

**КИЇВСЬКИЙ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

**РОЗЧИНИ ПОЛІМЕРІВ
Методичні вказівки та завдання**

Автор - Н.П.Мельник, канд.хім. наук, доцент

Рецензенти: Л.М Момот, к.х.н., доцент кафедри хімії
природничого факультету НУ "Києво-
Могилянська академія"
М.Л Малишева, к.х.н., доцент кафедри
фізико-хімії хімічного факультету
КНУ імені Тараса Шевченка.

*Рекомендовано до друку
вченою радою хімічного факультету
(протокол №3 від 25.10.2017 року)*

м. Київ - 2017

ЗМІСТ

Вступ	
1. Особливості початкової стадії розчинення полімерів, явище набрякання.	5
2. Основні статистичні характеристики макромолекул полімерів та їх будова.	10
3. Стани розчинів полімерів. Розведені, напіврозведені та концентровані.	15
4. Фазові рівноваги в системі полімер-розчинник.	18
5. Молекулярна маса полімерів та молекулярно-масовий розподіл.	22
6. Експериментальні методи визначення молекулярної маси.	23
Література	37

ВСТУП

Основою хімії високомолекулярних сполук (ВМС) є встановлення взаємозв'язків між структурою полімерів і їх властивостями. Для встановлення таких взаємозв'язків необхідним є визначення молекулярних характеристик полімерних молекул, таких як молекулярна маса, характер молекулярно-масового розподілу, розміри, форма і жорсткість окремих макромолекул, саме ці характеристики можна отримати при вивченні розчинів полімерів. Дослідження поведінки макромолекул в розчинах важливо не тільки для визначення їх молекулярних характеристик, але має і самостійне значення, так як багато полімерів використовуються або переробляються в розчиненому вигляді. Тобто, знання закономірностей поведінки макромолекул в розчинах важливо як з теоретичної, так і з практичної точок зору.

Розчини полімерів – це складні фізико-хімічні системи, термодинамічно стійкі, гомогенні та зворотні, які утворюються спонтанно при змішуванні полімерів і низькомолекулярних рідин. Завдяки великій молекулярній масі молекули ВМС у розчинах за розмірами відповідають розмірам частинок високодисперсних систем –100 нм, частіше 40 – 80 нм, тому властивості розчинів схожі на властивості колоїдних розчинів: мала швидкість дифузії макромолекул, здатність до діалізу, ультрафільтрації та розсіювання світла. У зв'язку з цим, розчини полімерів тривалий час помилково вважали дисперсними системами. Розчинність полімерів залежить від хімічної будови їх ланцюгів, природи розчинника і температури. Внаслідок гнучкості макромолекул в їх розчинах з'являється відома незалежність руху окремих частин молекули, що відбивається на багатьох вимірюваних властивостях. Тому, для розчинів полімерів характерні дуже висока в'язкість, сильна залежність в'язкості від концентрації, а також ряд термодинамічних аномалій в порівнянні з розчинами низькомолекулярних сполук. Внаслідок малої швидкості дифузії макромолекул ВМС спостерігається дуже повільне наближення до рівноважного стану при змішуванні і утворення розчинів

полімерів відбувається через стадію набрякання полімеру. Тобто, можна виділити основні особливості розчинів полімерів:

1. Явище набрякання на початковій стадії розчинення.
2. Дуже висока в'язкість розчинів.
3. Відхилення від закону Рауля та закону Вант-Гоффа.
4. Спільність з дисперсними (колоїдними) системами - по молекулярно - кінетичним характеристикам (низька швидкість дифузійних процесів, послаблений броунівський рух, седиментація) та оптичними властивостями (значне світлорозсіювання).
5. Особливості фазових станів розчинів полімерів.

1. Особливості початкової стадії розчинення полімерів, явище набрякання.

На здатність полімерів утворювати гомогенні системи з низькомолекулярними речовинами впливають різні фактори. Одним із них є природа полімеру і розчинника. Високомолекулярні сполуки з анізодіаметричними молекулами (напр. гемоглобін, глікоген) при розчиненні майже не набрякають, а розчини цих речовин мають невисоку в'язкість, навіть при дуже високих концентраціях і підпорядковуються рівнянням Пуазейля, Ейнштейна і Вант-Гоффа. ВМС із сильно асиметричними витягнутими молекулами (напр. желатин, целюлоза та її похідні, натуральний і синтетичні каучуки) при розчиненні дуже набрякають і формують високов'язкі розчини, які не підлягають закономірностям, характерним для розчинів низькомолекулярних речовин. Набрякання і розчинення аморфних лінійних полімерів залежать від ступеня полярності полімеру і розчинника. Якщо ланки ланцюгів і молекули розчинника близькі за полярністю, то настає набрякання і розчинення полімеру. Якщо вони дуже відрізняються за полярністю, то набрякання і розчинення не відбувається. Другим фактором, який впливає на розчинність полімерів, є гнучкість ланцюга полімеру. Полімери з гнучкими ланцюгами, як правило, необмежено набрякають, тобто розчиняються. Більшу гнучкість мають ланцюги неполярних полімерів, які необмежено розчиняються в будь-якій неполярній рідині. Певний вплив на процеси набухання й розчинення виявляють молекулярна маса і кристалічність полімеру. Із збільшенням молекулярної маси полімеру у полімергомологічному ряду здатність до розчинення в одному й тому ж розчиннику знижується. Кристалічні полімери розчиняються значно гірше, ніж аморфні. Це пояснюється наявністю великої міжмолекулярної взаємодії, тому при кімнатній температурі кристалічні полімери, як правило, не розчиняються навіть у рідинах, схожих за полярністю. Відповідно до другого закону

термодинаміки розчинення ВМС відбувається спонтанно лише при зменшенні енергії Гіббса: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. Механізм розчинення полімерів відрізняється від механізму розчинення низькомолекулярних речовин. При розчиненні останніх їх частинки дифундують в об'єм розчинника, у разі розчинення полімерів, полімер виконує роль розчинника, а низькомолекулярна рідина — розчиненої речовини. Тобто, відбувається дифузія молекул розчинника в об'єм полімеру. У початковий період молекули розчинника проникають у «порожнини» між макроланцюгами полімеру. При цьому відбувається зменшення загального об'єму системи. Це явище називають контракцією, воно супроводжується виділенням теплоти сольватації. Далі міжмолекулярні зв'язки в полімері послаблюються і молекули розчинника все більше проникають у глибину полімеру. Об'єм його збільшується, а загальний об'єм системи залишається сталим. Однобічний процес проникнення молекул розчинника у фазу полімеру називається набряканням. Залежно від будови макроланцюга і характеру взаємодії макромолекул між собою і молекулами розчинника розрізняють обмежене і необмежене набрякання. Необмежене набрякання — це набрякання, яке спонтанно переходить у розчинення, при цьому утворюється однофазна гомогенна система. Обмеженим набряканням називається процес взаємодії полімеру з низькомолекулярною рідиною, він обмежений стадією набрякання. Спонтанне розчинення полімеру не відбувається, тобто його ланцюги повністю не відділяються один від одного. При цьому утворюються дві співіснуючі фази, одна фаза є розчином низькомолекулярної рідини в полімері, а друга з чистою низькомолекулярною рідиною. Ці фази розділені видимою поверхнею поділу і перебувають у рівновазі. Якщо в полімері є просторова сітка, утворена хімічними зв'язками, то ланцюги макромолекул ні за яких температур не можуть бути розділені. Отже, просторові полімери принципово нерозчинні, однак вони можуть набрякати, утворюючи полімерні гелі. Процес набрякання кількісно характеризується ступенем і швидкістю

набрякання. Ступінь набрякання (α) виражається кількістю рідини, поглиненої одиницею маси або об'єму полімеру. Він може бути визначений ваговим або об'ємним методом. Ваговий метод полягає у зважуванні зразка до і після набрякання. Ступінь набрякання розраховується за формулою: $\alpha = (m - m_0) / m_0$, де m_0 — маса вихідного полімеру; m — маса полімеру, який набряк. Об'ємний метод визначення ступеня набрякання ґрунтується на вимірюванні об'єму полімеру до і після набрякання: $\alpha = (V - V_0) / V_0$, де V_0 — об'єм вихідного полімеру; V — об'єм полімеру, який набряк. Ступінь набрякання змінюється з часом.

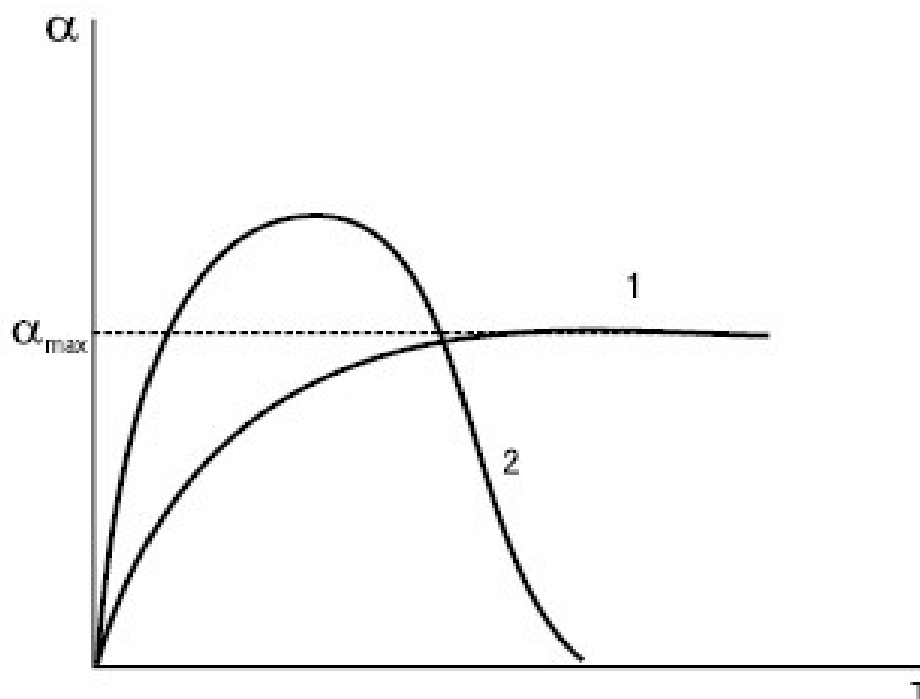


Рис.1. Залежність ступеня набрякання від часу для обмеженого (1) і необмеженого набрякання (2).

