

**Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова
Химический факультет**

кафедра высокомолекулярных соединений

Е.А. Лысенко, А.А. Ефимова, И.В. Чернов, Е.А. Литманович

**Утверждено учебно-методической комиссией
кафедры высокомолекулярных соединений**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ К ПРАКТИЧЕСКИМ
РАБОТАМ ПО РАСТВОРАМ ПОЛИМЕРОВ**

(часть 1)

**Под редакцией чл.-кор. РАН,
проф. В.П. Шибалева**

Москва - 2011 г.

Оглавление

«Методические разработки к практическим работам по растворам полимеров» предназначены для внутреннего использования в общем практикуме по высокомолекулярным соединениям на Химическом факультете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова. Разработки содержат методические указания для выполнения студентами практических работ в разделе «Растворы полимеров», состоят из 2 частей. Экспериментальным работам (часть 2) предшествует теоретический раздел (часть 1), в котором содержатся основные сведения, необходимые для выполнения работ.

Введение	5
I. Природа растворов полимеров.....	6
II. Особенности процесса растворения полимеров	9
III. Особенности термодинамического поведения макромолекул в растворе .	12
A. Полуразбавленные растворы.....	12
1. Теория растворов полимеров Флори-Хаггинса	12
2. Уравнение состояния раствора полимера.....	20
3. Θ - состояние раствора полимера	21
4. Фазовые равновесия.....	24
B. Разбавленные растворы полимеров.....	29
5. Понятие исключенного объема	30
6. Невозмущенные размеры и оценка гибкости цепи полимера.....	31
7. Коэффициент набухания макромолекулы	35
IV. Фракционирование полимеров.....	36
1. Молекулярно-массовые характеристики полимеров	36
2. Основы теории фракционирования полимеров	41
3. Методы фракционирования.....	44
V. Вискозиметрия разбавленных растворов полимеров	50
VI. Светорассеяние растворов полимеров	59
VII. Ультрацентрифугирование растворов полимеров	63
Литература.....	67

Введение

Установление взаимосвязей между способами синтеза и химической модификации полимеров, с одной стороны, их строением и свойствами с другой, составляет основу химии высокомолекулярных соединений. Для установления таких взаимосвязей, понимания и предсказания свойств природных и синтетических полимерных материалов, необходимо решить задачу точного и всестороннего определения молекулярных характеристик полимерных молекул, таких как молекулярная масса, характер молекулярно-массового распределения, конформация и размеры отдельных макромолекул и др. Вследствие того, что высокомолекулярные соединения не существуют в газообразном состоянии, информацию об их молекулярных характеристиках можно получить только при изучении растворов этих веществ.

Исследование поведения макромолекул в растворах важно не только для определения их молекулярных характеристик, но имеет и самостоятельное значение, так как многие полимеры используются или перерабатываются в растворенном виде. Кроме того, ряд полимеров специально вводят в раствор для регулирования вязкости и получения гелей, что находит широкое применение в нефтехимической, парфюмерной, фармацевтической и других отраслях промышленности.

Таким образом, знание закономерностей поведения макромолекул в растворах важно как с теоретической, так и с практической точек зрения. В данной разработке последовательно рассматриваются вопросы, связанные с особенностями растворения полимеров, термодинамикой взаимодействия полимер-растворитель, фракционированием полимеров, а также дан обзор современных методов определения молекулярно-массовых характеристик макромолекул. Разработка содержит все данные, необходимые для успешного выполнения студентами лабораторных работ.

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, Папковым и Роговиным было доказано, что растворы полимеров являются истинными. Истинный раствор - это молекулярно-дисперсная система, для которой характерны следующие признаки:

- самопроизвольность образования и термодинамическая устойчивость, равновесность;
- постоянство концентрации во времени;
- 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:

$$\Phi + C = K + 1,$$

где Φ - число фаз, K - число компонентов и 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 состояния (или фазовая диаграмма), которая для двухкомпонентных систем имеет вид кривой растворимости (или кривой взаимного смешения компонентов) в координатах "температура - состав" (рис.1).

Для систем полимер-растворитель состав выражают обычно в весовых или объемных (ϕ) долях полимера. Область выше кривой соответствует однофазной, гомогенной системе. Например, в точках А и Б: $1 + C = 2 + 1,$

$C = 2$, т.е. температуру и состав можно одновременно менять без изменения числа фаз в системе.

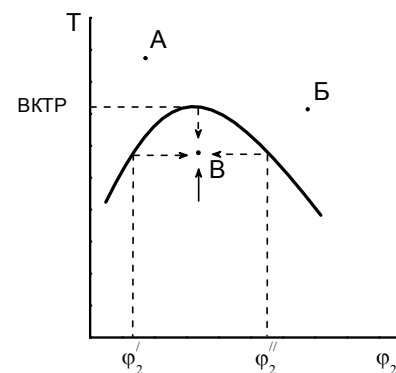


рис.1

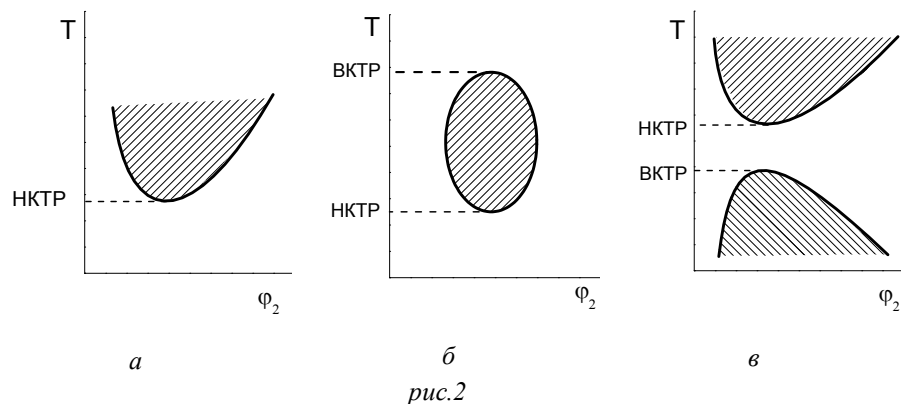
В точке А имеет место истинный раствор полимера в растворителе, а в точке Б - истинный раствор низкомолекулярной жидкости в полимере. Область ниже кривой отвечает двухфазной, гетерогенной системе. Так, в точке В система расслаивается на две фазы - раствор полимера в растворителе состава ϕ_2' и раствор растворителя в полимере состава ϕ_2'' : $2 + C = 2 + 1,$

$C = 1$. 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: разбавления, концентрирования, охлаждения или нагревания (на рис. 1 показано стрелками вокруг точки В).

