

Усманова Любовь Дмитриевна¹
Герчикова Елена Вячеславовна²
~~Ржаков~~ Ржаков
~~Ананьев~~ Максим Сергеевич³

Екатерина Аркадьевна
Лиманович⁴

1. Общие представления (1)

мест: к.602

2. Система (2)

Ср. 9³⁰-12⁰⁰ Лекции

3. Хим. сб-ва

72³⁰-16⁰⁰ Пр., Сем.

4. Р-ры

5. Технол-ти

6. Механика

7. Сп-ра

Практикумы:

9.09.10 — 16.09.

9.11. 16.11 23.11 30.11 7.12 14.12 21.12

ПЭ 616 Пр.616 Струкм.604 Мех.605 Х/с.601 Сисм.601

Лит.:

Практикум по ВМС: ред. ВА Кабанова, 1985 г.

ВВ Киреев. "ВМС", 1992.

ВН Кулегинев, ВА Шерстнев. "Химия и физика 17.", 1988 г.

ЮД Селихнов, СФ Жемчугов, ВН Камаева. "Введение в химию Г.", 1988 г.

7.09.2005.

I. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Макромолекула — върх. расп. ам. и ам. гр., соед. ковал. связями в длинную гибкую цепную конструкцию. $\ell \gg a$ на многие порядки.

Полимеры — оснд. класс хим. соед., сост. из макромол., специфика св-в к-рых опред. длинной гибкой цепн. конструкцией.

[Когда человек столкнулся с полимерами и начал их использовать? Каучуки, целлюлоза.

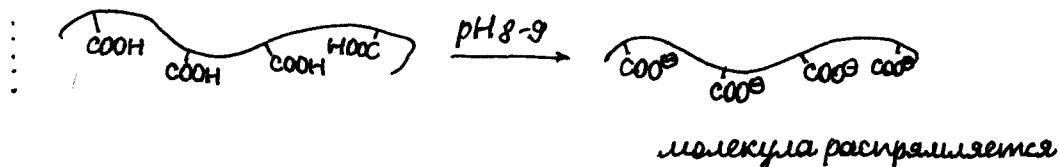
Наука о Пт. сформировалась ~100 лет назад.

Специфика Пт.:

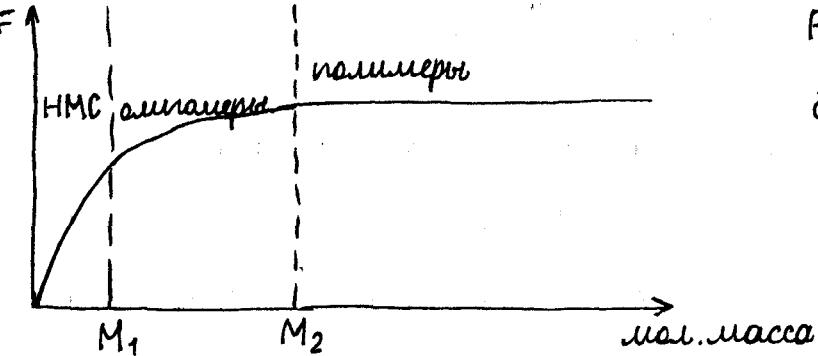
- ¹ нем. выполнения закона постепенства состава в ходе синтеза Пт.;
- ² способность кодировать, сохранять информацию (ДНК, РНК);
- ³ высокозластическая деформация (сотни %, иногда тыс.).

Пт. также т (стеклования);

- ⁴ резкое изменение физ.-мех. св-в при введении небольших к-в НМС (макроириакция);
- ⁵ образование от. вязких р-ров при малых конц.;
- ⁶ способность к набуханию (р-р — неопр., ткн. — неопр.)
- ⁷ образуют антизатронные структуры (волокна, пленки)
- ⁸ деструкция (разрушение основных полимерных цепей)
- ⁹ способность макромолекул превращать хим. энергию в мех.

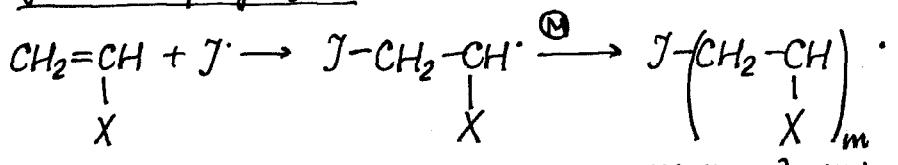


Зависимость нек. св-в м. тела от мол. массы (Пт.):



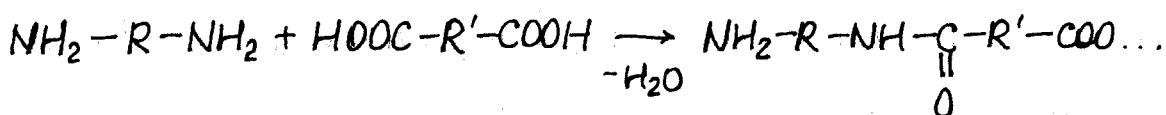
$F - T^{\circ}$ разн., Накр. влажн.,
деформация, ...

Полимеризация:



коалесцентное присоед. инициатора к мономеру

Поликонденсация:



Классификация полимеров:

происхождение

тип мономерн. звеньев :

геометрия остат. цепи :

1. природн.

1. гомополимеры

2. иск.

2. сополимеры :

3. синт.

- а) стат.
- б) перед.
- в) блокн.
- г) прив.

тип ат. в мол.

- катионн.

- гетерогенн.

Конформация макромолекул — вз. расп-е ат. и ат. групп в М.,
к-ое м.б. изменено за счет:

— внутр. вращение вокр. од. ск. Пл.-цепочки, небольших суп. дер.
вал. улов и дин. св.

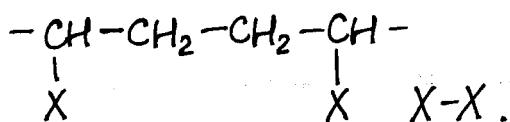
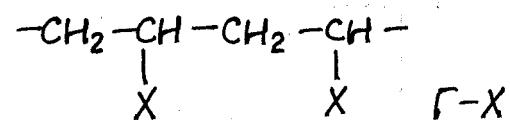
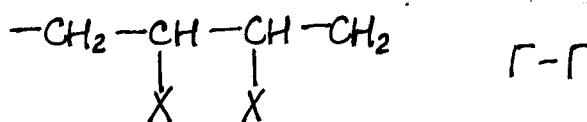
Конфигурация — върх. расположение ат. и ат. групп в М., к-е ~~ост.~~
формир-ся в процессе синтеза; не м.б. изменено без разрыва ковал. связей.

Конфигурация М.: (спр. стоянка)

Изомерия

1. реал. (ч.-м.-) для C=C

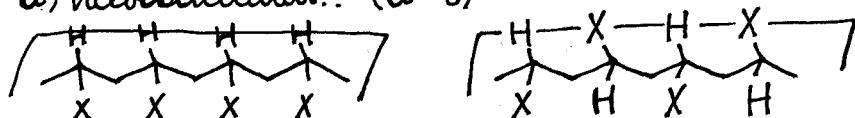
2. "локальная" (высш. ред)



Предусматривается отсутствие

3. стереоизомерия (Э асимметрич. центры)

a) псевдоасимм.: ($\alpha \rightarrow 0$)



изомактич.

сигидомактич.

б) истинно асимм. центр:



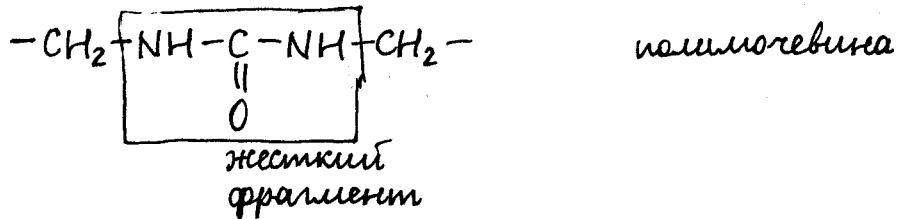
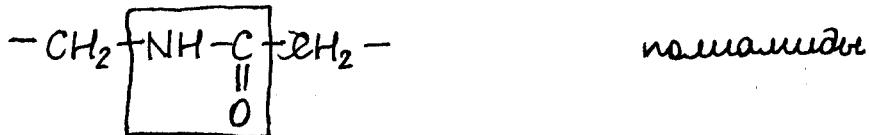
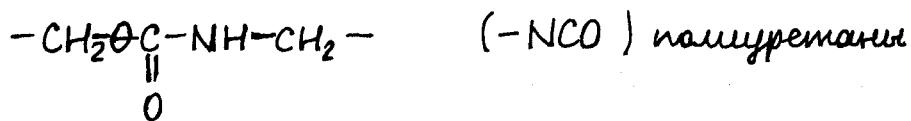
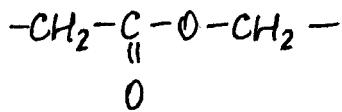
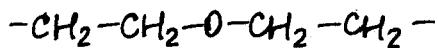
Гибкость М.

- внутр. вр. C-C
 - депр. L
 - депр. Lcl.
- E(φ)

E(φ)
- валентно не св. атомов.

Изменение конформации.

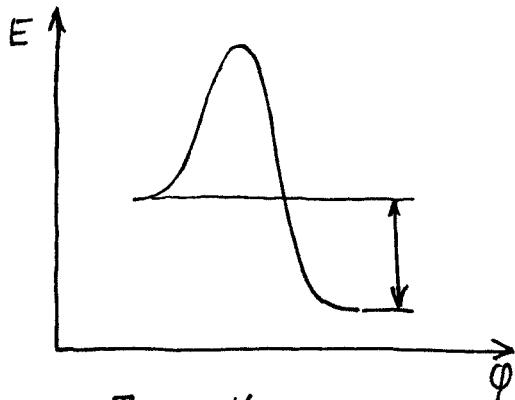
Зависимость гибкости от строения М.



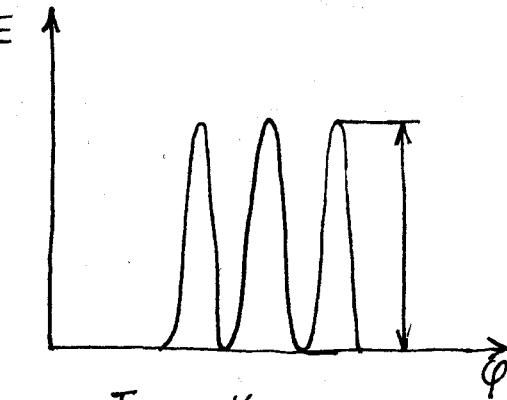
Периодичн. жидкость (ПДГ) — характеристика вязкости.

КГ — скорость изменения.

E-диаграммы



T-ж., K-ж.



T-ж., K-ж.

Факторы, влияющие на КГ и ТДГ:

- $C=C$; жесткие фрагменты, объемы R, вязк. вяз-д.;
- симметричность строения орг.вещ.
- конфиг. изомерия.

Мера гибкости?

Свободно-сочлененная модель:

1. цепь состоит из сегментов, имеющих величину и напр-е;
2. число сегментов велико (стат. законом);
3. свободное соединение сегментов ($\alpha \in (0; 360)$).

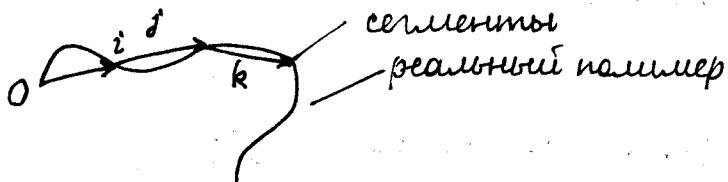
Мера гибкости - расст. между концами.



$$\tilde{R}^2 = n l^2;$$

$$\text{степень сворачиваемости: } \frac{l}{L}; A = \frac{L}{(\tilde{R}^2)^{1/2}}$$

Статистический сегмент (Кунга) моделирует ~~один~~ в-р ($0 \rightarrow i$). На i -звене теряется вг. корр-я зв. при вр. вокруг сегм. ост. цепи в реальности:



Сегмент не состоит из звеньев.

Модель с фиксир. узлами:

$$C-sp^3: 109^\circ$$

$$\tilde{R}^2 = n l^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}; \theta = 180 - \alpha.$$

$$109^\circ: \tilde{R}^2 \approx 2 n l^2$$

$$\text{Когн. длина: } L = n l \sin \frac{\theta}{2}$$

$$A = \frac{n l \sin \frac{\theta}{2}}{(\tilde{R}^2)^{1/2}} - \text{степень сворачиваемости.}$$

Модель с замороз. вращением:

$$\tilde{R}^2 = n l^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \cdot \frac{1 + \cos \varphi}{1 - \cos \varphi} \quad \varphi \sim 5-10^\circ \text{ (свобода вращения)}$$

Задачи.

$$1. A_C = \frac{l}{\lambda} = \dots = \sqrt{n} \quad (\text{CCЦ})$$

$$2. A_{\varphi}.$$

3. См. синтез?

$$* Nl = ZA \quad (L = \text{const}).$$

$$N = \frac{\bar{M}}{M_1} \quad ; \quad \hbar^2 = ZA^2 (\text{CCЦ})$$

$$A = \frac{\hbar^2}{Nl}$$

Молекулярно-массовые характеристики ГЛ.

Г-и пост. состава не возможны.

Особенности ГЛ.:

1. Гомомолекулярность (полидисперсность)



2. г-и. ПС⊗

Средние мол. массы: Осн. пар. стат.:

1) среднегенеральная \bar{M}_n ; | — среднее

2) средневесовая \bar{M}_w . | — распределение

светорассеяние

$$\text{Среднегенеральная: } \bar{M}_n = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i} = \sum M_i n_i \quad (n_i - \text{доля})$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i} = \sum M_i w_i = \frac{\sum M_i^2 n_i}{\sum M_i} \quad (w_i - \text{вес. доля})$$

$$\bar{M}_z = \frac{\sum M_i^3 N_i}{\sum M_i^2 N_i}.$$

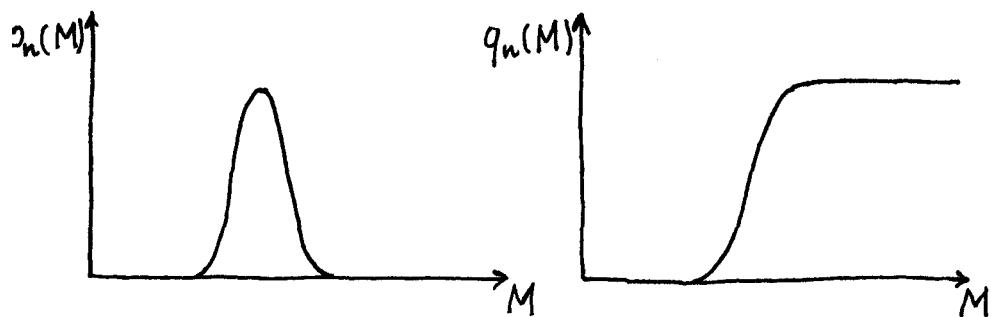
$$\bar{M}_n < \bar{M}_w < \bar{M}_z.$$

Монодисперсный образец: $\bar{M}_n = \bar{M}_w = \bar{M}_z$.

Задачи.

10	10^5
50	10^4
40	10^3
N	M

Молекулярно-массовые распределения (ММР):



Оценки дисперсии через M:

$\frac{\Delta}{M_n}$ — параметр полидисперсности;

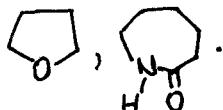
$$\frac{\Delta}{M_n} = \frac{\overline{M_W}}{M_n} - 1 \quad (\text{смеш. распред-е})$$

14.09.2005

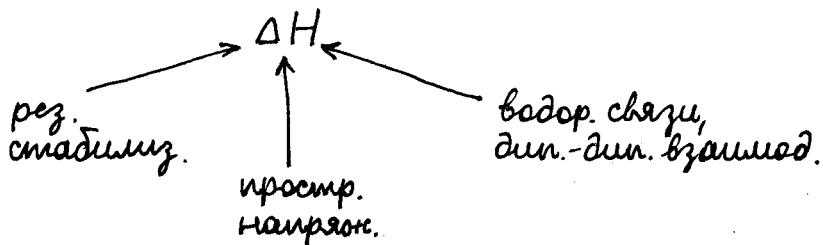
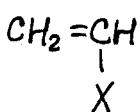
II. СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ (1)

Два способа:

- полимеризация (цепн.р-ция),
- поликонденсация (стуцкогетамая р-ция).

ПолимеризацияМономеры: $C=C$, $C=O$, и т.д.; циклические соединения:Акт. центр: \oplus , \cdot ; \ominus . Зависит от стадии.Термодинамика Г. Σ -бо мономеров: $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$. $\Delta H(C=C) < \Delta H(C=O)$. ΔS почти-то одинаково. Некоторые циклы: $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ (исключение!)

бинарный мономер:

 $T_{\text{пред.}} : \Delta T > T_{\text{пред.}} : \Delta G > 0$, запрещенная р-ция.Равновесие:

$$R_n^{\cdot} + M \xrightleftharpoons[k_{\text{дис.}}]{k_n} R_{n+1}^{\cdot}, K = \frac{k_n}{k_{\text{дис.}}}.$$

Допущения: (1) $P_n \gg 1$; (2) акт.

 R_n не зависит от n (принцип Фаль).