На рис. 1 зображені кінетичні криві $\alpha = f(t)$. При обмеженому набряканні α досягає граничного (максимального) значення α_{max} , при необмеженому крива проходить через максимум, після якого α падає до нуля внаслідок поступового розчинення полімеру. Швидкість обмеженого набрякання полімеру визначається швидкістю дифузії розчинника в нього, тому вона характеризується тими ж закономірностями, що й хімічна реакція 1-го порядку і описується кінетичним рівнянням першого порядку:

$$d\alpha/d\tau = k(\alpha - \alpha_{max})(1)$$

де $d\alpha/d\tau$ - швидкість набрякання на час τ , α - ступінь набрякання за час τ , α_{max} - граничний ступінь набрякання. На графіку (Рис.2) це рівняння зображується прямою лінією в координатах $d\alpha/d\tau - \alpha$, де відрізок, що відсікає пряма на вісі ординат дорівнює $k\alpha_{max}$, а тангенс кута нахилу прямої - дорівнює k . При цьому відрізок, що відсікає пряма, дорівнює α_{max} .

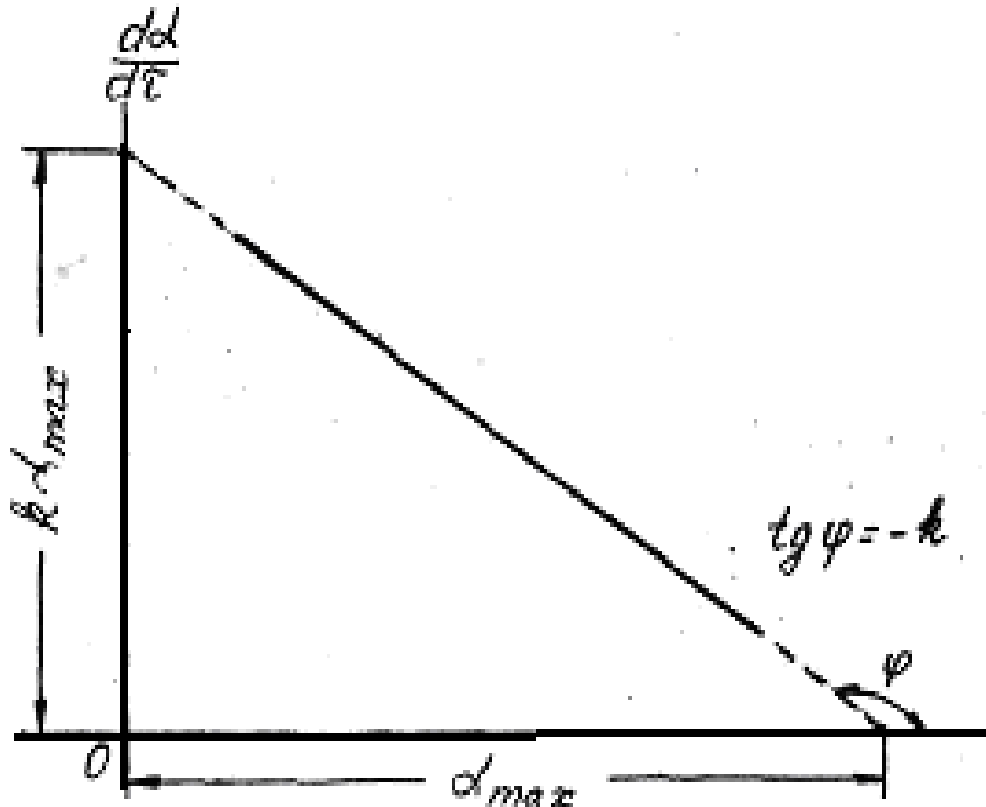


Рис. 2. Залежність швидкості набрякання полімеру від ступеня набрякання.

Внаслідок міжмолекулярної взаємодії між молекулами полімеру і молекулами розчинника виникає тиск набухання P , він проявляється тоді коли немає можливості збільшити об'єм полімерного тіла, причому він має дуже великі значення. Поздьяк ввів емпіричне рівняння, що встановлює залежність тиску набухання від концентрації полімеру

$$P = P_0 c^k$$

Тиск набухання зменшується при зростанні зшивки.

Запитання та задачі.

1. Загальна характеристика, особливості будови та властивості розчинів полімерів, що пов'язані з великим розміром макромолекул.
2. Набрякання як перша стадія утворення розчину полімеру. Обмежене та необмежене набрякання. Ступінь, кінетика та тиск набрякання.
3. Фактори, що визначають розчинення полімерів – природа полімеру та розчинника, гнучкість ланцюга макромолекули, молекулярна маса полімеру та її хімічний склад, кристалічна структура полімеру.
4. Термодинамічний критерій розчинення полімерів.
5. Зразок полімеру маси 1,8 г помістили в розчинник на 24 год, перше зважування показало, що його маса стала 5,4г, повторне зважування показало, що його маса не змінилась. Визначити ступінь набрякання зразка полімеру.
6. Якою була ступінь набрякання бутадієн-нітрильного каучуку у бензолі, якщо його пластинка масою 10 г через 24 год мала масу 4.2 г.
7. Після знаходження у розчиннику полімеру на протязі 24 год, маса розчинника зменшилась на 5,4 г, ступінь набрякання полімеру $\alpha = 2,3$, визначити вихідну масу полімеру.
9. Якою була вихідна маса зразка натурального каучуку, якщо після його знаходження в толуолі вона стала 7,8 г, а ступінь набрякання $\alpha = 5,2$.
10. Зразок желатину масою 1,5 г після знаходження протягом 24 год у воді мав масу 7,8 г, яка була ступінь набрякання желатину.
11. Зразок натурального каучуку масою 2 г помістили у бензол, через 30 хв його маса стала 4,2 г, через 1 год- 5,8, через 1 год і 30 хв- 6,2, а через 2 год практично не змінилась. Розрахуйте ступені набрякання.
12. Побудуйте графік залежності ступеня набрякання від часу для зразка натурального каучуку у бензолі за умов попередньої задачі та розрахуйте константу швидкості процесу.

2. Основні статистичні характеристики макромолекул полімерів та їх будова.

Полімери – це довгі лінійні або розгалужені ланцюги, які складаються з великої кількості однакових мономерних ланок. Фізичні властивості полімерів визначаються трьома основними факторами:

1. Велика кількість мономерних ланок у макромолекулі.
2. Ці ланки з'єднані у ланцюги і не можуть самостійно переміщуватися, внаслідок чого аномально низька ентропія системи.
3. Полімерні ланцюги завжди гнучкі.

Гнучкість проявляється через два механізми:

1. За рахунок внутрішнього обертання частин макромолекули відносно одна одної навколо валентних зв'язків і описується в рамках теорії вільно зчеплених ланцюгів (ВЗЛ) (для гнучколанцюгових полімерів).
2. За рахунок деформації валентних кутів без зміни довжини валентних зв'язків і описується в рамках персистентної (черв'якоподібної) теорії, використовується для напівжорстких або жорстких полімерів.

Перший механізм реалізується для полімерів з σ - зв'язками типу С-С; С-О в основному ланцюгу, тобто внаслідок теплового руху відбувається обертання навколо цього зв'язку, як осі обертання, а оскільки потенціальні бар'єри такого руху незначні, то це відбувається за звичайних температур.

В основному, гнучколанцюгові полімери знаходяться в конформаціях статистичних клубків. Для встановлення кількісних характеристик конформації статистичних клубків макромолекул була запропонована теорія ВЗЛ полімерів.

Теорія ВЗЛ була розроблена Куном і Марком, в ній реальний полімерний ланцюг замінюється еквівалентним, який складається з N прямолінійних сегментів довжиною A , але просторові орієнтації яких є взаємозалежні. Згідно теорії ВЗЛ внаслідок теплового руху кожна ланка

макромолекули довжиною A вільно обертається відносно іншої і у загальному випадку утворюється статистичний клубок у вигляді сфери.

Цю конформацію статистичних клубків характеризують відстанню між кінцями макромолекули і позначають $\langle h \rangle$ (дужки означають усереднення по всім напрямках руху, причому $\langle h \rangle$ може змінюватися від $h_{\min} = 0$ до $h_{\max} = L$ (де L - це довжина повністю розпрямленої макромолекули), або середньоквадратичним радіусом інерції ($\langle R_g \rangle$), це відстань від центра макроклубка до зовнішнього елемента, причому $h = 6R_g$

Кожний сегмент складається з n мономерних ланок, тому кількість сегментів $N = P/n$, де P – ступінь полімеризації, а довжина ланцюга $L = A * N$ і тому $h = N^{1/2} * A$, тобто, середньоквадратична відстань пропорційна кореню квадратному із кількості ланок. Важливою характеристикою макромолекули є її ступінь згорнутості $\beta = h / L$.

Крім того, згідно моделі ВЗЛ середньоквадратична відстань між кінцями макромолекули – h є пропорційною кореню квадратному із ступеня полімеризації ($P^{1/2}$). Так для вуглеводневих ланцюгів - $h = 3P^{1/2}$, для натурального каучуку - $h = 4 P^{1/2}$, а для целюлози – $h = 8 P^{1/2}$.

