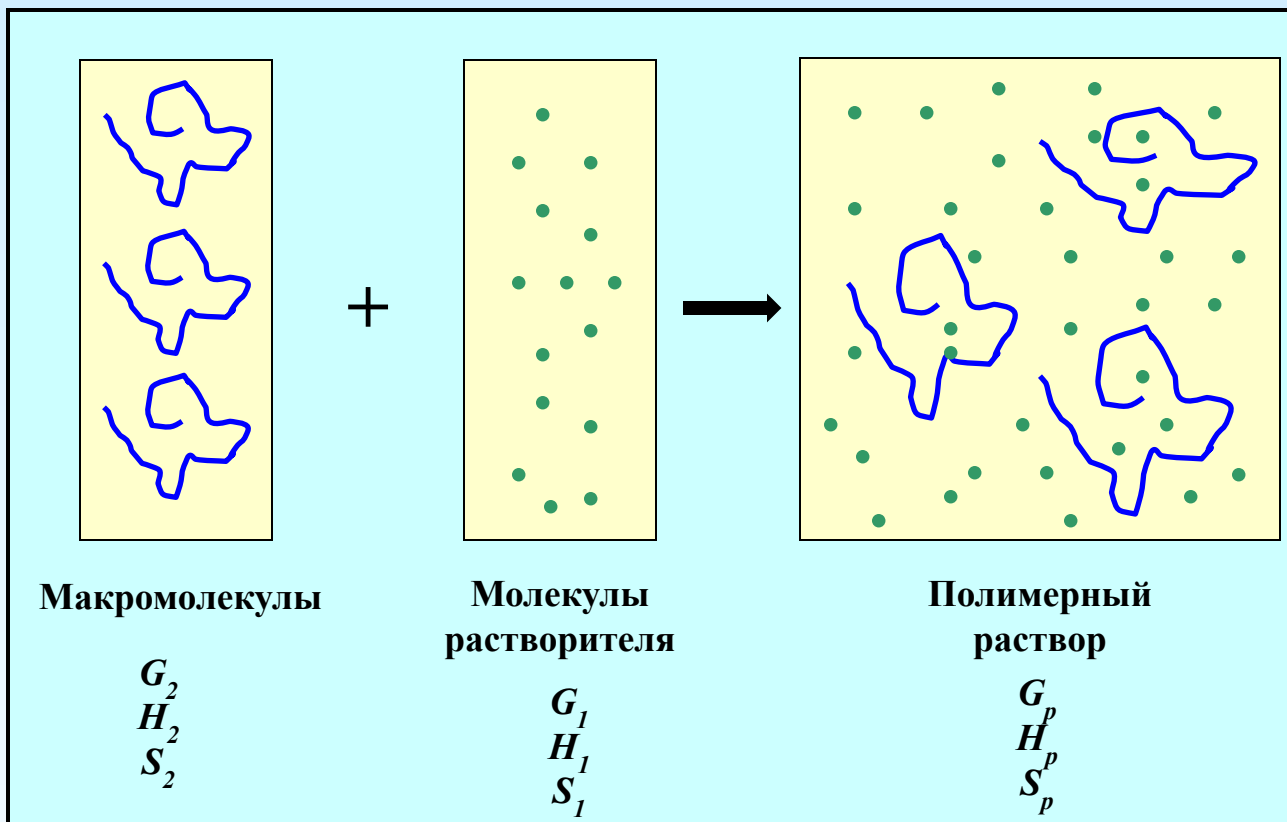


# Полимерные растворы – условия образования



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

$$\Delta G_{см} = G_p - G_1 - G_2$$

$$\Delta H_{см} = H_p - H_1 - H_2$$

$$\Delta S_{см} = S_p - S_1 - S_2$$

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

Правило фаз Гиббса

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

$K$  – количество компонентов;

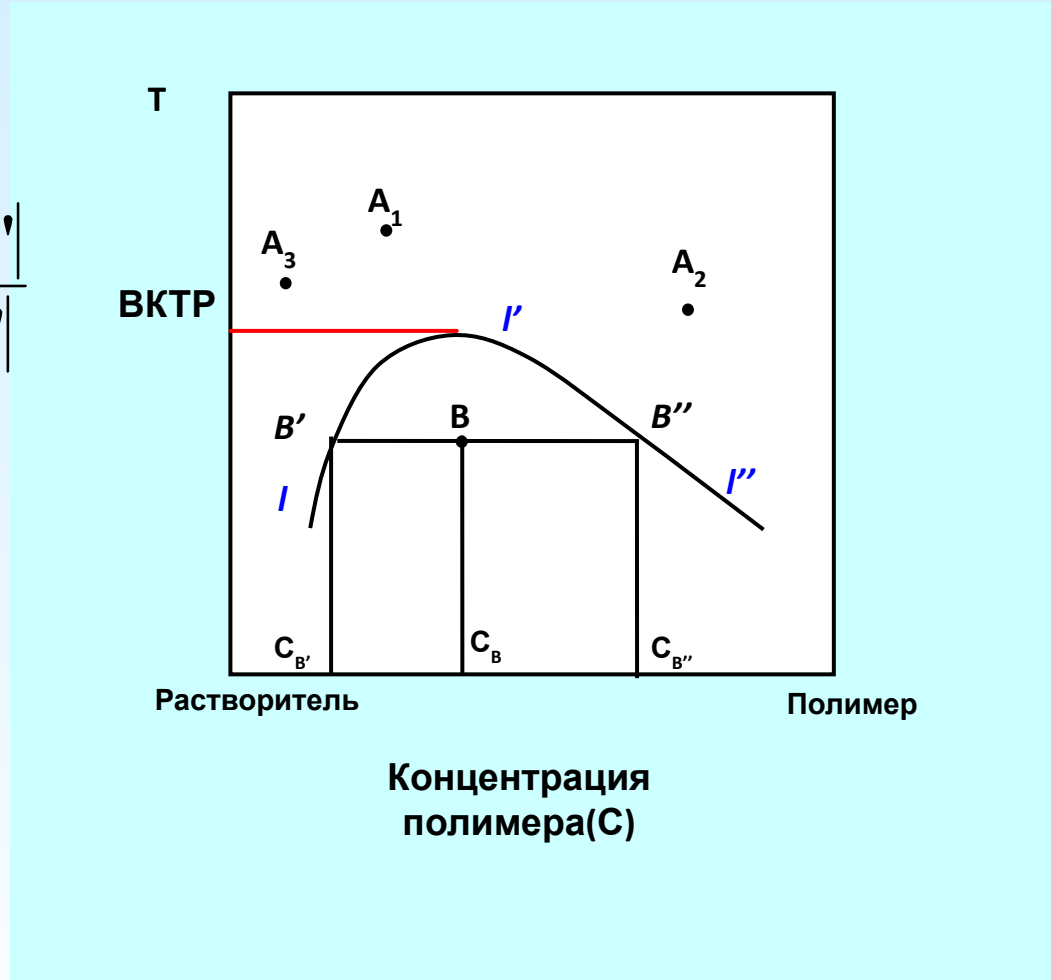
$\Phi$  – количество фаз;

$f$  – количество степеней свободы;

# Фазовые диаграммы системы полимер – растворитель

## Система с верхней критической температурой растворения (ВКТР)

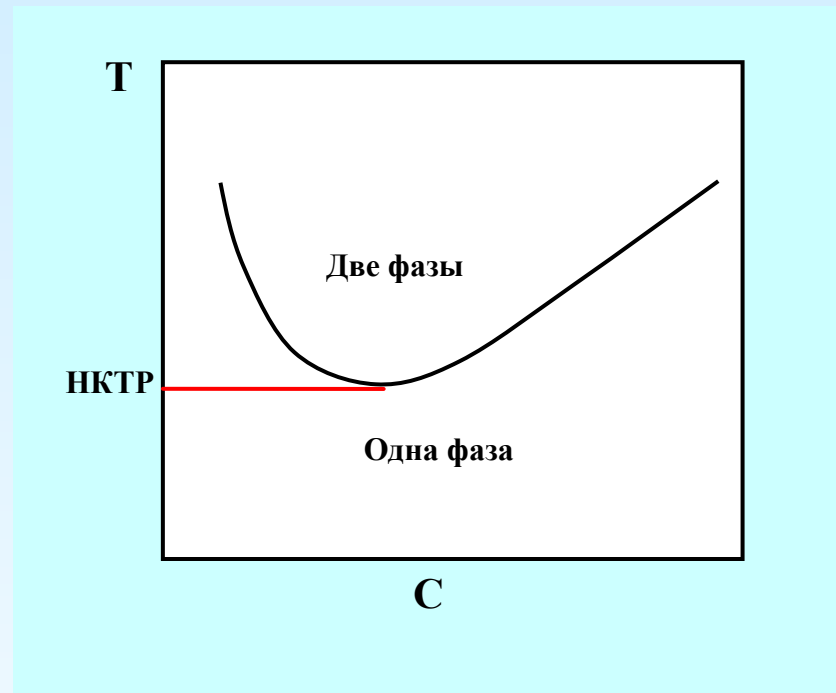
$$\frac{V_{\text{фаза}(B')}}{V_{\text{фаза}(B'')}} = \frac{|BB''|}{|BB'|}$$