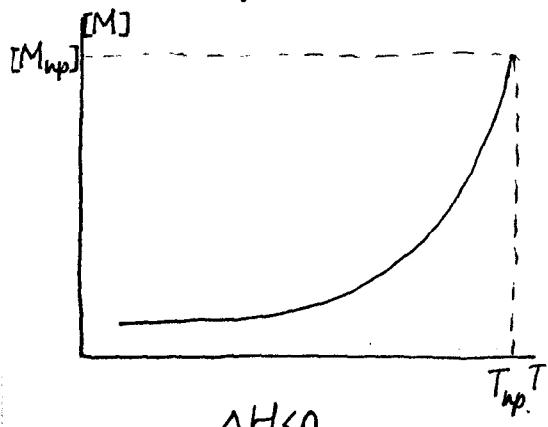
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{k_n}{k_d}, \text{ равновесие: } \Delta G = 0;$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = RT \ln [M], K = \frac{1}{[M]}, \text{ ибо } \frac{[R_{n+1}^{\cdot}]}{[R_n^{\cdot}]} \approx 1.$$

$$[M_{np}] = \exp\left(\frac{\Delta H^\circ}{RT_{np}} - \frac{\Delta S}{R}\right).$$

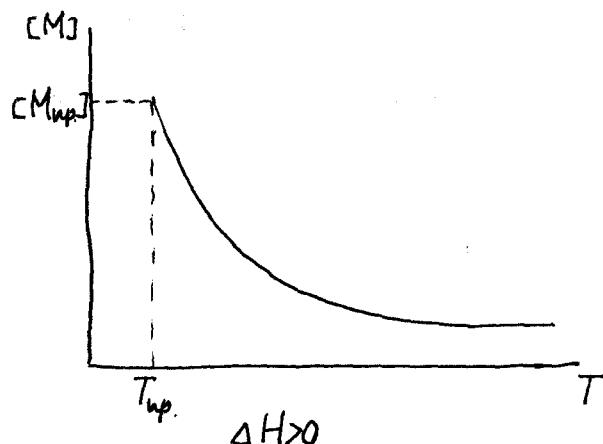
П. найден т-ко при $[M] > [M_{np}]$. $\Delta H < 0 \Rightarrow T_{np}$, выше к-рой

П. невозм.



$$\Delta H < 0$$

(T_{np} - верхняя)



$$\Delta H > 0$$

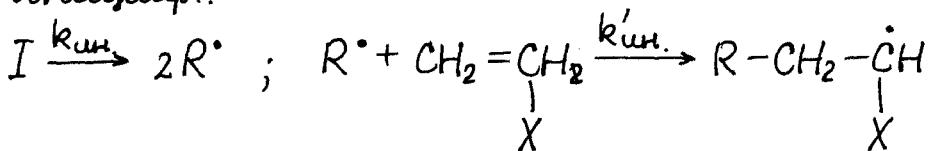
(T_{np} - нижняя)

Кинетика П.

1) Радикальная П.

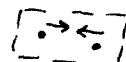
- иницир.
- рост
- сбрасывание
- передача цепи

Иницир.:



Эффективность И.: $V_{ин.} = 2f k_{ин.}[I] = k_{ин.}^{эфф.}[I]$;

V - скорость иниц.



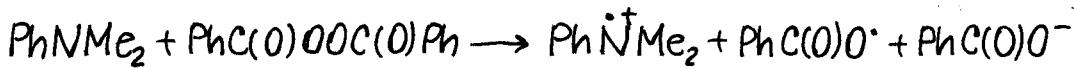
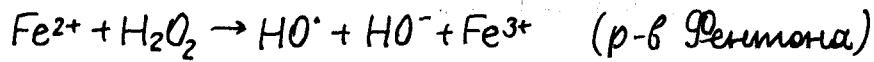
f - эффективность.

Способы инициирования:

- азотико-изобутилорганическ.

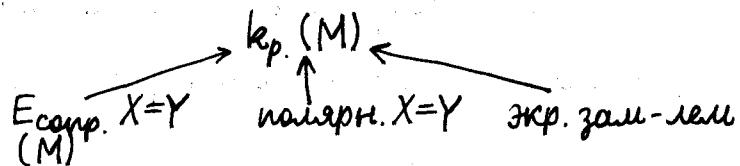
- перекись бензоила. (химически)

Радикалы. 2.; ионизир. излучение; термическое (стирол, ММА), окислительное - восст. 2.:



($t_{\text{кин.}}$)

Рост цепи: $V_p = k_p [M][R^{\cdot}]$



Акт. мономеры: большая $E_{\text{акт.}}$ \Rightarrow акт. $R^{\cdot}(M) \leftarrow \text{сопр-е}$

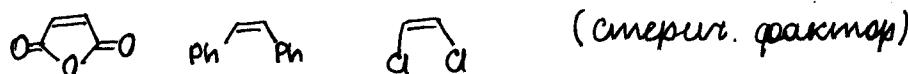
Неакт. мономеры: малая $E_{\text{акт.}}$ \Rightarrow неакт. M

$X: -Ph > -CH=CH_2 > -CN > -COOCH_3 > -Alk > -OCOCH_3 > OAlk$ (реакт.

способность мономеров $CH_2=CHX$).

Тем выше реакт. способность радикала, тем выше k_p .

Не полимериз.:

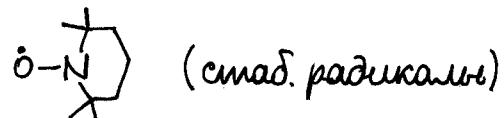
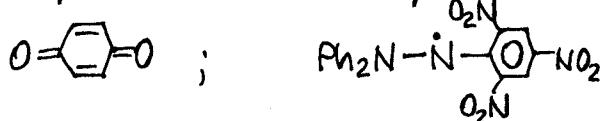


Обрыв цепи:

а) квадратичный обрыв: 2 макрорадикала: рекомбинация, диспропорционир. (перенос протона).

$$V_o = k_o [R_n^{\cdot}]^2$$

б) обрыв на инициаторах:



$$V_o = k'_o [R^{\cdot}][Inh]$$

Передача цепи: акт. цепь переходит на др. молекулу:

- на растворитель: $V_{\text{нн}} = k_{\text{нн}} [R^{\cdot}][S]$

- на мономер (перенос Н, для соед. с подвижн. Н): $V=k [R^{\cdot}][M]$

- на полимер:

— на инициатор.

Вывод уравнения скорости ГЛ.

Допущения:

1) $P_n \gg 1$

2) принцип Флори

3) принцип квазистационарности: $\frac{d[R^*]}{dt} = 0$

4) малая конверсия мономера (10-15%), в кинетич. области.

Скорость ГЛ. определяется скоростью расхода мономера:

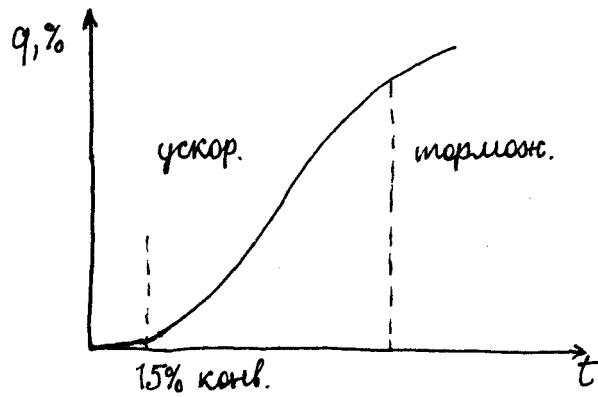
$$-\frac{d[M]}{dt} = V_p = k_p [R^*] [M];$$

$$k_{un} [I] = k_0 [R^*]^2 \quad - \text{квадр. обрыв.}$$

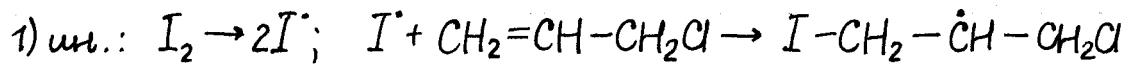
$$V_p = \frac{k_{un}^{1/2} \cdot k_p}{k_0^{1/2}} [I]^{1/2} [M] \Rightarrow E_A = E_p + \frac{1}{2} \underbrace{E_{Aun}}_{\text{мало}} - \frac{1}{2} \underbrace{E_{Aобр}}_{\text{мало}} > 0 \Rightarrow$$

С ростом Т скорость ГЛ. растет.

Тель-эфракт (автоускорение реакции при дальнейш. 15% конв.):
увеличение вязкости \Rightarrow кобр. снизкается (до 3-4 пор.) \Rightarrow по ур-нию,
 V_p возрастает:



П. анионовых мономеров:



2) расм:

3) образ: передача цепи на мономер \rightarrow неакт. анион. R:

$$k_{\text{ин}}[I] = k_n[R^*][M] \text{ (передача на мономер)}; V_p = k_p \frac{k_{\text{ин}}[I]}{k_n}$$

Птермич. ит.: $V_p = k_p[M]^2 \left(\frac{k_{\text{ин}}}{k_0} \right)^{1/2}$

В присутствии Inh.: $V_p = k_p[M] \frac{k_{\text{ин}}[I]}{k_0[Z]}$

Материальная и кинетич. цепь

Материальная цепь: $\bar{P}_n = \frac{\sum V_p}{\sum V_0 + \sum V_n}$ (с учетом передачи)

Кинетич. цепь: с учетом и-коэф. гидр. R^{*}:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{\frac{1}{2}(1+\alpha) k_0^{1/2} k_{\text{ин}}^{1/2} [I]^{1/2}}{k_p[M]} + \underbrace{\frac{k_{\text{ин}}}{k_p}}_{C_M} + \underbrace{\frac{k_{\text{ин},s}}{k_p} \frac{[S]}{[M]}}_{C_S}$$

(к-ма перед.на M) (на р-тель)

Винил. мономеры (классич. рад. П.):

$$\bar{P}_n = \frac{k_p[M]}{k_{\text{ин}}^{1/2} k_0^{1/2} [I]^{1/2}}, E_A = E_p - \frac{1}{2}E_{\text{ин}} - \frac{1}{2}E_0, E_A < 0$$

(степень П. с расстоян T подаем!).

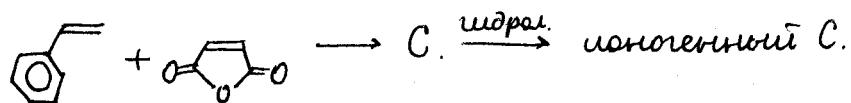
Анионовое мономеры: $\bar{P}_n \sim 10-20: \bar{P}_n = \frac{V_p}{V_n} = \frac{k_p}{k_n}$

термич. ит.: $\bar{P}_n = \frac{V_p}{V_0} = \frac{k_p}{(k_{\text{ин}} k_0)^{1/2}}$

с Inh.: $\bar{P}_n = \frac{k_p[M]}{k_0[Z]}$.

Радикальная сополимеризация

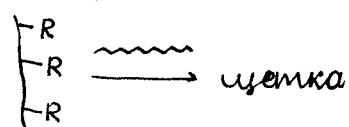
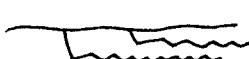
С. позволяет расширить сп-ва!



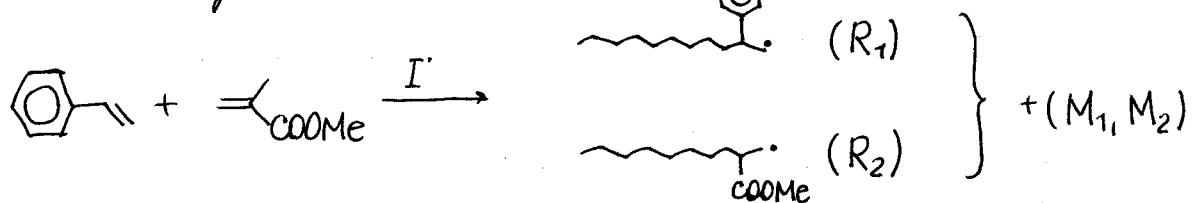
Можно сравнивать активности М.

Типы:

- 1) статистические
- 2) перекр. (стирол + МА)
- 3) блочные (дублокные)
- 4) привитые



Механизм: \cdot^+ ; \cdot^- .



$$4 \text{ стадии роста: } V_{11} = k_{11} [R_1^\cdot][M_1]$$

$$V_{12} = k_{12} [R_1^\cdot][M_2] \text{ и т.д.}$$

$$V_1 = -\frac{d[M_1]}{dt} = [m_1] = V_{11} + V_{21} = k_{11} [R_1^\cdot][M_1] + k_{21} [R_2^\cdot][M_1]$$

$$V_2 = -\frac{d[M_2]}{dt} = [m_2]$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \dots \rightarrow \text{состав С.}$$

Вывод уравнения состава С.

- 1) $\bar{P}_n \gg 1$
- 2) np. Фори
- 3) малая конверсия
- 4) квазистационарность:

$$\text{изв. } R_2^{\circ} = ucr \cdot R_2^{\circ} \quad \left. \begin{array}{l} \\ R_1^{\circ} = R_1^{\circ} \end{array} \right\} \Rightarrow k_{12}[R_1^{\circ}][M_2] = k_{21}[R_2^{\circ}][M_1]$$

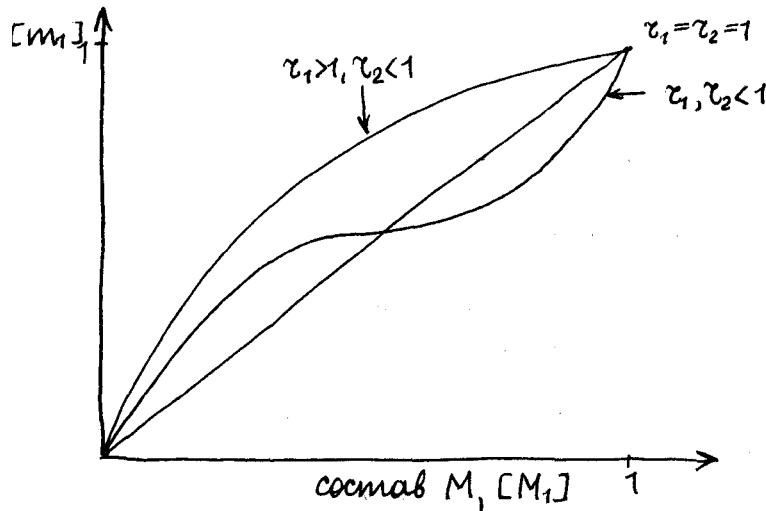
$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{\gamma_1[M_1] + [M_2]}{\gamma_2[M_2] + [M_1]}$$

$\gamma_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \gamma_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$ — константы C.

$\gamma_1 \rightarrow 0, \gamma_2 \rightarrow 0 \Rightarrow$ перед. С. (сторона)

$\gamma_1 \approx 0, \gamma_2 \approx 0 \Rightarrow$ тенденция к перед.

$\gamma_1 \gg 1, \gamma_2 \gg 1 \Rightarrow$ боковой С.



Как определить γ? — Схема Q-e.

$$k_{11} = P_1 Q_1 \exp(-e_1^2)$$

Q, P — определяют реф. эндрекции в

$$k_{12} = P_1 Q_2 \exp(-e_1 e_2)$$

мономере и радикале; e_1 — параметр

$$k_{22} = P_2 Q_2 \exp(-e_2^2)$$

полиарности M_1 или R_1° , e_2 — аналог.

$$k_{21} = P_2 Q_1 \exp(-e_2 e_1)$$

$$\gamma_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{Q_1}{Q_2} \exp(-e_1(e_1 - e_2))$$

$$\gamma_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{Q_2}{Q_1} \exp(-e_2(e_2 - e_1)).$$

Смущ.: Q=1; e=0,8.

Чистая полимеризация

- катионная:



- анионная.

радикальн.

ионн.

круг М широк

ограничен

Унижкая

У на нор. выше

менее чувствим. к
примесям, р-нам,
инициатору, тем

т обогащена высокая
(>60°C)

т обогащена низкая.
(< катн.)

широкое ММР

возможна синтеза П. с
узким ММР.

нестереорег. структура П.

можно синтезир. стереорег. П.

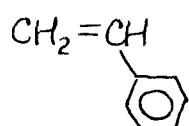
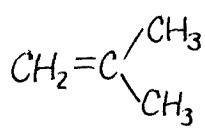
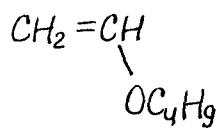
образование характерен

образование затруднен

$$T_R < T_K^+ < T_A^- \quad (\text{время жизни})$$

Катионная полимеризация

Мономеры: виниловые с эл. заместителями: $\overset{\delta-}{\text{C}}=\overset{\delta+}{\text{C}}\text{X}$
(Х обладает стабилизир. эффектами: Alk, AlkO-, Ar-).

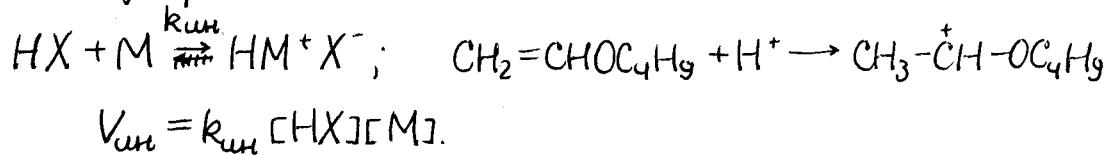


Карбонильные соед.: $\text{H}_2\text{C=O}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$; циклы: ТГФ, ε -КЛ.

