



Лекция

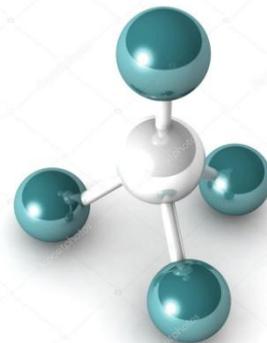
по теме «Молекулярно-массовое распределение»

Лектор: старший преподаватель

Оренбургского государственного университета,

канд. хим. наук

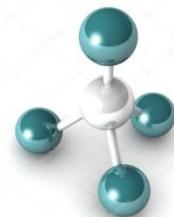
Строганова Елена Алексеевна



Особенностью молекулярной массы полимеров является ее среднестатистический характер. Усреднение суммы молекулярных масс всех молекул полимера (компонентов полимера), отличающихся друг от друга количеством звеньев, а, значит, массой, – проводят либо по массе, либо по их количеству.

Если усреднение ведут по массе, то определяют **среднемассовую молекулярную массу полимера**, которая определяется по следующей формуле:

$$\begin{aligned} \overline{M_M} &= \omega_1 M_1 + \omega_2 M_2 + \omega_3 M_3 + \dots + \omega_x M_x = \\ &= \frac{M_1 N_1}{\sum_i^x M_i N_i} \cdot M_1 + \frac{M_2 N_2}{\sum_i^x M_i N_i} \cdot M_2 + \frac{M_3 N_3}{\sum_i^x M_i N_i} \cdot M_3 + \dots + \frac{M_x N_x}{\sum_i^x M_i N_i} \cdot M_x = \\ &= \frac{\sum_i^x M_i^2 N_i}{\sum_i^x M_i N_i} \end{aligned}$$





где M_i – масса i -го компонента (молекулы), N_i – количество i -го компонента (молекулы)

Если усреднение ведется по числу молекул, то учитывается числовая доля каждого компонента и рассчитывается *среднечисловая молекулярная масса полимера*:

$$\begin{aligned}\overline{M_n} &= n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3 + \dots + n_x M_x = \\ &= \frac{N_1}{\sum_i^x N_i} \cdot M_1 + \frac{N_2}{\sum_i^x N_i} \cdot M_2 + \frac{N_3}{\sum_i^x N_i} \cdot M_3 + \dots + \frac{N_x}{\sum_i^x N_i} \cdot M_x = \\ &= \frac{\sum_i^x M_i N_i}{\sum_i^x N_i} = \frac{1}{\sum_i^x \frac{\omega_i}{M_i}}\end{aligned}$$

Как правило, $\overline{M}_M > \overline{M}_n$, и отношение $\overline{M}_M / \overline{M}_n$ называют *степенью полидисперсности*.

Экспериментальные методы определения молекулярной массы полимера

Методы определения молекулярной массы полимера основаны на определении *коллигативных* свойств растворов полимера. При этом допускается, что раствор полимера подчиняется законам идеальных систем.

Коллигативными называют свойства растворов, не зависящие от химической природы растворенного вещества, а зависящие только от количества растворенных частиц (кинетических единиц) и их теплового движения.

К коллигативным свойствам относят:

- понижение* P насыщенного пара растворителя над раствором (по сравнению с чистым растворителем);
- повышение* $T_{кип}$ раствора (по сравнению с чистым растворителем);
- понижение* $T_{замерз}$ раствора (по сравнению с чистым растворителем);
- возникновение *осмотического давления* (π);
- диффузия*.

Соответственно, суть методов определения средней молекулярной массы полимера заключается в измерении одного из коллигативных свойств при различных сколь угодно малых концентрациях вещества в растворе с последующей интерполяцией полученной зависимости к «нулевой концентрации», т.е. бесконечно малой концентрации полимерного вещества, при которой раствор приобретает свойства истинного раствора.

В зависимости от выбранного коллигативного свойства и, соответственно, метода, определяется либо среднemasсовая M , либо среднечисловая M .

1. Осмометрический метод

Основан на законе Вант-Гоффа, описывающем процесс одностороннего проникновения молекул растворителя через полупроницаемую мембрану, не пропускающую молекулы растворенного вещества.