Макромолекули полімерів можуть мати як лінійну будову, так і розгалужену. Розгалуженими вважаються макромолекули, ланцюги яких мають більш двох кінцевих елементів. Такі ланцюги обов'язково мають точку розгалуження і не одну, з яких виходять короткі або довгі відрізки полімерних ланцюгів.

Розгалужені полімери поділяються на наступні топологічні типи:

1. Ланцюги з випадковими відгалуженнями, число відгалужень може бути різним і тому поділяють макромолекули на сильно та слабо розгалужені.
2. Гребнеподібні – це такі розгалужені полімери, у яких бічні відгалуження (вони можуть бути достатньо довгі), приєднані до основного ланцюга більш менш регулярно. Полімерні молекули з частими відгалуженнями називаються одномірні полімерні щітки.

3. Зіркоподібні – характеризуються кількістю відгалужень (променів), які виходять із одного центру та молекулярною масою відгалуження.

4. Н-полімери – це такі макромолекули, у яких на обох кінцях ланцюга знаходяться два розгалуження однакової довжини.

5. Дендримери – мають структуру зірок (“starburst”). Але розгалуження, що виходять з центра, представляють собою перше покоління розгалужень, які, в свою чергу, генерують друге покоління і т.д. Якщо перше покоління складається з f_0 прищеплень, а кожна вузлова точка породжує f прищеплень у наступному поколінні, то сумарне число розгалужень в k -тому поколінні буде:

$$p_k = f_0 f^{k-1}$$

Загальне число розгалужень в макромолекулі, що складається з G поколінь буде:

$$P_G = \sum_{k=1}^G p_k = f_0 \frac{f^G - 1}{f - 1}$$

6. Гіперрозгалужені полімери – до них можна віднести і дендримери, але внаслідок регулярної будови їх відокремили від гіперрозгалужених, оскільки останні мають нерегулярну будову.

Запитання та задачі.

1. Теорія ВЗЛ та кількісні характеристики конформації статистичних клубків макромолекул.

2. Особливості будови та властивостей лінійних та розгалужених ВМС. Типи розгалужених полімерів.

3. Визначити середньоквадратичну відстань між кінцями макромолекули поліетилену двох фракцій – 1 фракція мала м.м. = $5,2 \cdot 10^4$, її середньоквадратичний радіус інерції $R_g = 31,5 \text{ \AA}$, а довжина сегментів $\Lambda = 19,2 \text{ \AA}$; 2 фракція мала м.м. = $9,75 \cdot 10^4$, а її довжина сегментів $\Lambda = 22,4 \text{ \AA}$.

4. Як зміниться середньоквадратична відстань між кінцями макромолекули поліпропілену двох фракцій, якщо 1 фракція мала м.м. $=3,4 \cdot 10^5$, її середньоквадратичний радіус $R_g = 98,5 \text{ \AA}$, а її довжина сегментів $\Lambda = 20,4 \text{ \AA}$; 2 фракція мала м.м. у два рази меншу, а довжина сегментів $\Lambda = 12,4 \text{ \AA}$.
5. Визначити середньоквадратичну відстань між кінцями макромолекули полістиролу двох фракцій – 1 фракція мала м.м. $=0,2 \cdot 10^4$, її середньоквадратичний радіус інерції $R_g = 31,5 \text{ \AA}$, а довжина сегментів $\Lambda = 19,2 \text{ \AA}$; 2 фракція мала м.м. $=9,75 \cdot 10^4$, а її довжина сегментів $\Lambda = 22,4 \text{ \AA}$.
6. Визначити ступінь згорнутості та середньоквадратичну відстань між кінцями макромолекул ПВХ, якщо довжина сегментів $\Lambda = 29,6 \text{ \AA}$, а число мономерних залишків в сегменті $n = 11,7$.
7. Розрахуйте кількість сегментів та середньоквадратичний радіус інерції R_g макромолекул поліпропілену м.м. $=1,2 \cdot 10^4$, якщо довжина сегментів $\Lambda = 15,3 \text{ \AA}$, а число мономерних залишків в сегменті $n = 5,3$.
8. Визначити ступінь згорнутості та середньоквадратичний радіус інерції R_g макромолекул поліметилметакрилату м.м. $=6,2 \cdot 10^3$, якщо довжина сегментів $\Lambda = 15,1 \text{ \AA}$, а число мономерних залишків в сегменті $n = 6,3$.
9. Визначити середньоквадратичний радіус інерції R_g макромолекул полібутилену зі ступінню полімеризації 5300, якщо довжина сегментів $\Lambda = 10,3 \text{ \AA}$, а число мономерних залишків в сегменті $n = 4,3$.
10. Яка ступінь полімеризації була у полівінілхлориду, якщо середньоквадратичний радіус інерції $R_g = 21,5 \text{ \AA}$, а довжина сегментів його макромолекул складала $= 10,2 \text{ \AA}$;
11. Визначити молекулярну масу поліетилену, якщо середньоквадратична відстань між кінцями макромолекули складала $9,5 \text{ \AA}$, а довжина сегментів $\Lambda = 15,1 \text{ \AA}$, а число мономерних залишків в сегменті $n = 6,3$.
12. Розрахуйте середньоквадратичну відстань між кінцями макромолекули, ступінь згорнутості макромолекул - β , для полібутилену м.м. 100000, якщо довжина сегментів $= 20 \text{ \AA}$, а кількість мономерних ланок у сегменті $= 7,9$.
13. Розрахуйте для двох фракцій полістиролу наступні величини:

ступінь згорнутості макромолекул - β , та кількість мономерних ланок в сегменті, якщо - 1 фракція – м.м. = $5 \cdot 10^4$, $R_g = 30,2 A^0$, $A = 10,2 A^0$;

2 фракція – м.м. = $9,15 \cdot 10^4$, $A = 9,8 A^0$. Проаналізуйте отримані результати.

14. Визначити середньоквадратичний радіус інерції R_g макромолекул та ступінь згорнутості макромолекул поліізобутилену м.м. 400000, якщо довжина сегмента = $21,3 A^0$, а кількість мономерних ланок у сегменті = 6,8.

15. Визначити, як зміниться ступінь згорнутості макромолекули поліметилметакрилату, якщо 1 фракція мала м.м.= $12,2 \cdot 10^4$, а 2 фракція мала м.м.= $24,2 \cdot 10^5$. Написати відповідні вирази.

16. Яка ступінь полімеризації була у поліізобутилену, якщо середньоквадратичний радіус інерції $R_g = 4,5 A^0$, довжина сегментів його макромолекул складала $8,2 A^0$, число мономерних залишків в сегменті $n = 7,3$.

17. Визначити молекулярну масу поліпропілену, якщо середньоквадратичну відстань між кінцями макромолекули складала $24,5 A^0$, а довжина сегментів $A = 16,5 A^0$, а число мономерних залишків в сегменті $n = 5,8$.

18. Розрахуйте загальне число розгалужень та кількість розгалужень у другій генерації у макромолекул дендримеру, якщо перше покоління складається з трьох розгалужень і кожна вузлова точка має теж 3 розгалуження, всього генерацій 4.

19. Розрахуйте загальне число розгалужень та кількість розгалужень у третій генерації у макромолекул дендримеру, якщо перше покоління складається з трьох розгалужень і кожна вузлова точка має теж 3 розгалуження, всього генерацій 5.

20. Розрахуйте загальне число розгалужень та кількість розгалужень у третій генерації у поліаміноамідного дендримеру, всього генерацій 6.

3. Стани розчинів полімерів. Розведені, напіврозведені та концентровані.

Розчин – це бінарна система, а полімерний розчин має ряд своїх особливостей. Полімери у розчинах дисперговані до макромолекул і тому це рівноважні, гомогенні системи. Які ознаки гомогенності:

1. Довільність і незворотність його утворення.
2. Відсутність поверхні розділу між компонентами.
3. Однакові властивості незалежно від шляху їх отримання.

Полімерні розчини – це істинні розчини, але вони не є ідеальними, навіть при значних розведеннях.

Підтвердженням істинності розчинів ВМС є можливість побудови фазових діаграм і використання правила фаз Гібса: $K - \Phi + I = f$

K - число компонентів; Φ - число фаз; f – число ступенів свободи, які можна змінювати без порушення числа фаз.

Які ознаки ідеальності розчину:

1. Відповідність закону Рауля.
2. Відповідність закону Вант - Гоффа.

Полімерні розчини – не є ідеальними, тому що розмір молекул розчинника і макромолекул дуже різний, а також впливає довголанцюгова будова макромолекул. Тому в розчині полімеру розглядається дві кінетичні одиниці – це ціла макромолекула а також її відрізок, але такий який може вести себе незалежно від інших – тобто сегмент.

Полімерні розчини за вмістом полімерної компоненти розділяються на розведені, напіврозведені, концентровані та особливий тип розчинів полімерів – це полімерні гелі. У розведеному розчині окремі макромолекулярні клубки не перекриваються, у напіврозведеному розчині макроклубки вже можуть стикатись і переплутуватись, але об'ємна доля φ_2 їх мала, у концентрованих розчинах об'ємна доля полімеру φ_2 дорівнює приблизно 1. Саме об'ємна доля φ_2 і є кількісною характеристикою розчину полімеру - це кількість ланок полімеру на одиницю об'єму розчину і вона змінюється від 0 до 1, коли φ_2 прямує до 0 – це розведений розчин, перехід

від розведеного розчину до напіврозведеного характеризують зростанням об'ємної долі полімеру у розчині і коли клубки дотикаються $\phi_2 = \phi_{2\text{кр}}$, а коли ϕ_2 прямує до 1, то це концентрований розчин. Разом з тим, $\phi_2 = C \cdot v$, де C – концентрація ланок, а v – власний об'єм однієї ланки і тоді при $\phi_2 = \phi_{2\text{кр}}$,

$C = C_{\text{кр}}$, тобто існує гранична концентрація $C_{\text{кр}}$, при якій відбувається вже дотик макромолекул одна до одної, це перехід до напіврозведеного розчину і цю концентрацію, яка ще називається точка кросовера, визначив Дебай, ввівши критерій Дебая: $C_{\text{кр}} = 1/[\eta]$, де $[\eta]$ - характеристична в'язкість, яка залежить від молекулярної маси і природи розчинника. Режим напіврозведеного розчину дуже важливий, оскільки у такому стані знаходяться всі високомолекулярні полімери.