Если молекулы компонентов соизмеримы по размерам, то фазовая диаграмма симметрична относительно оси составов. Кривые смешения 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), а отвечающая ей концентрация - критической концентрацией. Примером систем, обладающих ВКТР, могут служить: ацетилцеллюлоза-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-растворитель (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, взаимная смешиваемость ухудшается и 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 (точка Роулинсона) наблюдается в случае компонентов, идентичных по химическому строению, но сильно различающихся по размерам. Расслоение системы обусловлено большой разницей в термических коэффициентах 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. Точка Роулинсона 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 конформации 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 и меньшие по размеру молекулы растворителя проникают в фазу полимера. Они не только заполняют пустоты между макромолекулами (процесс, аналогичный капиллярной конденсации в твердых пористых телах), но и увеличивают 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:

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

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

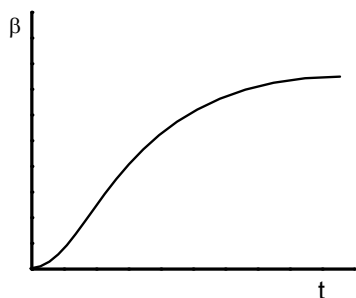


рис.3

На рис.3 приведена зависимость степени набухания β от времени t . Максимальная или равновесная степень набухания у разных полимеров различна. Она определяется как природой полимера и растворителя, сродством между ними, так и плотностью 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 $\Delta H = H_{p-ра} - \sum H_{комп.}$ и $\Delta S = S_{p-ра} - \sum S_{комп.}$, т.е. 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 энергия 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, что $|\Delta H| < |T\Delta S|$. 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 изооктане, 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, не изменяются при растворении полимера в низкомолекулярной жидкости. Действительно, плотность полимера в высокоэластическом состоянии (например, полиизобутилен при комнатной температуре) близка к плотности низкомолекулярной жидкости.

В случае разбавленных растворов низкомолекулярных веществ условие $\Delta H = 0$ обычно приводит к подчинению их законам идеальных растворов. Однако, растворы полимеров, даже будучи атермическими, обнаруживают существенные отклонения от идеального поведения.

III. Особенности термодинамического поведения макромолекул в растворе

A. Полуразбавленные растворы

1. Теория растворов полимеров Флори-Хаггинса

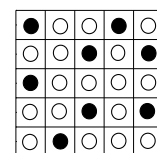
Для выяснения особенностей термодинамического поведения вещества в растворе проводят теоретическое рассмотрение проблемы, используя различные модельные приближения к реальной системе. Теоретически выводят уравнения, связывающие термодинамические параметры с молекулярными константами вещества в растворе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

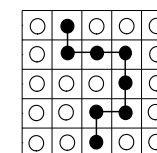
$$H_{p-pa} = \sum H_{\text{комп.}}, \quad \Delta H_{\text{см.}} = 0$$

$$V_{p-pa} = \sum V_{\text{комп.}}, \quad \Delta V_{\text{см.}} = 0$$

Для расчета энтропии смешения идеального раствора используется модель квазикристаллической решетки, согласно которой раствор представляют в виде решетки (рис.4а), каждая ячейка которой занята либо молекулой растворителя (светлые кружки на рис.4а), либо молекулой растворенного вещества (черные кружки на рис.4а). Представление раствора в виде решетки является достаточно разумным, так как в растворах существует ближний порядок, и, с некоторыми оговорками, можно говорить о координационном числе частиц, из которых состоит раствор.



a



a

рис.4

Энтропия смешения при образовании такого раствора обусловлена только перестановками молекул растворителя и растворенного вещества и называется геометрической или комбинаториальной. Значение энтропии в этом случае легко 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 растворителя и растворенного вещества; $N_1!$ и $N_2!$ - учитывают однородные перестановки.

$$\text{Тогда } \Delta S_{\text{см.ид.}} = S_{\text{р-ра}} - \sum S_{\text{комп.}} = k \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}$$

Преобразуя это выражение, получим уравнение Гиббса для идеальной энтропии смешения:

$$\Delta S_{\text{см.ид.}} = -k(N_1 \ln X_1 + N_2 \ln X_2) \quad (1),$$

где X_1 и X_2 - мольные доли компонентов, соответственно равные:

$$X_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2} \quad \text{и} \quad X_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2}$$

Согласно (1), энтропия системы при образовании идеального раствора не является суммой энтропий отдельных компонентов, а именно, всегда $\Delta S_{\text{см.ид.}} > 0$.

Отсюда изобарно-изотермический потенциал идеального раствора:

$$\Delta G_{\text{см.ид.}} = -T \Delta S_{\text{см.ид.}} = RT(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2) \quad (2),$$

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

Таким образом, образование идеального раствора сопровождается: $\Delta H_{\text{см.}} = 0$, $\Delta V_{\text{см.}} = 0$ и $\Delta S_{\text{см.}} = \Delta S_{\text{см.ид.}} > 0$. 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, в отличие от идеального раствора, при расчете комбинаториальной энтропии смешения полимерного раствора необходимо учесть значительную разницу в размерах макромолекул и молекул растворителя. При рассмотрении были сделаны следующие основные допущения, отраженные на *рис.4б*.

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 (черные кружки на *рис.4б*), которые могут в процессе теплового движения обмениваться местами друг с другом и с молекулами растворителя (светлые кружки на *рис.4б*); такая цепь должна быть достаточно гибкой.

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

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

4). Всё рассмотрение Флори-Хаггинса относится к полуразбавленным 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:

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

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

$$\frac{N_1}{N_1 + N_2 Z} = \frac{N_1 V_1}{(N_1 + N_2 Z) V_1} = \varphi_1 \quad \text{и} \quad \frac{N_2 Z}{N_1 + N_2 Z} = \frac{N_2 Z V_1}{(N_1 + N_2 Z) V_1} = \varphi_2,$$

где V_1 - объем молекулы растворителя, φ_1 и φ_2 - объемные доли растворителя и полимера. Тогда:

$$\Delta S_{\text{см.комб.}} = -k(N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2) \quad (4)$$

Формула (4) отличается от формулы (1) для идеальной энтропии смешения тем, что она учитывает объем полимерной молекулы, который в Z раз больше объема молекулы растворителя. Например, энтропия смешения, рассчитанная по формуле (4), 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 $\Delta S_{\text{см.}}$, можно записать выражение для изобарно-изотермического потенциала для случая атермического смешения полимера с растворителем:

$$\Delta G_{\text{см.}} = -T \Delta S_{\text{см.}} = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \quad (5),$$

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

$$\Delta \mu_1 = \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{см.}}}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} = RT \left[\ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{Z} \right) \varphi_2 \right] \quad (6)$$

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

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 $\frac{P_1}{P_1^0}$ или

для относительного понижения упругости пара растворителя над раствором

$$\left(\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} \right); \frac{P_1}{P_1^0} = X_1 - \left(\frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} - 1 \right) \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} X_2^2 \text{ или } \left(\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} \right) = X_2 + \left(\frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} - 1 \right) \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} X_2^2 \quad (8),$$

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

Сравним полученные выражения (8) с уравнениями закона Рауля для идеальных растворов: $\frac{P_1}{P_1^0} = X_1$ или $\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = X_2$. Дополнительный 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 $\Delta H_{\text{см.ид.}} = 0$ и $\Delta V_{\text{см.}} = 0$ 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 $Z = 1$ уравнение (3) переходит в уравнение (1) для $\Delta S_{\text{см.ид.}}$ и, соответственно, уравнение (5) переходит в уравнение (2) для $\Delta G_{\text{см.ид.}}$.

В термодинамике растворов положительным отклонением от идеального поведения (например, от закона Рауля) называют ситуацию, когда парциальное давление растворителя над раствором больше, чем идеальное (рис.5а, б).

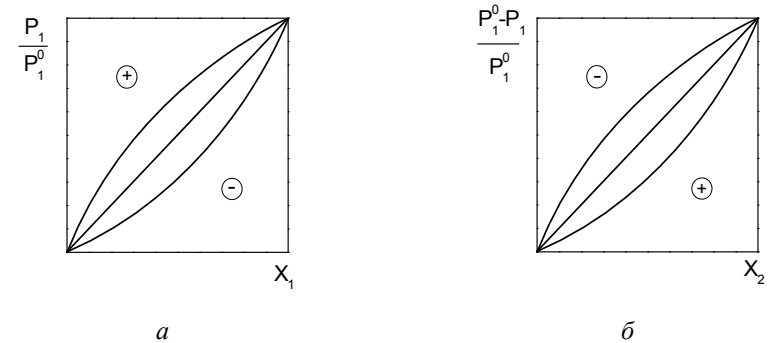


рис.5

В этом случае $\Delta G_{\text{см.}} > \Delta G_{\text{см.ид.}}$ 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.