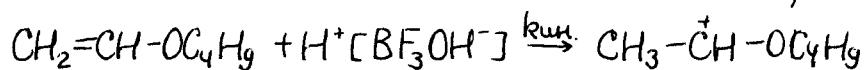
Инициаторы:

- промотные кислоты: H_2SO_4 , $HClO_4$, H_3PO_4 . Атака — нуклеофил.
- к-ты Льюиса (+ сокр-р): $AlCl_3$, BF_3 , $SnCl_4$, $ZnCl_2$, TiX_4 (вода, след.).
- анилинионогениды + к-р 90-К ($SnCl_4 + Me_3CCl$)
- другое: γ-лучи, $2I_2 \rightleftharpoons I^+(I_3^-)$

Инициирование:



к-ты Льюиса: $H_2O + BF_3 \rightarrow H^+[BF_3OH^-]$; образование карбокат.

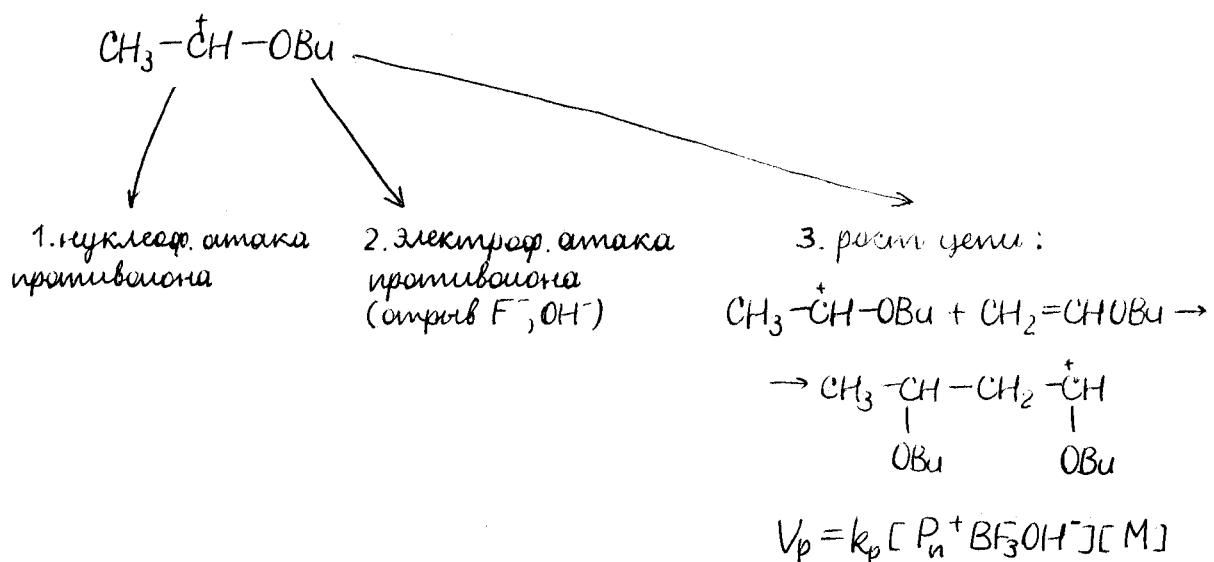


$$V_{ин} = k_{ин} [HBF_3OH][M]$$

Увеличение кислотности сок-ра \Rightarrow рост скорости \dot{T} .

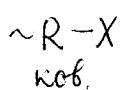
Соотношение [к-та Льюиса] / [сок-р] влияет на скорость \dot{T} , что связано с обрывом цепи.

Возможные реакции с участием карбокатионов:



Несколько пары от. чувствительных к природе реаг.

Ракторы, влияющие на рост цепи:



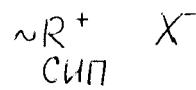
ков.



КИП

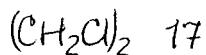
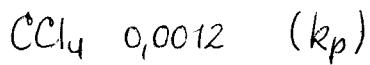


СРИП



СИП

Свободный ион "расщеп" быстрее, чем иони, пара. $\Sigma(p_{-16})$ — влияет на V_p .



Растворитель влияет на V_p .

Влияние противоиона: тем больше размер его и меньше энергия его взаимодействия с макрорадикалом, тем выше k_p .

Образование цепи:

— образование ков. связи с противоионом: $V_0 = k_0 [P_n^+(OCOCF_3)^-]$.

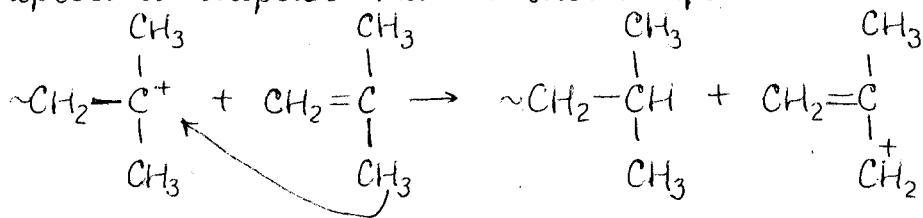
При этом к-та Льюиса может регенерироваться.

— обмен анионами (от р-я, или от добавки: ROH, RCOOH, ROR', RCOOR', RX). $V_0 = k'_0 [P_n^+(BF_3OH^-)][CH_3Cl]$. Можно получать забавные кристаллы δTi .

— спиртовые обрыва цепи:

a) передача на мономер: $V_{n,M} = k_{n,M} [P_n^+(BF_3OH^-)][M]$

б) передача гидрида ~~на~~ от мономера:



в) передача протона на промежуточ.

Всё это, обрывая цепь, меняет структуру продукта. Существуют добавки.

Кинетика химической П.

Допущения:

- 1) $P_n \gg 1$;
- 2) квазистационарность макрокомплекса (одинаковая константа);
- 3) принцип Фюри.

Кинетика сильно зависит от стадии сортировки.

Пуск сортировки цепи макромолекуларный: $P_n^+(X^-) \rightarrow P_n + HX$;
+ передача на мономер.

$$\text{ин.: } V_u = k_u [H^+ BF_3 OH^-] [M]$$

$$\text{посл.: } V_p = k_p [P_n^+ X^-] [M]$$

$$\text{сортировка: } V_0 = k_0 [P_n^+ X^-]$$

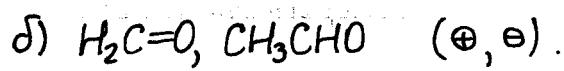
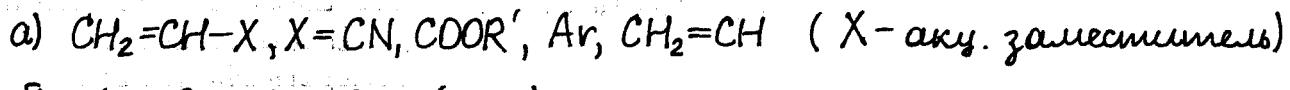
$$\text{передача: } V_{n,M} = k_{n,M} [P_n^+ X^-] [M]$$

$$V_p = \frac{k_p k_{uH} [H^+ BF_3 OH^-] [M]^2}{k_0}$$

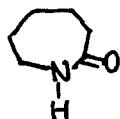
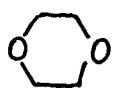
$$\bar{P}_n = \frac{V_p}{V_0 + V_n} = \frac{k_p [M]}{k_0 + k_n [M]}$$

Анионная полимеризация

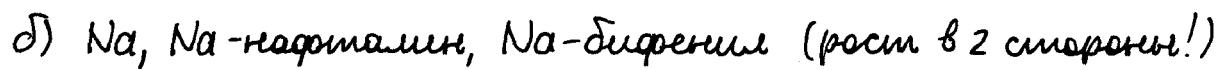
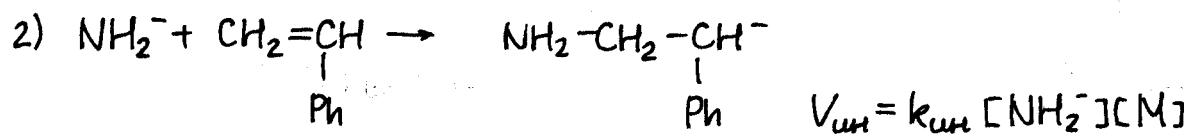
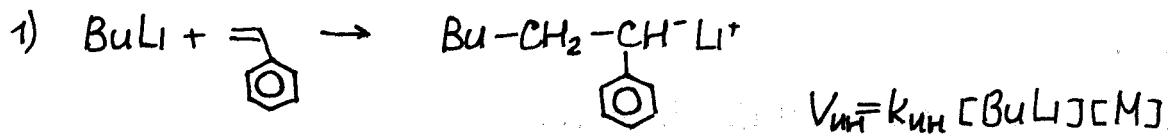
M.:



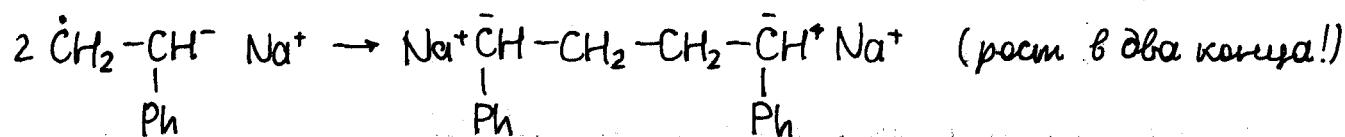
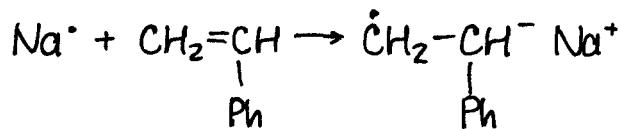
в) химические:



Инициаторы:

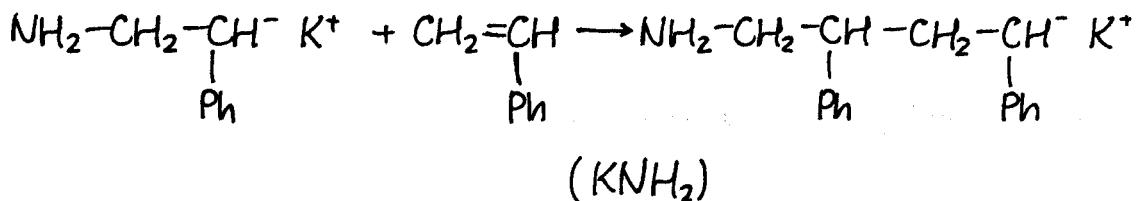
Инициирование

3) ЦМ.



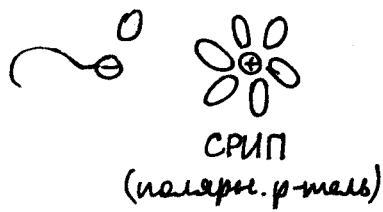
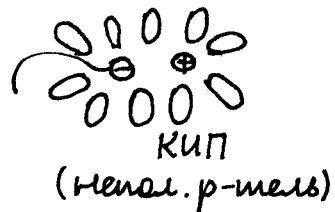
$$V_{инт} = k_{инт} [\text{Na}][\text{M}]$$

Рост цепи



$$V_p = k_p [P_n^-][M] \quad (\text{независимо от того, с одной или двух сторон идет рост цепи})$$

Факторы, влияющие на рост цепи:

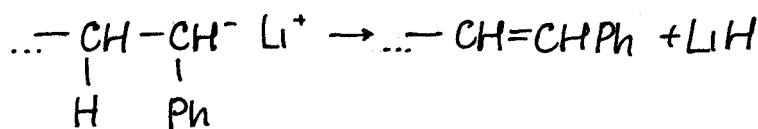


Природа р-я $\Rightarrow k_p$.

Обрыв и передача цепи

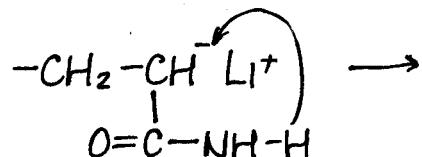
Обрыв кинетич. цепи:

- перенос H^- :

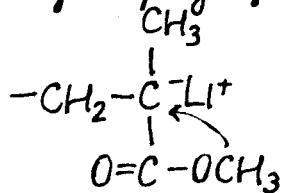


- перенос H^+ :

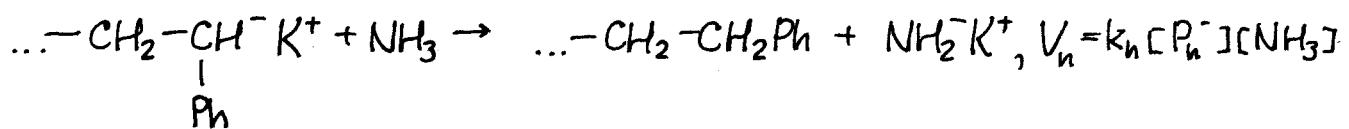
$$V_0 = k_0 [P_n^-]$$



- изомеризация:



Отсутствие обрыва кин. цепи (KNH_2):



Определяющие обстояния кин. и пот. цен. ("живая ПЛ"):
в си. ани. ($T\Gamma\Phi$, $diox$, 1,2-дихромокислота). Синтез дик-сополимер.

Кинетика

$$V_{un} = k_{un}[M](K_p[KNH_2])^{1/2} \quad (\text{к-о. равновесие})$$

$$\text{квазистат.}: V_{un} = V_0$$

$$V_p = k_p[P_n^-][M]$$

$$V_0 = k_0[P_n^-]$$

$$V_{n,S} = k_{n,S}[P_n^-][S]$$

$$[P_n^-] = \frac{k_{un}[M](K_p[KNH_2])^{1/2}}{k_0}$$

$$V_p = \frac{k_{un}k_p}{k_0} [M]^2 ([KNH_2] K_p)^{1/2}, E_A = E_{un} + E_p - E_0$$

$$\bar{P}_n = \frac{V_p}{V_0 + V_p} = \frac{k_p[M]}{k_0 + k_{n,S}[S]}, E_A = E_p - E_0 - E_n < 0 \quad (\text{падаем с } T \uparrow)$$

P-чтво проводят при низких t .

$$\text{Живые цен.}: V_p = k_p[M][P_n^-] = k_p[M][I]$$

$$\bar{P}_n = \frac{[M]_t}{[P_n^-]} = \frac{nq[M]_0}{[I]_0}$$

(n -мерность роста,
1 или 2;
 q -конверсия M).

Возможен синтез узкодисперсных ПЛ.

при: $k_{un} \gg k_p$; $k_0 \approx 0$; $k_n \approx 0$.

\oplus -ПЛ.

\ominus -ПЛ.

э/д. зам-и

э/а-Х

ин.: Y^\oplus

ин.: Y^\ominus

обрат. цен. энергетически невыгоден

Анионная (ионная) сополимеризация: в зависимости от р-я, системы иницирования и природы противоиона меняется состав сополимера.

Регулярные макромолекулы

1. лок. изомерия (головы и хвосты) (дор подход)
2. чис-тракс изомерия (~~стерео-из~~)
3. конформации стереоцентра (если есть).

1) Рад. Пл.:

$$\frac{\text{каподи}}{\text{кило}} = e^{-\frac{\Delta F}{RT}}, \Delta F = \Delta F_C - \Delta F_u.$$

Понижение T \Rightarrow большие каподи-Пл.

2) Четкая Пл.

лок. изомерия \Leftarrow стаб. ионов

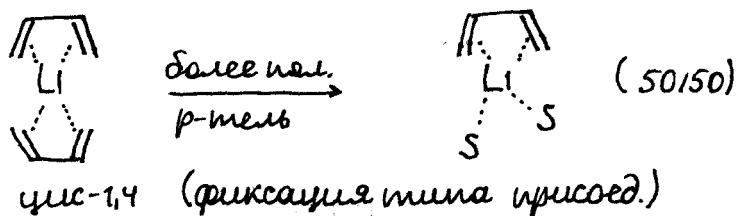
Пл. четких альканов по Чимлеру-Намма (α -алкины);
возм. получение стереорег. полиропилена, не алькана.



Пл. центра зависит от состава кра и св-в мономера.

Э Мето- и биметаллический механизмы; гомог. и гетероген. к-ры.

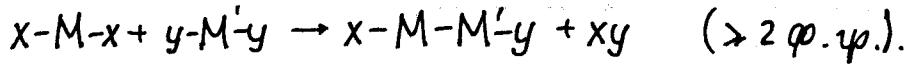
Стереоспецифическая анионно-коорд. Пл. 1,3-диеноев:
выбор ин., р-я \Rightarrow чис-1,4; транс-1,4; 1,2-; 1,3,4- (иногда возможен выбор)



Коорд. P_n^{\pm} с M; нене. р-тель.

Поликонденсация

M.- инициаторы. В-ва.



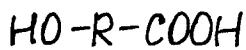
Классификация:

- по аналогии: ани., третичные.

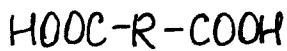
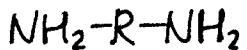


- по типу M :

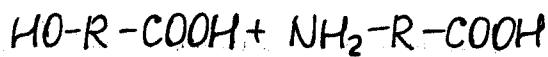
анио-ПК.:



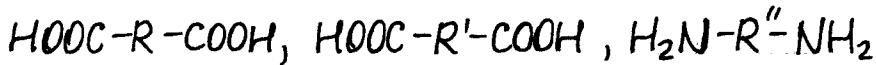
гемио-ПК.:



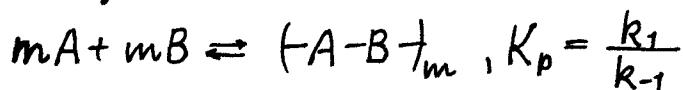
CO-ПК.:



цимпер-ПК.:



- по значению K_p (ПК.):



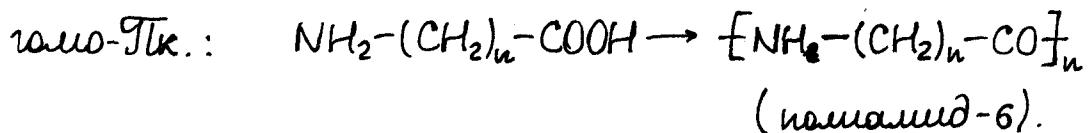
$k_1 \sim 10^3 - 10^5 \text{ л/моль}\cdot\text{с}; K_p \sim 10 - 100; E_a \sim 120 - 150 \frac{\text{kJ}}{\text{моль}}$ — равновесная ПК.