Осмотическое давление π пропорционально числу молекул вещества в единице объема раствора; M определяется, как коэффициент, связывающий весовую и мольную концентрации.

$$\pi V = \nu RT$$

$$\pi = CRT$$

$$C = \frac{m}{V_{p-pa} M}$$

$$C_B = \frac{m}{V_{p-pa}}$$

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

$$\pi = \frac{m}{V_{p-pa} M} \cdot RT = \frac{m}{V_{p-pa}} \cdot \frac{RT}{M} = \frac{M \cdot \nu}{V_{p-pa}} \cdot \frac{RT}{M} = C_n RT$$

$$C_n RT = \frac{C_B}{M} RT$$

$$M = \frac{C_B}{C_n}$$



Таким образом, задача сводится к нахождению мольной концентрации раствора вещества с известной весовой концентрацией.

С другой стороны, стремление молекул к самопроизвольному проникновению через мембрану определяется разностью химических потенциалов растворителя в различных частях системы, разделенных перегородкой, причем $\mu > \mu_0$.

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a$$

$$\pi = - \frac{\Delta \mu}{V_0}$$

Т.о. осмотическое давление зависит от термодинамических свойств растворенного вещества: сегменты полимерных цепей ведут себя как самостоятельные кинетические единицы, что приводит к кажущемуся увеличению концентрации раствора и, как следствие, к увеличению осмотического давления.

Учет вышеперечисленных особенностей внесли Флори и Хаггинс: они дополнили запись закона Вант-Гоффа т.н. **вириальными коэффициентами** (коэффициенты, зависящие от удельной массовой концентрации раствора):

$$\frac{\pi}{C_B} = RT(A_1 + A_2 C_B + A_3 C_B^2 + \dots)$$

где $A_1, A_2, A_3 \dots$ – это вириальные коэффициенты



$$A_1 = \frac{1}{M}$$

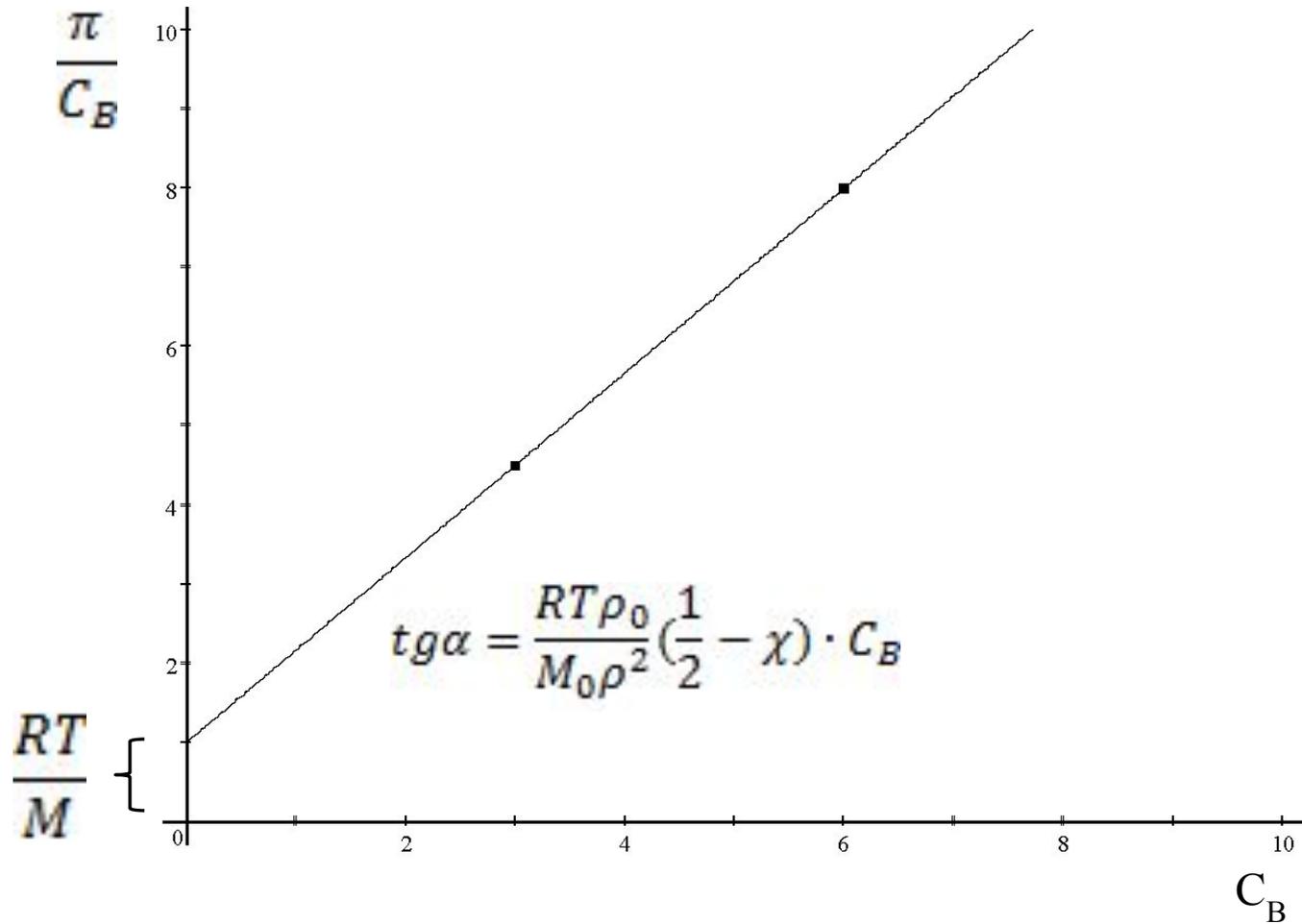
$$A_2 = \frac{\rho_0}{M_0 \rho^2} (1 - \chi)$$