Отрицательным называют отклонение от закона Рауля, при котором парциальное давление растворителя над раствором меньше, чем идеальное (рис.5а, б). При этом $\Delta G_{см.} < \Delta G_{см.ид.}$, т.е. компоненты хорошо взаимодействуют, сродство 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 $\Delta H_{см.ид.} = 0$ 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:

$$\Delta S_{см.изб.} = \Delta S_{см.комб.} - \Delta S_{см.ид.} = \left[-k \left(N_1 \ln \frac{\phi_1}{X_1} + N_2 \ln \frac{\phi_2}{X_2} \right) \right] > 0$$

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 $\Delta G_{см.} < \Delta G_{см.ид.}$, т.к. $\Delta G_{см.ид.} < 0$ 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 $\Delta V_{см.} \neq 0$.

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:

$$\Delta \omega = 1/2(\omega_{11} + \omega_{22}) - \omega_{12},$$

где ω_{11} , ω_{22} , ω_{12} - энергии соответствующих контактов. Величина $\Delta \omega$ называется энергией взаимообмена и непосредственно связана с энтальпией смешения: $\Delta H_{см.} = N_1 \phi_2 \Delta \omega$.

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

$$\Delta G_{см.} = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 \Delta \omega / RT)$$

Вводя вместо отношения $\Delta \omega / RT$ некоторый безразмерный параметр χ (параметр Хаггинса), получим:

$$\Delta G_{см.} = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 \chi) \quad (10)$$

Однако, в реальной системе, если $\Delta H_{см.} \neq 0$ (и, следовательно, $\Delta \omega \neq 0$), 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:

$$\Delta \mu_1 = \left(\frac{\partial \Delta G_{см.}}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = RT \left[\ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{Z} \right) \phi_2 + \chi \phi_2^2 \right] \quad (11)$$

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, концентрацию 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 $\Delta\mu = -\bar{V}_1\pi$.

Учитывая (11), для осмотического давления раствора полимера можно написать:

$$\pi = -\frac{\Delta\mu_1}{\bar{V}_1} = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \left[\ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{Z}\right)\varphi_2 + \chi\varphi_2^2 \right]$$

Для области полуразбавленных растворов полимеров, для которых справедливо данное уравнение, выражение его можно упростить, разлагая в ряд $\ln(1 - \varphi_2)$ и ограничиваясь лишь двумя членами разложения:

$$\pi = \frac{RT}{\bar{V}_1} \left[\frac{\varphi_2}{Z} + \left(\frac{1}{2} - \chi\right)\varphi_2^2 \right]$$

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

$$\varphi_2 = C_2 / \rho_2; \bar{V}_2 = \bar{V}_1 Z; \bar{V}_1 = M_1 / \rho_1; \bar{V}_2 = M_2 / \rho_2,$$

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

$$(\pi / C_2) = RT(A_1 + A_2 C_2 + \dots),$$

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.б).

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 $\Delta G_{см.}$, $\Delta\mu_1$, 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 ($\Delta G_{см.} < 0$) или, что то же самое, уменьшением химического потенциала растворителя ($\Delta\mu_1 < 0$) и упругости пара растворителя над раствором ($(P_1/P_1^0) < 1$). Чем меньше $\Delta G_{см.}$, $\Delta\mu_1$, P_1/P_1^0 и чем больше осмотическое давление раствора, тем сильнее взаимодействие между компонентами или термодинамическое сродство

компонентов раствора, 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.

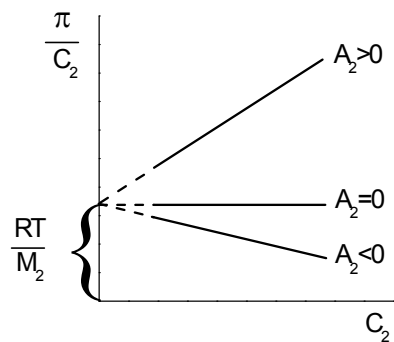


рис.6

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, поведение раствора полимера подчиняется законам для идеальных растворов. Это так называемые Θ (тэта)-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):

$$1/2 - \chi = \Psi_1 - K_1 = \Psi_1(1 - K_1 / \Psi_1) = \Psi_1(1 - K_1 T / \Psi_1 T) = \Psi_1(1 - \Theta / T) \quad (14)$$

Здесь параметр $\Theta = K_1 T / \Psi_1$ имеет размерность температуры и называется Θ (тэта)- температурой или температурой Флори. Подставив найденное выражение в уравнение (13) получим:

$$A_2 = \frac{\rho_1}{M_1 \rho_2^2} \Psi_1 (1 - \Theta / T)$$

Отсюда видно, что при $T = \Theta$ $A_2 = 0$ и раствор полимера ведет себя как идеальный.

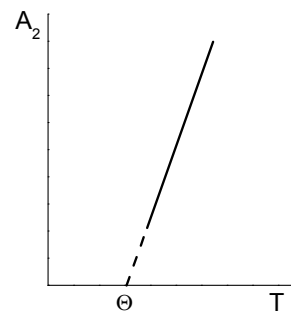


рис.7

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? 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:

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

Раствор является идеальным при условии $\Delta G_{см.изб.} = 0$, причем $\Delta H_{см.} = 0$ 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. $\Delta H_{см.} = T \Delta S_{см.изб.}$. Для всех реальных газов и растворов существует некоторая температура $\Theta = \Delta H_{см.} / \Delta S_{см.изб.}$, 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 зародышами новой фазы и при большом 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

$$\Delta G_{\text{см.}} = (X_1\Delta\mu_1 + X_2\Delta\mu_2) < 0$$

На графике зависимости $\Delta G_{\text{см.}}$ от состава раствора (рис.8а) отрезки, отсекаемые на оси ординат касательной к кривой в любой произвольной точке, дают значения $\Delta\mu_1$ (при $X_1 = 1$) и $\Delta\mu_2$ (при $X_2 = 1$), соответствующие составу в точке касания. Если компоненты совсем не смешиваются, то $\Delta G_{\text{см.изб.}} > 0$ (рис.8б). 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.8в), существуют две фазы, состав которых определяется общей касательной к двум точкам кривой зависимости $\Delta G_{\text{см.}}$ от состава. В остальной области составов система однофазна.