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

Полистирол-циклогексан; Полиизобутилен - бензол

**Фазовые диаграммы системы полимер – растворитель**  
**Система с нижней критической температурой растворения (НКТР)**

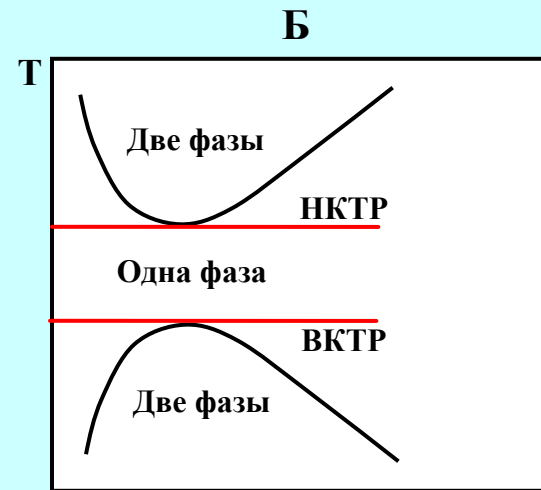
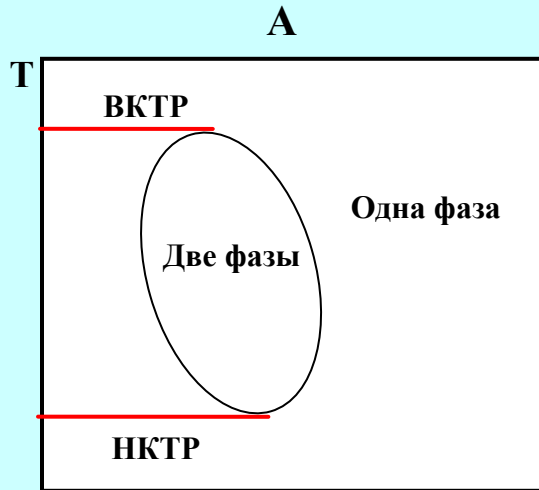


$$\Delta H_{см} \leq 0, \Delta S_{см} \leq 0, T \leq T_{кр.} = \Delta H_{см} / \Delta S_{см}$$

**Полиоксиэтилен - вода; нитроцеллюлоза – этанол;**

# Фазовые диаграммы системы полимер – растворитель

## Системы с НКТР и ВКТР



Полипропиленоксид - вода

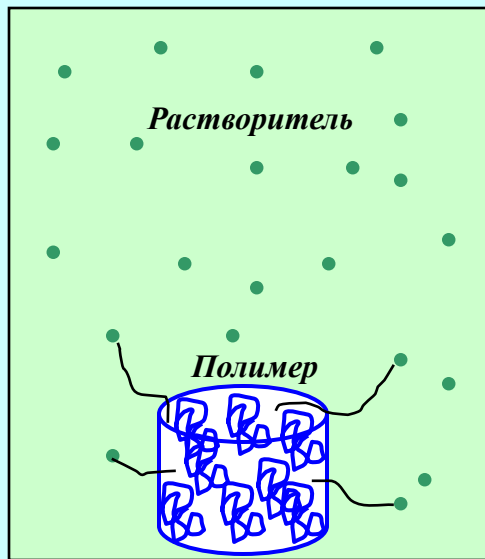
$$ВКТР \geq НКТР$$

$$ВКТР \leq НКТР$$

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

# Кинетика растворения полимера в растворителе

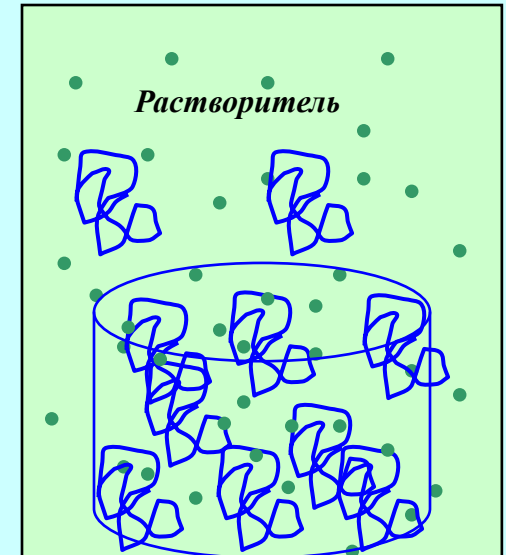
1.



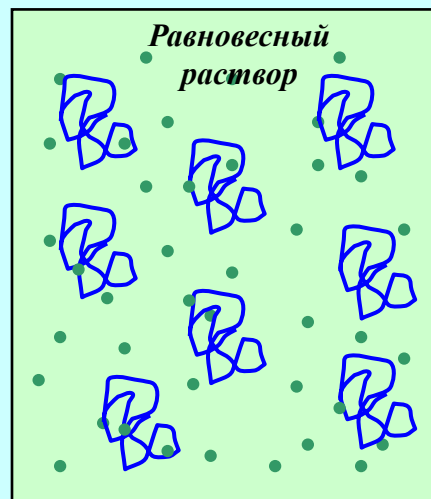
2.



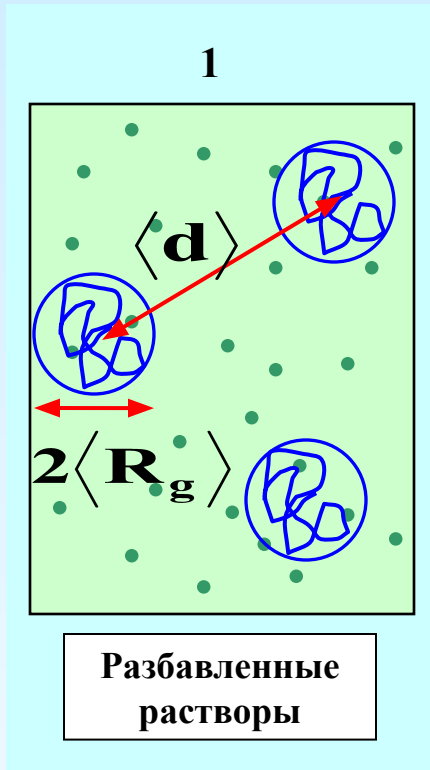
3.



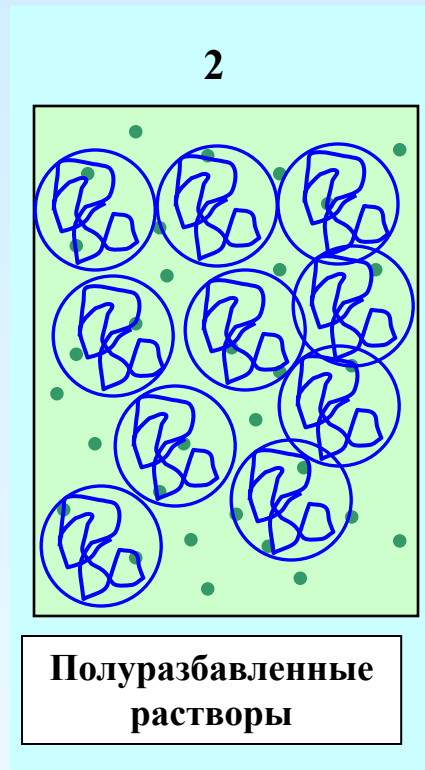
4.