$k_1 \sim 10^5 - 10^6 \text{ л/моль}\cdot\text{с}; K_p \gg 100; E_a \sim 20 - 30 \frac{\text{kJ}}{\text{моль}}$ — неравн. ПК.

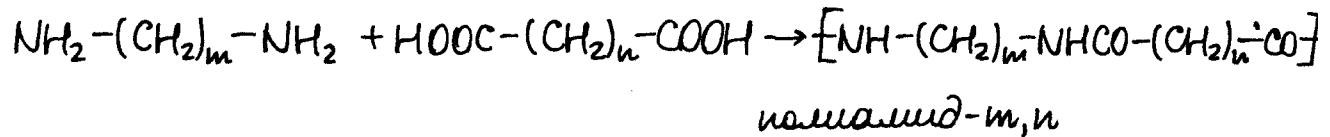
(также $v_1 \sim 0$); легколетучие соед.↑.

Полiamиды (NYLONS)

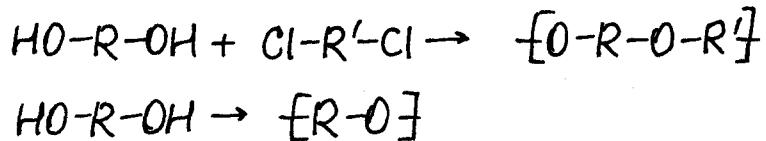
Cat: $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{RSO}_3\text{H}$; $t \sim 120 - 150^\circ$



температк. :



Простые полимеры



Сложные полимеры



Кинетика Тк.

Допущения:

1. реакц. способность f-групп не зависит от степени Тк.
2. \rightarrow -бифункция мономера не зав. от того, прореаг. ли др. групп
3. вязкость сис-мы не влияет на скорость р-ции, гель-эффекта нет; конц. f-групп = конц. б-б.

если C_A, C_B

$$V = -\frac{dC_A}{dt} = k[\text{Cat}][A][B];$$

$$\text{если } C_A = C_B = [M]; V = k[\text{Cat}][M]^2.$$

Степень Тк.

1. Если $C_A = C_B = X_0$ (X_0 - начальн.; X_t - текущ.)

$$\bar{P}_n = \frac{X_0}{X_t}; \text{ коверсия M.: } q = \frac{X_0 - X_t}{X_0}; \frac{X_0}{X_t} = \frac{1}{1-q}$$

$$\bar{P}_m = \frac{1+q}{1-q}; \quad \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} = 1+q$$

2. Если $C_A \neq C_B$ (стехиом.

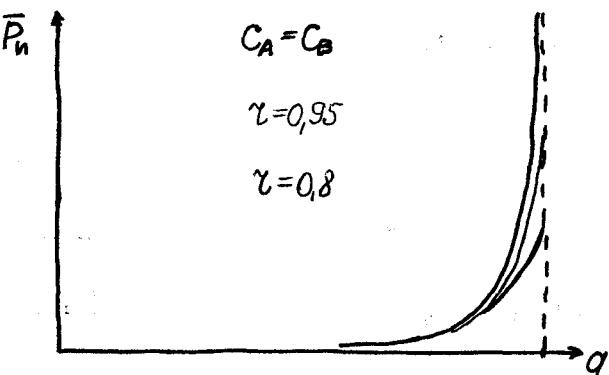
разбаланс); $\gamma = \frac{C_A}{C_B} < 1$

$$\bar{P}_n = \frac{1+\gamma}{1+\gamma-2q\gamma}; q=1: \bar{P}_n = \frac{1+\gamma}{1-\gamma}$$

Доля n -мера в $T_{kx.-Tl.}$:

$$\text{числ.доля: } v_n = q^{n-1}(1-q),$$

$$\text{вес.доля: } w_n = q^{n-1}(1-q)^2 \cdot n.$$



Перемер - на высоких q !

Композиц. неоднородность $\leq \gamma + 1$.

Если присутствуют макроионные соед., происходит обратный эффект.

$$\gamma = \frac{2[A]}{[A] + 2C_A} \quad \gamma' = \frac{2C_A}{2C_B + [A]}; \bar{P}'_n = \frac{1+\gamma'}{1+\gamma'-2q\gamma'}; q=1 \Rightarrow \bar{P}'_n = \frac{1+\gamma'}{1-\gamma'}.$$

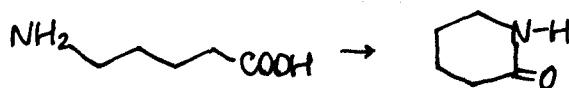
Факторы, влияющие на \bar{P}_n .

1. Конц. НМС, бывает. в ходе р-ции (V).

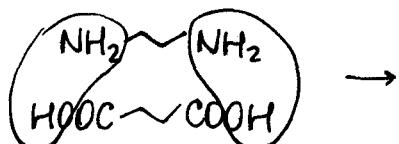
$$\bar{P}_n = \sqrt{\frac{K_{\text{рабое}}}{Vq}}$$

Для синтеза ВМС необходимо удалить НМС.

2. Образование циклов: 5,6; 12; 20-цик.



внутренн. циклизация



межмол. циклизация

3. Температура:

$\Delta S < 0$, с ростом t выход циклич. продуктов в растворе

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT\ln K$$

4. Стехиом. состав

5.mono-f-соед.

6. под. р-ции.

Tl.

цепная р-ция

(акт. центры)

не видел. НМС

ВМС на малых φ

нельзя видеть акт. центры
без инициации

Tk.

ступенчатая р-ция

(функци. группы)

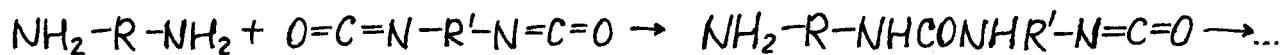
↑

на высоких φ ($\varphi \rightarrow 1$)

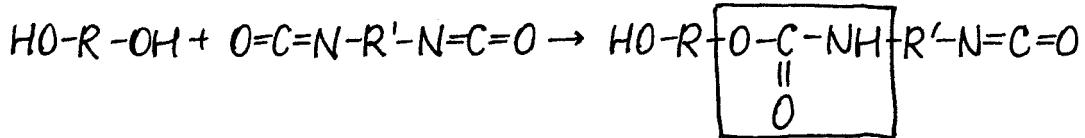
можно изучить
реакцию.

Полиприсоединение

1. поликарбонат:



2. полиуретаны:



"Гидроинициация" ПЭ, программирование действия лекарств. Это еще один способ синтеза П.

Химическая модификация II

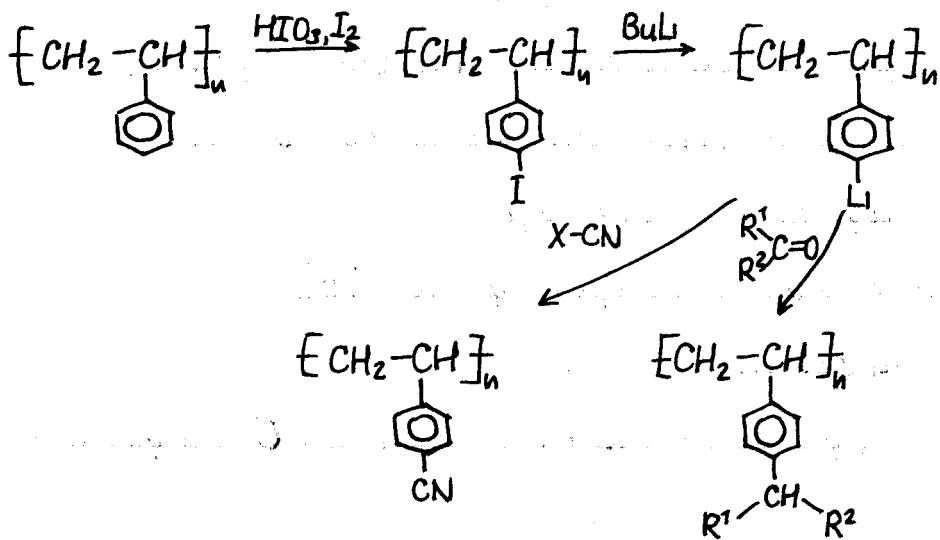
Челесаправленная

- придаание легкого гостиничного
 - потеря растворимости (сшивание)
 - улучшение адгезии
 - смесь мал. массы для улучшения переработки

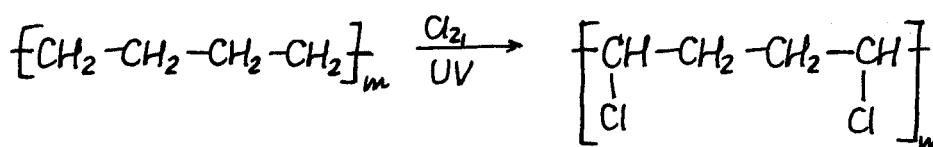
для улучшения переработки

деструкции (старение T_c , >50%).

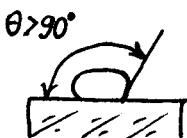
- номера комплекса Т1-сб-6.
 - сножение мал. массы.



Изменение свойств ПЭ:



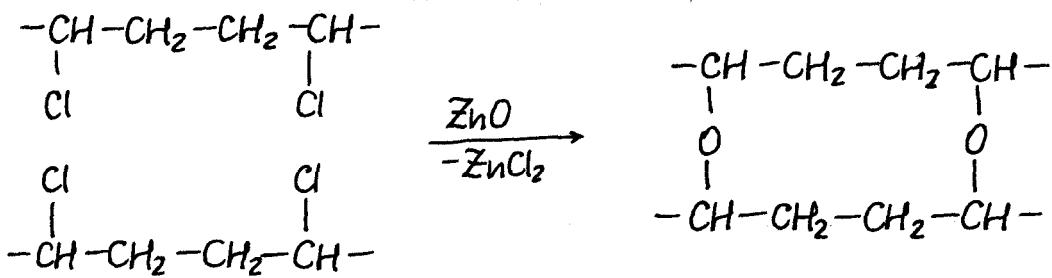
повышение адгезивных свойств,
а - смачивание



5-7% Cl — теряет способность к кристаллизации.

Падает т-ра размягчения, увеличивается прочность.

Вулканизация: (бессерная)



Химические р-ны макромолекул проводить еще сложнее технологически, осоb. для ср-в медицинских целей.

Особенности реакций П.

Обусловлены длинной гибкой цепной конструкцией П.

1. Эффект соседних звеньев (идроиз. эфиров АК, ...)
2. Конформационный эффект (разная доступность f-групп).
3. Конфигурационный эффект (синтио-, изо-).
4. Электростатический эффект (идроиз. эф. АК, МАК)
5. Надмолекулярный эффект.
6. Концентрационный эффект (идроиз. в присут. ПО-сульфок-тах)

Классификация р-ни П.

1. Без изменения \bar{P}_n (полимер-аналогичные р-ны):

2. а) внутримол. р-ны:

б) полимер-аналогичные р-ны:

2) Суммированием \bar{P}_n :

а) деструкция:

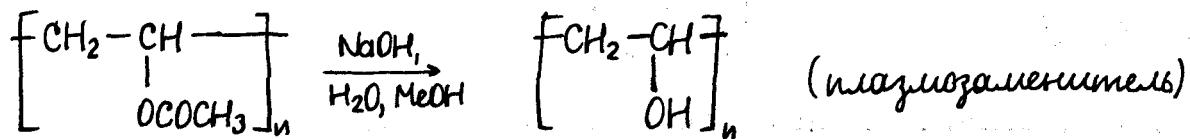
3) Субституцией \bar{P}_n .

Полимеризационные р-ции — р-ции f-групп П. с НМС; такие р-ции есть в низкомолекулярных соед.; степень полимеризации не изменяется.

Цели и задачи:

- приданье св-в целлюлозе: получение ацетатов, гипратов, ксантогенатов целлюлозы
- получение новых П.:

гидразид ПВА \rightarrow водорасщ. П.



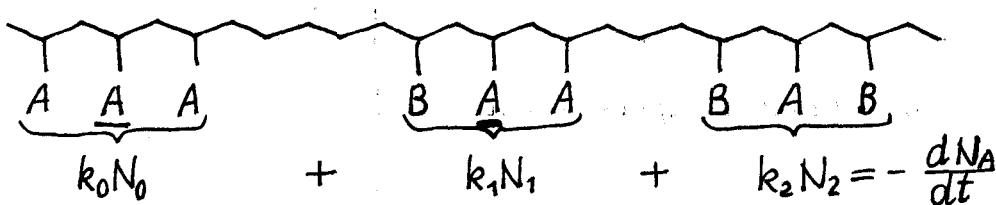
(АЧ < 0,001% для мед. целей).

Сложности:

- трудно регулр. конверсию;
- невозм. разд. продуктов;
- композиц. неоднородность.

Зарядки соседних групп:

$$N_A = N_0 + N_1 + N_2$$

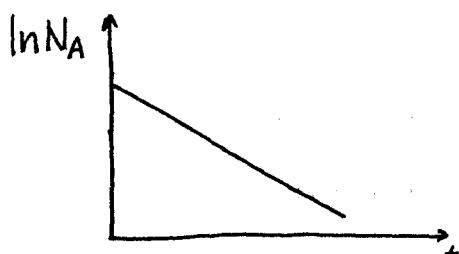


1) Р-цки без эффекта соседа: $k_0 = k_1 = k_2$

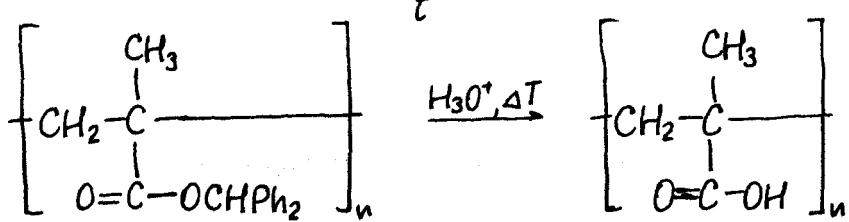
$$-\frac{dN_A}{dt} = k N_A$$

Эффект соседа
ускор. ↓ замедл.

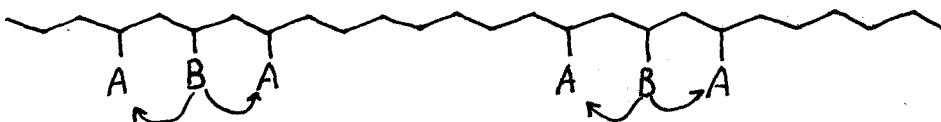
$N_A|_t = N_{A_0} \exp(-kt)$. Статистическое распределение A и B в молекулах.



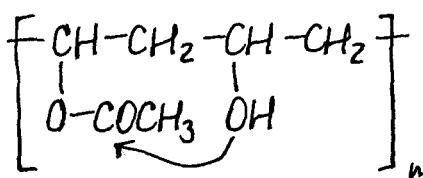
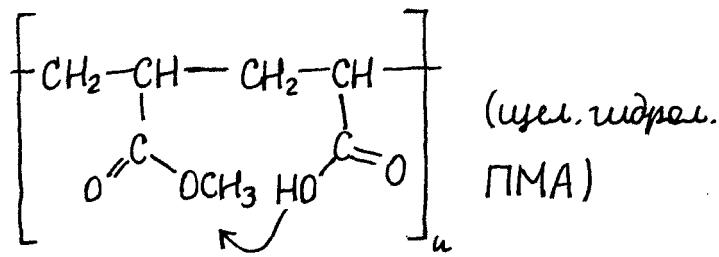
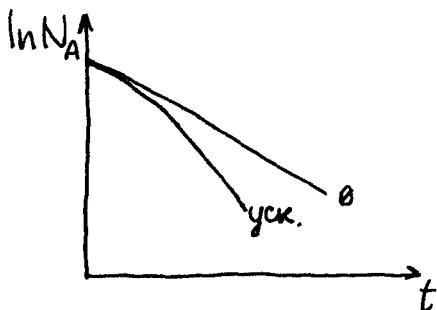
Таких реакций очень мало.



2) Ускоряющий эффект: $k_0 < k_1 < k_2$:

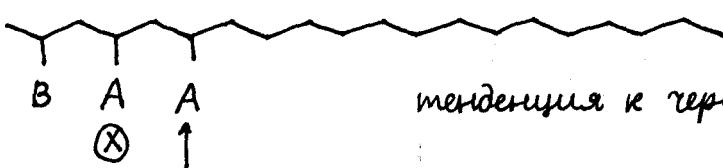


тенденция к блочному распределению звеньев B.