Разом з тим, ця $C_{\text{кр}}$ може бути розрахована за величиною середньоквадратичної відстані між кінцями макромолекули $C_{\text{кр}} = N \cdot V$, а $V = 4/3 \pi R_g^3$ і виходячи з цього $C_{\text{кр}} = A^{-3} \cdot N^{-1/2}$.

Запитання та задачі.

1. Особливості розчинів полімерів, ознаки їх гомогенності, істинності та не ідеальності.
2. Стани розчинів полімерів, їх особливості та кількісні характеристики їх відмінностей.
3. Що таке точка кросовера- критерій Дебая, що він характеризує.
4. Розрахуйте критичні концентрації переходів розчинів полівінілхлориду (ПВХ) з довжиною сегмента 28 \AA та м.м. = $5 \cdot 10^4$ і целюлози з довжиною сегмента 210 \AA до напіврозведеного розчину. Для ПВХ $h = 3 \cdot R^{1/2}$, а для целюлози $h = 8 \cdot R^{1/2}$. Проаналізуйте отримані результати.
5. Розрахуйте критичні концентрації переходів розчинів поліметилметакрилату з довжиною сегментів його макромолекул $15,1 \text{ \AA}$ та його м.м. = $8,8 \cdot 10^4$ до напіврозведеного розчину.
6. Визначити точку кросовера двох розчинів різної молекулярної маси полістиролу у бензолі, якщо $[\eta]_1 = 7,8 \text{ дл/г}$, а $[\eta]_2 = 14,2 \text{ дл/г}$.

7. У скільки разів треба збільшити концентрацію розчину поліакриламід у воді, щоб отримати його напіврозведений розчин, якщо ступінь полімеризації його зростає в 2,5 рази.
8. Розрахуйте точку кросовера розчинів поліметилметакрилату з довжиною сегментів його макромолекул $15,1 \text{ \AA}^0$ та його м.м. = $8,8 \cdot 10^4$.
9. Визначити, як зміниться точка кросовера розчинів полівінілхлориду двох фракцій, якщо 1 фракція має $R_g = 20,2 \text{ \AA}^0$, 2 фракція - $R_g = 10,2 \text{ \AA}^0$, а довжина сегментів його макромолекул складала $= 7,2 \text{ \AA}^0$;
10. Розрахуйте критичні концентрації переходів розчинів поліізобутилену з довжиною сегментів його макромолекул $10,1 \text{ \AA}^0$ та його ступінню полімеризації 1600 до напіврозведеного розчину.
11. У скільки разів треба зменшити концентрацію розчину поліакрилової кислоти у воді, щоб отримати розведений розчин, якщо ступінь полімеризації її зростає в 2,5 рази.
12. Розрахуйте критичну концентрацію переходу до напіврозведеного розчину поліакрилової кислоти, якщо довжина сегментів її макромолекул $25,5 \text{ \AA}^0$, а та кількість сегментів $N = 190$.
13. Розрахуйте критичну концентрацію переходу до напіврозведеного розчину поліакрилонітрилу м.м. $7,2 \cdot 10^4$, якщо кількість сегментів $N = 112$, а середньоквадратична відстань між кінцями його макромолекул - 216 \AA^0 .

4.Фазові рівноваги в системі полімер-розчинник.

Фазова діаграма для двохкомпонентної системи має вигляд кривої розчинності в координатах: температура – склад (концентрація).

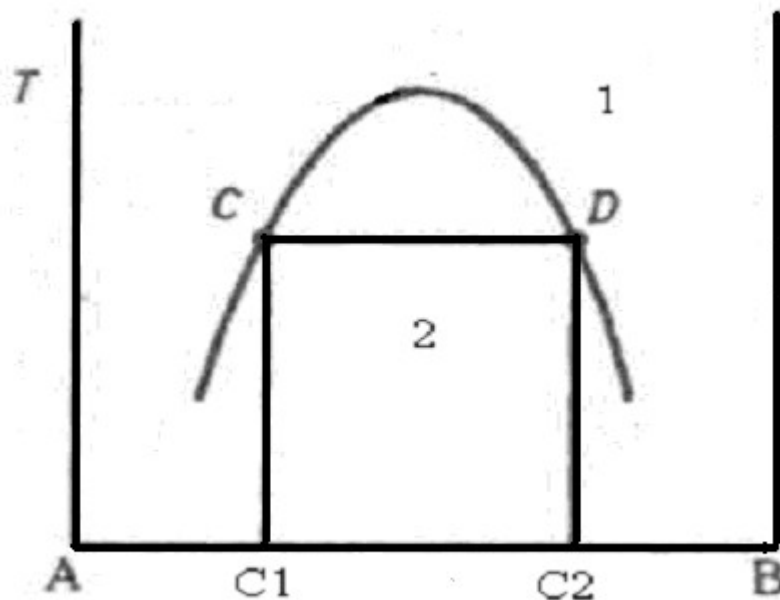


Рис.3 Діаграма двохкомпонентної системи (компоненти А і В), де 1- гомогенна область, 2- гетерогенна, СД – нода.

Стан розчину, в цілому, представляє кожна точка на діаграмі, якщо вона знаходиться в області над кривою – наприклад точка 1, то вона відповідає однорідному однофазному стану, а в точці 2, яка знаходиться в області під кривою, розчин розшарований на дві фази, концентрація яких відповідає C_1 і C_2 . В кожній точці цієї діаграми властивості системи не залежать від шляху досягнення рівноваги, тобто, можливо отримання шляхом розчинення або концентрування, або нагрівання чи охолодження.

Для розчинів полімерів є своя специфіка, яка полягає у тому, що розведена фаза має дуже малу концентрацію і тому вона експериментально визначається як чистий розчинник, а також внаслідок значної величини одного із компонентів, а саме молекул полімеру рівновага в цих системах встановлюється дуже довго, тижні або місяці, тому практично розчини полімерів є термодинамічно нерівноважними полімерними системами.

Крім того, для полімерних розчинів ця крива зі збільшенням молекулярної маси зміщується у бік низькомолекулярного компоненту, тобто зміщується у область низьких концентрацій полімеру, вона є асиметричною і склад для полімерних систем виражається в об'ємних або вагових долях, а не в мольних, оскільки макромолекула значно більше молекули розчинника.

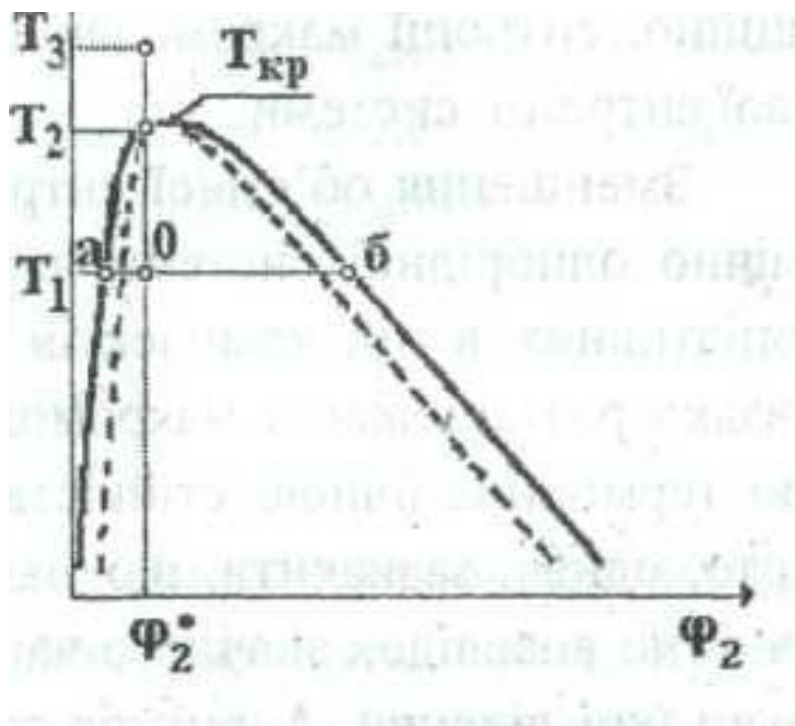


Рис.4 Фазова діаграма для розчину полімеру в координатах температура-склад.

Системи з кривою розшарування з максимумом, в яких взаємна розчинність зростає з підвищенням температури називаються системами з верхньою критичною температурою розчинення (ВКТР), а системи, в яких розчинність спадає з підвищенням температури – це системи з НКТР. Крива розшарування, яка розділяє область абсолютно нестійкої суміші від області стійкого стану називається спінодаллю. Над спінодаллю лежить гомогенна область, де повна сумісність компонентів, а під кривою система гетерогенна, в якій спостерігається зародки нової фази, що і приводить до помутніння системи. В цій області співіснують 2 рівноважні рідкі фази зі складами а і б, причому маси фаз у цих точках m_a та m_b , то $m_a/m_b = об/оа$ (правило важеля), тобто маса рівноважної фази обернено пропорційна відрізкам, на які поділяє

ноду фігуративна точка системи. Точка, в якій склади двох співіснуючих фаз співпадають, називається критичною $T_{кр.}$, а крива, всі точки якої відповідають сумісності і нижче якої відбувається розмежування одно та двофазного стану – називається бінодаль, а область між бінодаллю і спінодаллю – це метастабільний стан системи.