# Концентрационные режимы полимерных растворов



$$d \gg 2R_G$$



$$d \leq 2R_G$$



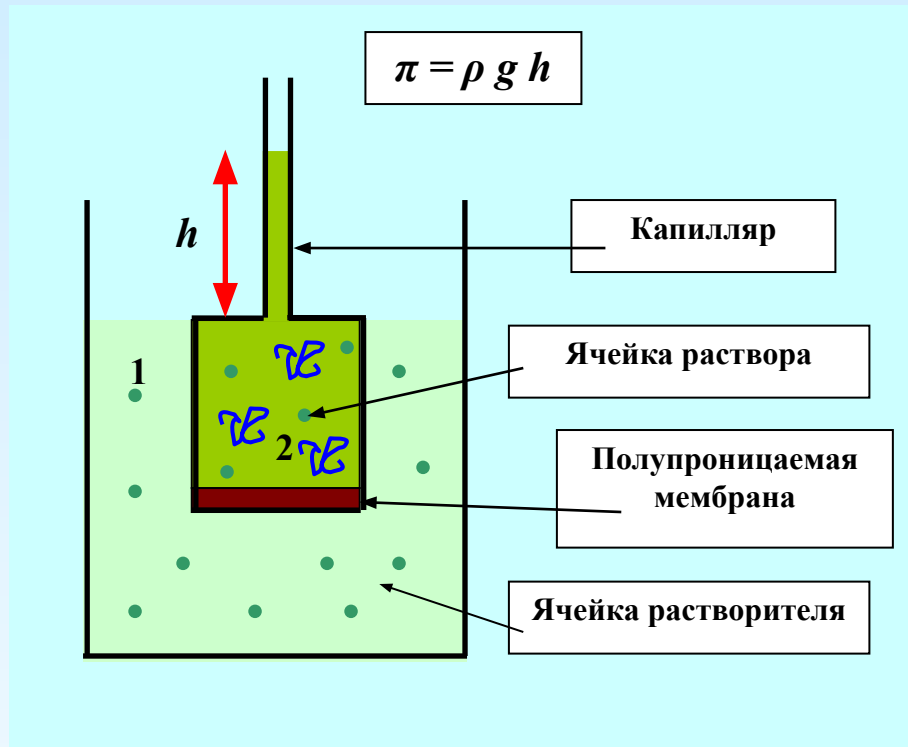
$$d \leq A$$

$A$  – статистический сегмент

Концентрация кроссовера (cross over) -  $C^*$

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

# Осмоз, осмотическое давление и осмометрия



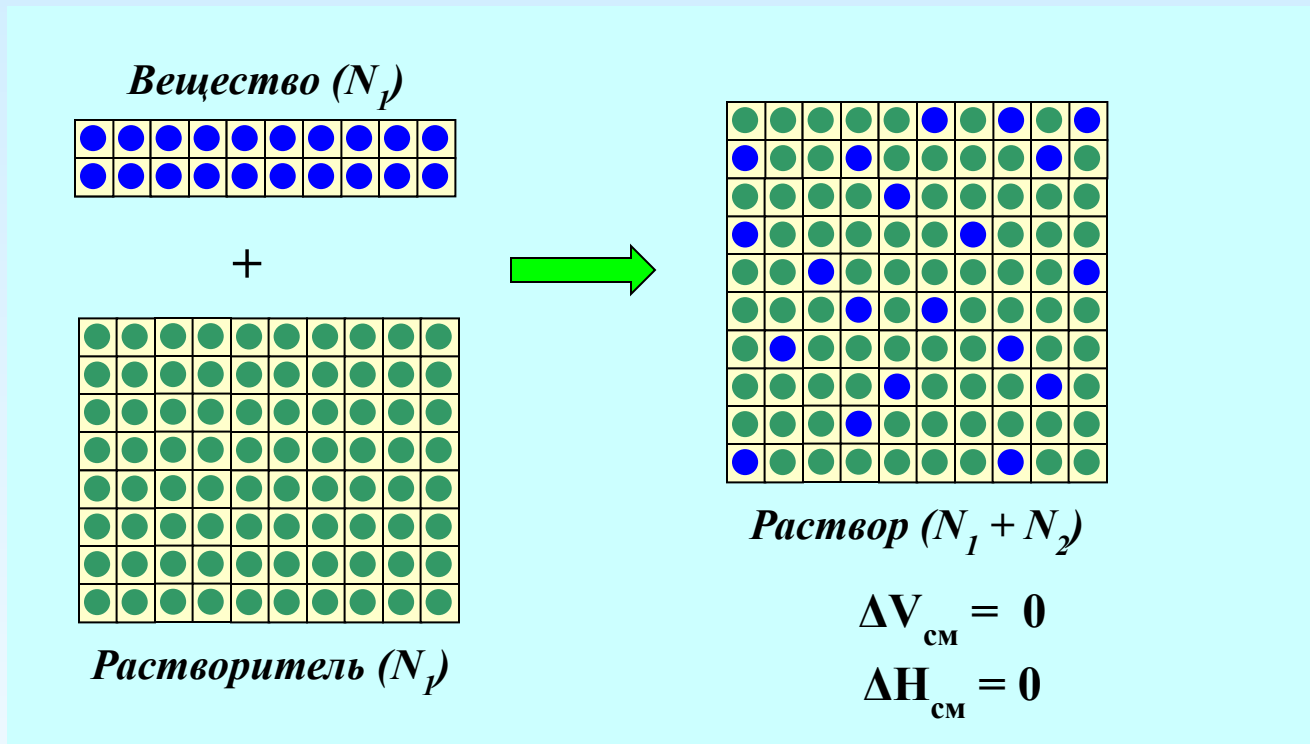
$$\pi = \frac{\mu_1^0 - \mu_1}{V_1^0} = -\frac{(\mu_1 - \mu_1^0)}{V_1^0} = -\frac{\Delta\mu_1}{V_1^0} = \frac{-\left(\frac{\partial \Delta G_{\text{см}}}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2}}{V_1^0}$$

Уравнение состояния раствора

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

$X$  = химическая природа полимера и растворителя

# Уравнение состояния идеального раствора

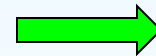


$$S = k \ln W \quad W_{\text{раствор}} = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}$$

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

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

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

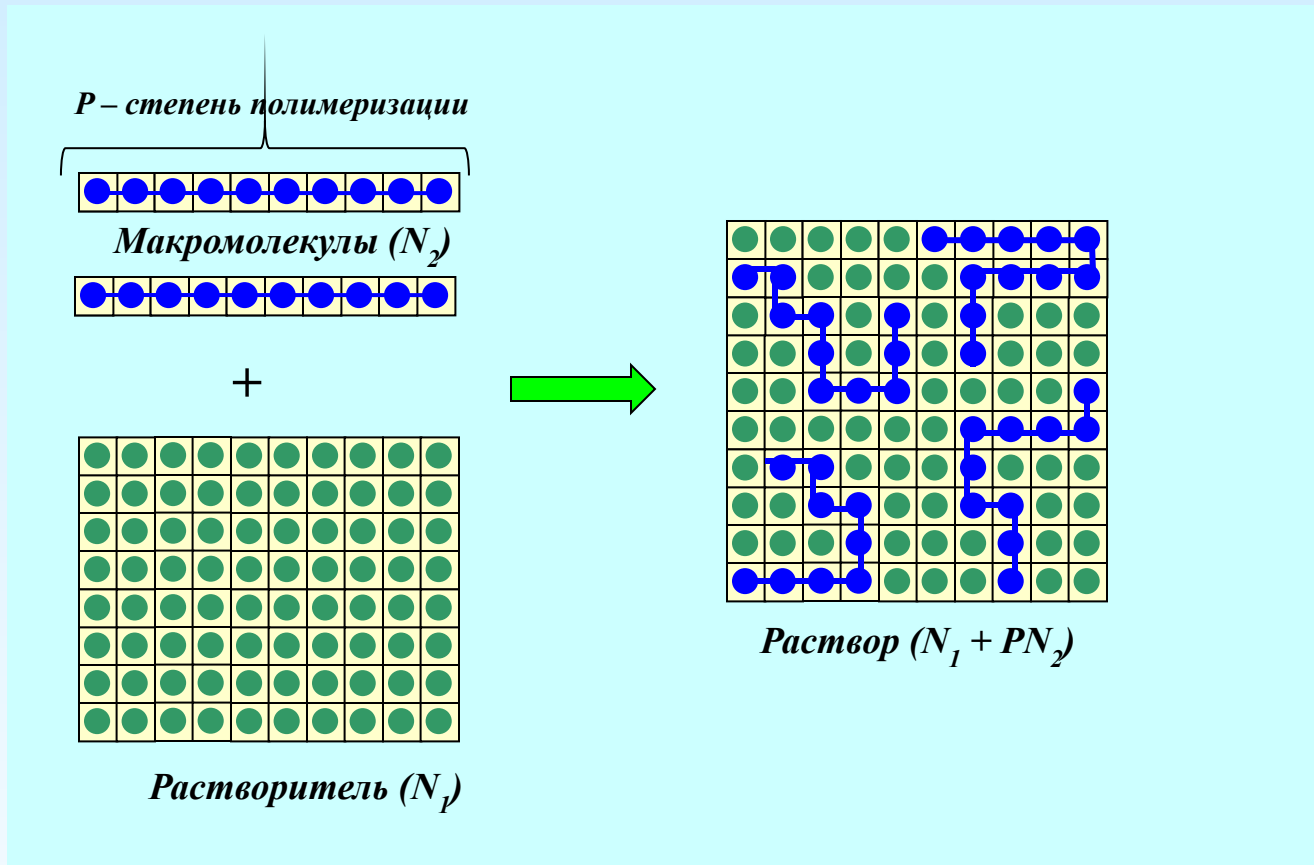


$$\pi = -\frac{\Delta \mu_1}{V_1^0} = -\frac{RT \ln(1 - X_2)}{V_1^0}$$

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



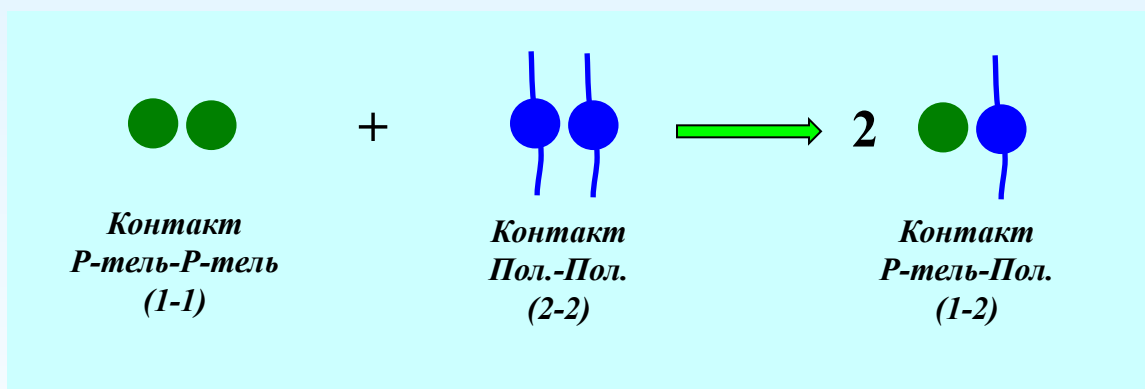
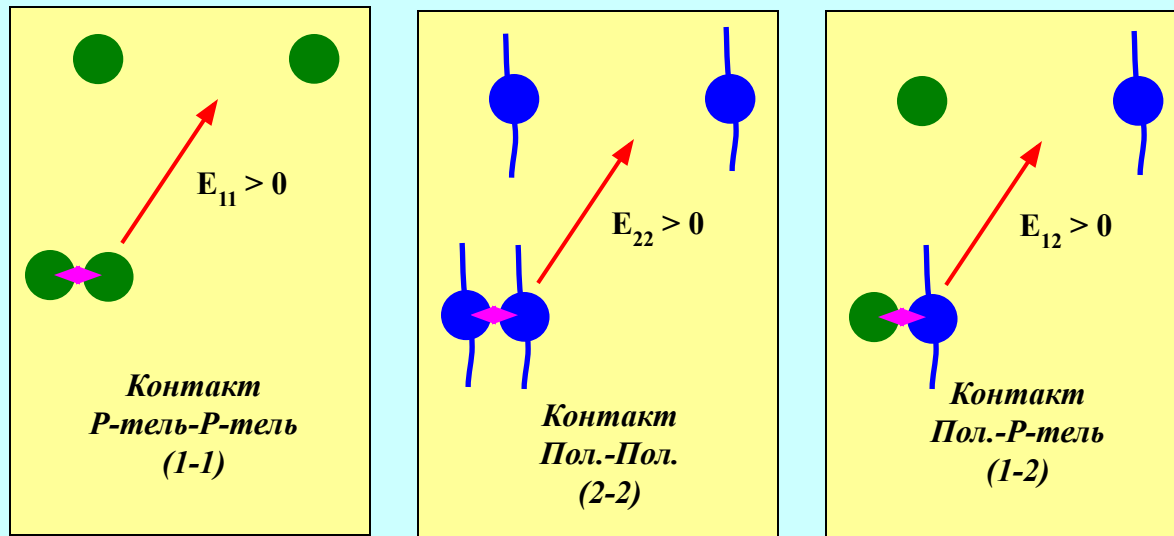
# Уравнение состояния полимерного раствора



