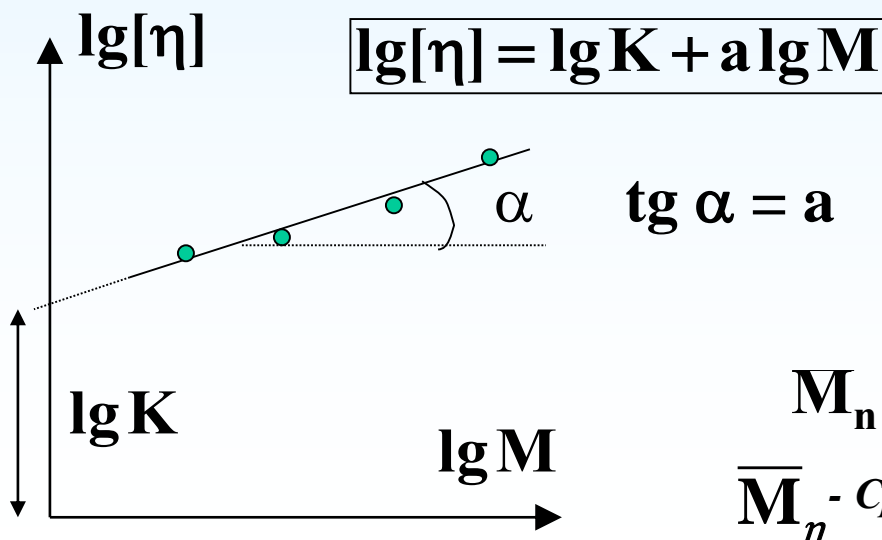
Можно исключить $\langle h \rangle$ и сделать характеристическую вязкость функцией одной переменной – молекулярной массы M .

Уравнение Марка-Куна-Хаувинка

$$[\eta] = KM^a$$

K и a – постоянные для данной системы полимер-растворитель при постоянной температуре

Как получить значения K и a ? Они берутся из калибровки: для серии полимерных образцов разных молекулярных масс (определенных другими методами) экспериментально определяются значения $[\eta]$. Строится зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M$. Полученные значения K и a заносятся в справочники и используются для определения молекулярной массы полимерных образцов данной химической структуры.