Тобто, для гнучколанцюгових полімерів зі збільшенням температури розчинення підвищується, так відбувається для систем з ВКТР. До цих систем відносяться розчин ацетат целюлози –хлороформ; поліізобутилен-бензол; полістирол-циклогексан.

Запитання та задачі.

1. Фазові рівноваги в системі полімер-розчинник, класична діаграма, визначення складу системи.
2. Особливості фазових діаграм для полімерів, вплив молекулярної маси.
3. Типи фазових діаграм системи полімер-розчинник, верхня та нижня критичні температури змішування.
4. Побудувати фазову діаграму системи полістирол в циклогексані (ПС –ЦГ) за даними таблиці 1 для ПС м.м.= $25 \cdot 10^5$ (кр.1) і м.м.= $4,4 \cdot 10^5$ (кр.2) і визначити склад кожної точки для обох систем, точка 1 – (φ_2 : Т, як 0.3: 10), та точки 2 – (φ_2 : Т, як 0.05:20), а також розрахувати на скільки процентів зміститься значення критичної концентрації при вказаній зміні молекулярної маси. Сегмент ПС містив 12 ланок.

Таблиця 1

	φ_2	0.005	0.01	0.015	0.02	0.03	0.05	0.0075	0.10	0.12	0.15	0.2	0.25	0.3	0.4
Кр.1	Т	15	20	27	28	28.2	28.3	27.5	25.5	24.5	24	22.5	21.5	18.6	14.5
Кр.2	Т	10	12	15	15.6	16.0	16.2	17.6	18	19	18.6	17	16.5	13	5.5

5. За даними таблиці попередньої задачі побудувати фазові діаграми систем ПС-ЦГ відповідних молекулярних мас і визначити склад кожної точки для обох систем, точка 1 – (φ_2 : Т, як 0.1: 25), та точки 2 – (φ_2 : Т, як 0.15: 15).

6. Розрахувати на скільки процентів зміститься значення критичної концентрації системи ацетат целюлози – хлороформ, якщо кількість сегментів у двох зразків ацетату целюлози різної молекулярної маси складала 65, 5 та 145.8 відповідно.
7. Розрахувати значення критичної концентрації системи поліізобутилен-бензол, якщо м.м.= $15 \cdot 10^5$, а його сегмент містив 18 мономерних ланок.
8. Визначити, наскільки зміститься значення критичної концентрації ϕ_2 для системи полістирол –циклогексан, якщо 1 фракція мала м.м.= $25 \cdot 10^5$, а 2 - м.м.= $15 \cdot 10^5$, сегмент ПС містить 14 мономерних ланок.
6. Критична концентрація системи полістирол м.м. $3,7 \cdot 10^5$ – циклогексан складала 0,12, як зміниться ця концентрація, якщо молекулярна маса полістиролу стала $3,7 \cdot 10^4$, сегмент ПС містив 11 ланок.
9. Як зміниться критична концентрація системи полістирол м.м. $6,2 \cdot 10^5$ – метилциклогексан, якщо для м.м. $1,2 \cdot 10^5$ вона складала 0,012, сегмент ПС містив 8 ланок.
10. Критична концентрація системи поліізобутилен м.м. $2,2 \cdot 10^4$ - бензол складала 0,15, як зміниться ця концентрація, якщо молекулярна маса поліізобутилену зросла до $8,7 \cdot 10^5$, сегмент поліізобутилену містив 8 ланок.
11. Критична концентрація системи поліізобутилен м.м. $2,2 \cdot 10^4$ – бензол складала 0,15, а для іншої молекулярної маси поліізобутилену критична концентрація зменшилась у 5 разів, якою була ця молекулярна маса, якщо сегмент поліізобутилену містив 10 ланок.
12. Розрахувати значення критичної концентрації системи ацетат целюлози – хлороформ, якщо м.м. ацетату целюлози складала $= 4 \cdot 10^4$, а сегмент містив 108 мономерних ланок.

5. Молекулярна маса полімерів та молекулярно-масовий розподіл.

Молекулярна маса і молекулярно – масовий розподіл є одними з найважливіших характеристик полімерів. Молекулярна маса макромолекул визначається наступним виразом $M = n * P$ (де n – молекулярна маса ланок полімерного ланцюга, що повторюються; P – ступінь полімеризації). Оскільки полімери, особливо синтетичні, представляють собою суміш макромолекул з різними молекулярними масами, то для їх характеристики використовують середні значення молекулярних мас. В залежності від способу усереднення розділяють середньочислову, середньомасову та середньов'язкісну молекулярну масу.

Середньочислова молекулярна маса M_n визначається відношенням загальної маси зразка полімеру до загального числа макромолекул:

$$\bar{M}_n = \sum_{i=1}^N v_i M_i,$$

де v_i -числова доля макромолекул с мол. масой M_i , N - число фракцій.

Середньочислову молекулярну масу визначають методом кінцевих груп та термодинамічними методами (ебуліоскопія, кріоскопія та осмометрія).

Середньомасова молекулярна маса M_w враховує масову долю кожної фракції з молекулярною масою M_i у суміші:

$$\bar{M}_w = \sum_{i=1}^N w_i M_i = \frac{\sum_{i=1}^N v_i M_i^2}{\sum_{i=1}^N v_i M_i},$$

де w_i -масова доля макромолекул с мол. масой M_i .

Синтетичні полімери є сумішшю макромолекул різної довжини, тобто полідисперсні. Такий полімер може бути охарактеризований кривою розподілу за молекулярними масами (ММР)- це співвідношення кількостей макромолекул різної молекулярної маси в даному зразку полімеру.

Для однорідних по молекулярній масі зразків полімерів $M_n = M_w = M_\eta$, а для полідисперсних, неоднорідних по молекулярній масі зразків $M_w > M_\eta > M_n$.

6. Експериментальні методи визначення молекулярної маси.

Середньочислову молекулярну масу визначають методом кінцевих груп та термодинамічними методами (ебуліоскопія, кріоскопія та осмометрія).

Для визначення середньомасової молекулярної маси використовують методи світлорозсіювання та седиментаційної рівноваги.

Для характеристики молекулярних мас полімерів використовується також середньовіскозиметрична молекулярна маса M_{η} .

Термодинамічні методи визначення молекулярних мас полімерів базуються на законах термодинаміки розведених розчинів полімерів, коли системи полімер – розчинник знаходяться у статистичній рівновазі. Відомо, що розчини полімерів звичайних концентрацій не підлягають термодинамічним законам, що справедливі для ідеальних розчинів, тому результати вимірювань необхідно екстраполювати до безкінечного розведення. Основним термодинамічним методом визначення молекулярної маси є метод осмометрії, що базується на визначенні середньочислової молекулярної маси за змінами осмотичного тиску розчинів полімерів. Для визначення осмотичного тиску використовують прилад – осмометр, що представляє собою прилад з розділеними напівпроникними мембранними камерами для розчину полімеру та розчинника. Відомо, що надлишковий тиск, який прикладається до розчину для вирівнювання хімічних потенціалів розчинника по обидві сторони мембрани називається осмотичним тиском – π . Величину осмотичного тиску визначають за змінами висоти розчину в капілярі Δh та густиною ρ (г/см³) цього розчину: $\pi = \Delta h \cdot \rho / 1033,3$.

Стан ідеального розчину описується відомим рівнянням Вант – Гоффа: $(\pi / c) = RT / M$, де c і M , відповідно, концентрація та молекулярна маса розчиненої речовини, а R – газова стала, яка дорівнює 82,056 см³ * атм/град.*моль.

Для розчинів полімерів, навіть дуже розведених, рівняння Вант – Гоффа не виконується, тому було введені поправки через віріальні коефіцієнти і модифіковане рівняння Вант – Гоффа має наступний вигляд:

$$(\pi /c) = RT (1/M + A_2c + A_3c^2 + \dots), (4)$$

де A_2, A_3 – другий та третій віріальні коефіцієнти, причому, значення A_2 залежить від молекулярної маси полімеру, будови його макромолекул, якості розчинника та температури. Саме значення другого віріального коефіцієнта дозволяє визначати якість розчинника, якщо $A_2 > 0$, це добрий розчинник, $A_2 < 0$ – поганий, $A_2 = 0$ – тета-розчинник. При безкінечному розведенні розчину полімеру попереднє рівняння приймає наступний вигляд:

$\lim (\pi /c) = RT/M$, при $(c = 0)$. Граничне значення величини π/c знаходять експериментально, вимірюючи осмотичний тиск розчинів при декількох концентраціях і визначають шляхом графічної екстраполяції в залежності $(\pi/c) = f(c)$ до безкінечного розведення $(c = 0)$, тоді молекулярна маса полімеру розраховується за формулою: $M_n = RT/(\pi/c)_{c \rightarrow 0}$, а за тангенсом кута нахилу залежності $(\pi/c) = f(c)$ можна визначити величину A_2 . Метод осмометрії дозволяє визначати саме середньочислову молекулярну масу, так як осмотичний тиск визначається числом молекул полімеру.

Для визначення середньомасової молекулярної маси полімерів використовують методи, у яких їх характеристики залежать від маси макромолекул полімеру в розчині. Основними із них є метод седиментації з застосуванням ультрацентрифуги та метод світлорозсіювання.

При визначенні середньомасової молекулярної маси полімерів (M_w) методом ультрацентрифугування процес седиментації фіксується шляхом фотографування розподілу концентрації розчину полімеру за висотою через заданий інтервал часу, тобто фіксується відстань від межі осідання макромолекули до осі ротора.