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

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

# Энергетический параметр взаимодействия Флори-Хаггинса



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

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

## Уравнение состояния полимерного раствора

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

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

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

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

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

$$A_2 = \frac{\rho_1}{\rho_2^2 M_1} \left( \frac{1}{2} - \chi \right) \quad \pi = RT \left[ \frac{1}{M} C + A_2 C^2 \right] \quad \frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M} + RT A_2 C$$

Таблица 2.2. Параметр термодинамического взаимодействия  $\chi_1$  для некоторых систем полимер — растворитель (при 20—25 °С)

Полимер	Растворитель	$\chi_1$	Полимер	Растворитель	$\chi_1$
Ацетатами- лоза	Нитрометан	0,16—0,47	Полимети- лен	Ксилол	0,34
Бутадиен- стирольный каучук	Бензол	0,4	Полиметил- метакрилат	Диоксан	0,42
	Диоксан	0,54		Бензол	0,44
	Декан	0,67		Ацетон	0,48
Бутилкау- чук	Циклогек- сан	0,43		Бензол	0,50
	Декан	0,52		Хлорбензол	0,60
	Толуол	0,56	Декалин	0,88	
Натураль- ный каучук	Бензол	0,58	Полипропи- леноксид	Бензол	0,12—0,2
	Диоксан	1,55	Полистирол	Бензол	0,44
	Циклогексан	0,39		Хлорбензол	0,45
	Бензол	0,42		Толуол	0,46
	Хлорбензол	0,44		Диоксан	0,51
Диоксан	0,60	Циклогексан		0,52	
Полиакри- лонитрил	Ацетон	1,36	Полисуль- фон	Ацетон	0,72
	Диметил- формамид	0,12—0,29		Фенол	0,05
	Поливинил- ацетат	Бензол	0,39	Метилен- хлорид	0,26
Диоксан		0,41	Диметил- формамид	0,63	
Ацетон		0,42	Полиэтилен	Циклогексан	—0,02
Поливини- ловый эфир	Бензол	0,15		Декан	—0,05
	Диоксан	0,20		Толуол	0,28
	Ацетон	0,75		Бензол	0,36
Поливинил- пиридин	Циклогексан	1,14	Полиэтилен- оксид	Вода	0,22—0,21
	Хлорбензол	0,49	Полиэтил- метакрилат	Хлороформ	—0,22
Поливинил- хлорид	Бензол	0,5		Бензол	0,22
	Диоксан	0,46		Октан	1,26
	Хлорбензол	0,51	Сополимер стирола с:	Метилэтил- кетон	0,43
Ацетон	0,62	акрило- нитрилом			
Полигептен	Бензол	0,77	изобути- леном	Бензол	0,51
Полидиме- тилсилоксан	Толуол	0,49		Бензол	0,42
	Циклогек- сан	0,43	Циклогексан	0,48	
	Бензол	0,48	Толуол	0,42	
Хлорбензол	0,48				
Полиизобу- тилен	Циклогексан	0,39	изопреном (блоксо- полимер)	»	0,4
	Толуол	0,49			
	Бензол	0,74	α-метил- стиролом	»	0,43
Хлороформ	—0,3				
Поли-ε-кап- ролактам	Метилэтил- кетон	0,42	Триацетат- целлюлоза	Диоксан	0,38
	Гексан	1,12		Ацетон	0,45
Полиметил- акрилат	Бензол	0,46			

## Определения $\Theta$ -температуры для данной системы полимер - растворитель

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

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

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

$\Theta$ -температура - критическая температура растворения полимера с бесконечно большой молекулярной массой.

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

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

Таблица 2.3. Значения  $\Theta$ -температур для некоторых систем полимер — растворитель

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

\* Состав смешанных растворителей указан в объемном соотношении компонентов.

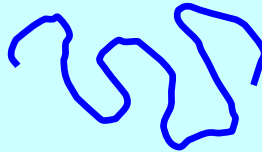
# Набухание полимерного клубка

A



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

B



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

C



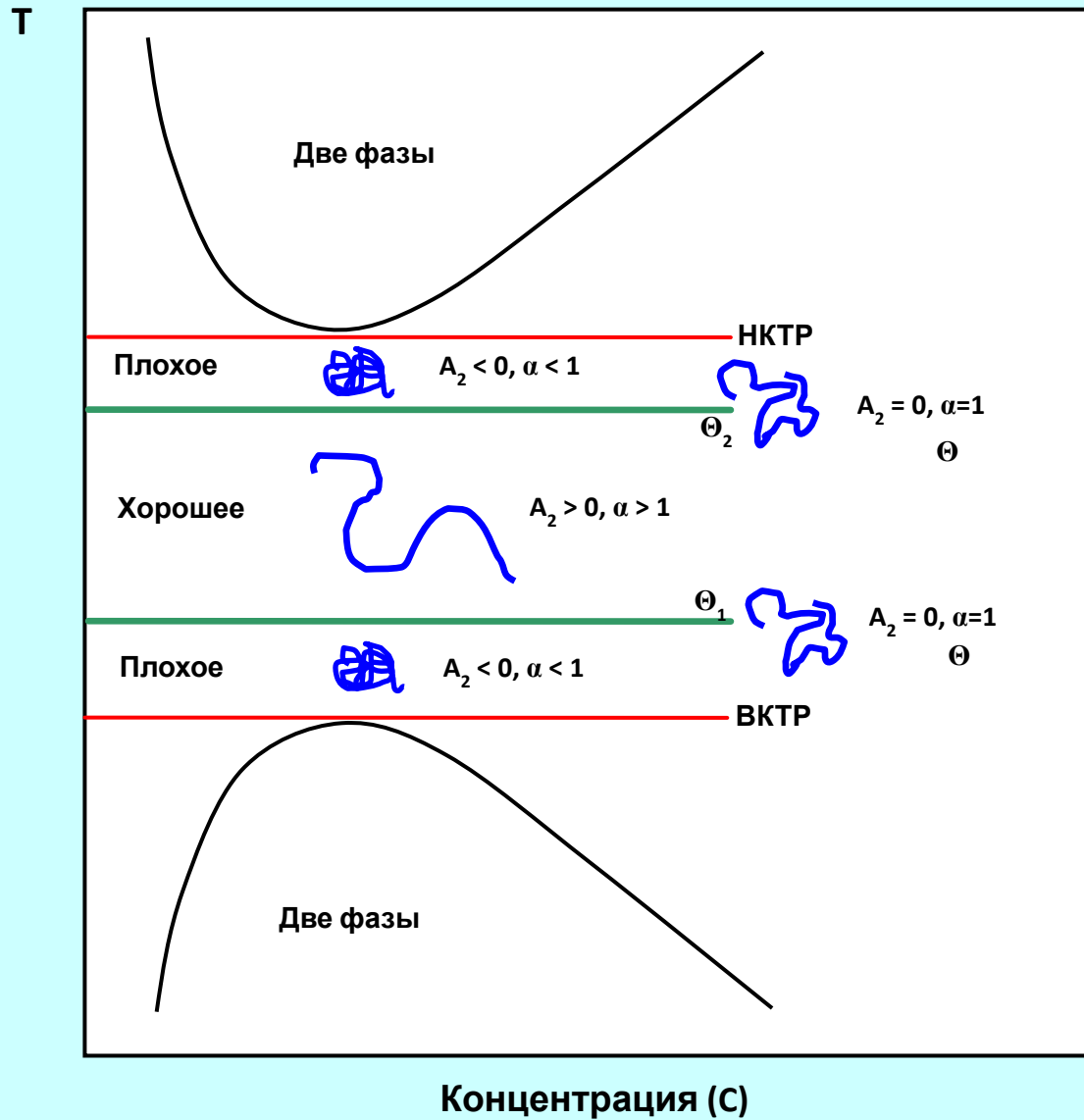
*Хороший P-тель*  
 $A_2 > 0$ ;  
 $\alpha > 1$   
 $\chi < 1/2$   
*Развернутый  
клубок*

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

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

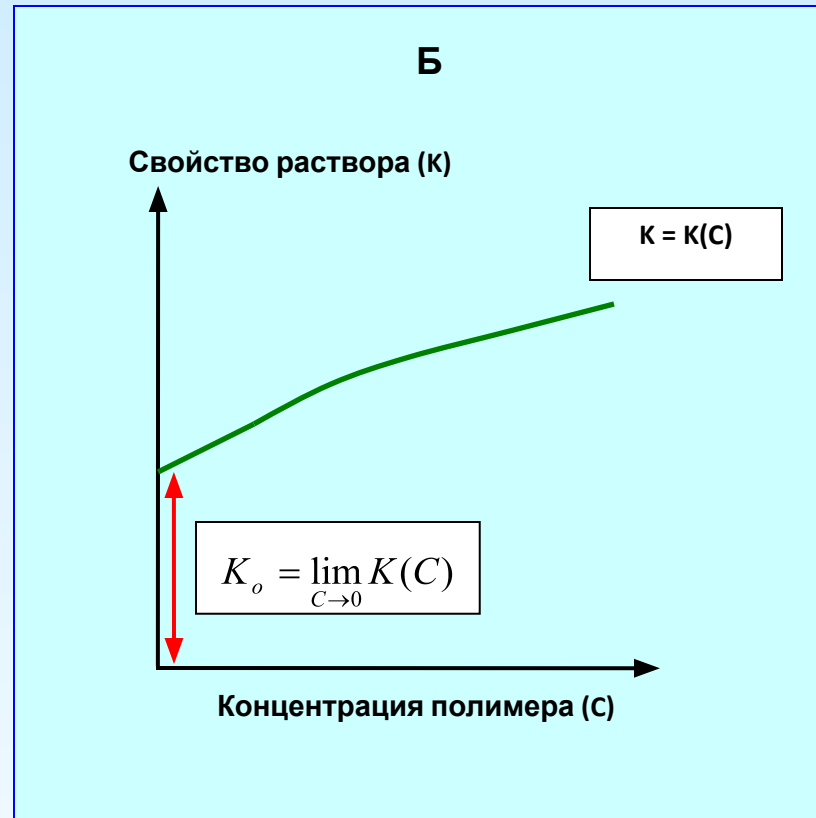
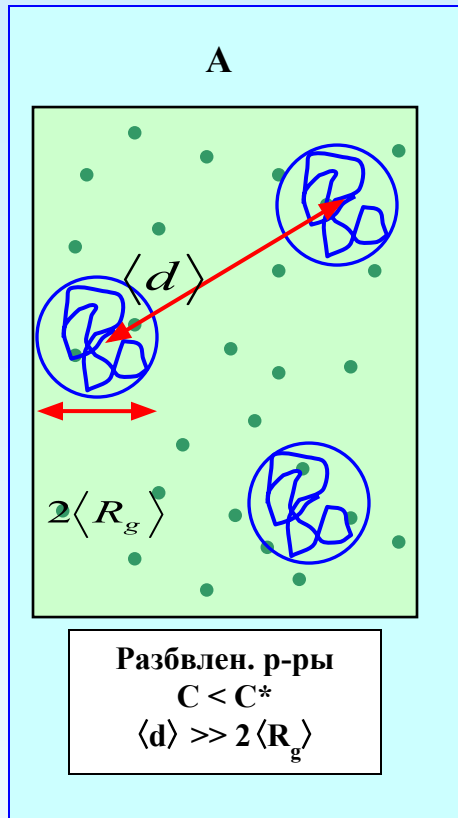
$$\langle R_{g\Theta} \rangle \sim P^{0.5}$$

