

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

**МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС ПОЛИМЕРОВ**

Учебно-методическое пособие

Воронеж
Издательский дом ВГУ
2018

Оглавление

МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА ПОЛИМЕРОВ	4
МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ	7
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ СТАТИЧЕСКОГО СВЕТОРАССЕЯНИЯ	9
Практическая работа 1.1	14
Практическая работа 1.2	17
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО СВЕТОРАССЕЯНИЯ	21
ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ	23
ЭБУЛИОСКОПИЯ	37
КРИОСКОПИЯ	38
ОСМОМЕТРИЯ	40
МЕТОД КОНЦЕВЫХ ГРУПП	44
ЛИТЕРАТУРА	45

творе при заданной температуре и диапазоне ММ, и от природы растворителя).

Таким образом, *средние значения* молекулярных масс полимеров устанавливаются с помощью методов:

- основанных на коллигативном свойстве разбавленных растворов (проявляющимся в том, что работа отделения растворенного компонента от растворителя пропорциональна числу растворенных частиц, не зависит от их природы и описывается законами Рауля для нелетучих соединений) – методы криоскопии, эбулиоскопии и изотермической перегонки растворителя (паровая осмометрия), осмометрии;
- по свойствам растворов (вязкость, светорассеяние);
- по числу двойных связей (“мягким” озонолизом);
- по числу концевых функциональных групп (методами функционального анализа);
- по реологическим характеристикам (средние значения полимеров высокой степени полимеризации).

Все перечисленные методы применимы для определения ММ растворимых полимеров, макромолекулы которых имеют линейную или слаборазветвленную структуру. Для сильно разветвленных и сетчатых полимеров понятие ММ *теряет смысл*.

Молекулярная масса определяет многие свойства полимера; так, увеличение молекулярной массы приводит, с одной стороны, к улучшению их механических свойств, достигающих некоторых предельных характеристик при большом значении ММ; с другой стороны – к значительному росту вязкости расплавов и растворов полимеров, затрудняющему их переработку. Так, оптимальные значения ММ полиэтилена высокой плотности составляют $100 \cdot 10^3 - 300 \cdot 10^3$, полистирола $300 \cdot 10^3 - 400 \cdot 10^3$.

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Для более точного описания свойств полимера необходимо знать его полидисперсность, т.е. соотношение фракций макромолекул с различной молекулярной массой или молекулярно-массовое распределение данного образца полимера. Каждый образец полимера определяется функцией ММР $\rho(M)$, причем относительная доля полимера с молекулярной массой от M до $M+dM$ равна $\rho(M)dM$. Функцию $\rho(M)$ обычно характеризуют значениями среднемассовой M_w и среднечисленной M_n молекулярных масс и их отношением $M_w/M_n > 1$ (коэффициентом полидисперсности), отражающим статистическую ширину ММР.

Тип функции $\rho(M)$ определяется статистическими законами, описывающими вероятностный характер получения полимера.

При больших ММ суммирование с достаточной степенью надежности можно заменить интегрированием, а усреднения представить в общем виде с использованием q -средних ММ:

$$\bar{M}_q = \frac{\int_0^{\infty} \rho_n(M) M^2 dM}{\int_0^{\infty} \rho_n(M) M^{q-1} dM} = \frac{\int_0^{\infty} \rho_w(M) M^{q-1} dM}{\int_0^{\infty} \rho_w(M) M^{q-2} dM} \quad (5)$$

где $\rho(M)$ - непрерывная дифференциальная функция ММР распределения. В интервале $[M; M+dM]$ можно использовать различные функции распределения:

числовую $\rho_n(M) = \frac{1}{N_0} \frac{dN_m}{dM}$, где N_0 – общее количество макромолекул,

а dN_m – число макромолекул в интервале dM ;

массовую $\rho_w(M) = \frac{1}{m_0} \frac{dm_M}{dM}$, где dm_M – масса макромолекул в интер-

вале dM , а m_0 – масса образца $m_0 = M_N \cdot N_0$

При $q=1, 2, 3$, получают соответственно M_n, M_w, M_z .

Чем шире ММР, тем больше различаются между собой средние ММ, причем $M_n < M_w < M_z$. Для монодисперсных (биополимеров) эти значения равны!

Наиболее распространенные существующие экспериментальные методы определения ММР:

- фракционирование (осаждением или растворением на фракции с $M_w/M_n \sim 1.2-1.3$);
- эксклюзионная хроматография (молекулярно-ситовая, гель-проникающая или гель-фильтрация) ($M=102 \cdot 10^3 - 108 \cdot 10^3$, 30-40 фракций с $M_w/M_n \sim 1.01-1.02$);
- седиментационный анализ, в которых образец разделяют на фракции со сравнительно узким ММР.