Остаточне рівняння для визначення M_w має наступний вигляд:

$$M_w = S_0/D_0 * RT/(1-v_2\rho_0); (5)$$

де S_0 – стала седиментації;

D_0 – коефіцієнт дифузії для нескінченно розведеного розчину;

R - газова стала;

v_2 - мольний об'єм полімеру;

ρ_0 - густина розчинника.

Для визначення сталої седиментації будують залежність коефіцієнту седиментації (S) від концентрації (c) досліджуваних розчинів полімеру, тобто будують лінійну залежність $1/S$ від c і по відрізку, який відсікає ця пряма визначають S_0 , а величина коефіцієнту седиментації визначається за наступним рівнянням:

$$S = 2,3/\omega^2 * dl\lg x/dt; (6)$$

ω – кутова швидкість, $\omega = 2\pi n/60$, n - лінійна швидкість обертання ротора центрифуги;

x – відстань від межі осідання макромолекули до осі ротора.

Ще одним методом визначення середньомасової молекулярної маси полімерів є метод світлорозсіювання. Якщо визначають інтенсивність розсіювання світла (I_p) в одному напрямку – під кутом 90° , то це метод каламутності, в цьому методі інтенсивність світла, що падає позначається I_0 , тоді відношення $(I_p)/I_0$ - називають каламутністю системи.

Згідно теорії, яку розробив Ейнштейн, каламутність τ розчину полімеру визначається за наступним рівнянням:

$$\tau = \frac{32\pi n_0^2 (dn/dc)^2}{3N_A \lambda^4} \frac{c}{\frac{1}{M\omega} + 2A_2 c}$$

де n_2 - показник заломлення розчинника; dn/dc - інкремент показника заломлення розчину (зміна показника заломлення з концентрацією розчину c); λ - довжина хвилі, що падає; A_2 - другий віріальний коефіцієнт; M_w - середньомасова молекулярна маса полімеру.

Якщо вираз $\frac{32\pi n_0^2 (dn/dc)^2}{3N_A \lambda^4}$ позначити через H , то тоді попереднє рівняння

буде наступне: $\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M\omega} + 2A_2 c$, в координатах Hc/τ - $f(c)$ ця залежність має

вигляд прямої лінії. За відрізком, який відсікає ця пряма на осі ординат визначають значення середньомасової молекулярної маси, а за тангенсом кута нахилу цієї прямої визначають значення другого віріального коефіцієнту.

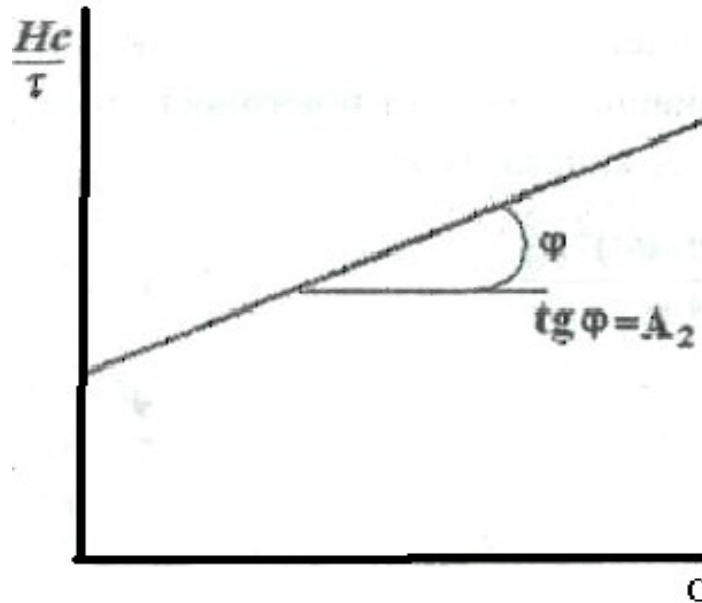


Рис.5. Залежність величини Hc/τ від концентрації c .

Рівняння Ейнштейна застосовується для знаходження малих значень молекулярних мас, оскільки за великих значень, коли розміри клубків макромолекул збільшуються, з'являється кутова асиметрія розсіювання світла, тому вводиться поправка $P(\theta)$, яка враховує зменшення інтенсивності розсіювання світла внаслідок внутрішньої інтерференції.

Рівняння для визначення середньомасової молекулярної маси полімеру з урахуванням поправки має вигляд:

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M\omega P(\theta)} + \frac{2A_2c}{RT} \quad (8)$$

Таким чином, для вимірювання молекулярних мас полімерів, розміри макромолекул яких дорівнюють довжині хвилі, треба знати величину поправки $P(\theta)$, або вимірювання проводити таким чином, щоб $P(\theta) \rightarrow 1$.

За методом подвійної екстраполяції Зімма вимірюють повний кутовий розподіл інтенсивності світла (I_θ), розсіяного розчином полімеру для ряду концентрацій c і будують діаграму Зімма. Для побудови діаграми Зімма по

осі абсцис відкладається і концентрація і кут розсіювання світла. Лінії на діаграмі утворюють два пули паралельних (практично прямих) ліній. Більш круті лінії являють собою залежність розсіювання світла від концентрації розчинів. Більш пологі – залежність розсіювання світла від кута визначення. Нижня лінія відповідає розсіюванню світла при $c = 0$, крайня ліва – являє собою сукупність точок при $\sin \theta / 2 = 0$. Обидві прямі пересікаються з віссю ординат у точці, що характеризується $1/M_w$. З кута нахилу лінії при $C=0$ можна визначити радіус інерції макромолекули $R_g = \text{tg}\omega$, а з кута нахилу лінії при $\Theta=0$ другий віріальний коефіцієнт $A_2 = \text{tg}\phi/2$.

Цей метод більш точний, ніж метод Дебая та дозволяє розрахувати молекулярну масу полімера, не визначаючи та не враховуючи форму макромолекули у розчині.

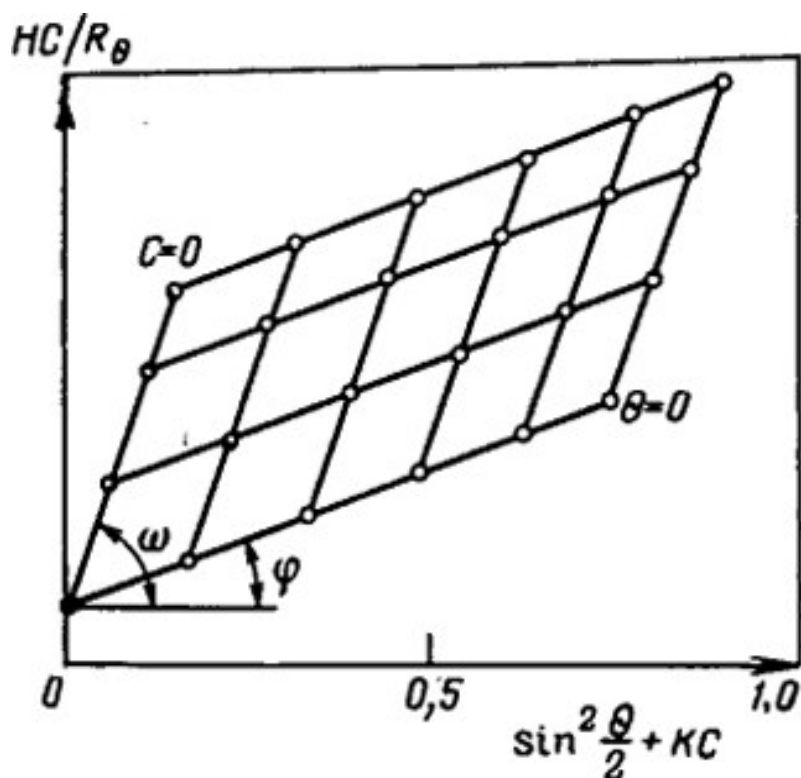


Рис.6 Діаграма Зімма.

Середньов'язкісна молекулярна маса полімеру M_η визначається за допомогою віскозиметра і розраховується за допомогою рівняння Марка-Куна-Хаувінка.

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

Значення K і α , що використовують у розрахунках, знаходять у відповідних довідниках.

Для розрахунків в'язкості використовують рівняння Пуазейля:

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

де Q - кількість рідини, яка протікає через капіляр за час τ ;

r, l - радіус і довжина капіляру;

ΔP - різниця тиску на кінцях капіляру.

Якщо рідина витікає під дією атмосферного тиску, $\Delta P = \Delta h \rho g$, де Δh - висота стовпчика рідини, ρ - густина рідини, g - прискорення вільного падіння; тоді із рівняння Пуазейля одержимо:

$$\eta = K \rho \tau, \text{ де } K = \frac{\pi r^4 \Delta h g}{8 Q l}$$

K - стала віскозиметра.

Для розведених розчинів полімерів визначають, як правило, не абсолютну, а відносну в'язкість, тобто відношення в'язкості розчину до в'язкості чистого розчинника:

$$\eta_{\text{відн}} = \frac{\eta_{\text{р-ну}}}{\eta_0}$$

$$\eta_{\text{відн}} = \frac{K \rho \tau}{K \rho_0 \tau_0}$$

де τ, τ_0 - час витікання розчину і чистого розчинника

ρ, ρ_0 - густина розчину і розчинника.

Для розведених розчинів $\rho = \rho_0$, тоді $\eta_{\text{відн}} = \frac{\tau}{\tau_0}$.

Відношення $\frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0}$ характеризує відносний приріст в'язкості

внаслідок введення у розчинник полімеру і носить назву питомої в'язкості ($\eta_{\text{вим}}$):

$$\eta_{\text{вим}} = \frac{(\tau - \tau_0)}{\tau_0}$$

Потім розраховується відношення $\eta_{\text{вим}}/C$, яке називається приведеною в'язкістю. Далі будується графічна залежність $\eta_{\text{вим}}/C - f(C)$, яка має вигляд прямої лінії.