# Общая картина поведения полимерного клубка в разбавленном растворе





# Общие принципы исследования макромолекул в растворах

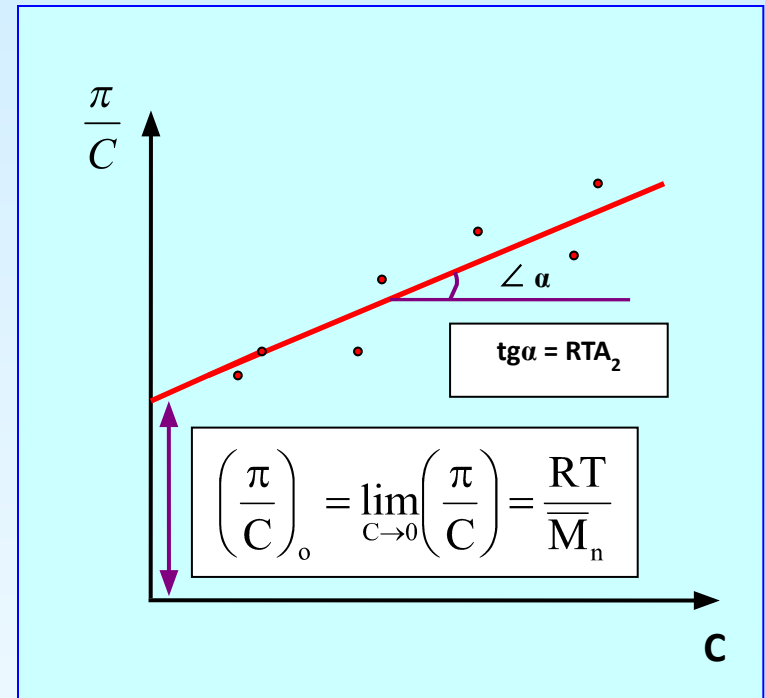
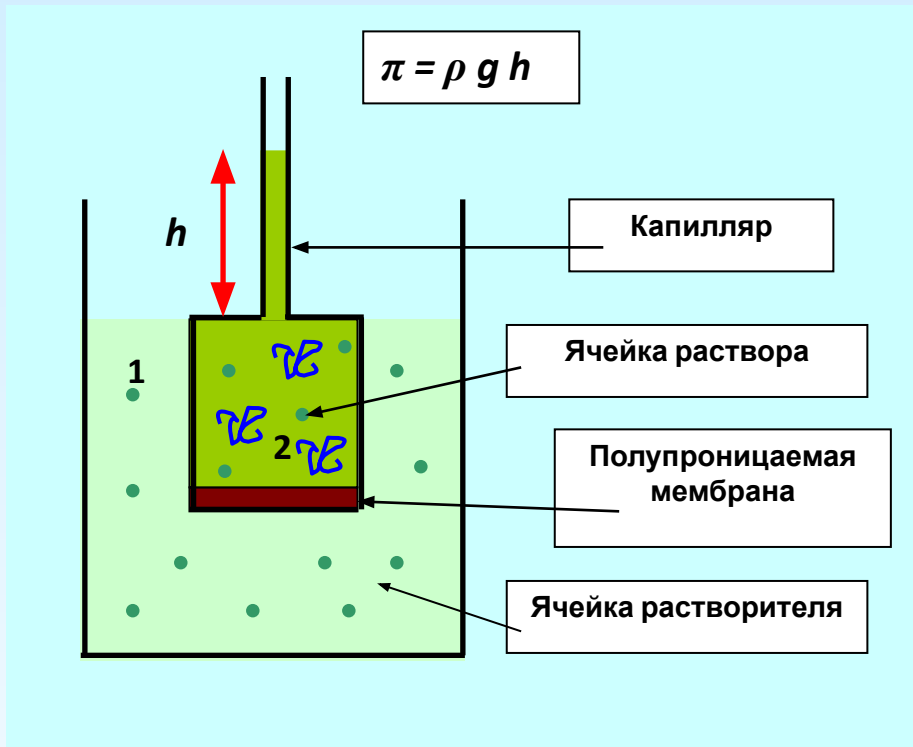


## Задачи исследования полимеров в растворе

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

Определение концентрации кроссовера -  $C^*$ .

# Осмометрия



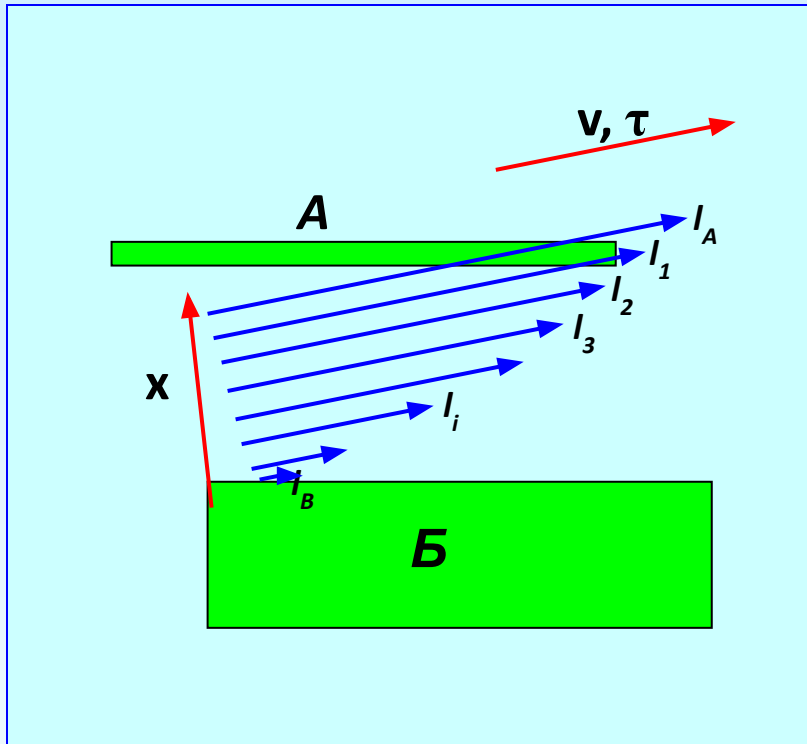
$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M_n} + RTA_2C$$