$$A_3 = \frac{\rho_0}{3M_0 \rho^3}$$

где ρ_0 и M_0 – плотность и молекулярная масса растворителя; ρ и M – плотность и молекулярная масса раствора; χ – параметр взаимодействия Флори-Хаггинса (отражает энтропию взаимодействия полимера с растворителем).

Поскольку коллигативные свойства изучаются для сильно разбавленных растворов, $C \rightarrow 0$, отсюда $C^n \rightarrow 0$ (можно пренебречь) и в уравнении остаются только первые 2 члена:

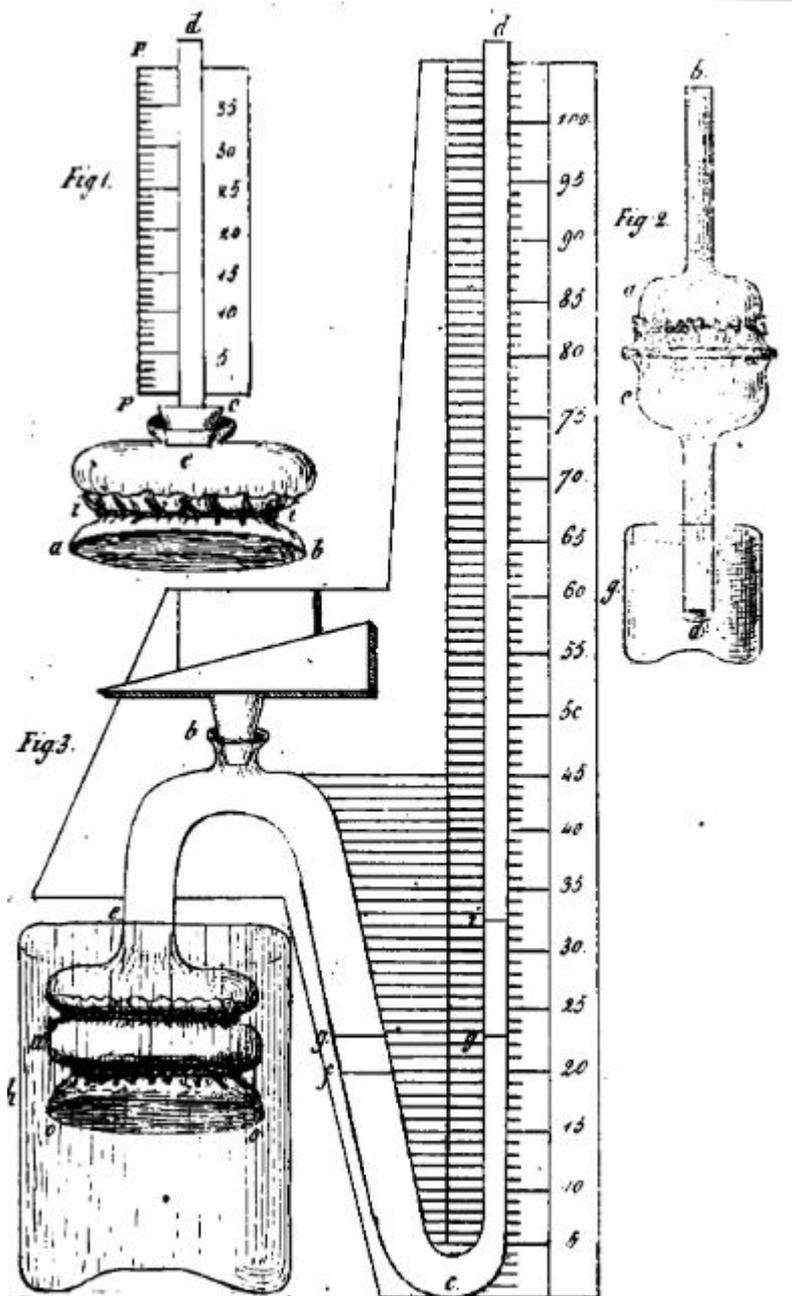
$$\frac{\pi}{C_B} = \frac{RT}{M} + \frac{RT\rho_0}{M_0\rho^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \cdot C_B$$