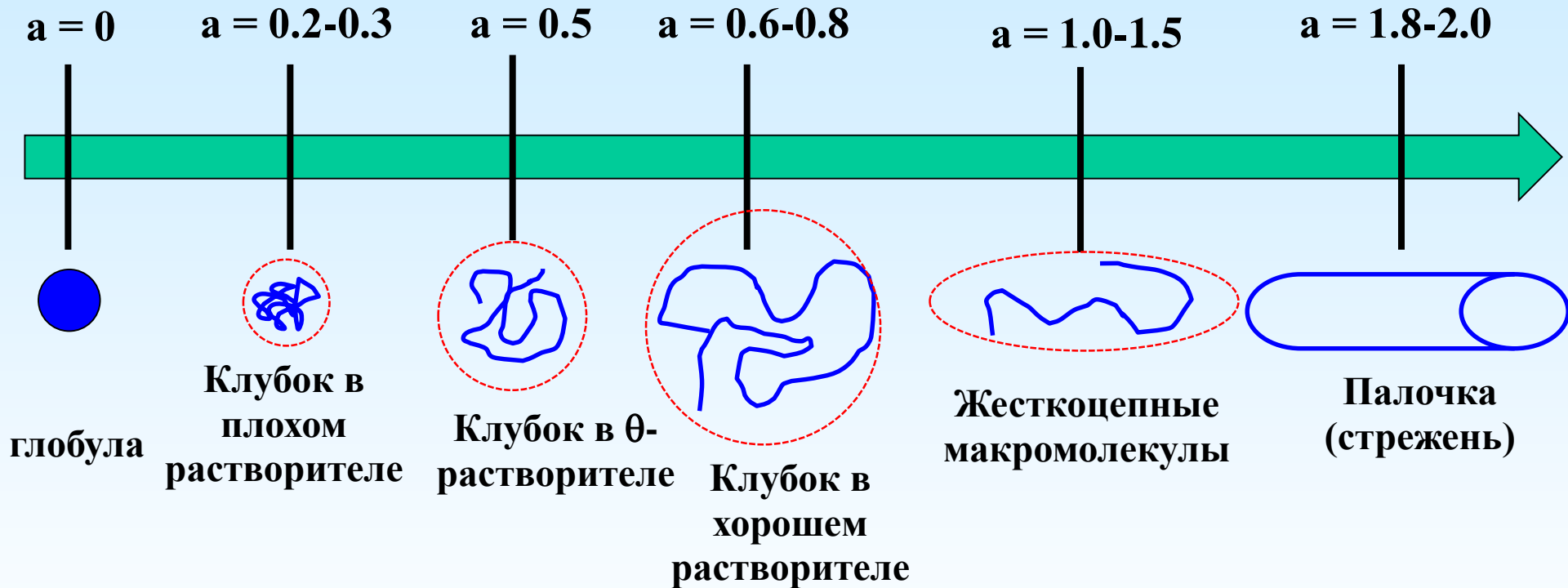


$$M_n \leq M_\eta \leq M_w$$

\bar{M}_η - Средневязкостная молекулярная масса

Как из данных вискозиметрии оценить конформацию макромолекул?

Информацию о конформации макромолекул содержит параметр a из уравнения Марка-Куна-Хаувинка. « a » принимает значения от 0 до 2.



Глобула – пространство внутри полимера заполнено самим полимером.

Клубок – пространство внутри полимера заполнено в основном растворителем.

$$[\eta]_{\theta} \sim \frac{\langle h_{\theta} \rangle^3}{M}$$

Доказательство для θ -растворителя (как пример)

$$\langle h_{\theta} \rangle \sim M^{1/2}$$



$$[\eta]_{\theta} \sim \frac{M^{3/2}}{M} \sim M^{1/2}$$

Экспериментальные характеристики биологических макромолекул в растворах:

Характеристическая вязкость

Молекула	M, г/моль	$[\eta]$, дл/г
Глобулярные белки		
Рибонуклеаза	13683	0.033
β -Лактоглобулин	35 000	0.034
Сывороточный альбумин	69 000	0.037
Гемоглобин	68 000	0.036
Каталаза	250 000	0.039
Фибриллярные белки		
Тропомиозин	93 000	0.52
Фибриноген	330 000	0.27
Коллаген	345 000	11.5
Миозин	493 000	2.17
Нуклеиновые кислоты и их комплексы		
ДНК	6 000 000	50.0
Вирус табачной мозаики	39 000 000*	0.37

Возможности метода вискозиметрии для исследования макромолекул

Вискозиметрия

Уравнение Флори-Фокса

$$[\eta] = \Phi \frac{\langle h \rangle^3}{M}$$

$$\alpha = \left(\frac{[\eta]}{[\eta]_{\theta}} \right)^{1/3}$$

Коэффициент
набухания

$$C^* \sim \frac{1}{[\eta]}$$

Концентрация
кроссовера

Величина сегмента
Куна "А" (если
известны $[\eta]_{\theta}$ и M
(см. лекцию № 2))