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

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

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

## Вязкозиметрия – определение вязкости



Закон Ньютона

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

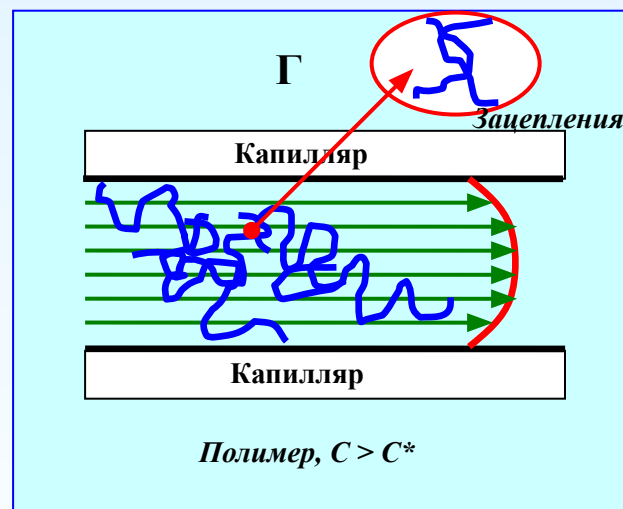
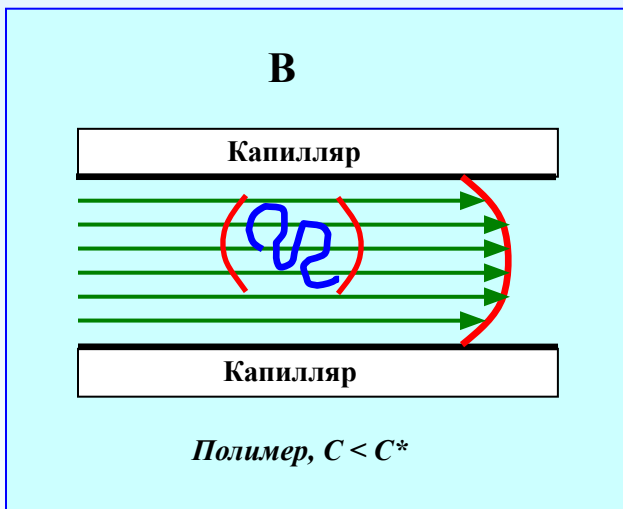
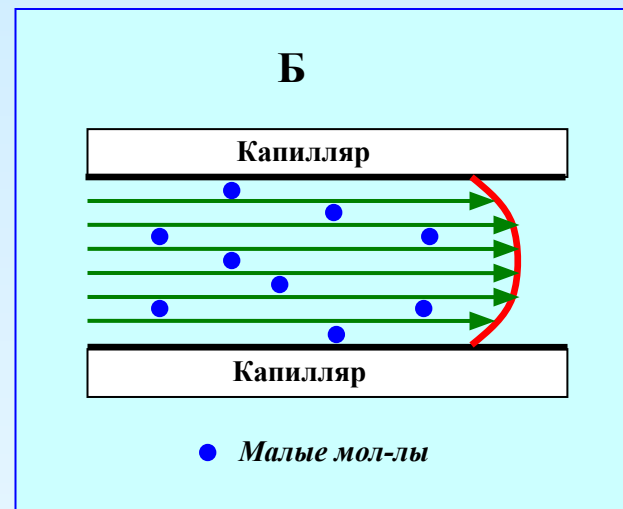
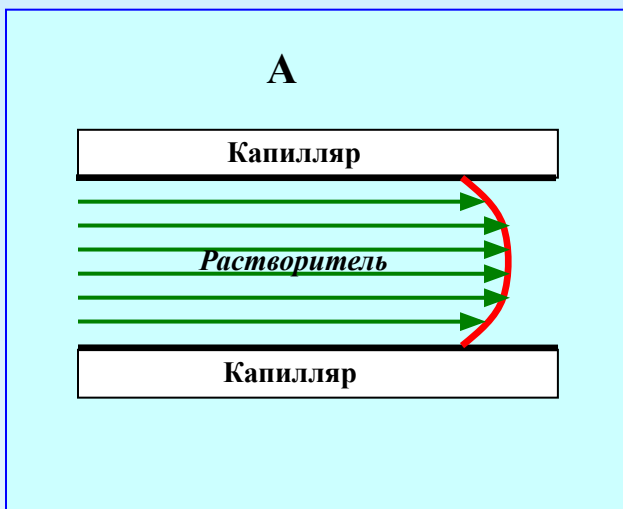
$$\eta = [\text{пуаз}] = [\text{дин} \cdot \text{сек} / \text{см}^2] = [\text{г} / (\text{см} \cdot \text{сек})]$$

0.01 Пуаз = сПуаз

Вязкость воды – 1 сПуаз.

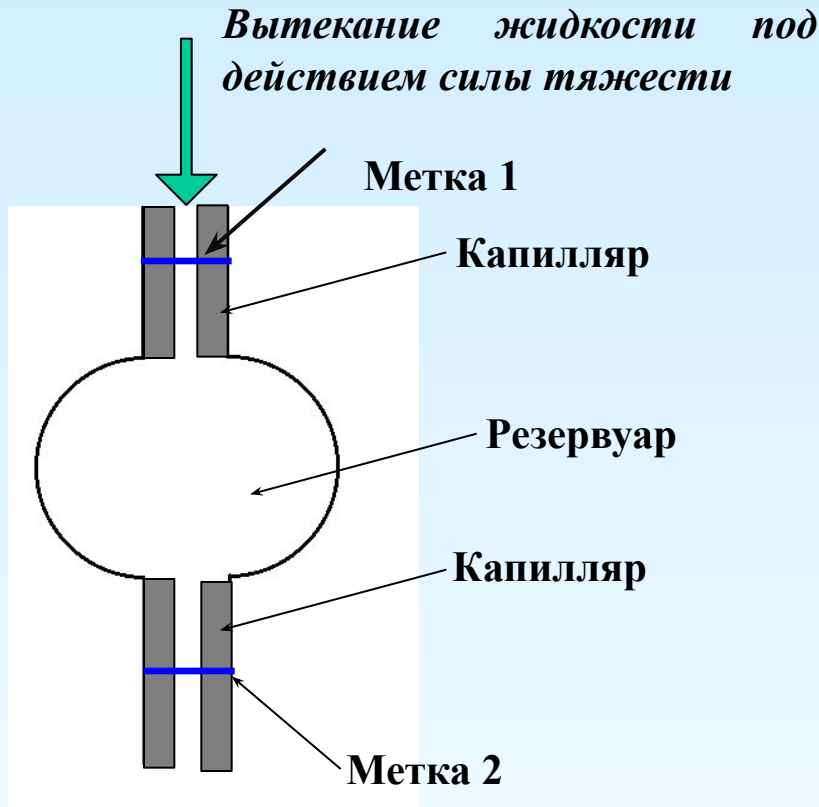
Вязкость – мера внутреннего трения, возникающего при смещении слоёв жидкости относительно друг друга. Это также мера энергии, рассеиваемой в форме теплоты в процессе течения жидкости.

# Вискозиметрия полимерных растворов



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

# Как измеряется вязкость (Как устроен капиллярный вискозиметр)?



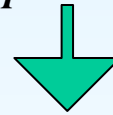
Секундомер

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

## Уравнение Пуазейля для капиллярных вискозиметров

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

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



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

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

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

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

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

*$t$  – время истечения раствора полимера,  $t_0$  – время истечения чистого растворителя*

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

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

*$C$  – весовая концентрация полимера в г/дл или г/см<sup>3</sup>*

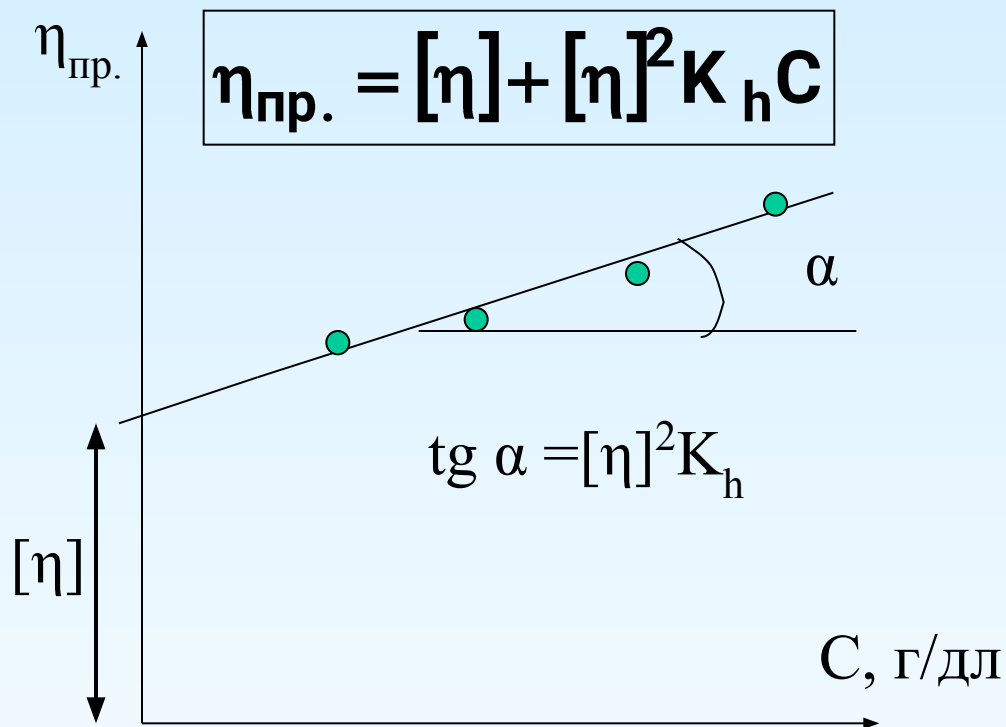
**Единицы измерения – дл/г или см<sup>3</sup>/г; Физический смысл – исключает концентрационный вклад в прирост вязкости**

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

**Единицы измерения – дл/г или см<sup>3</sup>/г; Характеристическая вязкость – это приведенная вязкость при бесконечном разбавлении. Физический смысл – характеризует молекулярные свойства отдельных клубков.**

# Как экспериментально определить характеристическую вязкость?

Уравнение Хаггинса (эмпирическое) для разбавленных растворов незаряженных полимеров:



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

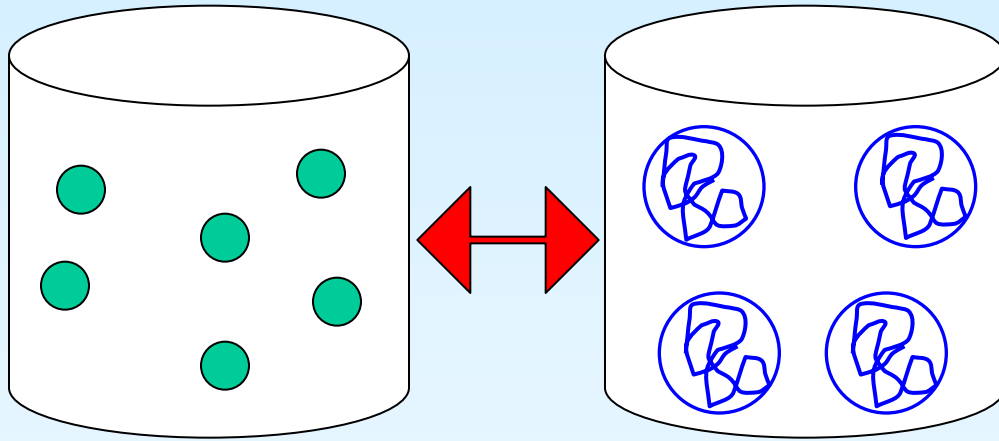
$K_h = 0.2 \div 0.3$  - термодинамически хорошие растворители;

$K_h > 0.5$  - термодинамически плохие растворители;