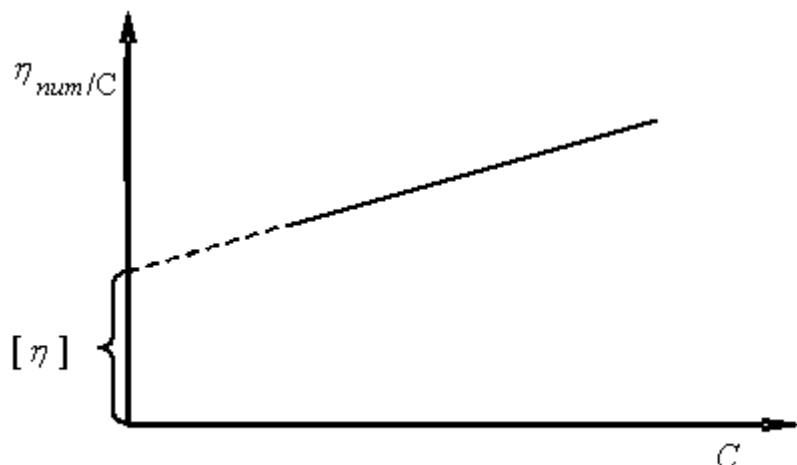


Рис.7. Залежність $\eta_{\text{вим}}/C$ від концентрації – с.

Відрізок, що пряма відсікає від вісі ординат, дорівнює $[\eta]$. Таким чином,

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{\text{вим}}/C)$$

Як зазначено вище, характеристична в'язкість $[\eta]$ пов'язана з молекулярною масою полімеру рівнянням Марка-Куна-Хаувінка :

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

де K і α – константи, чинні для кожної окремої пари полімер – розчинник.

Молекулярна маса полімеру пов'язана з характеристичною в'язкістю в тета- розчиннику рівнянням Флорі – Фокса:

$$[\eta]_\theta = \Phi (h \theta^{-2})^{3/2} / M$$

де Φ – константа Флорі, яка в першому наближенні не залежить від властивостей полімеру і якості розчинника і дорівнює $2,2 \cdot 10^{23}$ або $2,84 \cdot 10^{21}$ в залежності від того, в яких одиницях виражена характеристична в'язкість

$[\eta]_0$, а $(h^2)^{1/2}$ – середньоквадратична відстань між кінцями макроланцюга, що знаходиться у стані статистичного клубка. Ця величина пов'язана з радіусом інерції макромолекули $(s^2)^{1/2}$, який характеризує середньоквадратичну відстань складових елементів ланцюга від його центра ваги.

$$(s^2)^{1/2} = (h^2)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{6}}$$

Остання характеристика пов'язана у свою чергу з радіусом гідродинамічної сфери R_g , яку займає макромолекула в розведеному розчині - $R_g = 0,835 (s^2)^{1/2}$

Запитання та задачі.

1. Середньочислова, середньомасова та середньов'язкісна молекулярні маси полімерів.
2. Метод осмометрії – основний метод визначення середньочислової молекулярної маси.
3. Особливості рівнянням Вант – Гоффа для розчинів полімерів.
4. Поняття термодинамічної якості розчинника. Хороші, погані та Θ – розчинники.
5. Молекулярні параметри, що визначаються у методі швидкісної седиментації.
6. Метод каламутності, умови його використання, поправка Дебая.
7. Метод Зімма, яким чином і які молекулярні параметри він дозволяє визначати.
8. Відносна, питома, приведена в'язкість. Визначення характеристичної в'язкості.
9. Визначення середньов'язкісної молекулярної маси полімеру. Рівняння Марка – Куна – Хаувінка.
10. В'язкість розведених розчинів полімерів. Рівняння Пуазейля.
11. Рівняння Флорі Фокса, радіус інерції макромолекули та радіус гідродинамічної сфери макромолекули в розведеному розчині.

12. Визначити молекулярну масу поліакриламід, якщо його розчин складу 1г в 1 л води мав осмотичний тиск $3,6 \cdot 10^{-4}$ атм при 25°C , а розчин 2 г в 1 л води мав осмотичний тиск $4,6 \cdot 10^{-4}$ атм при тій же температурі.

13. На скільки змінилась молекулярна маса поліакриламід, якщо для того ж самого його розчину осмотичний тиск знизився в 2 рази.

14. Розрахуйте осмотичний тиск розчину полістиролу у толуолі, якщо висота підняття розчину у капілярі $\Delta h = 2,25$ см, а $\rho = 0,862$ г/см³.

15. На скільки змінився осмотичний тиск розчину полістиролу у толуолі, якщо висота розчину в капілярі Δh зросла в 3 рази.

16. Розрахуйте, на скільки зміниться висота підняття розчину у капілярі осмометра полістиролу у бензолі у капілярі, якщо осмотичний тиск залишився таким же, а густина $\rho = 0,514$ г/см³.

17. Визначити молекулярну масу полістиролу в толуолі при температурі $t = 30^{\circ} \text{C}$, якщо при концентрації розчину $c = 0,0011$ г/см³, осмотичний тиск $\pi = 0,000096$ атм, а при концентрації розчину $c = 0,0096$ г/см³, осмотичний тиск $\pi = 0,000269$ атм.

18. Були визначені значення висоти підняття розчинів у капілярі осмометра Δh ряду розчинів різної концентрації, кополімеру стирола з метакриловою кислотою в толуолі при $t = 27^{\circ} \text{C}$, $\rho = 0,562$ г/см³. Отримані результати представлені в таблиці 2:

Таблиця 2

$C \cdot 10^2, \text{ г/см}^3$	0.28	0.54	0.76	0.85
$\Delta h, \text{ см}$	0.443	1.261	2.223	2.765

Визначити молекулярну масу даного кополімеру та величину другого віріального коефіцієнту A_2 .

19. Величина $\pi/c)_{c \rightarrow 0}$ для розчину поліізобутилену в циклогексані складала $0,045$ атм/г/см³, яка була молекулярна маса цього полімеру, якщо осмотичний тиск вимірювався при $t = 20^{\circ} \text{C}$.

20. Були визначені значення осмотичного тиску π у капілярі осмометра ряду розчинів різної концентрації кополімеру стиролу з метакриловою кислотою в толуолі при $t = 27^{\circ} \text{C}$. Отримані результати представлені в таблиці 3:

Таблиця 3

$C \cdot 10^2, \text{ г/см}^3$	0.28	0.54	0.76	0.85
$\pi \cdot 10^3, \text{ атм}$	0.369	1.054	1,856	2,307

Визначити молекулярну масу даного кополімеру та величину другого віріального коефіцієнту A_2 .

21. Визначена методом осмометрії при $t = 25^{\circ} \text{C}$ молекулярна маса кополімеру стиролу з метакриловою кислотою складала 500000, яке при цьому було значення $(\pi/c)_{c \rightarrow 0}$.

22. Визначити молекулярну масу полікапраміду в м-крезолі, використовуючи експериментальні дані методу ультрацентрифугування: $S_0 = 0,56 \cdot 10^{-10}$ сек, $D_0 = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек.}$, $t = 20^{\circ} \text{C}$, $n = 40000$ об/хв., $\nu_2 = 0,914$, $\rho_0 = 0,78 \text{ г/см}^3$.

23. Значення константи седиментації для розчинів полістиролу м.м. $5,6 \cdot 10^4$ в тетрагідрофурані $S_0 = 0,33 \cdot 10^{-11}$ сек, вимірювання проводились методом седиментації з застосуванням ультрацентрифуги, при цьому $t = 20^{\circ} \text{C}$, $n = 40000$ об/хв., $\nu_2 = 0,876$, $\rho_0 = 0,816 \text{ г/см}^3$. Яке було значення коефіцієнта дифузії при $c \rightarrow 0$.

24. За седиментаційними діаграмами розчинів полістиролу в циклогексані для концентрації $c = 0,40 \text{ г/100 см}^3$ розрахувати коефіцієнти седиментації, якщо $n = 40000$ об/хв., а значення відстані від межі осідання макромолекули до осі ротора в певний час представлені в таблиці 4.

Таблиця 4.

$t, \text{ хв.}$	31	51	71	91	111	121
$x, \text{ см}$	6.36	6.44	6.51	6.59	6.67	6.72

25. Коефіцієнти седиментації полістиролу у циклогексані для розчинів різної концентрації представлені в таблиці 5, знайти константу седиментації цієї системи.

Таблиця 5.

$c, \text{ г/100см}^3$	0,4	0,3	0,2	0,15
$S \cdot 10^{13}, \text{ сек}$	5,2	5,8	6,6	7,2

26. За значенням константи седиментації, знайденої у попередній задачі та значенням $D_0 = 0,8 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек.}$, $t = 20^0 \text{ C}$, $n = 40000 \text{ об/хв.}$, $v_2 = 0,82$, $\rho_0 = 0,887 \text{ г/см}^3$ розрахувати молекулярну масу полістиролу.

27. За значеннями коефіцієнтів седиментації знайдених методом ультрацентрифугування при різних концентраціях (таблиця 6) полікапраміду у м-крезолі розрахуйте константу седиментації.

Таблиця 6.

$c, \text{ г/100см}^3$	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,4
$S \cdot 10^{13}, \text{ сек}$	6,70	5,56	4,76	4,46	4,09	3,33

28. За значенням константи седиментації $S_0 = 1.953 \cdot 10^{-13} \text{ сек}$ для поліаміду в метанолі, розрахуйте його молекулярну масу, якщо $D_0 = 0.2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек.}$, $t = 20^0 \text{ C}$, $n = 8000 \text{ об/хв.}$, $v_2 = 0,32$, $\rho_0 = 0,58 \text{ г/см}^3$.