Уравнение Марка-Куна-
Хаувинка

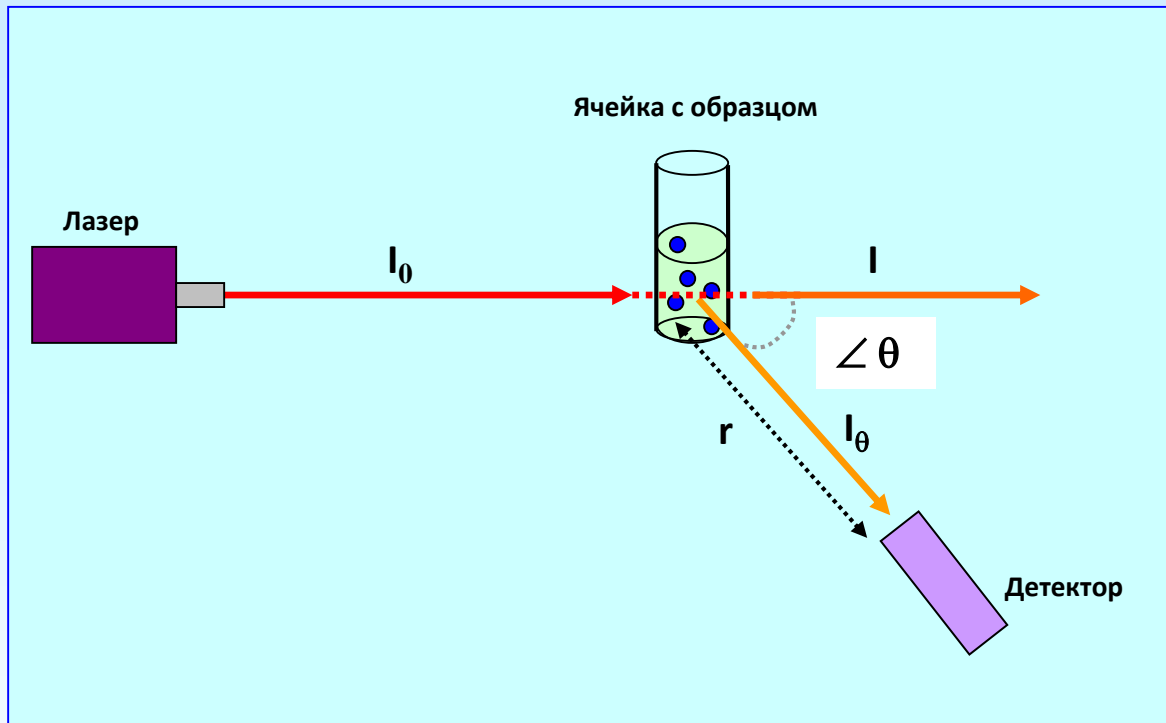
$$[\eta] = KM^a$$

$$\overline{M}_{\eta}$$

Средневязкостная
молекулярная масса
(требуется калибровка)

Конформация
макромолекул
(из значения
параметра «а»)

Метод светорассеяния - принципы



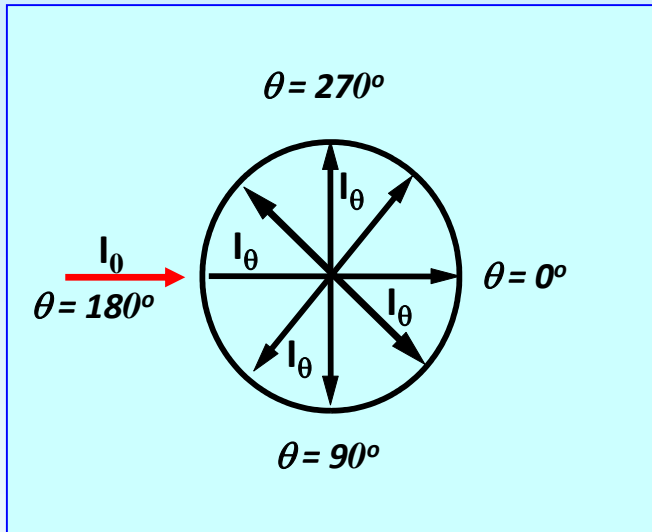
$$R_\theta = \frac{I_\theta}{I_0} r^2$$

Метод светорассеяния для малых частиц

$$2R_g \leq \lambda/10$$

$$R_\theta = KC \frac{RT}{\left(\frac{\partial \pi}{\partial C}\right)}$$

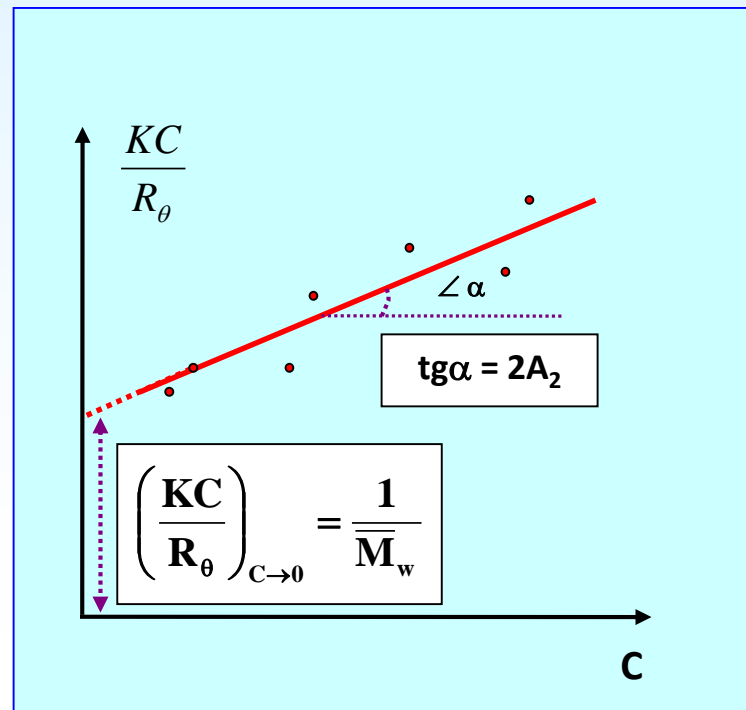
$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2 \left(\frac{dn}{dC}\right)^2}{N_A \lambda^4}$$