# Как связана характеристическая вязкость с молекулярной массой и размерами макромолекул?

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

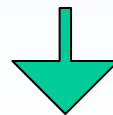


$$\eta_{\text{уд.}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = 2.5\varphi$$

$\varphi$  - объемная доля полимерных клубков в растворе

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

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



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

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

$\Phi$  – постоянная Флори-Фокса

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

Уравнение Флори-Фокса

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

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

# Как из данных вискозиметрии определить коэффициент набухания клубка?

В  $\theta$ -растворителе

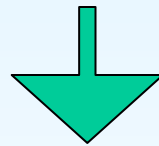
$$[\eta]_{\theta} = \Phi \frac{\langle h_{\theta} \rangle^3}{M}$$

В любом другом растворителе:

Коэффициент набухания  $\alpha$ :


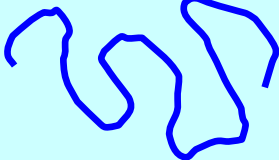
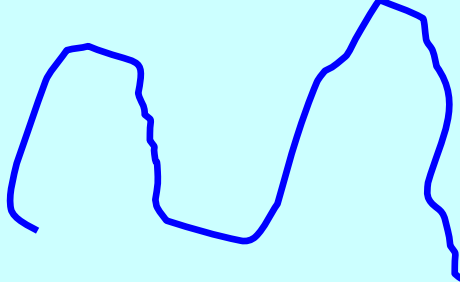
$$[\eta] = \Phi \frac{\langle h \rangle^3}{M} = \Phi \frac{\alpha^3 \langle h_{\theta} \rangle^3}{M}$$

$$\alpha = \frac{\langle h \rangle}{\langle h_{\theta} \rangle}$$



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

# НАПОМИНАНИЕ: коэффициент набухания полимерного клубка

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
		
<p><i>Плохой p-тель</i> <math>A_2 &lt; 0;</math> <math>\alpha &lt; 1</math> <i>Компактная конформация</i></p>	<p><i>θ-p-тель</i> <math>A_2 = 0;</math> <math>\alpha = 1</math> <i>Невозмущенный клубок</i></p>	<p><i>Хороший p-тель</i> <math>A_2 &gt; 0;</math> <math>\alpha &gt; 1</math> <i>Развернутый клубок</i></p>

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

$\alpha$  - коэффициент набухания. Показывает, во сколько раз размеры полимерного клубка больше или меньше по сравнению с  $\theta$ -растворителем

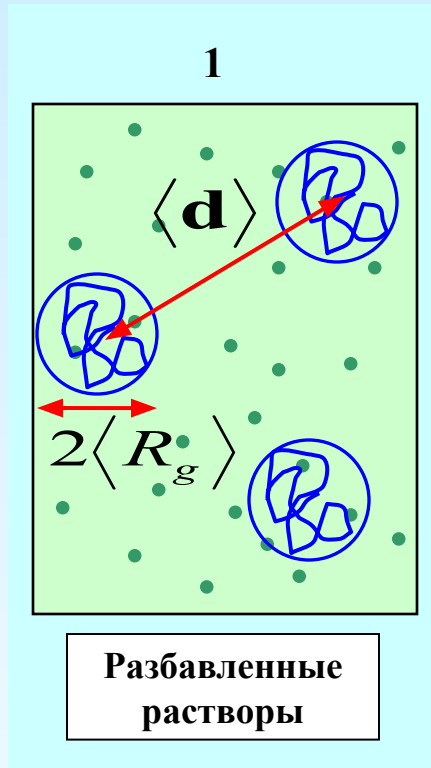
$$\langle h_{\Theta} \rangle \sim \sqrt{M}$$

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

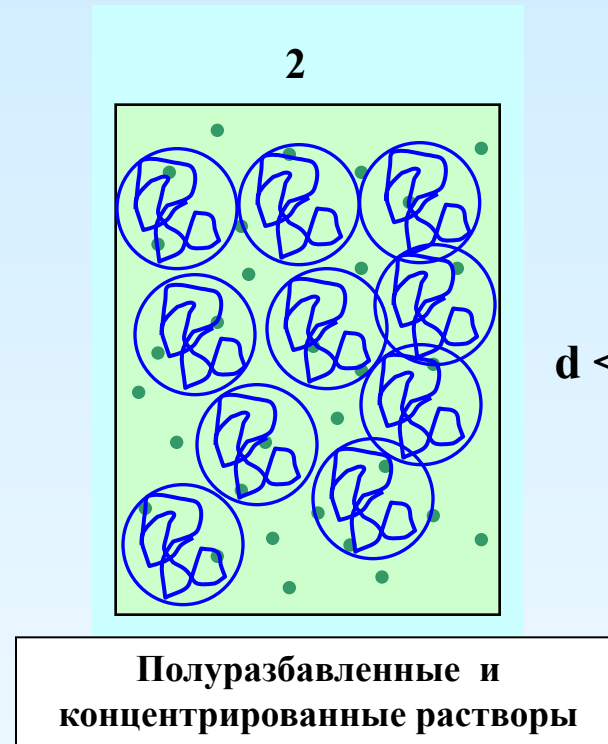
В  $\theta$  - растворителе клубок имеет такие размеры, как если бы растворителя не было вообще. Такие размеры называются «невозмущенными». Когда мы говорили об изолированном клубке, мы говорили о полимере в  $\theta$ -растворителе

# Как из данных вискозиметрии оценить концентрацию кроссовера $C^*$

$$d \gg 2R_G$$



$$d < 2R_G$$



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

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

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



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

# Можно ли из данных вискозиметрии определить молекулярную массу полимера?

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

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



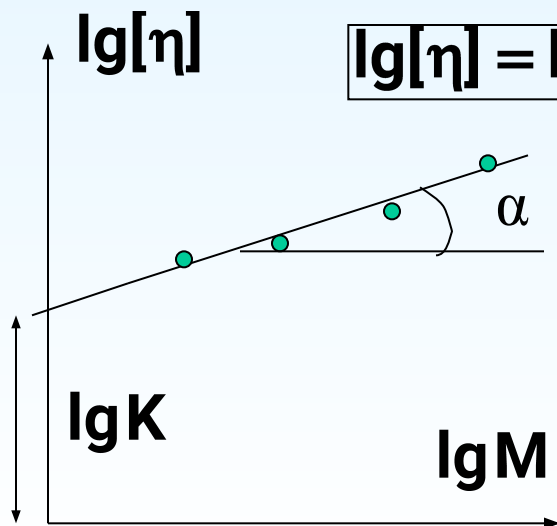
Можно исключить  $\langle h \rangle$  и сделать характеристическую вязкость функцией одной переменной – молекулярной массы  $M$ .

Уравнение Марка-Куна-Хаувинка

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

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

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



$$\lg[\eta] = \lg K + a \lg M$$

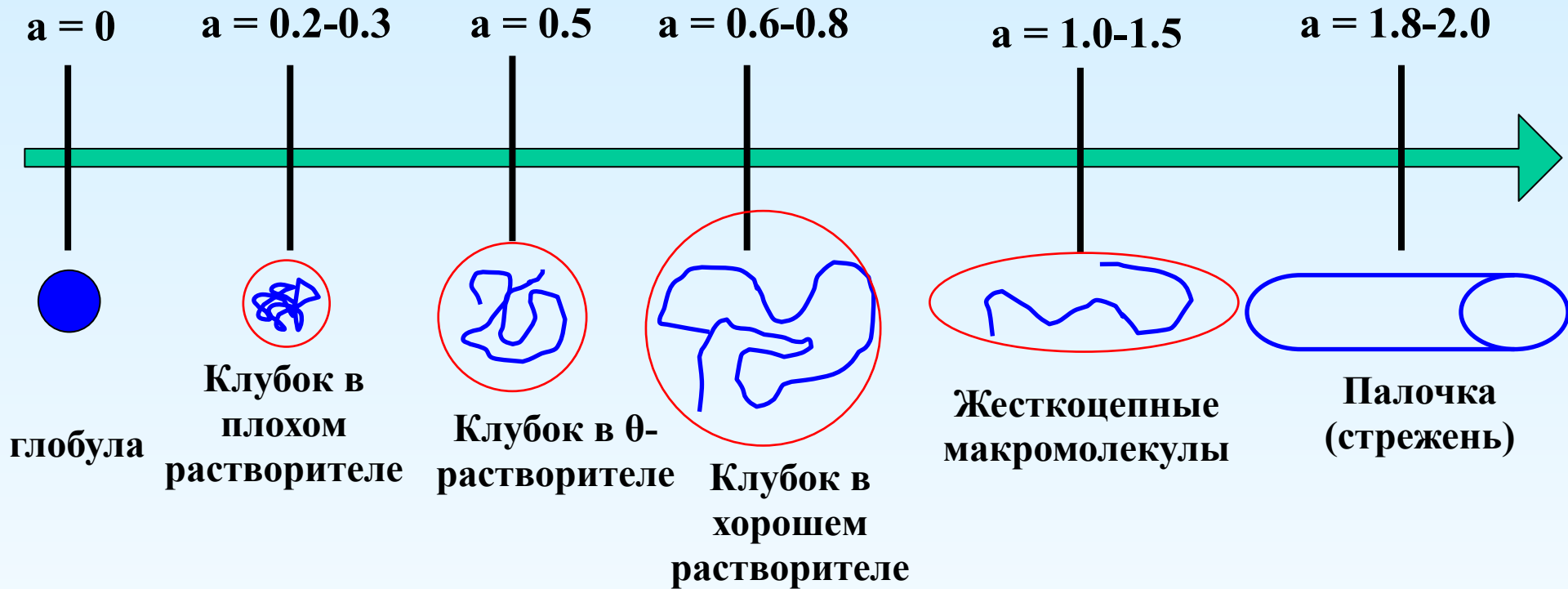
$$\operatorname{tg} \alpha = a$$

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

$\overline{M}_\eta$  - Средневязкостная молекулярная масса

# Как из данных вискозиметрии оценить конформацию макромолекул?

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



Глобула – пространство внутри полимера заполнено самим полимером.