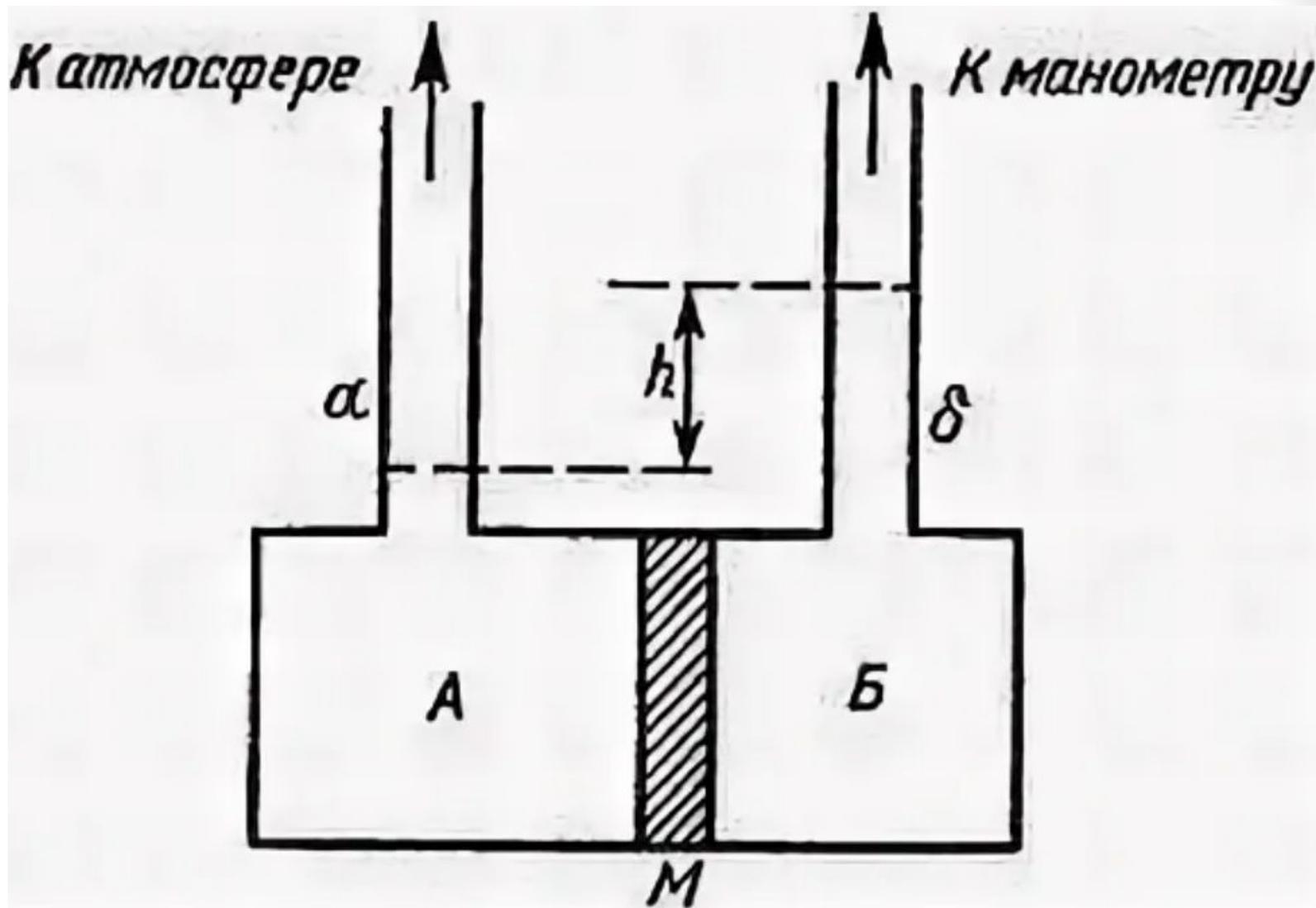


Аппаратурное оформление:



Статический осмометр





Динамический осмометр
Вагнера

И в статическом, и в динамическом методах измеряют избыточное давление, которое должно быть приложено к раствору, чтобы предотвратить его самопроизвольное разбавление диффундирующим растворителем.

Статический метод: осмотическое давление уравнивается гидростатическим давлением столба жидкости в результате проникновения молекул растворителя через мембрану в раствор. Отсчет производится после установления постоянного уровня в капилляре.

Достоинство: равномерное распределение низкомолекулярных примесей по обеим сторонам мембраны, что не оказывает влияния на результаты измерений.

Недостатки: 1) длительность эксперимента (5-8 часов)

2) частичная адсорбция полимера на мембране (что влияет на результат).

Динамический метод: осмотическое давление определяется путем отслеживания скорости движения мениска в капилляре в зависимости от приложенного внешнего давления. Строят зависимость v от P и экстраполируют к нулю ($v = 0$).

Достоинство: меньше ошибка за счет отсутствия адсорбции

Недостатки: 1) сложное аппаратное оформление;

2) на результаты влияют примеси низкомолекулярных соединений.

2. Вискозиметрический метод

Методом вискозиметрии определяется средневязкостная молекулярная масса (отличающаяся от среднемассовой и среднечисловой молекулярной массы).

Этот метод широко распространен ввиду простого аппаратного оформления, но для его применения нужны значения констант взаимодействия данного растворителя с данным полимером (что приведено далеко не всегда в литературных источниках).

Определение молекулярной массы полимера методом вискозиметрии основано на зависимости характеристической вязкости от концентрации и молекулярной массы.

Существует следующая взаимосвязь между характеристической, удельной и динамической вязкостью.

$$\frac{\eta_{уд}}{C} = [\eta] + K' [\eta]^2 C$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость, $\eta_{уд}$ – удельная вязкость, K' – константа взаимодействия полимера с растворителем, C – концентрация раствора полимера.

$$\eta_{уд} = \eta_{отн} - 1$$

$$\eta_{отн} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

где η – динамическая вязкость раствора полимера, η_0 – динамическая вязкость растворителя.

А поскольку динамическая вязкость в свою очередь зависит от времени истечения раствора через капилляр вискозиметра по закону Пуазейля, то получается, что относительная вязкость соответствует соотношению времен истечения раствора и растворителя:

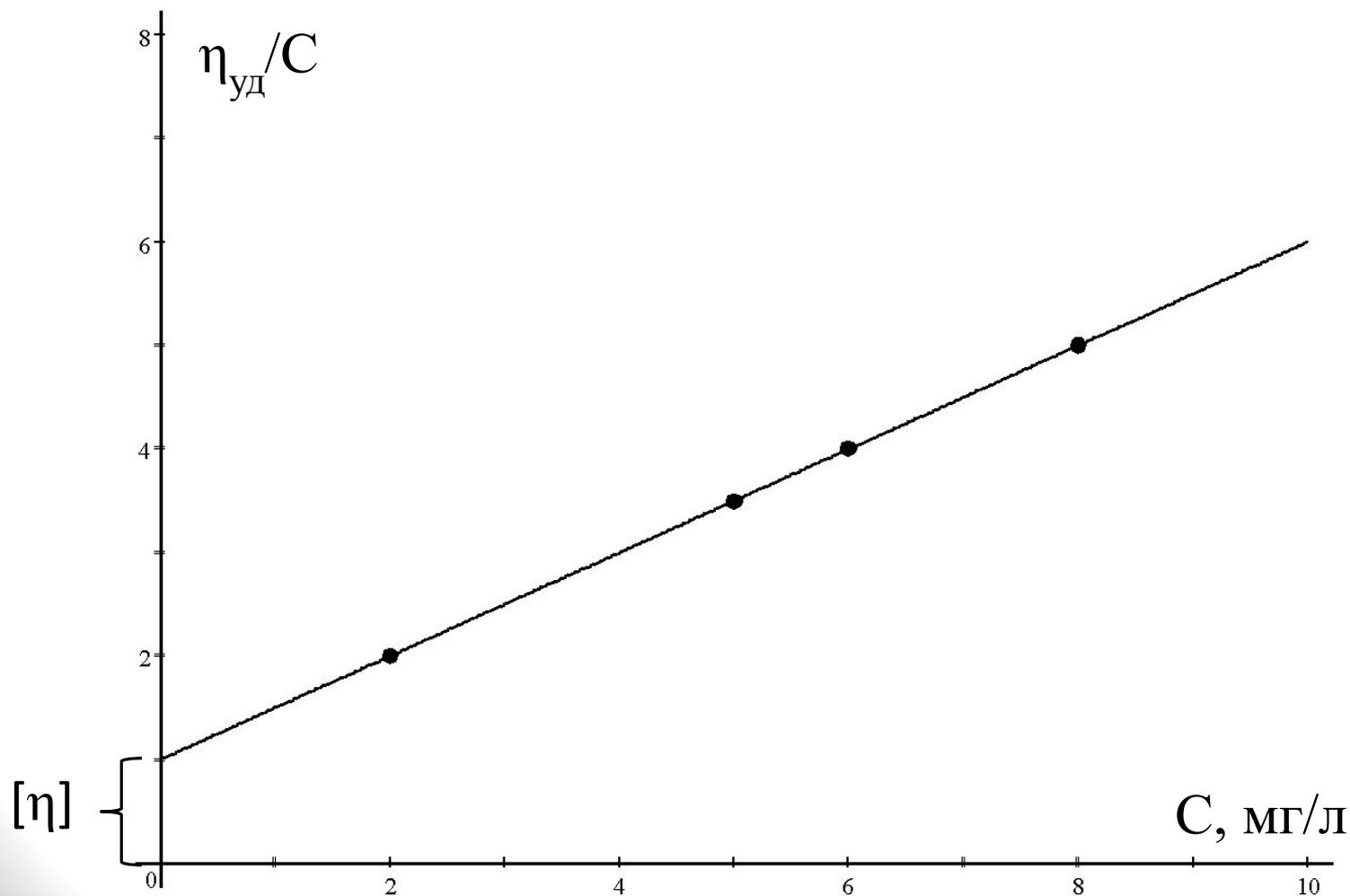
$$\eta = \frac{4\pi r^4 \Delta p \tau}{8Vl}$$

где r и l – радиус и длина капилляра, V – объем истекаемого раствора, Δp – перепад давления на концах капилляра, τ – время истечения раствора.

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\tau}{\tau_0}$$

где τ и τ_0 – время истечения раствора и растворителя соответственно.

Экспериментально измеряется время истечения, определяется относительная, а затем удельная вязкости и затем строится зависимость $\eta_{\text{уд}}/C$ от C , откуда определяется характеристическая вязкость $[\eta]$:



Аппаратурное оформление: вискозиметр Оствальда (определяется время истечения через капилляр) или вискозиметр Убеллоде (определяется давление).

Выход на молекулярную массу осуществляется по уравнению Марка-Куна-Хаувинка:

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

где K – эмпирическая константа, зависящая от природы взаимодействия вещества и растворителя, α – показатель степени свернутости макромолекул (гибкость цепи)

Недостатки метода:

1. Тщательность термостатирования ($\pm 0,02$ C)
2. Зависимость от параметров K и α (которые находятся для полимеров данного типа по отношению к различным растворителям, прибегая к альтернативным методам измерения молекулярной массы)
3. Применяется только для линейных гибких полимеров.

3. Метод седиментации («ультрацентрифуги»)

Основан на измерении скорости седиментации макромолекул в зависимости от центробежного ускорения по закону Стокса. Суть метода сводится к определению константы седиментации, которая прямо пропорциональна молекулярной массе.

Из закона Стокса выводится следующая зависимость молекулярной массы от константы седиментации.

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2(\rho - \rho_0)\omega^2 x}{\eta}$$

где x – расстояние, пройденное падающей частицей за время τ ; $\omega^2 x$ – центробежное ускорение (ω – угловая скорость вращения, x – расстояние до оси вращения); ρ и ρ_0 – плотности раствора и растворителя; η – вязкость среды.