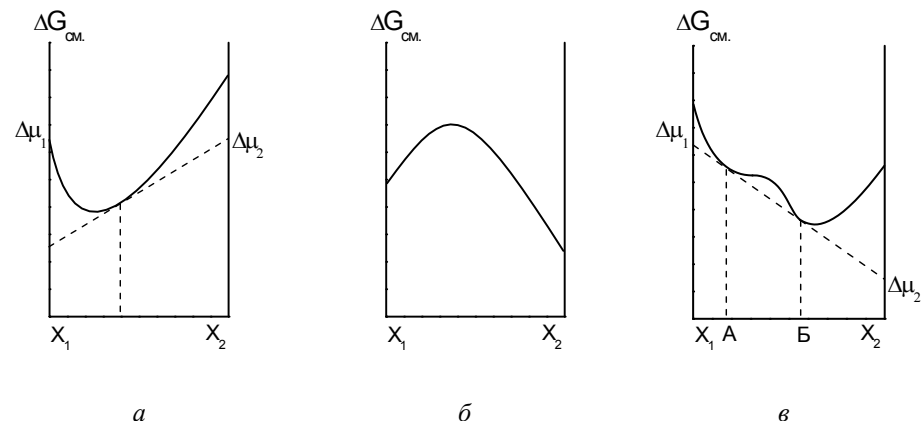


рис.8

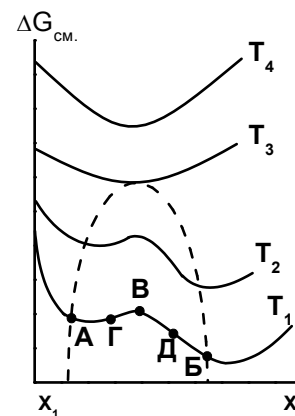


рис.9

Взаимная смешиваемость компонентов существенно зависит от температуры. Например, для многих систем область ограниченной растворимости компонентов уменьшается с повышением температуры (на рис. $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$) 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). От чего зависит критическая температура? При температуре T_1 (рис.9) зависимость $\Delta G_{\text{см.}}$ от состава имеет два перегиба (в точках Г и Д) и один максимум (в точке В).

Условие максимума кривой:

$$\frac{\partial(\Delta G_{\text{см.}})}{\partial X_2} = 0 \text{ и } \frac{\partial^2(\Delta G_{\text{см.}})}{\partial X_2^2} < 0$$

В точках перегиба $\frac{\partial^2(\Delta G_{\text{см.}})}{\partial X_2^2} = 0$. Кроме того, между точками Г и Д

вторая производная проходит через минимум, условием которого является

$$\frac{\partial^3(\Delta G_{\text{см.}})}{\partial X_2^3} = 0. \text{ С повышением температуры все эти точки сближаются, и в}$$

критической точке совпадают. Следовательно, условием критической температуры является равенство:

$$\frac{\partial(\Delta G_{\text{см.}})}{\partial X_2} = \frac{\partial^2(\Delta G_{\text{см.}})}{\partial X_2^2} = \frac{\partial^3(\Delta G_{\text{см.}})}{\partial X_2^3} = 0$$

Так как $\frac{\partial(\Delta G_{\text{см.}})}{\partial X_2} = -\Delta\mu_1 + \Delta\mu_2 = 0$, то $\Delta\mu_1 = \Delta\mu_2$,

тогда:
$$\frac{\partial^2(\Delta G_{\text{см.}})}{\partial X_2^2} = \frac{\partial(\Delta\mu_1)}{\partial X_2} = 0 \text{ и } \frac{\partial^3(\Delta G_{\text{см.}})}{\partial X_2^3} = \frac{\partial^2(\Delta\mu_1)}{\partial X_2^2} = 0$$

Используя выражение (11) для $\Delta\mu_1$, теоретически выведенное Флори и Хаггинсом, и дважды дифференцируя его по объемной доле полимера, получим систему уравнений:

$$\frac{\partial(\Delta\mu_1)}{\partial \varphi_2} = -\frac{1}{1-\varphi_2} + \left(1 + \frac{1}{Z}\right) + 2\varphi_2\chi = 0$$

$$\frac{\partial^2(\Delta\mu_1)}{\partial \varphi_2^2} = \frac{1}{(1-\varphi_2)^2} - 2\chi = 0,$$

решая которые относительно φ_2 и χ , получим для критических значений этих величин выражения:

$$\varphi_{2,\text{кр.}} = \frac{1}{1+Z^{1/2}} \approx \frac{1}{Z^{1/2}}$$

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

Поскольку полимеры обычно обладают достаточно большими молекулярными массами ($Z \gg 1$), то из уравнения (15) следует, что расслоение в системе полимер-растворитель всегда наступает при очень низкой концентрации полимера ($\varphi_{2,\text{кр.}}$ мала). Подставив $\chi_{\text{кр.}}$ в уравнение (14):

$$1/2 - \chi_{\text{кр.}} = 1/2 - \frac{(1+Z^{1/2})^2}{2Z} = \Psi_1(1 - \Theta / T_{\text{кр.}})$$

и, решая его относительно $T_{\text{кр.}}$, получим:

$$\frac{1}{T_{\text{кр.}}} = \frac{1}{\Theta} + \frac{1}{\Psi_1\Theta} \left(\frac{1}{2Z} + \frac{1}{Z^{1/2}} \right) \quad (16)$$

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 $M_1 < M_2 < M_3 < M_4$).

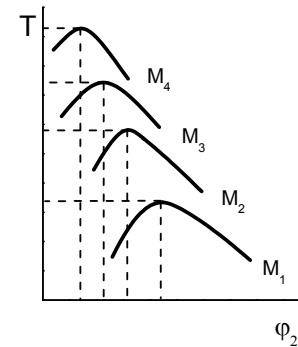


рис. 10

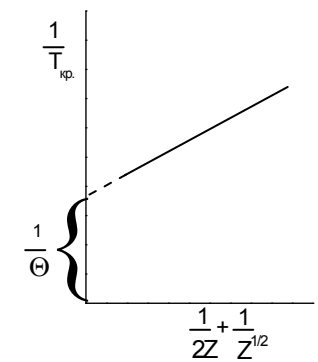


рис. 11

В уравнении (16) первое слагаемое в скобках намного меньше второго. Если им пренебречь, можно получить уравнение (16а):

$$\frac{1}{T_{\text{кр.}}} = \frac{1}{\Theta} + \frac{1}{\Psi_1\Theta} \frac{1}{\sqrt{Z}} \quad (16а),$$

позволяющее определить Θ -температуру как критическую температуру растворения полимера бесконечно большой молекулярной массы (рис.11).

Два рассмотренных метода определения Θ -температуры (по A_2 (рис.7) и по $T_{кр.}$ (рис.11)) дают, 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-Хаггинса 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 две Θ - температуры (рис.12а). 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 ($\Delta G_{см.ид.} < 0$), тогда как при температурах ниже Θ_1 и выше Θ_2 , когда система близка к расслоению ($\Delta G_{см.ид.} > 0$), отклонения от идеальности становятся положительными. С увеличением молекулярной массы полимера ВКТР повышается, а НКТР снижается. Поэтому только для полимера одной и той же молекулярной массы критические 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.

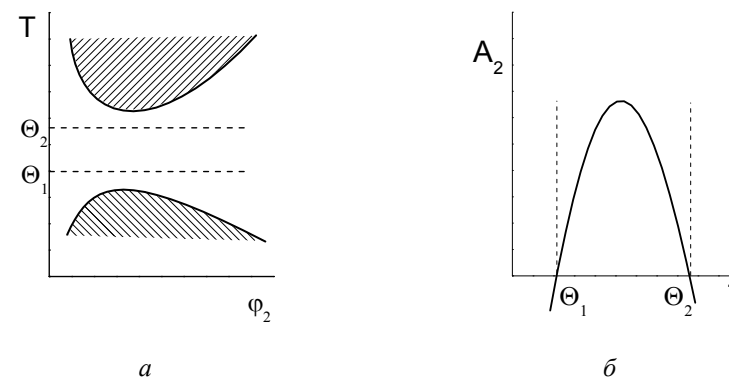


рис.12

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

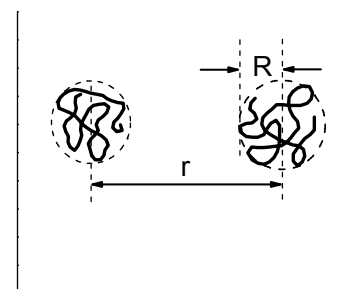


рис.13

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 расстоянии (r), значительно превышающем их собственные

геометрические размеры (R), т.е. $r \gg R$ (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, не занятая макромолекулой, где средняя концентрация сегментов равна нулю.