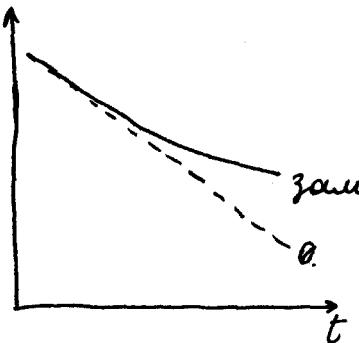


(чел. гидр. ПВА)

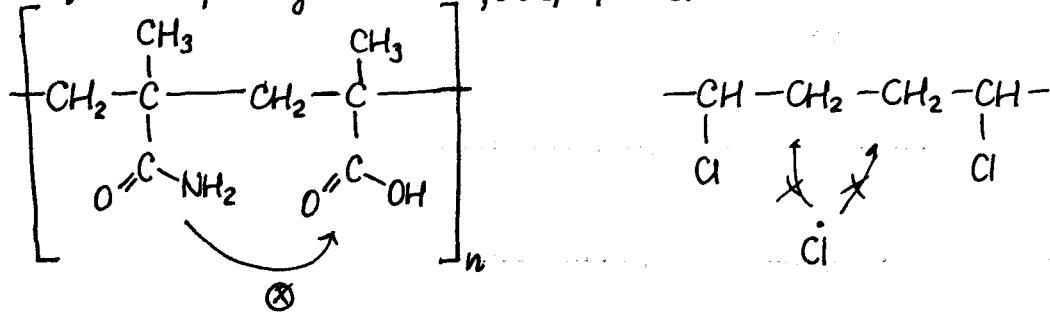
3) Замедляющий эффект: $k_0 > k_1 > k_2$: $\ln N_A$



тенденция к передаванию.



Чел. гидролиз ПМАА, хлорир. ПЭ.



Конформационный эффект — изменение доступности.

Как изменять конформацию:

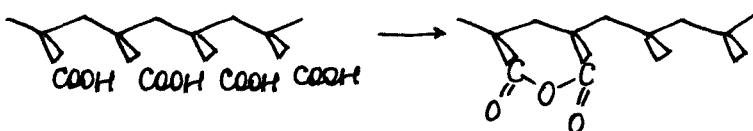
- изменить растворитель
- pH (для заряж. ф-групп и част. зарядов).

Чел. гидрол. ПВА: $\text{OH}^- \Rightarrow$ увелич. доступность COCH_3 -групп.

Пермегмативный катион (пермегат-иономорфизм).

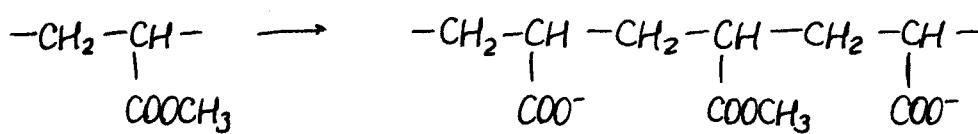
Конфигурационный эффект:

- анионизация ПАК:



- чел. гидрол. ПММА.

Электростатический эффект:



OH^- — подходит замужданен

Надмолекулярный эффект: в тв. фазе / р-ре. Чел. доступности ф-групп ПЛ. для НМС.

- хлорир. ПЭ в тв. фазе. Скорость р-ции в аморф. участках выше, чем в кристаллах.
- скорость окисления ПП уменьшается при предв. ориентации ПЛ.
- степень конверсии полимера сильно зависит от конц.-сти р-ра.

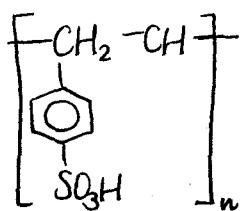
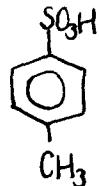
разд. р-р Н

кому р-р (ОН замещение)

Рез-т - композиц. неоднородность продукта.

Концептуационный эффект:

- кислоты, щелочи в присутствии пирокат.

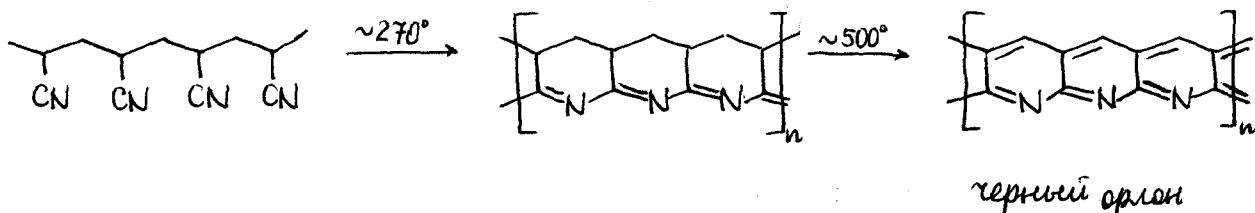


лок. конц. влияе!

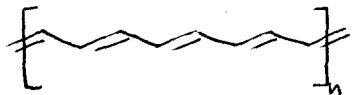
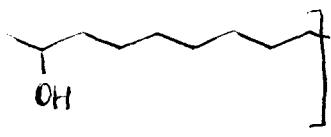
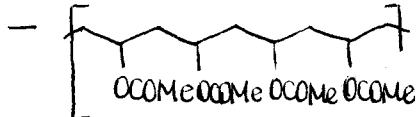
¶

Внутримолекулярные реакции

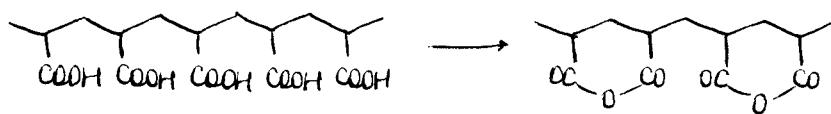
- термодеструкция ПАН - волокна:



- жесткость
- окрашенность
- проводимость



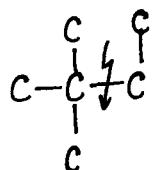
- Ацилирование ПАК:



Реакции сумнеподобного степени полимеризации

Деструкция П.

Разрыв связи в ост. цепи макромолекул. Инициированные разрыва по наиб. слабым связям:



Деструкция:

химическая
также термическая
физическая
термическая
П.

Гидролиз памидов до аминок-т; гидролиз целлюлозы;
алкоголиз ПЭТ.

Термич. Д.: свободорадикальный процесс.

1. инициир-е:



2. рост:

3. разрыв:

4. передача:

D. ПБД \rightarrow можно получить стабильн. Т.

Процесс передачи D.:

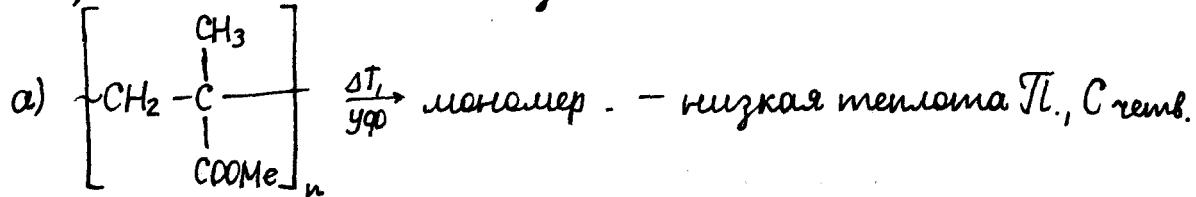


Условия D.:

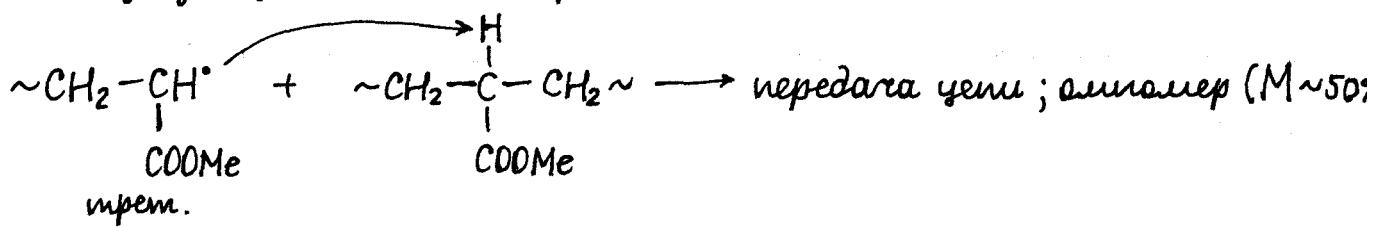
1) низк. ΔH Т. (1ΔH).

2) наличие Сремб. в дон. цепи

3) наличие "слабых" связей

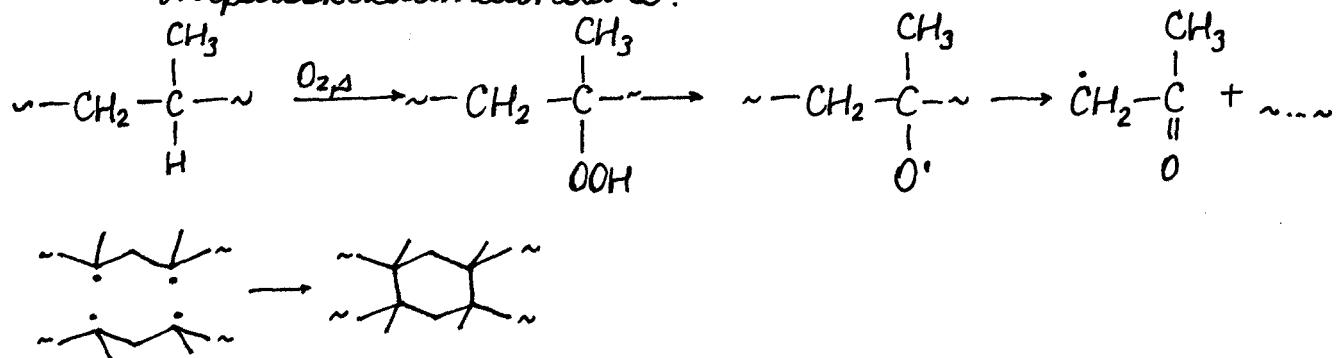


б) D. по з-ти альгир (ПМА), Сремб.

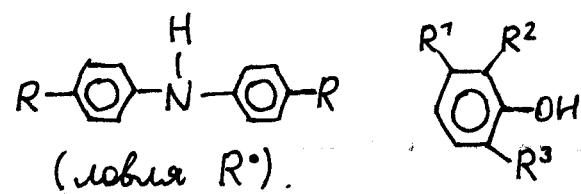


(ср.: нашивтир. радикал более стабилен).
ПС: M > 90%.

Г/Перокислительное D.



Стабилизация П. (предомвр. м10. D): стабилизатор увелич. Типа.
 E_A D. не изменяется.



Др. путь — введ. стаб. радикалов: $\text{Ar}_2\text{N}^\bullet$.

Межмолекулярные реакции

Сшивание

- ✓ вулканиз.
- ✓ отв. синт.
- ✓ дубление
- ✓ лаков.

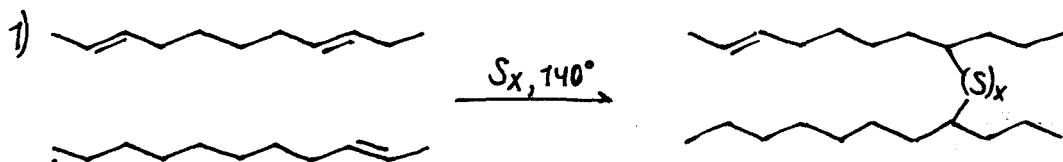
✓ серн.

✓ бессерн.

✓ кислород.

Синтез привитых и блок-со-П.

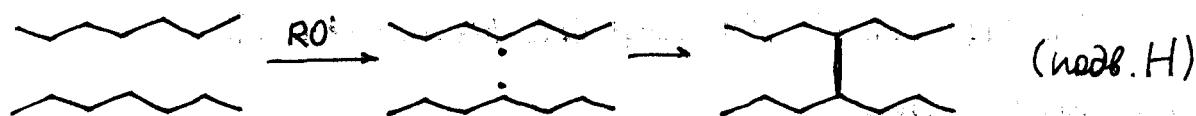
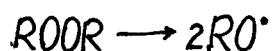
Вулканизация



Активаторы: $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ZnO}, \text{PbO}, \dots$

Ускорители.

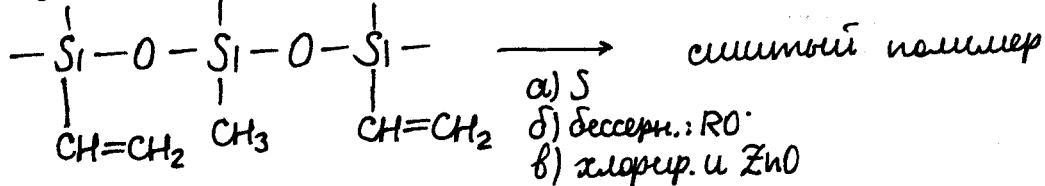
2) Сшивание полимеров:



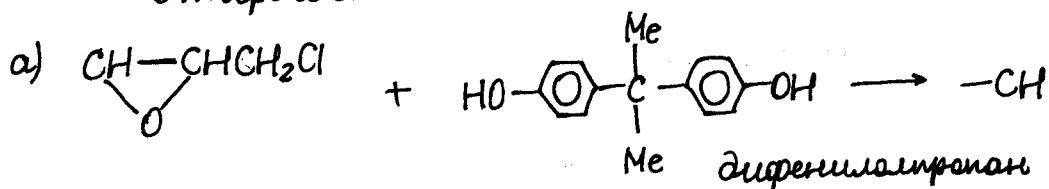
Or: хлорир.; замен ZnO (бессерная В.):

ПЭ $\xrightarrow[2. ZnO]{1. Cl_2}$ симметрич Π .

Сшивание ПСО:

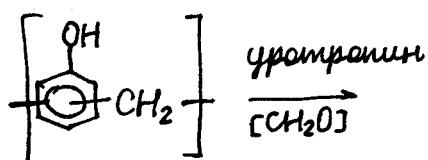
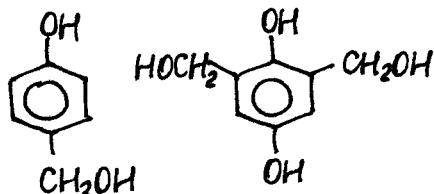


Отверждение смол

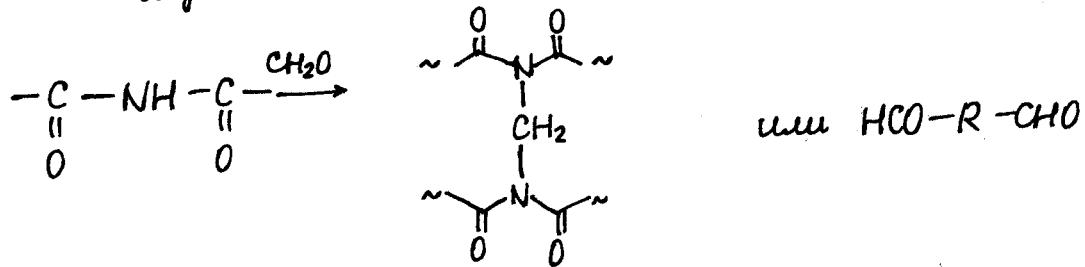


+ дианиониды.

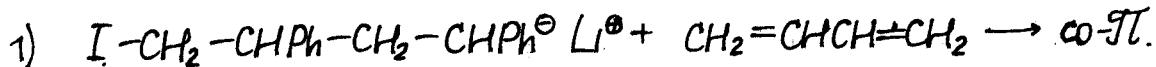
б) ФФС : реагент:



Руджение ког:



Блок-со- Π . и привитое Π .

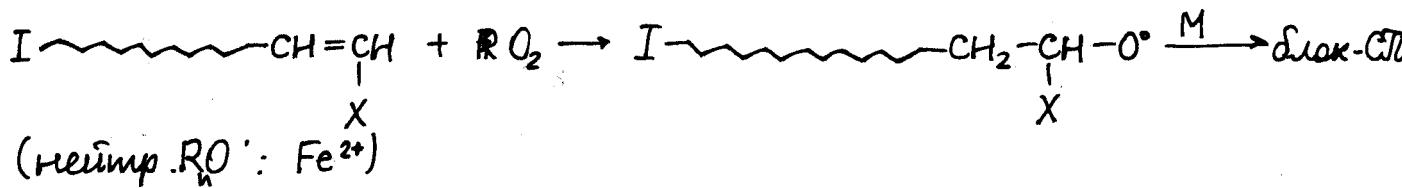


(на живых цепях)

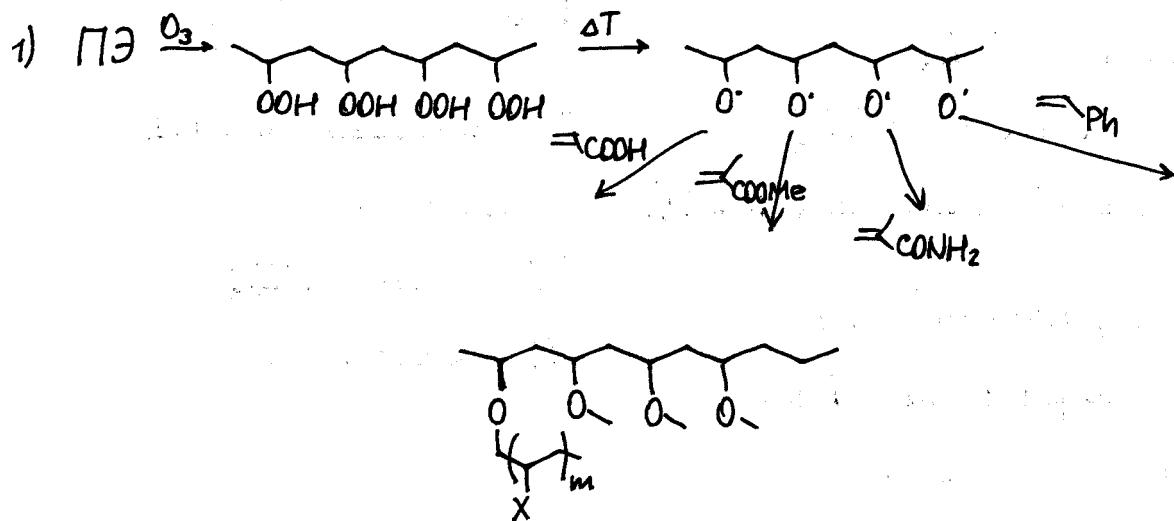
ПС/ПБ (ПС \leftarrow кати. In; ПБ \leftarrow кати. M).

