



ассистент, к.х.н., Малахова Юлия Николаевна

Практическое занятие (семинар) 2

Физико-химия полимеров и их растворов

Для 4 курса групп ХЕБО-01-13, ХЕБО-02-13, ХХБО-01-13



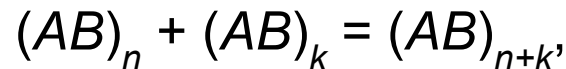
Содержание:

1. Примеры к семинару 1 по молекулярным массам.
 - 1.1. Поликонденсация.
 - 1.2. Реакция присоединения.
2. Методы измерения молекулярных масс.
 - 2.1. Осмометрия.



Поликонденсация

Пусть в мономере AB с молярной массой $M_{\text{мон}}$ есть две функциональные группы A и B , тогда B -группа молекулы из n звеньев, может прореагировать с A -группой молекулы из k звеньев, с образованием молекулы из $(n + k)$ звеньев:



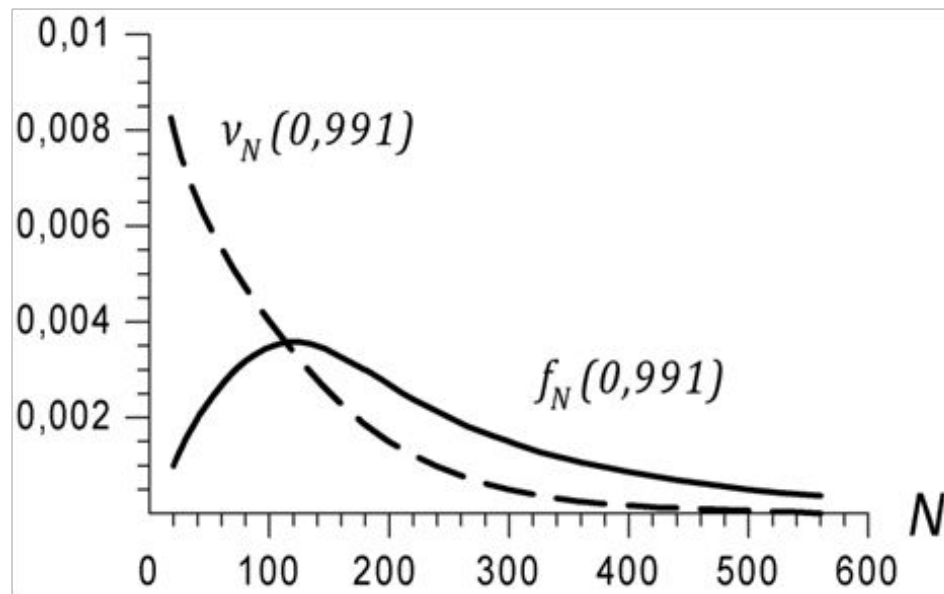
где $n + k = N$.

Вероятность того, что группы прореагировали (p) – отношение числа образовавшихся связей к максимально возможному числу связей в реакции – степень конверсии $p = n/N$. Вероятность того, что группы не прореагировали, для каждой функциональной группы равна $(1 - p)$. В молекуле из N звеньев связей, вероятность образования связей равна p^{N-1} . Выразим вероятность того, что одна функциональная группа прореагирует с другой.

$$n(p, N) = p^{N-1} (1 - p)^2$$



Распределения числовых долей $v_N(p) = p^{N-1} (1 - p)$ и весовых долей $f_N(p) = Np^{N-1} (1 - p)^2$ для линейных поликонденсационных полимеров, представлены на рисунке при степени конверсии 0,991.





Среднечисленную и среднемассовую молекулярные массы можно выразить через молярную массу мономера и степень конверсии.

$$\overline{M}_n = \frac{M_{\text{мон}}}{1 - p}$$

$$\overline{M}_w = \frac{M_{\text{мон}}(1 + p)}{1 - p}$$

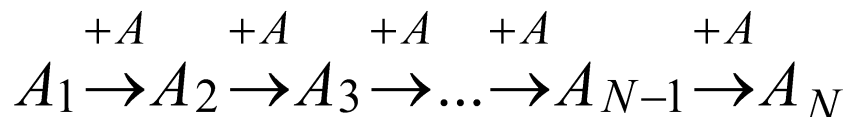
Индекс полидисперсности при полной конверсии.

$$\gamma = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1 + p \rightarrow 2$$



Реакция присоединения

Мономер присоединяется к растущему радикалу.



Если скорость деполимеризации мала, а обрыв цепи не учитывается, то распределение числовых долей описывается функцией Пуассона.

$$v_N = \frac{(N_n - 1)^{N-1}}{(N_n - 1)!} e^{1-N_n}$$

Выразим индекс полидисперсности (здесь отношение среднemasсовой и среднечисленной *степеней* полимеризации).

$$\frac{N_w}{N_n} = 1 + \frac{1}{N_n} - \frac{1}{N_n^2}$$



Методы измерения молекулярных масс

Метод	Значение ММ		\overline{M}_n	\overline{M}_w	Диапазон	A_2
	абс.	отн.				
анализ концевых групп	+		+		$< 10 \cdot 10^3$	
осмометрия	+		+		$> 20 \cdot 10^3$	+
криоскопия	+		+		$< 30 \cdot 10^3$	+
эбуллиоскопия	+		+		$< 30 \cdot 10^3$	+
светорассеяние	+			+	$10^4 - 10^7$	+
вискозиметрия		+			$< 10^6$	
ГПХ		+	+	+	$10^3 - 10^7$	
ГПХ + вискозиметр		+	+	+	$10^3 - 10^6$	
ГПХ + светорассеяние	+			+	$10^4 - 10^7$	
MALDI-TOF-MS	+		+	+	$< 10^6$	

A_2 – второй вириальный коэффициент



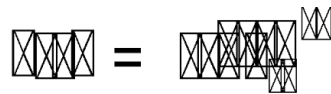
Существует много методов определения средних молекулярных масс и ММР.