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 ($\omega_{12} > (\omega_{11} + \omega_{22})/2$) 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 $u = 4/3\pi(2R)^3 = 8 \cdot V$.

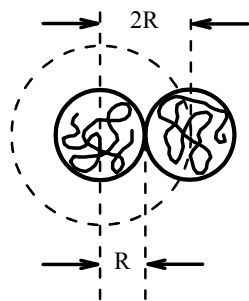


рис.14

Соотношение между физическим и исключенным объемами определяется формой частиц и свободными энергиями взаимодействия полимер-полимер и полимер-растворитель. В случае $T < \Theta$ (система с ВКТР) контакты полимер-полимер более предпочтительны, чем контакты полимер-растворитель ($\omega_{12} < (\omega_{11} + \omega_{22})/2$), 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:

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

где N_A - число Авогадро, M_2 -молекулярная масса полимера.

Из этого уравнения также вытекает, что исключенный объем является функцией термодинамического качества растворителя и характеризует 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 $A_2 = 0$ при $T = \Theta$. 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 $(\bar{h}^2)^{1/2}$ или среднеквадратичным радиусом инерции $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$, т.е. средним расстоянием от центра массы макромолекулы до любого из ее звеньев (рис.15).

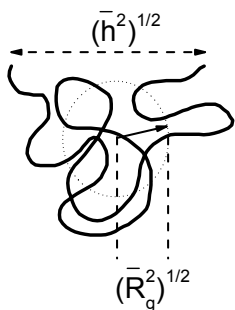


рис.15

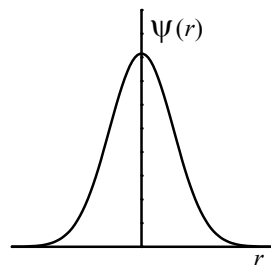


рис.16

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:

$$\bar{h}^2 = nl^2,$$

где n - число звеньев, l - длина одного звена. Такая цепочка принимает конформацию статистического клубка, в котором распределение звеньев относительно центра массы 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 массы 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:

$$\bar{h}^2 = nl^2 \frac{1 + \cos v}{1 - \cos v} \cdot \frac{1 + \overline{\cos \gamma}}{1 - \overline{\cos \gamma}} \quad (18),$$

где v - валентный угол в цепи, $\overline{\cos \gamma}$ - средний косинус угла вращения звена. Но конформация такой заторможено 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 концентрацию 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 массы макромолекулы в 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 расстоянии, равном радиусу макромолекулы.

Размеры макромолекулы в Θ - условиях называют невозмущенными. Под этим термином понимают такой размер реальной цепи $(\bar{h}^2)_\Theta^{1/2}$ или $(\bar{R}_g^2)_\Theta^{1/2}$, который имела бы бестелесная 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 длин 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 (b), 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 каждый, причем $b > l$, $Z < n$. Размеры такой цепочки определяются по формуле:

$$h_{\Theta}^2 = Zb^2 \quad (19)$$

При этом полная длина идеализированной свободно сочлененной цепи ($L = Zb$) и контурная длина (длина выпрямленной без нарушения валентных углов) реальной цепи ($L = nlsin(v/2)$, где v валентный угол) должны быть одинаковы:

$$Zb = nlsin(v/2) \quad (20)$$

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

$$b = \frac{\bar{h}_{\Theta}^2}{L} = \frac{\bar{h}_{\Theta}^2}{nlsin(v/2)}$$

Для полимеров винилового ряда:

$$b = \frac{\bar{h}_{\Theta}^2}{2\bar{P}_n l sin(v/2)} \quad (21),$$

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 растворителе осмотические силы приводят к диффузии растворителя внутрь полимерного клубка, а упругие силы препятствуют диффузии сегментов макромолекулы 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 макромолекулы. Другими словами, улучшение качества растворителя ведет к увеличению размеров макромолекулярного клубка, к его набуханию.

Соответственно в Θ -растворителе размеры полимерного клубка $(\bar{h}^2)_{\Theta}^{1/2}$ определяются только химическим строением и степенью полимеризации цепи, а в хорошем растворителе, который способен взаимодействовать с макромолекулой, размеры последней - $(\bar{h}^2)^{1/2}$. Отношение этих величин α :

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

показывает во сколько раз изменились размеры макромолекулы при изменении взаимодействия полимер-растворитель и 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:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_m \Psi_1 (1 - \Theta / T) M^{1/2} \quad (23),$$

где C_m - численный коэффициент пропорциональности, не зависящий от молекулярной массы и температуры.

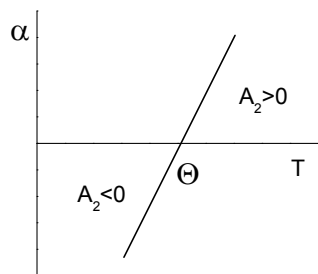


рис.17

Из этого уравнения следует, что для систем с ВКТР коэффициент набухания α является возрастающей функцией температуры, и при $T > \Theta$ (в хорошем растворителе) $\alpha > 1$. Если $T = \Theta$, то $\alpha^5 - \alpha^3 = 0$ 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. 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. Фракционирование полимеров

1. Молекулярно-массовые характеристики полимеров

В силу особенностей процесса синтеза макромолекул или вторичных воздействий на полимер (механических, термических, химических и др.) большинство синтетических полимеров являются 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:

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

где N_i , X_i и ω_i - соответственно, число молекул, числовая и весовая доли молекул с молекулярной массой M_i ; символы M_i и N_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, электронномикроскопически и др.

Для определения молекулярной массы полимера методом осмометрии измеряют осмотическое давление раствора полимера при нескольких концентрациях. Построив зависимость приведенного осмотического давления от концентрации полимера (см. рис.6), находят \bar{M}_n согласно уравнению (12) из

$$\lim_{C_2 \rightarrow 0} \frac{\pi}{C_2}, \text{ т.е. при условии } C_2 \rightarrow 0. \text{ Применимость этого метода ограничена со}$$

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 $1 \cdot 10^4 \div 7 \cdot 10^5$.

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):

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

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 $1 \cdot 10^3 \div 2 \cdot 10^4$.

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

$$B = \text{const} \cdot \frac{C}{M} = \sum_i B_i = \text{const} \cdot \sum_i \frac{C_i}{M_i}, \quad \text{откуда} \quad \frac{C}{M} = \sum_i \frac{C_i}{M_i} \quad \text{или}$$

$$\bar{M} = \frac{C}{\sum_i \frac{C_i}{M_i}} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \bar{M}_n$$

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 (\bar{M}_w) определяется соотношением:

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

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

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

В случае монодисперсного образца полимера все молекулярные массы равны между собой: $\bar{M}_n = \bar{M}_w = \bar{M}_\eta = \dots$. Для полидисперсного полимера они различны, причем $\bar{M}_n < \bar{M}_\eta \leq \bar{M}_w$. Соответственно, \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 синтеза, то оценка ее дает информацию о механизме синтеза макромолекул. Характеристику полимолекулярности полимеров можно получить, только изучая свойства их растворов.