$$\frac{\partial \pi}{\partial C} = \frac{\partial \left(\frac{RT}{M} C + RTA_2 C^2 \right)}{\partial C} = \frac{RT}{M} + 2RTA_2 C$$

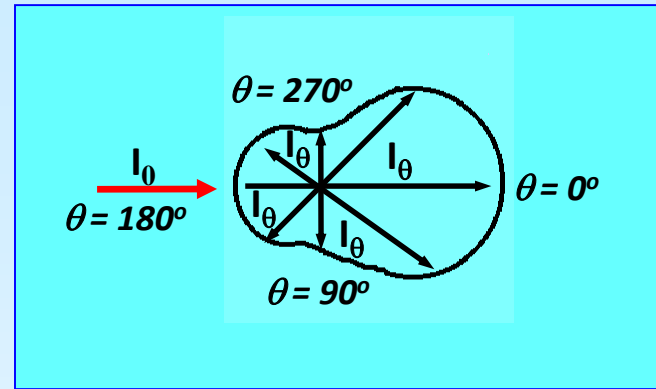
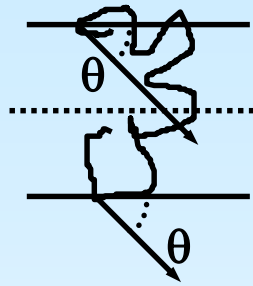
$$R_\theta = KC \frac{RT}{\left(\frac{\partial \pi}{\partial C}\right)} = \frac{KC}{\frac{1}{M} + 2A_2 C}$$

$$\frac{KC}{R_\theta} = \frac{1}{\overline{M}_w} + 2A_2 C$$



Метод светорассеяния для крупных частиц

$$2R_g > \lambda/10$$



$$\frac{KC}{R_\theta} \approx \frac{1}{M_w} \left[1 + \frac{4}{3} k^2 \langle R_g^2 \rangle \sin^2 \frac{\theta}{2} \right] + 2A_2C + \dots$$

$$k = \frac{2\pi n_0}{\lambda}$$

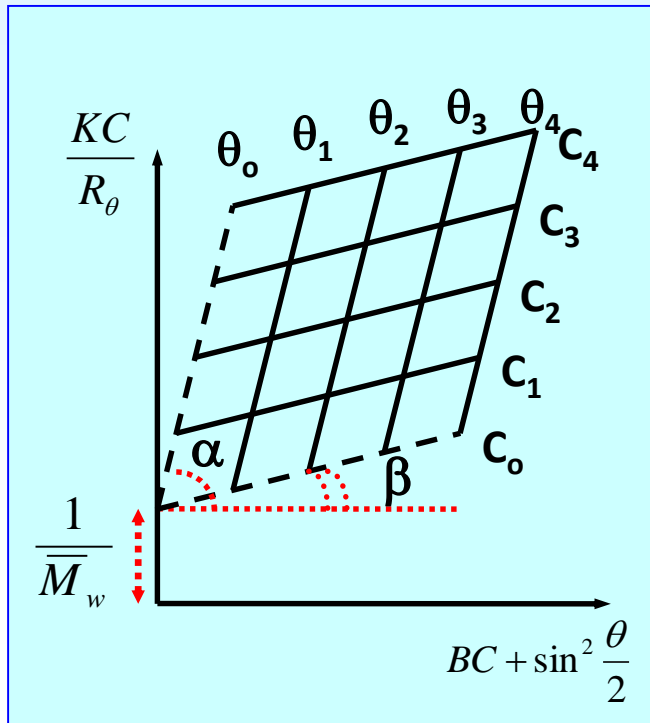


Диаграмма Зимма (двойная экстраполяция):

$$\theta_0 = 0$$

$$C_0 = 0;$$

$$\text{tg} \alpha \Rightarrow A_2;$$

$$\text{tg} \beta \Rightarrow R_g$$

$$C_0 = 0; \theta_0 = 0 \Rightarrow M_w$$