Среднечисленную ММ часто определяют при помощи анализа концевых групп (обычно ядерно-магнитно-резонансная (ЯМР) и инфракрасная (ИК) спектроскопия).

Также среднечисленную ММ можно определить, изучая коллигативные свойства разбавленного раствора полимера: осмотическое давление, повышение температуры кипения (эбуллиоскопия), понижение температуры замерзания (криоскопия).

Среднемассовая ММ измеряется светорассеянием, причем используется как видимый свет (поляризованный), так и рентгеновское или нейтронное излучения.

Визкозиметрия позволяет оценить средневязкостную ММ по уравнению Марка-Куна-Хаувинка





Полное ММР, включающее молекулярные массы высоких степеней усреднения, измеряется гель-проникающей хроматографией (ГПХ). Полимерный раствор продавливается через колонки с различной пористостью (постепенно уменьшающейся), затем каждая фракция проходит через необходимые детекторы, при этом непосредственно измеряется гидродинамический объем, а молекулярная масса оценивается по стандарту (обычно полистирол).

Лазерная десорбционно-ионизационная масс-спектрометрия с участием матрицы: MALDI-TOF-MS (matrix-assisted laser desorption-ionization mass spectrometry) позволяет получить полное ММР исследуемого полимера. Полимер рассредоточен в матрице вещества, поглощающего ультрафиолет (УФ) после высушивания раствора этой смеси в вакуумной камере. При облучении УФ-лазером, полимеры поглощают из материала матрицы энергию и испаряются (десорбируются) в виде ионов. Ионы полимера попадают на электрод детектора в порядке возрастания их масс, и амплитуда всплеска зависит от количества молекул. Метод MALDI-TOF-MS измеряет абсолютное значение массы, в отличие от ГПХ.



Осмометрия

Осмотическое давление – термодинамическое коллигативное свойство, измеряемое по разнице свободных энергий полимерного раствора и чистого растворителя. Растворитель и раствор полимера разделяются полупроницаемой мембраной, пропускающей молекулы растворителя, но задерживающей полимерные макромолекулы.

Схема мембранного осмометра

Увеличение свободной энергии при смешении полимера с растворителем обуславливает приток растворителя до выравнивания давлений.

Осмотическое давление можно выразить через разность высот h как $\pi = \rho gh$, где ρ – плотность растворителя, g – ускорение свободного падения.





Поскольку молекулы полимера в разбавленных растворах не взаимодействуют между собой и не проникают через мембрану, можно выразить их давление аналогично давлению молекул идеального газа: $p = nkT$, где число молекул в растворе полимера будет равно $n = cN_A / M_{\text{полимер}}$, $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ [Дж/(моль·К)] – константа Больцмана, T – абсолютная температура [К], следовательно:

$$\pi = \frac{cN_A kT}{M_{\text{полимер}}}$$

Для монодисперсного полимера осмотический коэффициент в бесконечно разбавленных растворах выражают:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\pi}{c} = kT \frac{N_A}{M_{\text{полимер}}} = \frac{RT}{M_{\text{полимер}}}$$

где $R = kN_A = 8.31$ [Дж/(моль·К)] – универсальная газовая постоянная.



Для полидисперсного полимера следует учесть вклад в осмотическое давление макромолекул различных молекулярных масс M_i и концентраций c_i :

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\pi}{c} = \frac{RT}{c} \sum_i \frac{c_i}{M_i} = \frac{RT}{M_n}$$

В осмотическое давление полимеров вносит вклад взаимодействие между макромолекулами i и j , определяемое как $A_{ij}c_i c_j RT$, где A_{ij} – второй вириальный коэффициент между i и j .

$$\pi = RT \left(\frac{c_i}{M_n} + \sum_i \sum_j A_{ij} c_i c_j + \dots \right) = RT \left(\frac{c}{M_n} + A_2 c^2 + \dots \right)$$

Коэффициент A_2 – среднемассовый второй вириальный коэффициент.

$$A_2 \equiv \frac{1}{c^2} \sum_i \sum_j A_{ij} c_i c_j$$



Измерение осмотического давления разбавленных растворов полимеров позволяет определить среднечисленную молекулярную массу полидисперсного образца.

Для этого необходимо экстраполировать значения осмотического коэффициента, измеренные при разных низких концентрациях, к нулевой предельной концентрации

$$\frac{\pi}{cRT} = f(c)$$

$$\frac{\pi}{cRT} = \frac{1}{M_n} + A_2c$$

Таким образом, среднечисленная молекулярная масса определяется из величины отрезка, отсекаемого на оси ординат, а второй вириальный коэффициент – из наклона прямых.



Спасибо за внимание!