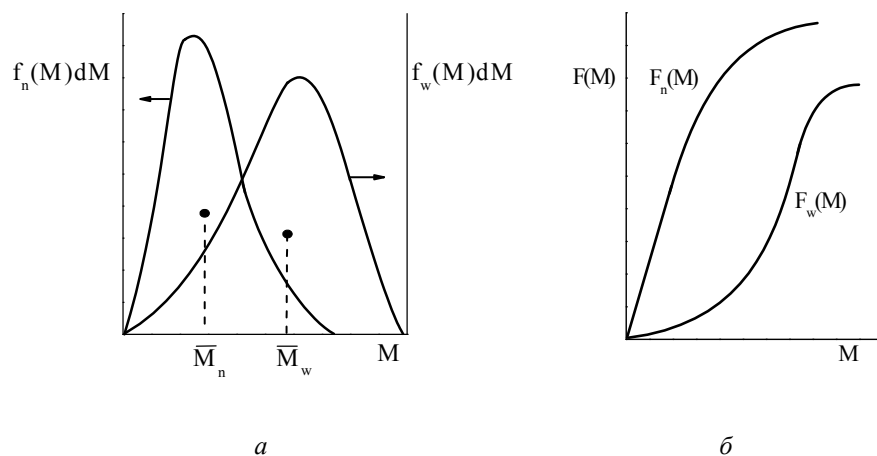


рис.18

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

дифференциальные 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_i (рис.18б):

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

Практически кривые ММР получают в результате фракционирования полимеров, т.е. осуществляя различными методами разделение 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: $\mu_z = \mu'_z$ означающего, что химические потенциалы Z-мера в сосуществующих фазах одинаковы. Пусть символы со штрихом относятся к более концентрированной фазе, а символы без штриха к более разбавленной. Выражения для μ_z и μ'_z могут быть получены из уравнения для изобарно-изотермического потенциала раствора полимера (10). Учитывая, что полимер – полимолекулярный, и принимая параметр χ не зависящим от молекулярной массы полимера:

$$\Delta G_{см.} = RT(n_1 \ln \phi_1 + \sum_i n_i \ln \phi_i + \chi \cdot n_1 \sum_i \phi_i),$$

где n_i и ϕ_i – соответственно, число молей и объемная доля полимера с i звеньями в цепи. Опуская все математические выкладки, запишем конечное выражение для состава фаз, находящихся в равновесии:

$$\frac{\phi'_z}{\phi_z} = e^{\sigma Z} \quad (26)$$

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

Из уравнения (26) следует:

1) при любом значении σ для разных Z -меров отношение ϕ'_z / ϕ_z будет различно, т.е. разделение фаз сопровождается фракционированием полимера;

2) обычно $\sigma > 0$ и $\phi'_z > \phi_z$, следовательно, любые Z -меры независимо от 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 Z -мера, тем больше для него отношение ϕ'_z / ϕ_z . Например, если для низкомолекулярной фракции отношение $\phi'_z / \phi_z = 2$, то для фракции с молекулярной массой в 10 раз большей, отношение $\phi'_z / \phi_z = 1024$. Следовательно, отношение содержания высокомолекулярных частиц к низкомолекулярным в концентрированном слое выше, чем в разбавленном. Однако, величина ϕ'_z / ϕ_z еще не определяет эффективность разделения.

Если перейти от объемных долей Z -мера (ϕ'_z и ϕ_z) в данной фазе, считаемых от объема одной этой фазы, к объемным долям Z -мера (f'_z и f_z) в данной фазе, считаемым от суммарного объема, приходящегося на Z -мер в обеих фазах, то получим:

$$\frac{f'_z}{f_z} = Q \cdot e^{\sigma Z},$$

где $Q = V' / V$ 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 $f_z \gg f'_z$. Но для больших Z всё равно $f_z > f'_z$, 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 образованием более концентрированной второй фазы. Раствор с концентрацией выше критической не годится для

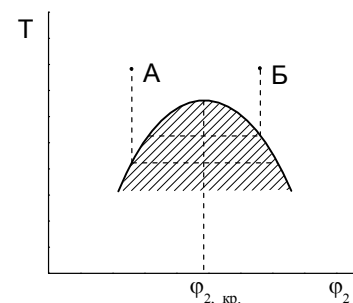


рис.19

фракционирования (точка Б, *рис.19*). Критическую концентрацию $\varphi_{2кр.}$ можно оценить по формуле (15). Например, при среднечисловой молекулярной массе 10^6 $Z \cong 10^4$ и $\varphi_{2кр.} = 0,01$. Следовательно, исходная концентрация раствора такого полимера при фракционировании должна быть $\varphi_2 \ll 0,01$.

3. Методы фракционирования

Большинство методов фракционирования основано на зависимости растворимости полимера от его молекулярной массы. Чем больше молекулярная масса, тем хуже растворимость. Влиять на растворимость полимера можно двумя путями: а) изменением температуры раствора, либо б) 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:

- добавлением осадителя к раствору полимера;
- испарением растворителя, если полимер был предварительно растворен в смеси растворитель - осадитель;
- 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, гелепроникающая 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 (C) и его молекулярной массы (M) согласно уравнению:

$$\gamma_{кр.} = K \cdot \lg C + f(M),$$

где $\gamma_{кр.}$ - объемная доля осадителя при пороге осаждения; K - 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 ($\Delta\gamma$) увеличение мутности ($\Delta\tau$) связано только с выделением макромолекул определенной длины Z . Тогда весовая доля молекул со степенью полимеризации Z равна:

$$\omega_z = \frac{\Delta\tau}{1 - 10^{\Delta\gamma(100-\gamma)/K(100-\gamma-\Delta\gamma)}}$$

Однако, это допущение не является строго обоснованным. Оно было бы справедливо, если бы частицы выделяющегося полимера были 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 миллиграмм). 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 (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, нуклеиновых 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 элюируют (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 элюирования (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 элюируются самые крупные молекулы, которые исключены из геля. Их элюирующий объем (V_e) равен свободному объему (V_0) геля, т.е. объему пространства между частицами геля. Другие молекулы элюируются при объеме жидкости, равном сумме свободного объема и той части внутреннего объема (V_i) гранул геля, которая доступна этим молекулам. Поэтому элюирующий 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:

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

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_{iacc} . Поэтому

$$\frac{m_i}{V_{iacc}} = C_0 = \frac{m_0}{V_0}$$

Подставив это выражение в предыдущее, получим:

$$K_d = \frac{m_i V_{iacc}}{V_i m_i} = \frac{V_{iacc}}{V_i},$$

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 элюирующему 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, графическая зависимость $\lg M$ от V_e линейна

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 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: $\bar{M}_n < \bar{M}_{ГПХ} < \bar{M}_w$.

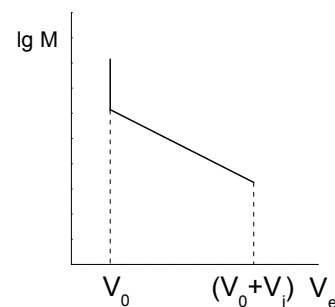


рис.20

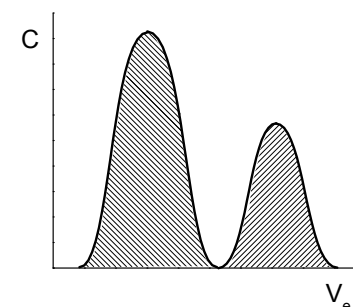


рис.21

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.

V. Вискозиметрия разбавленных растворов полимеров.

Метод вискозиметрии один из самых простейших в аппаратном оформлении, и в то же время он позволяет получать такие важные характеристики макромолекул, как молекулярная масса, размеры, 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. послойное 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 дин·сек·см⁻²). Например, вязкость воды при 20°C составляет 0,01 п

или 1 сантипуаз (сп); вязкости бензола, ацетона и др. 0,6 ÷ 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.