29. При дослідженні розчину полістиролу у тетрагідрофурани концентрації $c = 0,4 \text{ г/100см}^3$ методом ультрацентрифугування коефіцієнт седиментації складав $5,2 \cdot 10^{-13} \text{ сек}$ при $n = 40000 \text{ об/хв.}$ Знайти коефіцієнт седиментації розчину полістиролу у тетрагідрофурани тієї ж концентрації, якщо дослідження проводились при швидкості у 5 разів меншій. Седиментограми були аналогічні.

30. Як зміниться значення коефіцієнту седиментації розчину полікапраміду в гексафторізопропанолі, якщо кут нахилу залежності $\lg x - f(t)$ зріс у 2рази.

31. Визначити молекулярну масу кополімеру стиролу з метакриловою кислотою в тетрагідрофурани, використовуючи експериментальні дані методу ультрацентрифугування: $S_0 = 0,16 \cdot 10^{-11} \text{ сек}$, $D_0 = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек.}$, $t = 30^0 \text{ C}$, $n = 40000 \text{ об/хв.}$, $v_2 = 0,914$, $\rho_0 = 0,568 \text{ г/см}^3$.

32. Розрахуйте значення коефіцієнта N в рівнянні 7 для полістиролу у бензолі, якщо $\lambda = 546 \text{ нм}$, $n_0 = 1,5047$; $dn/dc = 0,099 \text{ см}^3/\text{г}$.

33. У скільки разів збільшиться величина коефіцієнта N , якщо для системи полістирол- дихлоретан інкремент показника заломлення $dn/dc = 0,161 \text{ см}^3/\text{г}$.

34. Величина коефіцієнта N при довжині хвилі $\lambda = 546$ нм для розчину полістирол-бензол складала $1,63 \cdot 10^{-7}$, розрахуйте значення цього коефіцієнту при довжині хвилі 365 нм.

35. В таблиці 6 представлені значення величини Nc/τ в залежності від концентрації c для системи полістирол-метилетилкетон.

Таблиця 7.

Nc/τ	2,1	2,78	3,1	3,7
c	0,25	0,5	0,75	1,0

Побудуйте залежність $Nc/\tau - f(c)$ і розрахуйте величину середньомасової молекулярної маси полістиролу та значення другого віріального коефіцієнту $-A_2$.

36. За значеннями таблиці 7 для системи полістирол-бензол розрахуйте величину другого віріального коефіцієнту $-A_2$.

Таблиця 8.

Nc/τ	1,6	1,66	1,72	1,76
c	0,25	0,5	0,75	1,0

37. Проаналізуйте результати отриманих значень другого віріального коефіцієнту в попередніх задачах, для полістиролу в двох розчинниках – в поліметилкетоні та бензолі.

38. Розрахуйте швидкість витікання розчину полівінілового спирту із капіляру довжиною $l = 5 \cdot 10^{-2}$ і радіусом $r = 25 \cdot 10^{-5}$ м, тиск 980 Па, в'язкість $= 2 \cdot 10^{-3}$ Па*с.

39. Якою була в'язкість розчину полімеру, якщо в капілярі довжиною $l = 6 \cdot 10^{-2}$ і радіусом $r = 1 \cdot 10^{-3}$ м при тиску 200 Па швидкість витікання складала $14 \cdot 10^{-10}$ м³/с.

40. Розрахуйте молекулярну масу полістиролу за величиною характеристичної в'язкості $[\eta] = 0,105$. Розчинник – толуол; константи рівняння Марка-Хаувінка: $K = 1,7 \cdot 10^{-5}$; $\alpha = 0,69$.

41. Встановлено, що відношення між характеристичною в'язкістю і молекулярною масою M_n розчину поліпропілену при 25^0 С описується рівнянням: $[\eta] = 2,7 \cdot 10^{-5} M^{0,71}$. Визначить молекулярну масу поліпропілену в розчині, якщо $[\eta] = 1,80$ м³/кг.

42. За даними віскозиметричних вимірювань при 30^0 С характеристичної в'язкості $[\eta] = 0,34$ м³/кг розчинів полівінілацетату у хлороформі і значеннями констант рівняння Марка-Хаувінка: $K = 6,5 \cdot 10^{-5}$; $\alpha = 0,74$, розрахуйте молекулярну масу.

43. Якою була молекулярна маса молекулярна маса нітроцелюлози, якщо величина характеристичної в'язкості її розчинів у ацетоні при 35^0 С $[\eta] = 0,204$ м³/кг. Значення констант рівняння Марка-Хаувінка: $K = 0,89 \cdot 10^{-5}$; $\alpha = 0,9$.

44. Визначити величину характеристичної в'язкості етилцелюлози в толуолі за даними віскозиметричних досліджень:

Таблиця 9.

с, кг/м ³	2	4	6	8	10
Приведена в'язкість, м ³ /кг	0,163	0,192	0,210	0,240	0,263

45. За визначеним у передній задачі значенням характеристичної в'язкості етилцелюлози в толуолі визначити молекулярну масу, якщо константи рівняння Марка-Хаувінка: $K = 11,8 \cdot 10^{-5}$; $\alpha = 0,66$.

46. Визначити молекулярну масу 3-х фракцій полівінілового спирту, якщо значення характеристичної в'язкості 1 фракції було $[\eta] = 0,150$ м³/кг, 2- $0,050$ м³/кг, 3 – $0,012$ м³/кг, константи рівняння Марка-Хаувінка при 30^0 С - $K = 4,53 \cdot 10^{-5}$; $\alpha = 0,74$.

47. Якою була молекулярна маса каучуку, якщо при його розчиненні у бензолі характеристична в'язкість $[\eta] = 0,126$ м³/кг, а константи рівняння Марка-Хаувінка при 30^0 С - $K = 5 \cdot 10^{-5}$ і $\alpha = 0,67$.

48. Розрахуйте середньоквадратичну відстань між кінцями макроланцюга полістиролу у бензолі - $(h^2)^{1/2}$, якщо характеристична в'язкість $[\eta] = 0,05 \text{ м}^3/\text{кг}$, а молекулярна маса складала $5 \cdot 10^4$.
49. У розведеному розчині полівінілацетату в ацетоні середньоквадратична відстань між кінцями його макроланцюгів - $(h^2)^{1/2} = 18 \text{ нм}$, розрахуйте значення радіусу гідродинамічної сфери R_g його макро клубків.
50. Дві фракції поліакриламід у розведених водних розчинах мали наступні значення середньоквадратичних відстаней між кінцями їх макроланцюгів, а саме $(h^2)^{1/2} = 48 \text{ нм}$ та 60 нм (відповідно), визначити відповідні значення їх молекулярних мас, якщо характеристична в'язкість практично була однаковою і складала - $[\eta] = 0.12 \text{ м}^3/\text{кг}$.
51. Розрахуйте величину радіуса інерції макромолекули $(s^2)^{1/2}$, якщо середньоквадратична відстань між її кінцями - $(h^2)^{1/2} = 28 \text{ нм}$.
52. На скільки зміниться значення радіусу гідродинамічної сфери R_g макро клубків двох фракцій полімергомологів, якщо величина середньоквадратичної відстані між кінцями їх макроланцюгів зростає у 3,5 рази.
53. Макро клубки полівінілового спирту у водному розчині мали значення середньоквадратичної відстані між кінцями $\sim 14 \text{ нм}$, а у розчині диметилформамід $\sim 22 \text{ нм}$, які були при цьому значення характеристичних в'язкостей їх відповідних розчинів.
54. Розрахуйте середньоквадратичну відстань між кінцями макроланцюга поліакрилової кислоти у воді, , якщо характеристична в'язкість $[\eta] = 0,235 \text{ м}^3/\text{кг}$, а молекулярна маса складала $6 \cdot 10^5$.
55. Радіус інерції макромолекули полівінілпірролідону у воді - $(s^2)^{1/2} = 16 \text{ нм}$, молекулярна маса $= 8 \cdot 10^4$, якою була характеристична в'язкість його водних розчинів.
56. Макро клубки поліметилметакрилату в ацетоні мали значення середньоквадратичної відстані між кінцями $\sim 10 \text{ нм}$, а у розчині діоксану

4,5 нм, які були при цьому значення характеристичних в'язкостей їх відповідних розчинів.

57. На скільки зміниться значення радіусу гідродинамічної сфери R_g макроклубків двох фракцій полімергомологів, якщо величина середньоквадратичної відстані між кінцями їх макроланцюгів зменшилась у 5 разів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974.
2. Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения: Учеб. для вузов. Н. Новгород: Изд-во НГУ им. Н. И. Лобачевского, 2003.
3. Куренков В.Ф. Химия высокомолекулярных соединений. Казань: 2004.
4. Нестеров А.Е. Свойства растворов и смесей полимеров. Киев, Наукова думка, 1984.
5. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров: Учебник для вузов.-М.: Высшая школа,-1988.
6. Нижник В.В., Нижник Т.Ю. Фізична хімія полімерів. К., Фітосоціоцентр, 2009.
7. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров Л., Химия, 1990.
8. Энциклопедия полимеров. Т.1-3, М.Наука, 1977.
9. П. де Жен. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., Мир, 1982.
10. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М., Наука, 1989.
11. Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров. М., Мир, 1998.
12. Тарабукина Е.Б., Шпырков А.А., Потапова Д.В., Тарасова Э.В., Шумилкина Н.А., Филиппов А.П., Музафаров А.М. // Высокомолек. соед. Сер.А. 2005. Т.47 N 12. С. 2157.
13. Тарабукина Е.Б, Потапова Д.В., Филиппов А.П., Шумилкина Н.А., Музафаров А.М. // Высокомолек. соед. Сер. А. 2006. Т.48.N 9. С. 1655 -1663.

14. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986.
15. Berne B.J., Pecora R. Dynamic Light Scattering. Wiley, New York, 1976.