2) Конд. по карбоксильной группе. ПЭО + ППО \rightarrow полигоргоник.

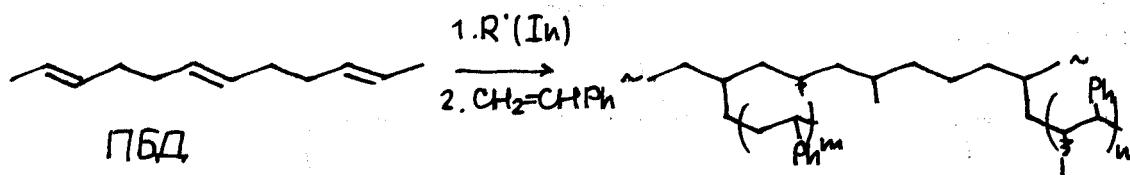
3) Модиф. конц. пр. макромол. + 2-й мономер:



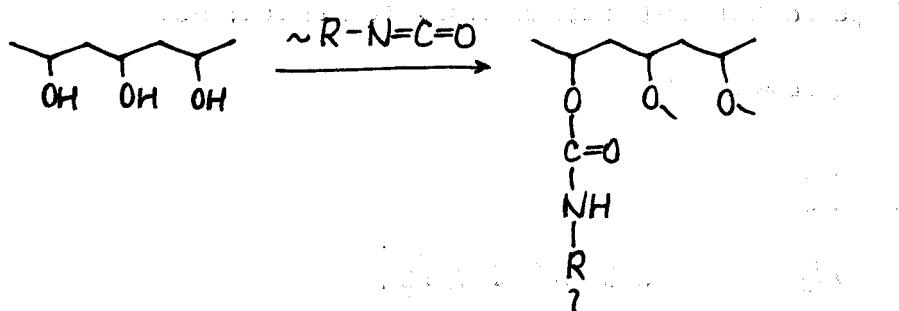
Привитое со-ТГ.



2) $= \xrightarrow{\text{In}}$ макро- R'

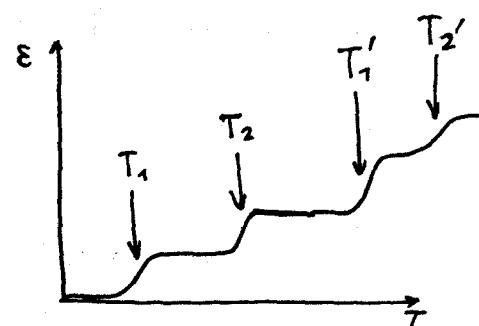
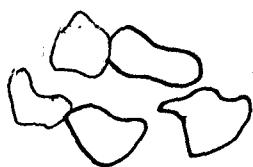


3) Конд. по f-уп.:



Свойства длок-со-ТГ и привитых ТГ.

Микроразовое расслоение (сепарация) — из-за несовместимости
П.



Каждая фаза имеет свои св-ва:

1) гексан: ПММА-ПБД :

осаждается эластомер (ПБД)

2) ацетон: осажд. пластик (ПММА).

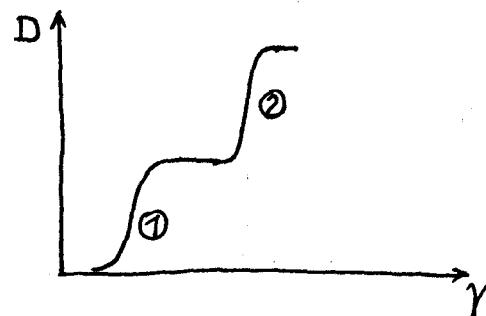
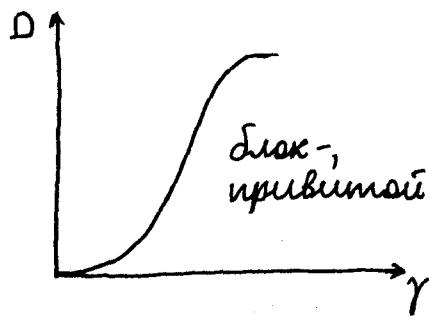
T_1 — стеклование ПБД,

T_2 — стекл. ПС

T_1' — текение ПБД

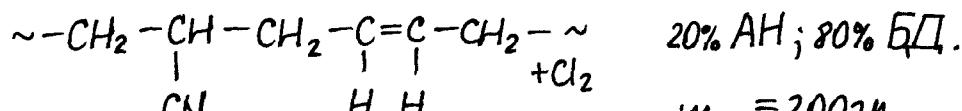
T_2' — текение ПС

Метод турбидиметрии.
митрование (различить 2 ГЛ. от
блок-со-ГЛ. или прив. ГЛ.) :



Расчетные задачи на полимернаналогичные
реакции

1) Хлорир. со-ГЛ. АН и БД



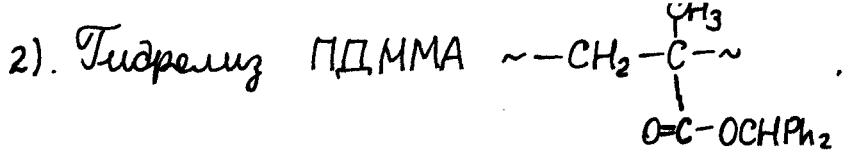
$$m_{\text{п.}} = 200 \text{ г.}$$

$$\downarrow \text{Cl}_2$$

$$m_{\text{п.'}} = 220 \text{ г.}$$

Какова конверсия $\text{C}=\text{C}$?

$$n_{\text{C=C}}^{\Sigma} / n_{\text{C-C-C}}$$



$m=50,4 \text{ кп.}$

$20\% q: \frac{v}{t} = 5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{мин.}}$

$40\% q: k?$

$$k_{20\%} = \frac{v_{20\%}}{[M]_{20\%}}; k_{40\%} = k_{20\%}$$

3) До какой q приводит эпоксидир. $C=C$:



$680 \text{ кп.} \rightarrow +80 \text{ кп.}$

5.10.2005

V. РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

Синтез П. ведется в р-рах (р-меры - М.) Св-ва П. зависят от способа осаждения. Для характеристики П. его проходит в целом растворяющим.

Длительное время р-ры П. считали коллоидными. Св-ва р-ров:

- рассеяние света (конус Тийндаля)
- осм. давление $\approx 1000 \dots$ р. слабее, чем в р-рах НМС.

Доказано: р-ры П. - истинные:

- 1) самопр. одр-я
- 2) м/д стаб.
- 3) равновесность (обратимость)
- 4) однородность.

Разб. р-ры П. неоднородны: в-во растворено неравномерно; конц. М.-звеньев в клубке много больше, чем в р-ре в целом.



$$R \gg r$$

разб. р-р



$$R \approx r$$

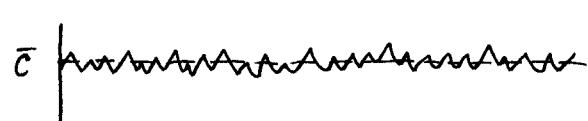
изч. разб. р-р



$$R < r$$

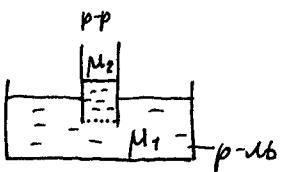
гель-эфирный
конц. р-р

переход-
кроссовер
 $C_M \text{ внутри} \approx \bar{C}$



изч. разб. р-р

Пермодинамика растворов II.



μ_2 — растворимое в р-ре; μ_1 — в чистом р-ле.

$$\mu_2 = \mu_0 + RT \ln x_2$$

Одномерно $x_2 < 1 \Rightarrow \mu_2 < \mu_1$

$$Ур. Ван-Торфа: \Pi = \frac{C}{M} RT \quad (\text{идеальный р-р})$$

Π зависит от числа частиц: осмометрию используют для измерения $\bar{P}_n < 10^4$. Среднемассовая \bar{M}_n .

Реальный раствор:

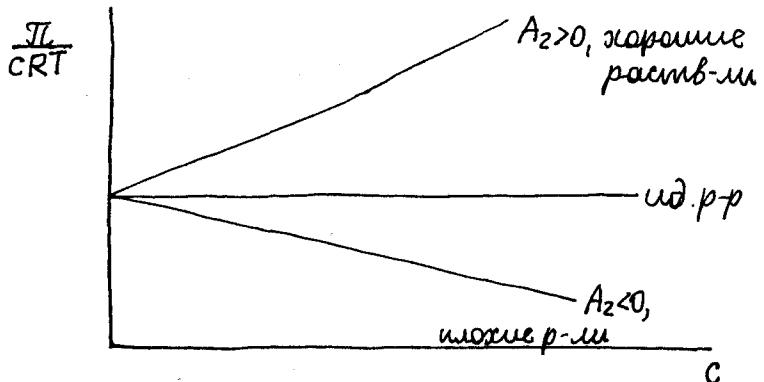
$$\frac{\Pi}{RT} = A_0 + A_1 C + A_2 C^2 + \dots$$

$$A_0 = 0$$

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

A_2 — отвечают за 2-частичные столкновения; A_3 — 3-част.

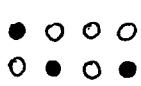
$$\frac{\Pi}{CRT} = \frac{1}{\bar{M}_n} + A_2 C$$



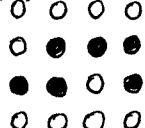
Растворимость Π .

Ремонгольская модель Фори:

р-р НМС:



р-р ВМС



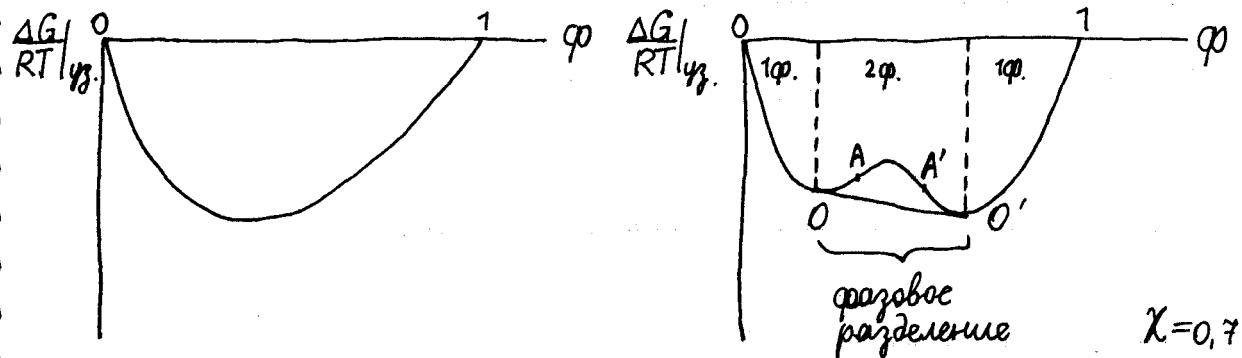
(ячейка занята либо сегментами Π , либо р-лем). Положение звеньев зависит от ф-объема доли Π .

Образуется ли р-р при об. доле Π . Φ ?

$$g = \left. \frac{\Delta G_m}{RT} \right|_{T,p} = \underbrace{\frac{\varphi}{N} \ln \varphi + (1-\varphi) \ln (1-\varphi)}_{\text{энтропия растворения}} + \underbrace{\chi \varphi (1-\varphi)}_{\text{энергия вз-д р-ра}}$$

энтропия растворения энергия вз-д Π -р-ра

$$\chi = \chi_{\text{зб-р-лв}} - \frac{1}{2}(\chi_{mm} - \chi_{33}), \quad \chi - \text{параметр Хамисса.}$$

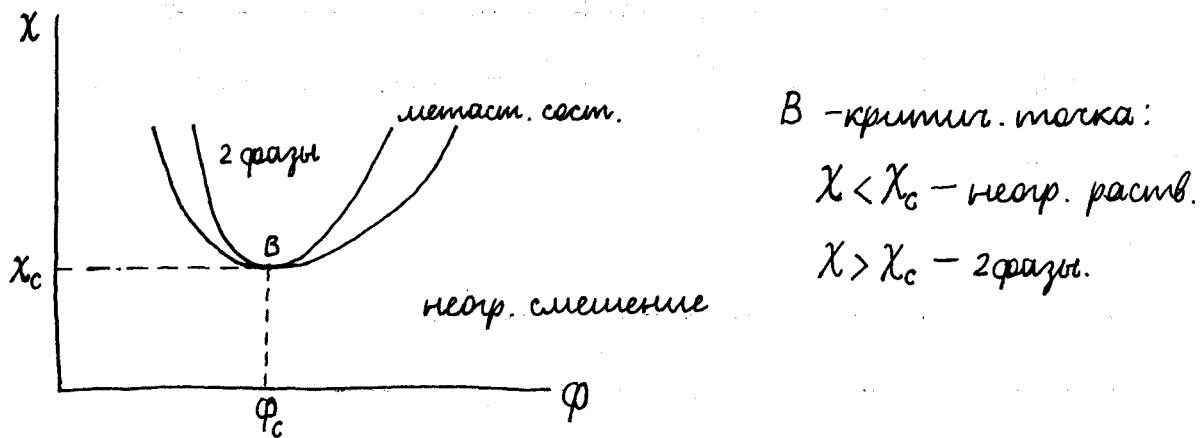


$\chi = 0$ (неопр. раствор.)

$OA, A'0'$ - области лемастад. состояния.

AA' - область абсолютного нестад. состояния.

Бинодаль и симодаль \Rightarrow фаз. диаграмма:



B - критич. точка:

$\chi < \chi_c$ - неопр. раствор.

$\chi > \chi_c$ - 2фазы.

Как рассчитать кр. точку?

$$\begin{cases} \frac{d\varphi}{d\varphi} = 0 \\ \frac{d^2\varphi}{d\varphi^2} = 0 \end{cases} \quad \text{по ур. Флори-Хамиссу}$$

$$\varphi_c = \frac{1}{1 + \sqrt{N}}$$

$$\chi_c = \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{N}} + \frac{1}{2N}$$

1. φ_c уменьшается с ростом N

2. $\chi = \frac{1}{2}; \quad N \rightarrow \infty$ "одинаково растворимы" не чувствуют друг друга.

Периодичн. когесивор-ия: $\sqrt{\langle h^2 \rangle} \sim N^\nu$

$\chi > \frac{1}{2}$, плохой р-ль $\nu = \frac{1}{3}$, гаусс

$\chi = \frac{1}{2}$, θ -р-ль $\nu = \frac{1}{2}$, гауссов кубик

$\chi < \frac{1}{2}$

$\chi = 0$, амперн. растворитель (самый лучший).

$A_2 > 0$, $\pi > \pi_{\text{ид}}$ (хороший р-ль)

$A_2 = 0$, $\pi = \pi_{\text{ид}}$ (ид. р-ль)

$A_2 < 0$, $\pi < \pi_{\text{ид}}$ (плохой р-ль)

$$A_2 = \frac{\rho_1}{M_1 \rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right).$$

χ включает тепловое (ψ) и ориентационное (ϑ) вл-я:

$$\frac{1}{2} - \chi = \dots = \psi \left(1 - \frac{\vartheta}{T} \right), \quad \vartheta = \frac{\alpha T}{\psi} \quad (\sim T) - \text{система } \Pi\text{-р-мель}$$

ведет себя как ид. р-ль.

Ид. р-ль:

$$\Delta H_{\text{ди}} = 0, \Delta V_{\text{ди}} = 0, \Delta S_{\text{ди}} = -R \sum N_i \ln x_i \quad (\text{HMC}).$$

θ -р-ль: $\Delta H = T \Delta S$ ($\Delta H \neq 0, \dots$). Π -ко при одной темп.

Система Π -р-ль идеальна т-ко при θ -тре.

Отклонение от идеальности

1) $\Delta G_{\text{ди}}^{\text{ид}} < 0 \Rightarrow \Delta G_{\text{ди}} < \Delta G_{\text{ди}}^{\text{ид}}$, хороший р-ль, $A_2 > 0$.

2) $\Delta G_{\text{ди}}^{\text{ид}} > 0 \Rightarrow \Delta G_{\text{ди}} > \Delta G_{\text{ди}}^{\text{ид}}$, плохой р-ль ($A_2 < 0$).