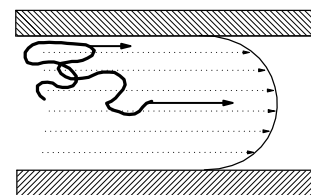


рис.22

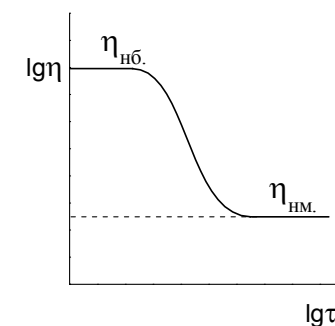


рис.23

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 ($\eta_{\text{нм}}$) 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, 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:

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

где $K = \frac{\pi r^4 \Delta h g}{8 Q l}$ называется постоянной вискозиметра и рассчитывается по времени течения (t_1) 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:

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

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

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

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

где φ - 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 ($\eta_{\text{уд.}}$), отношение $\eta_{\text{уд.}} / C$ - приведенной вязкостью ($\eta_{\text{пр.}}$) и $\lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot C}$ называется характеристической вязкостью $[\eta]$.

Учитывая эти определения, формулу (30) можно переписать как:

$$\lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot C} = [\eta] = 2,5 \frac{\varphi}{C} = 2,5 \frac{1}{\rho_2} \quad (31),$$

так как $\frac{\varphi}{C} = \frac{V_2 \cdot V}{V \cdot m_2} = \frac{V_2}{m_2} = \frac{1}{\rho_2}$, 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 не взаимодействующих (не обязательно сферических, тогда численный коэффициент в уравнениях 30 и 31 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 не 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 раствора, т.е. они перемещаются в потоке, вращаясь вместе с включенным в них растворителем.

Как известно, в Θ -растворителе макромолекула принимает конформацию статистического клубка. Допустим для простоты, что макромолекулярный клубок имеет форму шара, радиус которого примем равным \bar{R}_g (среднему радиусу инерции). Тогда объем такого клубка равен:

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

Число макромолекул в единице объема раствора равно $\frac{CN_A}{M}$, 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:

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

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

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

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

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

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

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

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 проницаем для потока растворителя.

Выражая $(\bar{h}_{\Theta}^2)^{1/2}$ через молекулярную массу полимера:

$$\bar{h}_{\Theta}^2 = Zb^2 = \frac{M}{M_c} \cdot b^2 \quad (35),$$

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

$$[\eta]_{\Theta} = \Phi \frac{1}{M} \left(\frac{M}{M_c} b^2 \right)^{3/2} = \Phi \frac{b^3}{M_c^{3/2}} \cdot M^{1/2} \text{ или}$$

$$[\eta]_{\Theta} = K_{\Theta} \cdot M^{1/2} \quad (36)$$

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:

$$[\eta] = \Phi \frac{\alpha^3 (\bar{h}_{\Theta}^2)^{3/2}}{M} = \Phi \frac{b^3}{M_c^{3/2}} \cdot \alpha^3 M^{1/2} = K \cdot \alpha^3 M^{1/2} \text{ или}$$

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (37)$$

Для макромолекул в конформации клубка коэффициент набухания, как было показано выше, есть некоторая функция молекулярной массы ($\alpha = K \cdot M^e$), тогда $a \geq 1/2$. 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 $K = 10^{-2} \div 10^{-5}$ зависит от температуры и природы полимера и растворителя. Показатель a связан с конформацией макромолекулы в растворе, и зависит от всех факторов, влияющих на конформацию цепи. Для очень компактных частиц, типа эйнштейновских, $a = 0$; для гауссовых клубков в Θ -условиях $a = 0,5$; для гибких макромолекул в хороших растворителях $a = 0,6 \sim 0,8$; для жестких макромолекул, т.е. протекаемых клубков, $a = 1,0 \sim 1,5$; для палочкообразных частиц $a = 1,7 \sim 2,0$. Таким образом, в общем случае постоянная a изменяется в пределах: $0 \leq a \leq 2$.

Ясно, что для определения молекулярной массы полимера по формуле (37) необходимо предварительное знание констант K и a . Поэтому

вискозиметрический метод определения молекулярной массы полимера является лишь относительным. Константы K и a находят, представив в логарифмической форме уравнение Марка-Куна-Хаувинка:

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

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 прямолинейной зависимости $\lg[\eta]$ от $\lg M$ находят K и a .

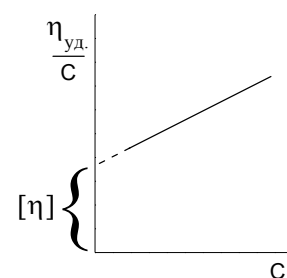


рис.24

Характеристическую вязкость определяют как $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot C}$ (рис.24). Зависимость вязкости от концентрации раствора полимера описывается уравнением Хаггинса:

$$\eta_{уд.} / C = [\eta] + K' [\eta]^2 C \quad (39),$$

где K' - константа Хаггинса, характеризующая взаимодействие макромолекул в данном

растворителе. В хороших растворителях $K' = 0,2 \div 0,3$, в плохих $K' > 0,5$. Характеристическая вязкость определяет поведение изолированных макромолекул. Она 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 увеличивается. Температура влияет на вязкость так же, как на качество растворителя: для систем с ВКТР 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 $C \ll 1/[\eta]$, т.е. объем раствора, занятый макромолекулами, значительно меньше общего объема раствора. Раствор называют умеренно концентрированным при условии $C \approx 1/[\eta]$ и концентрированным при $C \gg 1/[\eta]$. 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 a не зависят от молекулярной массы, для полимолекулярного полимера можно написать:

$$\eta_{уд.} = \sum_i (\eta_{уд.})_i = \sum_i K M_i^a C_i = K \bar{M}_\eta^a \cdot C,$$

$$\text{откуда } \bar{M}_\eta = \left[\frac{\sum_i C_i M_i^a}{C} \right]^{1/a} = \left[\sum_i \omega_i M_i^a \right]^{1/a} = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/a}$$

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

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

$$\bar{M}_{\eta_1} = \left[\sum_i \omega_i M_i^{a_1} \right]^{1/a_1}, \quad \bar{M}_{\eta_2} = \left[\sum_i \omega_i M_i^{a_2} \right]^{1/a_2}$$

Это обусловлено тем, что в хорошем растворителе макромолекулы находятся в набухшем 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 $\bar{M}_{\eta_1}/\bar{M}_{\eta_2}$ может служить мерой полимолекулярности, как и отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n . Чем больше разница между a_1 и a_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:

$$I/I_0 = e^{-\tau \cdot x},$$

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; единица 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. В результате, интенсивность рассеянного света становится равной нулю.