Клубок – пространство внутри полимера заполнено в основном растворителем.

Доказательство для  $\theta$ -растворителя (как пример)

$$[\eta]_{\theta} \sim \frac{\langle h_{\theta} \rangle^3}{M} \quad \langle h_{\theta} \rangle \sim M^{1/2} \quad \longrightarrow \quad [\eta]_{\theta} \sim \frac{M^{3/2}}{M} \sim M^{1/2}$$

# Экспериментальные характеристики биологических макромолекул в растворах:

## Характеристическая вязкость

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



## Вискозиметрия

Уравнение Флори-Фокса

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

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

Коэффициент  
набухания

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

Концентрация  
кроссовера

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

Уравнение Марка-Куна-  
Хаувинка

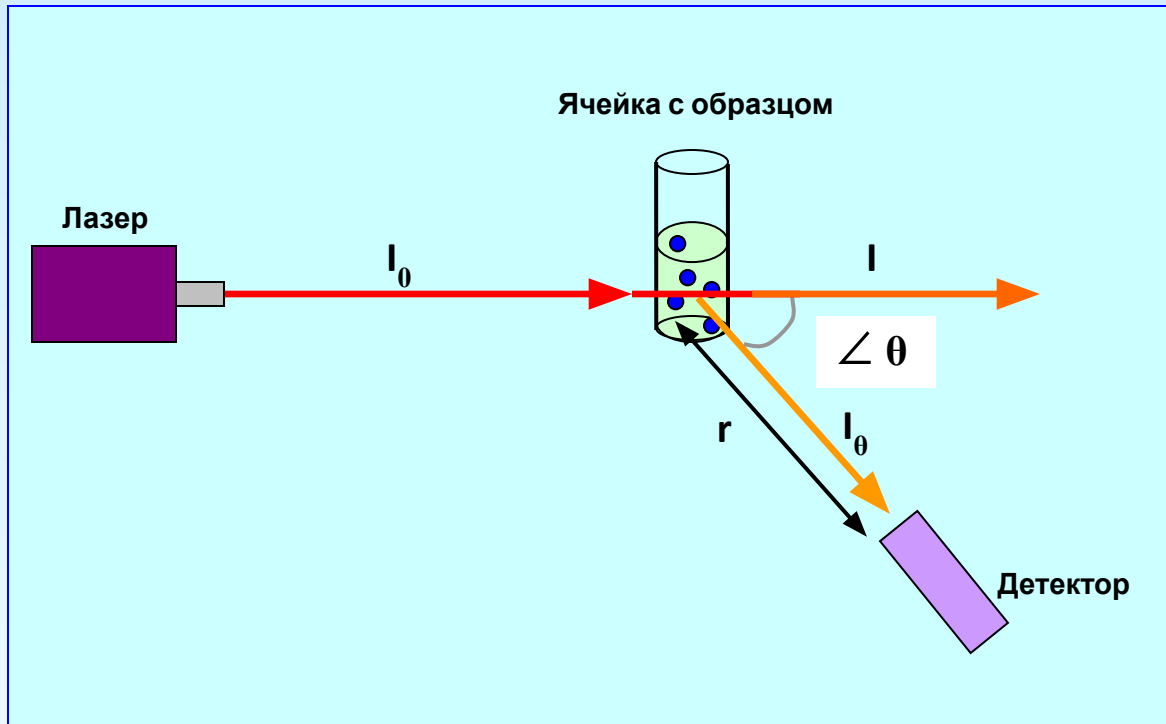
$$[\eta] = KM^a$$

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

Средневязкостная  
молекулярная масса  
(требуется калибровка)

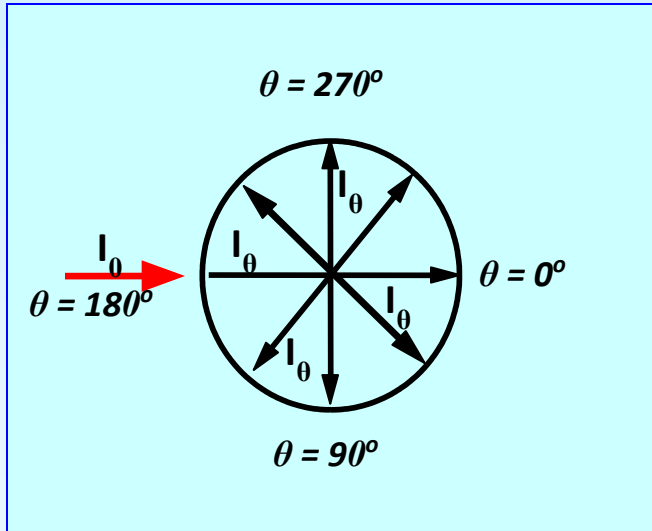
Конформация  
макромолекул  
(из значения  
параметра «а»)

# Метод светорассеяния - принципы



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

# Метод светорассеяния для малых частиц



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

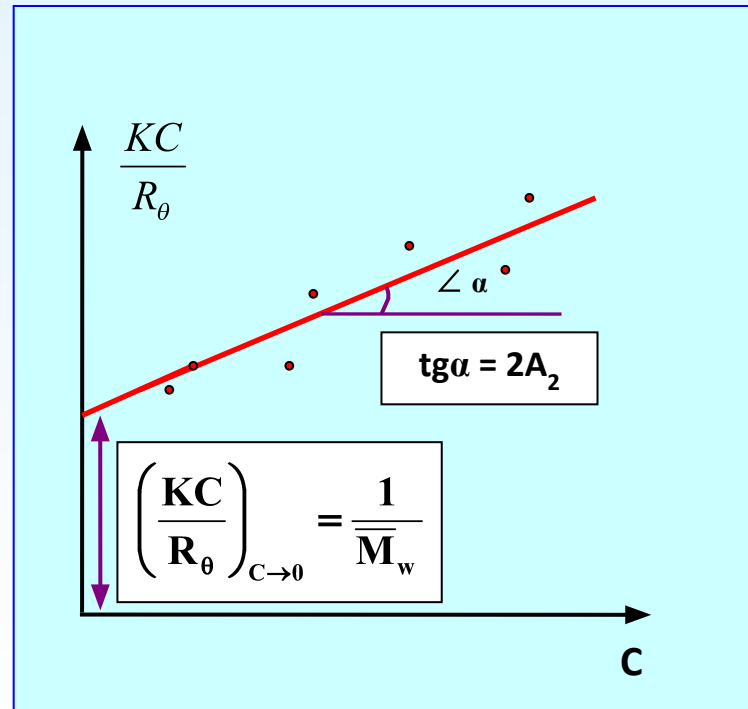
$$R_\theta = KC \frac{RT}{\left(\frac{\partial \pi}{\partial C}\right)}$$

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

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

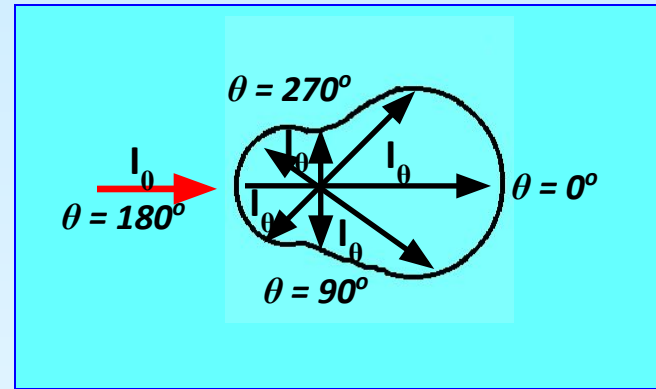
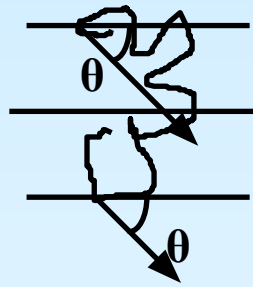
$$R_\theta = KC \frac{RT}{\left(\frac{\partial \pi}{\partial C}\right)} = \frac{KC}{\frac{1}{M} + 2A_2 C}$$

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



# Метод светорассеяния для крупных частиц

$$2R_g > \lambda/10$$



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

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

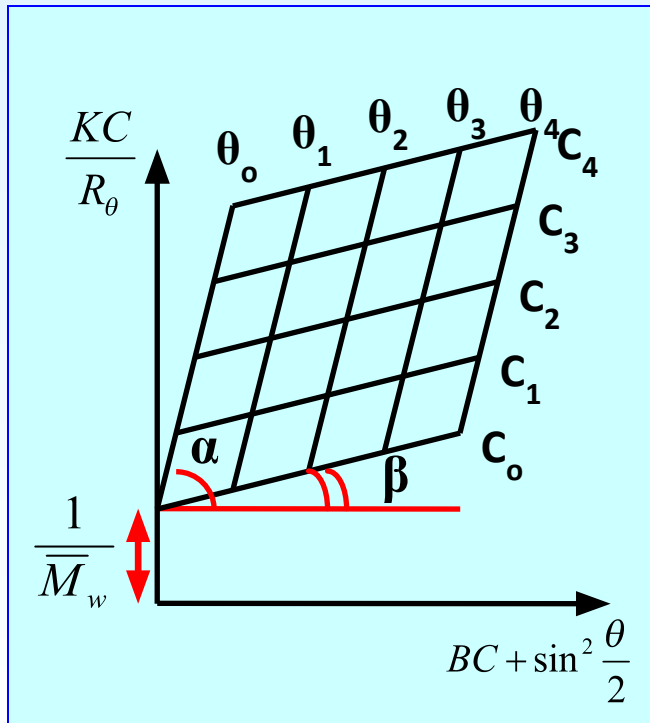


Диаграмма Зимма (двойная экстраполяция):

$$\theta_0 = 0 \quad C_0 = 0;$$

$$\text{tg} \alpha \Rightarrow A_2; \quad \text{tg} \beta \Rightarrow R_g$$

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