3) $\Delta G_{\text{ди}}^{\text{ид}} = 0 \Rightarrow \theta$ -р-ль

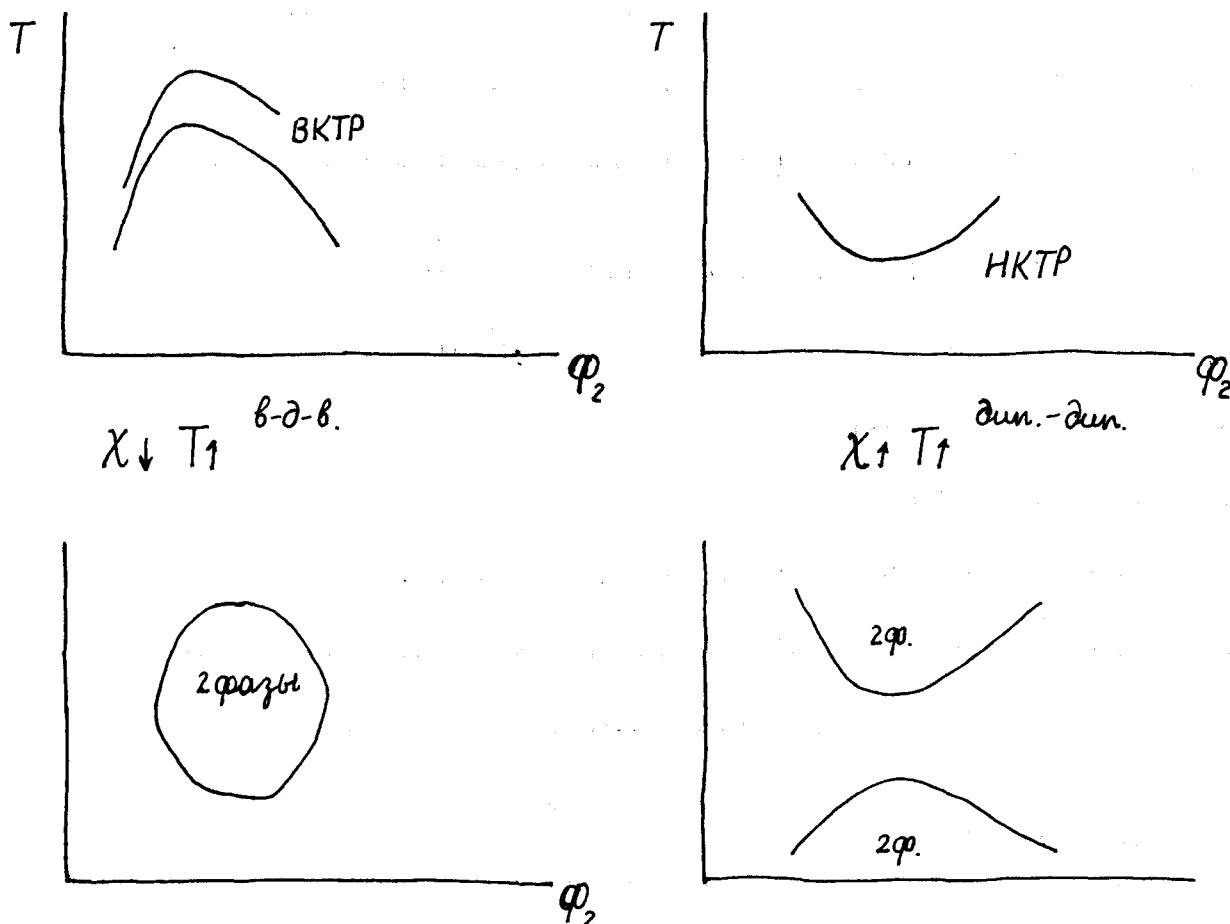
плохой р-ль: θ -р-ль (θ) хороший р-ль

$$\frac{p_0 - p_1}{p_0} < x_1$$

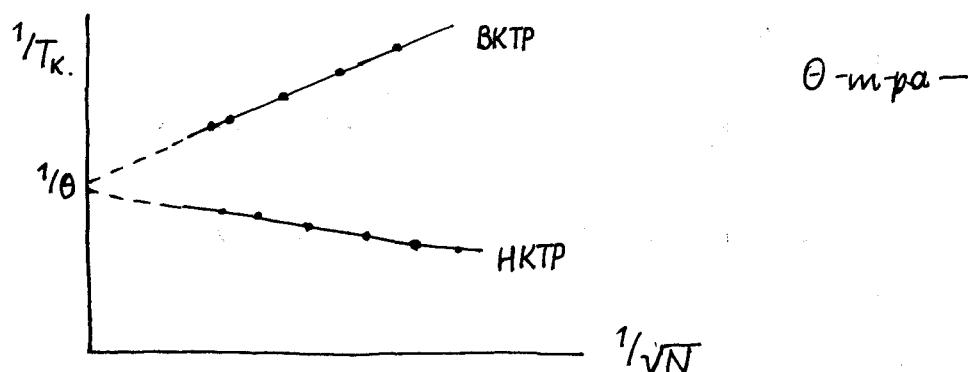
$$\frac{p_0 - p_1}{p_0} = x_1$$

$$\frac{p_0 - p_1}{p_0} > x_1$$

Разовые диаграммы (кривые растворимости)



$$\frac{1}{T_{kp}} \approx \frac{1}{\Theta} + K \frac{1}{\sqrt{N}}$$



Теория Флори работает т-ко для систем с BKTP.

Самопроявляемость растворения

- 1) $\Delta H < 0, \Delta S > 0$, экзотерм. растворение $\Rightarrow \Delta G < 0$ (одноразн.)
- 2) $\Delta H < 0, \Delta S < 0$. HKTP
- 3) $\Delta H > 0, \Delta S > 0$. BKTP
- 4) $\Delta H = 0, \Delta S > 0$. Американское растворение.

Исследование П. в р-рах

- Осмометрия: нет проблем с подбором мембранных.
- Вискозиметрия: в капиллярах и в ротационной установке.

Разр. р-ров Пл.: $R \gg r$. З-и Ньютона $\tau = \eta \frac{dV}{dx}$

η - вязкость ($1 \text{ нуц} = 0,1 \text{ Па}\cdot\text{с}$) - мера диссиляции энергии

τ - напряжение сдвига

dV/dx - градиент скорости.

Ньютоновские жидкости: η не зависит от

Уравнение Гуашеля для капиллярной вискозиметрии:

$$\eta = \underbrace{\frac{\pi (X)^4 \Delta h g}{8 Q l}}_{\text{константа вискозиметра}} \rho t$$

$X/2$ - радиус трубки

l - длина

Δh - высота стенда

ρ - плотность

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{t}{t_0} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

Уд. вязкость: $\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1$

Привед. вязкость: $\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{c}$

Характ. вязкость: $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{пр}}$ (мера объема клубка)

Слоистые сферул. невз-д. частицы: з-и Эйнштейна.

$$[\eta] = \frac{2.5 \varphi}{c} = \frac{2.5}{\rho_2}$$

φ - об. доли в-ва

ρ_2 - плотность раствор. в-ва.

Кубики, непроницаемые для р-лей (2-5% Пл., 98%-95% -р-тель).

В Θ -условии: $\bar{R}_g^2 = \frac{\langle h^2 \rangle_\theta^2}{6} ; [\eta]_\theta = \varphi \frac{\langle h^2 \rangle_\theta^{3/2}}{M}$ (ур. Фори-Фокса).

Коэф. надувания: $\alpha = \frac{\langle h^2 \rangle^{1/2}}{\langle h^2 \rangle_\theta^{1/2}} = \frac{[\eta]^{1/3}}{[\eta]_\theta^{1/3}}$.

$[\eta]$ и мол. масса M .

$$\Theta\text{-условия: } \langle t^2 \rangle_\theta = \underbrace{Ab^2}_{\text{сегменты}} = \frac{Mb^2}{Mc}$$

сегменты

$$[\eta]_\theta = \varphi \frac{1}{M} \left(\frac{M}{M_c} b^2 \right)^{3/2} = K_\theta M^{1/2} \quad (\text{гауссов клубок})$$

модель р-ла:

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (\text{ур. Марка-Кюна - Каувинка}):$$

$$0 \leq \alpha \leq 2$$

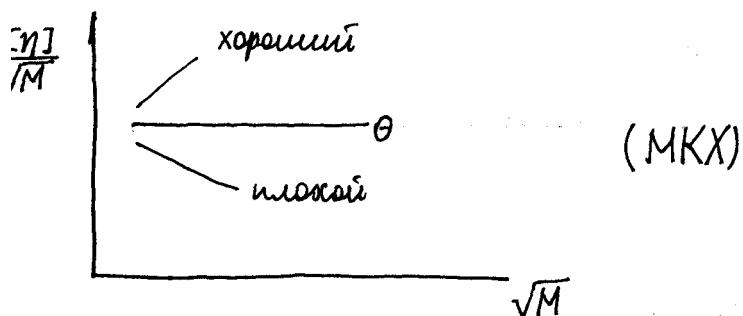
$\alpha=0$: гидрула (по Эйнштейну)

$\alpha=0,5$: Θ ; гауссов клубок

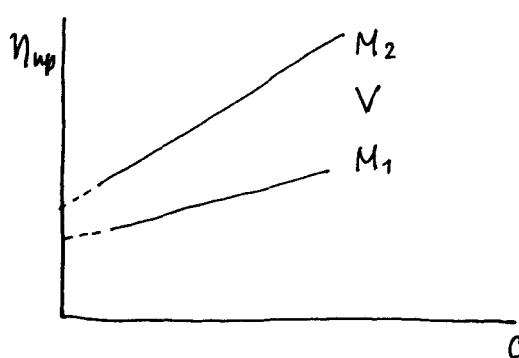
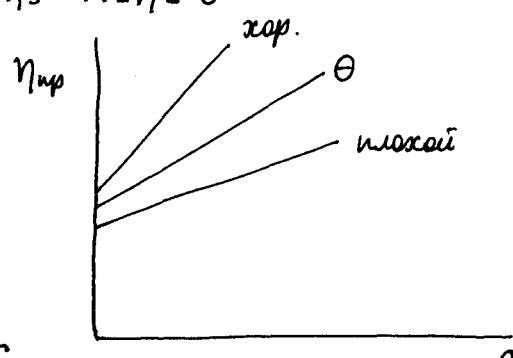
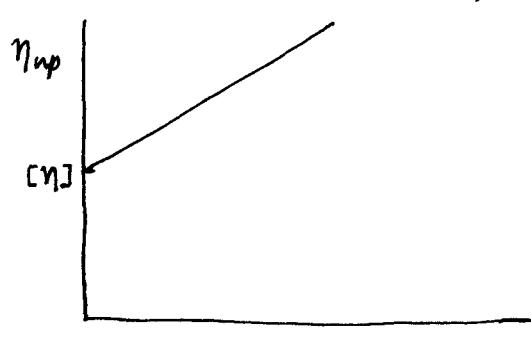
$\alpha=0,6-0,8$: твдк. мол. в хордальном р-ле (непротекаемый)

$\alpha=1,0-1,5$: полупротекаемый клубок, жесткая молекула

$\alpha=2$: палочка (макс трение).



$$\text{Эксперимент: } \eta_{\text{пр}} = [\eta] + K[\eta]^2 c$$



Полидисперсионный ГИ.

$$\eta_{\text{вд}} = \sum \eta_{\text{вд}i} = \sum KM_i^{\alpha} c_i = K \bar{M}_{\eta}^{\alpha} c$$

\bar{M}_{η} → средневзвешенная мол. масса.

$$\bar{M}_{\eta} = \left(\frac{\sum c_i M_i^{\alpha}}{c} \right)^{1/\alpha} = \left(\sum w_i M_i^{\alpha} \right)^{1/\alpha}$$

$$\alpha < 1: \quad \bar{M}_{\eta} < \bar{M}_w$$

$\frac{\bar{M}_{\eta}^x}{\bar{M}_w}$ — мера полидисперсности

$$\alpha = 1: \quad \bar{M}_{\eta} = \bar{M}_w$$

$$\alpha > 1: \quad \bar{M}_{\eta} > \bar{M}_w.$$

$[\eta]_{\text{хор}} > [\eta]_{\text{пп}}$
 $\bar{M}_{\eta, \text{хор}} > \bar{M}_{\eta, \text{пп}}$

Метод вискозиметрии позволяет найти:

$\bar{M}_{\eta}, \langle t^2 \rangle_{\Theta}$; α ; полидисперсность; конформация.

Метод светорассеяния

Абсолютный (не требует калибровки); прямой метод (\bar{M}_w, R_g)

Рассеяние света ГИ.

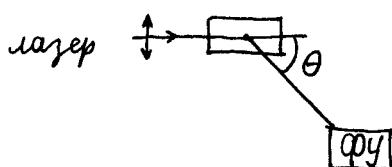
статическое
(упругое)

$$\bar{M}_w, A_2, \langle R_g^2 \rangle^{1/2}$$

динамическое
(квазиупругое)

$$D \rightarrow R_h$$

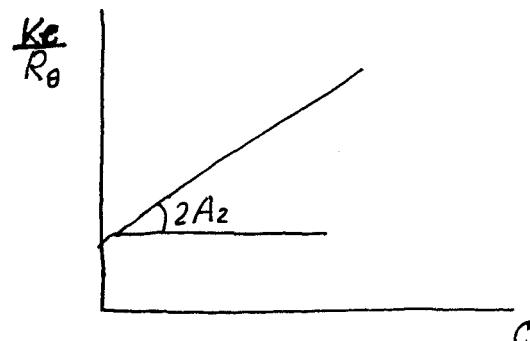
Эксперимент:



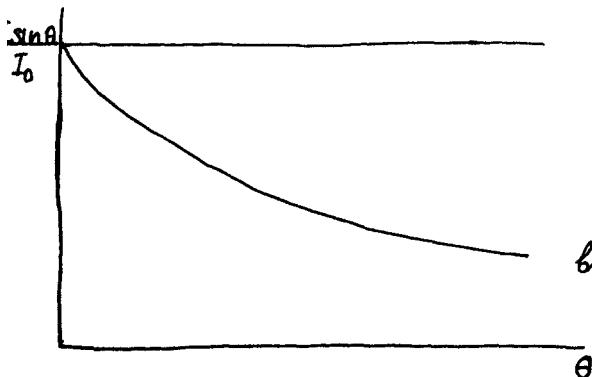
Малые частицы: $d < \lambda/10$: $\frac{Kc}{R_0} = \frac{1}{M_w} + 2A_2 C$ (ур. Дебая);

R_0 - отн. значение Релея: $R_0 = \frac{I\tau^2}{I_0\Omega}$;

$K = \dots$ -омн. постоянная р-ра



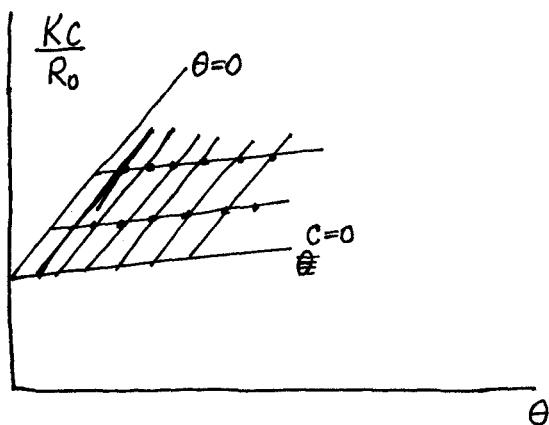
Большие частицы: $d > \lambda/10$;



внутреннее суперрекордное. Можно оценить τ !

$$\frac{Kc}{R_0} = \frac{1}{M} \left\{ 1 + \frac{16\pi^2 n_0^2}{3\lambda_0^2} \right\}$$

Диагр. Зимна (двойная экстраполяция):



Умножение флюктуаций \Rightarrow квад. диффузия.

Динамическое светорассеяние

$\tau = 25 \text{ нс}$: Автокорр.-ф-ция: $g(\tau) = A \int_0^\infty z(D) e^{-q^2 D \tau} dD; D = D_0 (1 + k_D c)$

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta R_0} \quad (\text{ур. Эйтингена-Стокса})$$

II. РАСТВОРЫ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

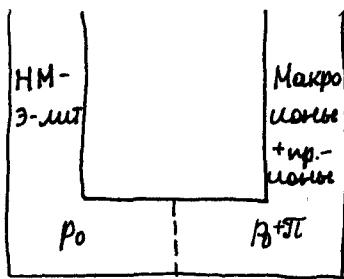
Полиэлектролиты - это полимеры, способные в водном растворе ионизироваться и образовывать в растворе ионные пары. Ионизация полимера происходит в результате взаимодействия с водой, что приводит к разрыву ковалентных связей между атомами в макромолекуле. В результате этого процесса образуются ионы, которые могут взаимодействовать с другими ионами в растворе, что приводит к образованию ионных пар.

Ионизация полимера может происходить в результате действия различных факторов, таких как температура, концентрация, pH раствора, наличие других веществ в растворе. В зависимости от типа ионизации полимера, он может быть катионом, анионом или нейтральным полимером.

Катионные полимеры имеют положительный заряд на концах макромолекул, анионные полимеры - отрицательный заряд. Нейтральные полимеры не имеют заряда на концах макромолекул.

Полиэлектролиты обладают специфическими свойствами, такими как способность к коагуляции, адсорбции, гелеобразование и т.д. Эти свойства определяются структурой ионных пар, образующихся в растворе.

Полиэлектролиты находят широкое применение в различных областях науки и техники, таких как химическая промышленность, пищевая промышленность, медицина, строительство и т.д.



$$\pi_{\text{из}} = RT(n_p + n_i) = RT\left(\frac{n_m}{P} + n_m\alpha\right) = RTn_m\left(\frac{1}{P} + \alpha\right) \approx \pi \approx RTn_m\alpha$$

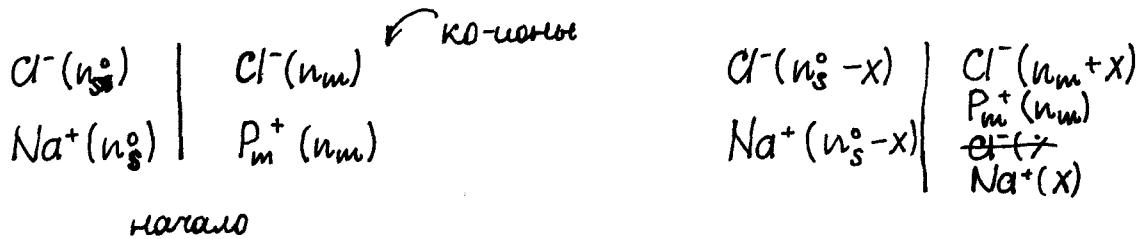
Ид. случай:

$$\boxed{\pi_{\text{из}} = RTn_m\alpha}$$

(Осн. давл-е зав. т-ко от конц. промиваемых электролитов).