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 рассасывает 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 ($C < 0.5C$ г/дл) рассеивающими центрами являются макромолекулярные клубки. Если молекулярные клубки малы ($(\bar{n}^2)^{1/2} \approx 400 \text{ \AA}$) по сравнению с длиной волны падающего света (т.е. составляет $0,05 \div 0,1 \lambda$), 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:

$$R_{\vartheta} = \frac{KT}{\partial(\pi/RT)}, \quad \text{где} \quad K = \frac{2\pi^2 n_0^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2}{N_A \lambda_0^4}$$

является константой для данной системы полимер-растворитель; R_{ϑ} - число Рэлея или коэффициент рассеяния, непосредственно связанный с мутностью раствора:

$$R_{\vartheta} = \frac{3}{16\pi} \tau \cdot (1 + \cos^2 \vartheta); \quad \frac{dn}{dc} \left(\cong \frac{n - n_0}{C} \right) - \text{инкремент показателя преломления, определяемый на рефрактометре при той же длине волны.}$$

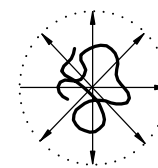
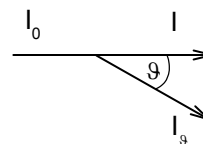


рис.25

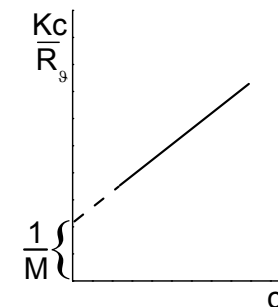


рис.26

Подставляя в уравнение Дебая выражение для осмотического давления раствора полимера $\pi = RT \left(\frac{C}{M} + A_2 C^2 \right)$, получим:

$$\frac{KC}{R_{\vartheta}} = \frac{1}{M} + 2A_2 C \quad (40)$$

Согласно этому уравнению молекулярную массу полимера определяют из графической зависимости KC/R_{ϑ} от C (рис.26); угол наклона прямой позволяет найти величину второго вириального коэффициента.

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

$$R_{\vartheta} = \sum_i (R_{\vartheta})_i = K \sum_i C_i M_i = K \cdot C \cdot \bar{M}$$

$$\text{Отсюда:} \quad \bar{M} = \frac{\sum_i C_i M_i}{C} = \sum_i \omega_i M_i = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \bar{M}_w$$

Следовательно, метод светорассеяния дает средневесовую молекулярную массу полимера.

Если же размеры молекулярных клубков превышают 0.1λ , 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 ($\vartheta = 0$) разность фаз рассеянных лучей равна нулю. Индикатриса светорассеяния в этом случае несимметрична (рис.27).

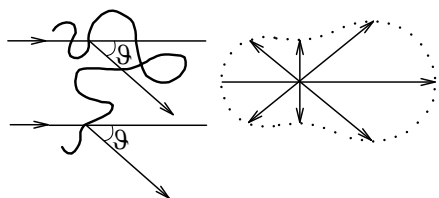


рис.27

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:

$$\frac{KC}{R_\vartheta} = \frac{1}{M_w} + B \sin^2 \frac{\vartheta}{2} + A_2 \cdot C,$$

где B - константа, выбираемая для удобства построения графика.

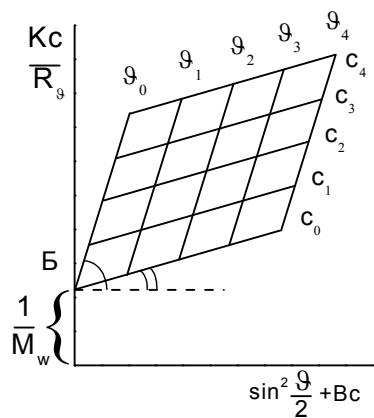


рис.28

Измеряют рассеяние света раствором одной концентрации под разными углами и, строя график в координатах $\frac{KC}{R_\vartheta}$ от $(\sin^2 \frac{\vartheta}{2} + BC)$, экстраполируют полученную зависимость к $\vartheta = 0$. 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 $\vartheta = 0$ и $C = 0$, пересекаются в одной точке B , отсекая на оси ординат отрезок, по которому и находят средневесовую молекулярную массу полимера. Из наклона линии $B - C_0$ при $C = 0$ можно определить радиус инерции макромолекулы, а из наклона линии $B - \vartheta_0$ при $\vartheta = 0$ - второй вириальный коэффициент.

VII. 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: сила тяжести, вернее, энергия гравитационного поля Земли ($E_g = Mgh$, где M - молекулярная масса частицы, g - ускорение силы тяжести, h - высота нахождения частицы по отношению к некоторой нулевой отметке) и энергия теплового движения (kT).

При равновесии в столбе такого раствора устанавливается самопроизвольное распределение частиц по высоте, которое описывается гипсометрическим законом Лапласа:

$$C_1 = C_0 \cdot e^{-\frac{Mgh}{kT}},$$

где C_0 и C_1 - концентрации частиц, соответственно, на нулевой отметке и на высоте h . Отсюда, зная концентрацию вещества на двух уровнях, можно определить его молекулярную массу:

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

Вся проблема в том, что такое равновесия устанавливается бесконечно долго - десятки 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:

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

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:

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

Чем меньше размер частицы, тем меньше скорость оседания.

Макромолекулы в растворе под действием силы тяжести гравитационного поля Земли не оседают, так как потенциальная энергия гравитации не превышает энергии теплового движения молекул в растворе. Но скорость оседания макромолекул можно увеличить, увеличив ускорение до $10^3 \div 10^5 g$ путем помещения раствора в мощное центробежное поле в ультрацентрифуге. При этом, в зависимости от величины центробежного поля ультрацентрифуги, возможны два подхода к изучению поведения макромолекул в растворе:

а) метод скоростной седиментации и б) метод седиментационного равновесия.

Если скорость вращения ротора центрифуги достаточно велика ($20000 \div 60000$ об/мин, что соответствует $\approx 10^5 g$), 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:

$$F_1 = m \omega^2 x = V (\rho - \rho_0) \omega^2 x = V \rho (1 - \rho_0 / \rho) \omega^2 x$$

$$\text{Для одного моля вещества } V \rho N_A = M, \text{ поэтому } F_1 = \frac{M}{N_A} (1 - \rho_0 / \rho) \omega^2 x.$$

Силу сопротивления среды можно записать как $F_2 = f \frac{dx}{dt}$, где f - молярный коэффициент поступательного трения. Согласно закону Эйнштейна: $f \cdot D = kT$, где D - коэффициент диффузии, т.е. количество вещества, диффундирующего в единицу времени через единичное сечение при градиенте концентрации равном единице. Отсюда:

$$f = \frac{kT}{D} = \frac{RT}{N_A D} \text{ и } F_2 = \frac{RT}{N_A D} \frac{dx}{dt}$$

При постоянной скорости оседания частиц $F_1 = F_2$, откуда получаем уравнение Сведберга для определения молекулярной массы полимера:

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

Величина $S = \frac{dx/dt}{\omega^2 x}$ характеризует скорость оседания, отнесенную к единице силового поля, и называется коэффициентом седиментации. Измеряется S в сведбергах ($1 \text{ Св.} = 10^{-13} \text{ сек}$). S зависит от молекулярной массы, концентрации 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 $C \rightarrow 0$. Величина $\lim_{C \rightarrow 0} S = S_0$ называется

константой седиментации, а $\lim_{C \rightarrow 0} D = D_0$. Окончательно уравнение (41) принимает вид:

$$M_{sd} = \frac{S_0}{D_0} = \frac{RT}{(1 - \rho_0 / \rho)}$$

Этот метод определения молекулярной массы полимера называется методом скоростной седиментации.

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

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

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 от 50 до $5 \cdot 10^7$. 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.

Литература

- А.А. Тагер, Физико-химия полимеров, М.: Научный мир, 2007.
Ю.Д. Семчиков, Высокомолекулярные соединения, М.: Академия, 2003.
В.В. Киреев, Высокомолекулярные соединения, М.: Высшая школа, 1992.
А.М. Шур Высокомолекулярные соединения, М.: Высшая школа, 1981.
Энциклопедия полимеров, Т. 1, 2, 3, М.: Советская энциклопедия, 1977.
Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, М.: Химия, 1965.