Заменяя η на $f_0/6\pi r$ (для сферических частиц, где f_0 – коэффициент трения), получаем:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{2}{9} \cdot \frac{6\pi r^3 \rho N_A (1 - \frac{\rho_0}{\rho}) \omega^2 x}{f_0 N_A}$$

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{[4/3 \cdot \pi r^3 \rho N_A] (1 - \frac{\rho_0}{\rho}) \omega^2 x}{f_0 N_A} = \frac{M \cdot (1 - \frac{\rho_0}{\rho}) \omega^2 x}{f_0 N_A}$$

Коэффициент трения f_0 можно выразить через коэффициент диффузии:

$$f_0 = \frac{kT}{D} = \frac{RT}{N_A D}$$

$$f_0 N_A = \frac{RT}{D}$$

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{MD \cdot (1 - \frac{\rho_0}{\rho}) \omega^2 x}{RT}$$

Если далее принять $(dx/dt)/(\omega^2 x)$ за S , называемой константой седиментации (в пределе для растворов с $C \rightarrow 0$), а $\rho = 1/\bar{V}$ (парциальный удельный объем), то получаем зависимость, называемую уравнением Сведберга:

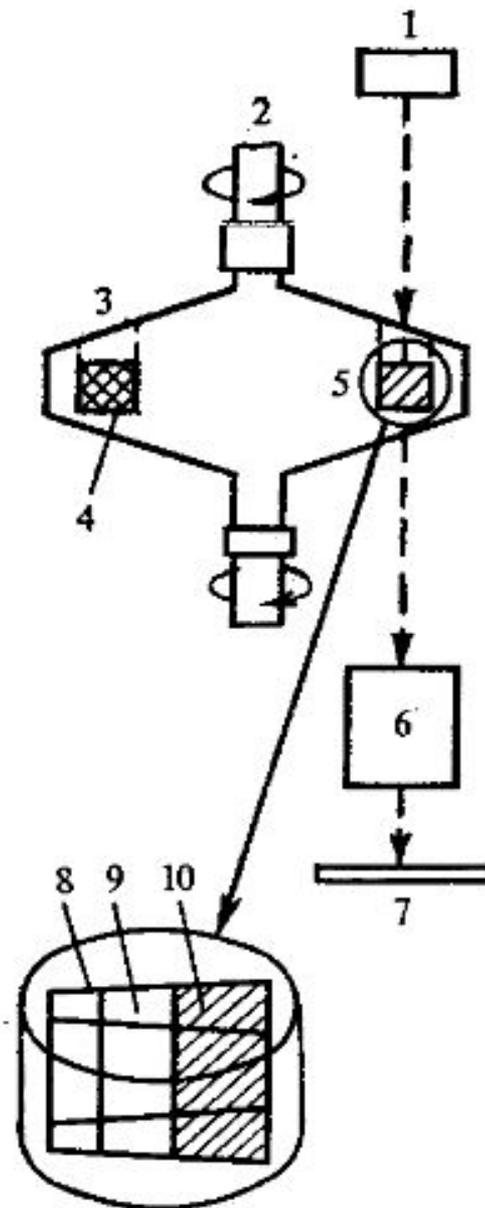
$$M = \frac{RTS}{D(1 - \bar{V}\rho_0)}$$

S определяет скорость оседания, отнесенную к единице силового поля, и принимает значения от 2 (для $M = 10\,000$) до 200 (для $M = 10\,000\,000$). За единицу измерения S принят 1 сведберг, равный $10^{-13} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{дин}^{-1}$.



Ультрацентрифуга Думанского-Сведберга

1 – источник света, 2 – вал 3 – ротор, 4 – противовес, 5 – кювета с образцом, 6 – оптическая анализирующая система, 7 – регистратор, 8 – мениск, 9 – растворитель, 10 – вещество.



Направление седимента

Скорость седиментации определяют оптическим методом, наблюдая изменения во времени светопоглощения или показателя преломления (последнее предпочтительнее. Раствор гомогенных молекул дает четкую границу седиментации (если система многокомпонентная, то таких границ получается множество и они накладываются друг на друга и смазывают общую границу распределения вещества). По мере оседания макромолекул меняется коэффициент преломления по высоте кюветы, находящейся на пути луча. При этом dn/dx пропорционально dC/dx .

Скоростные центрифуги позволяют по скорости седиментации определять не только M_m , но и получать информацию о распределении молекул по молекулярным массам, а также о форме молекул.