Теоретически ММР может быть найдено, если известен механизм образования полимера и константы скорости всех стадий процесса. Например, т.н. “живые” полимеры обладают наиболее узким ММР ($M_w/M_n \sim 1$). При радикальной и часто ионной полимеризации в тех случаях, когда процесс характеризуется одним постоянным параметром - отношением скоростей роста и обрыва цепи, ММР описывается экспоненциальной функцией (распределение Флори - получается, если n макромолекул полимера сложить в одну цепь и затем разорвать эту цепь n раз по закону случая):

$$\rho(M) = (1 / M_n) \exp(-M/M_n), \text{ тогда } M_w/M_n = 2 \text{ (т. е. } M_w = 2 M_n). \quad (6)$$

Полимеры с широким ММР ($M_w/M_n > 2$) получаются вследствие различного рода неоднородностей синтеза. ММР оказывает значит, влияние на реологические и физические свойства полимерных материалов. Однако количественных теорий, связывающих ММР с макроскопическими свойствами полимеров, пока не существует.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ СТАТИЧЕСКОГО СВЕТОРАССЕЯНИЯ

КРАТКАЯ ТЕОРИЯ

Одной из важнейших характеристик высокомолекулярных соединений является молекулярная масса, величина, которая во многом определяет свойства полимеров. Для оценки этого параметра существует ряд методов. Эбулио- и криоскопия, осмометрия, анализ концевых групп позволяют рассчитать значения молекулярных масс, близкие к среднечисленным — M_n . Методы диффузии, гель-хроматографии и светорассеяния дают среднемассовые значения молекулярных масс — M_w . Для полидисперсных полимеров всегда $M_w > M_n$. Седиментационная методика позволяет определить Z — среднее значение молекулярной массы, вискозиметрия — средневязкостное значение — M_η , близкое к среднемассовому.

Метод светорассеяния является одним из основных физических методов исследования растворов полимеров. Это наиболее надежный и абсолютный способ определения молекулярных масс полимеров, он охватывает широкий интервал молекулярных масс от 10^3 до 10^8 . Применение этого метода в настоящее время не ограничивается измерением только молекулярных параметров полимеров, а включает определение и других важных характеристик, таких как размеры и форма макромолекул, полидисперсность образца, термодинамические параметры межмолекулярного взаимодействия.

Рассеяние света обусловлено осцилляцией дипольных моментов атомов, возникающих в результате взаимодействия внешних электронов с электрическим полем падающей световой волны, приводящей к электронной поляризации (смещению электронной плотности). Поскольку частота колебаний таких дипольных моментов совпадает с частотой колебаний падаю-

щей световой волны, то длины волн падающего и рассеянного света одинаковы. В этом случае рассеяние называют упругим.

Начиная с классических работ Д. Рэлея в конце позапрошлого столетия, теория светорассеяния интенсивно разрабатывалась как один из разделов физической оптики и молекулярной физики. М. Смолуховскому принадлежит важная идея о том, что рассеяние света происходит на микро-неоднородностях среды — флуктуациях плотности, возникающих в объемах, малых по сравнению с кубом длины световой волны (λ^3), в результате хаотического теплового движения молекул. На основе этой идеи Эйнштейн разработал количественную термодинамическую теорию рассеяния света в жидкостях и растворах. В последних основную роль играют флуктуации концентрации, существующие в растворе независимо от флуктуаций плотности.

Общая интенсивность рассеянного света раствора (I) является суммой интенсивностей рассеяния, обусловленного флуктуациями плотности (I') и флуктуациями концентрации (I''):

$$I = I' + I'' \quad (7)$$

Интенсивность рассеяния, обусловленная флуктуациями концентрации и определяемая как $I'' = I - I'$, называется избыточной интенсивностью светорассеяния.

Согласно теории Эйнштейна, параметр I'' выражается уравнением

$$I'' = I_0 K \frac{vc}{r^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{n}{RT} \right)}{\partial c} \right]} (1 + \cos^2 \theta), \quad (8)$$

где I_0 — интенсивность падающего света; v — рассеивающий объем; c — концентрация раствора; n_0 — показатель преломления растворителя; $\partial n / \partial c$ — инкремент показателя преломления, N_A — число Авогадро; r — расстоя-