Определим P_m макромол.-иониз-тров нельзя.

Равновесие Донана (γ_D) — отношение конц. соли по разные стороны мембраны.



$$\gamma_D =$$

не-Ид. случай:

$$\frac{\pi}{C_2} = RT \left[\frac{1}{M_2} + \frac{Z^2}{4n_s M_2^2} C_2 + \dots \right] = RT(A_1 + A_2 C_2 + \dots)$$

$$A_1 =$$

$$A_2 =$$

Ионизационное равновесие в рамках электротитрования

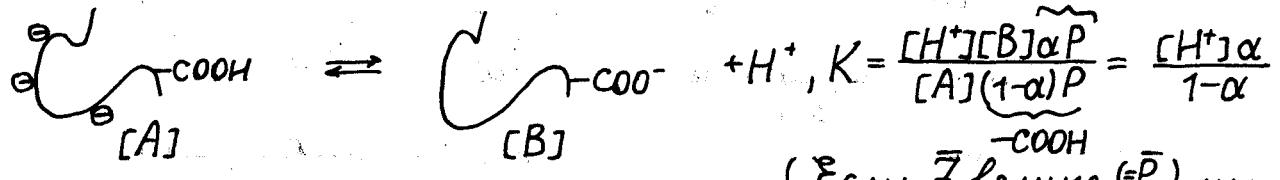
$$\text{НМС: } HA \rightleftharpoons H^+ + A^-, K = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}}, pK = pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha},$$

α - степень дисс.

ПЭ:

1) $P_n \gg 1$; каскд. М-звено сод. $-COOH$

2) $\alpha = f(P)$



(Если Z велико ($\approx P_n$), то

$$pK = pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

A и B нерастворимы).

С ростом P_n α уменьшается, pK увелич. (при $\alpha=0$).

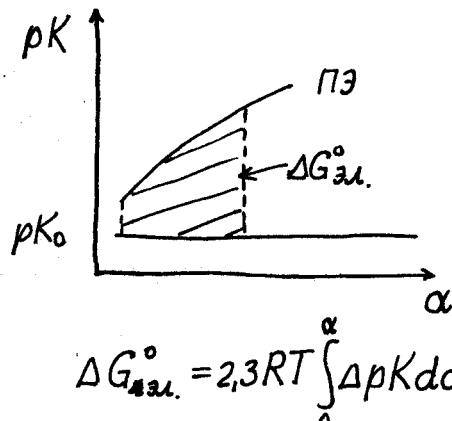
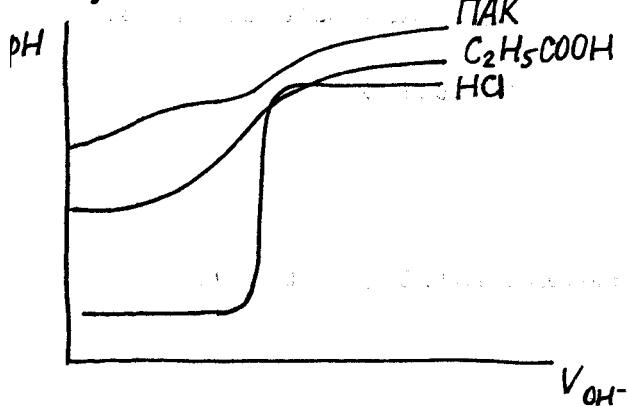
$$pK = pK_0 + \underbrace{\Delta pK(\alpha)}$$

работа против эл.-ст. поля.

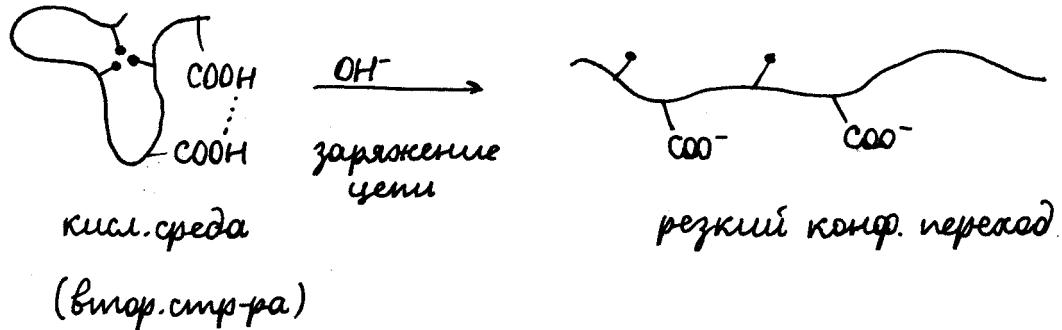
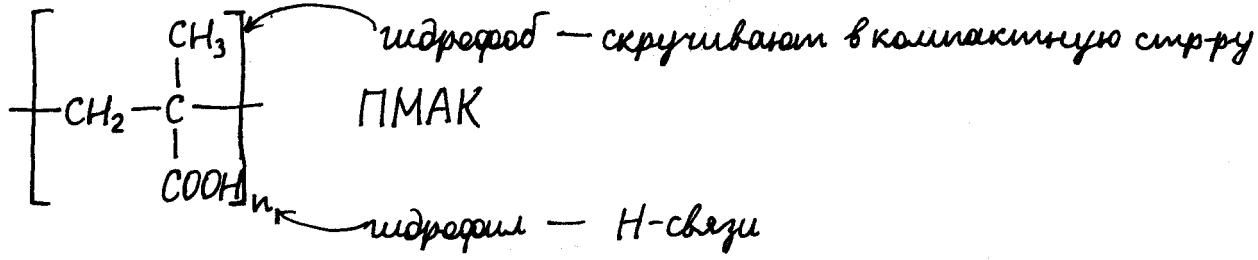
Уменьшение K связано с кулоновским взаимод. Электрического заряда зависит от конформации белка.

Потенциометрическое титрование

разл. кислот:



Вторичная структура и кислотность

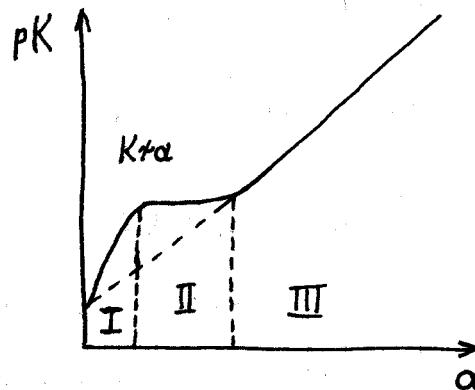


Гидродинамика

р-ров полизлектролитов

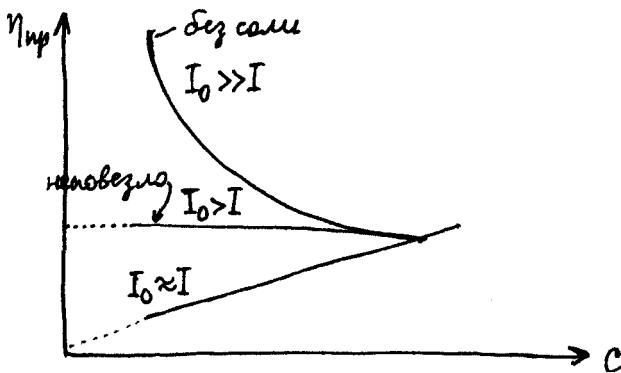


η_{hp} — мера объема клубка
 $(\Delta V / r)$



- I — типич-с компактн. формой ПМАК
- II — область конфори. перехода, K не зав. от α
- III — шароватые лин. цепочки

Полизлектролитное набухание — многократное увеличение объема клубков при разбавлении.

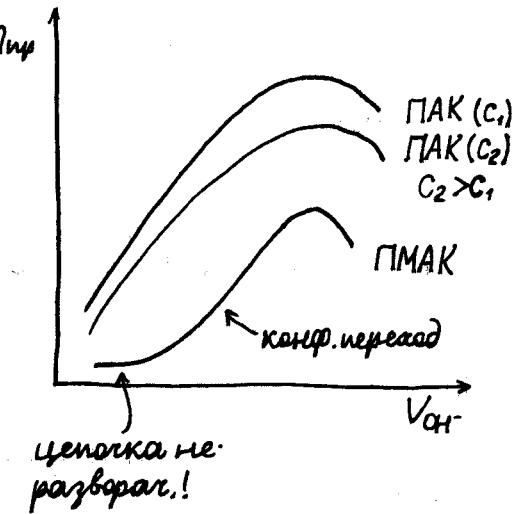
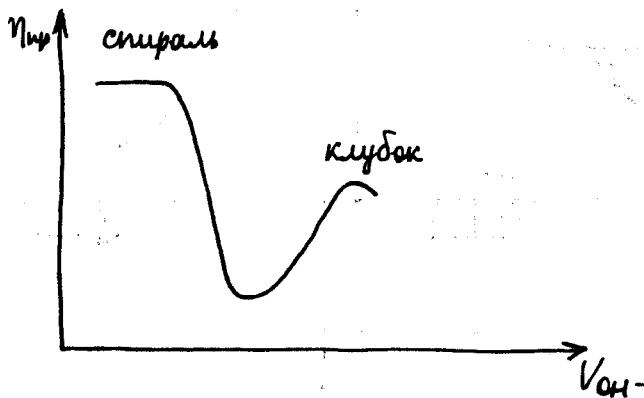
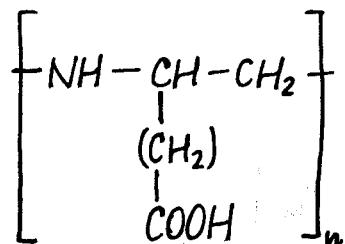


Условие изооничного разд.:

$$n_s = n_m \alpha \varphi$$

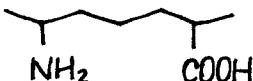
Чем больше Е среды, тем сладее сока Куропатки. При добавлении сахара Е возрастает.

Полиизотиоциановая к-та:



цепочка не разворачивается!

Полиаминогидро



\oplus или \ominus в зависимости от рН.

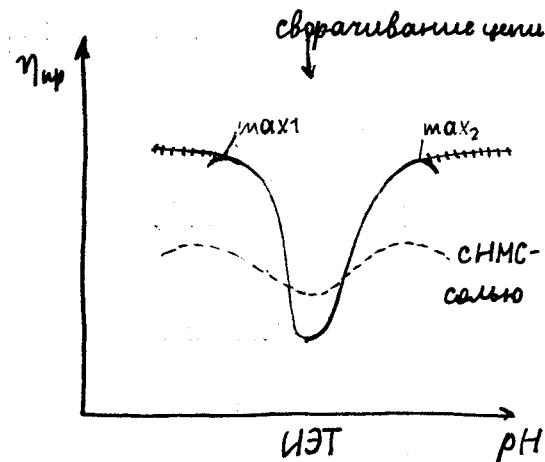
ИЭТ определяется только спиралей.

ИИТ - это рН бд. р-ра (дисс. содействие ионоген. групп). $\text{pH}=7$: ИИТ \equiv ИЭТ.

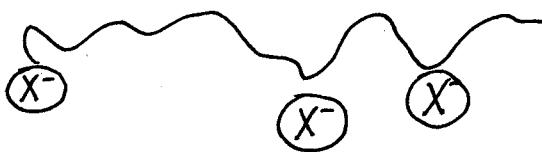
Метод электрофоретич. разделения белков, АК.

При разбавлении р-ра σ раствор.

ИИТ и ИЭТ ог. чувствительны к солям: специфич. связывание ионов.



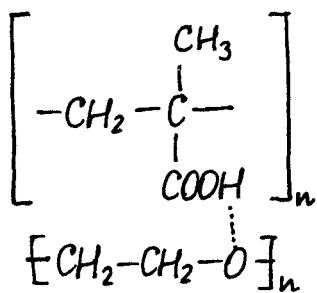
$$\text{Tot charge} = 0$$



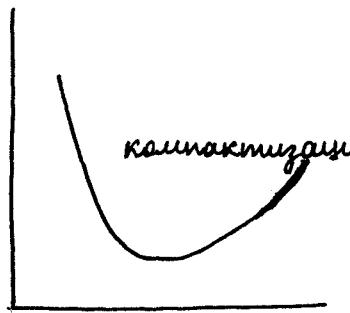
ИЭТ смеш. в кисл. обласст

ИИТ рН нейтр. (OH^- -бр-р)

Поликомплекс



$\eta_{\text{пп}}$



$\eta_{\text{пп}}$

[ПЭГ]
[ПМАК]

ПЭГ

матрица ПМАК

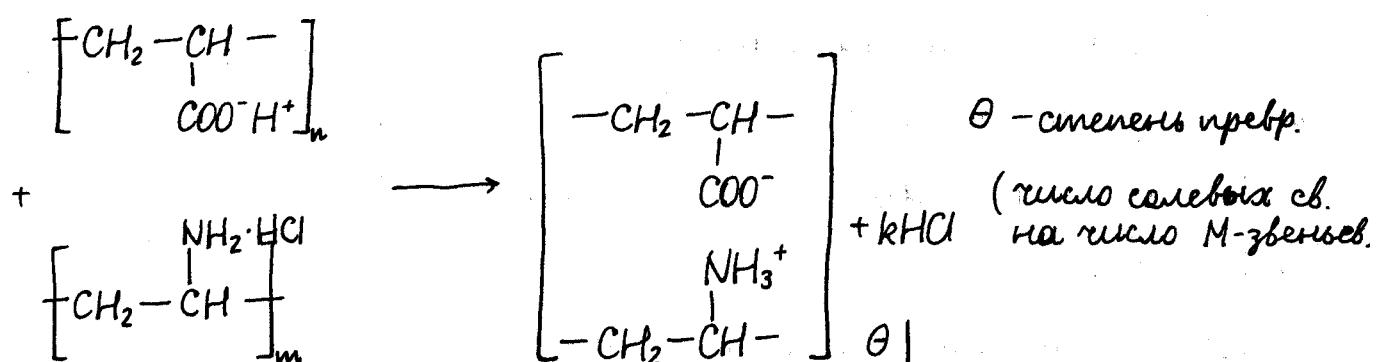
протирки ΔS
внтр. ΔH

длина каспер.
участка расстем

$\approx \Delta H$

компактия сверн.
(издразд.)

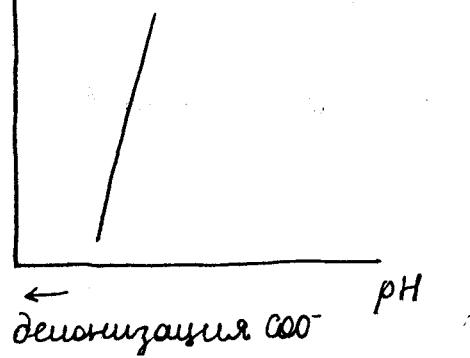
Полизелектролитные комплексы



$$C_{\text{сол}} = \Theta C_0 * [\text{H}^+] - \sqrt{K_{\text{дисод}} C_0 + \frac{q_{\text{сол}}}{V_0} (\text{кисл.})}$$

$$C_{\text{сол.}} = \Theta C_0 = \frac{q_{\text{сол}}}{V_0} + [\text{H}^+] - \sqrt{\frac{K_w C_0}{K_{\text{дис}}}} (\text{нейтр.})$$

K_w -с разрушается в кисл. ищл. средах.



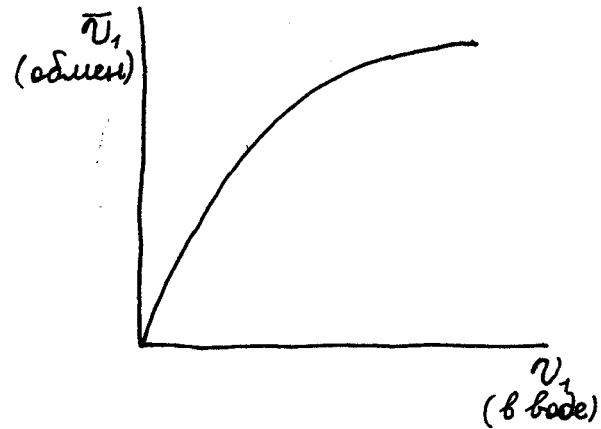
Законы следят по закону изомерии природы.

Ионобменные смолы

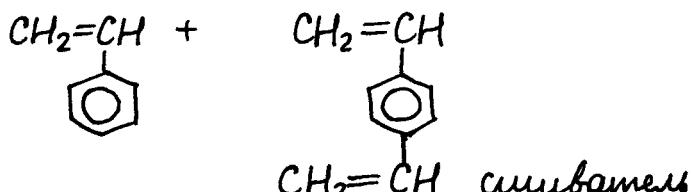
Извлекают из водных заряженных гасимых: эффективность:

ионогенитов: $-SO_3H$, $-COOH$

ионогенитов: $-NR_3Cl^+$, $-NH_3Cl^-$



Необходимо синтетический полимер!



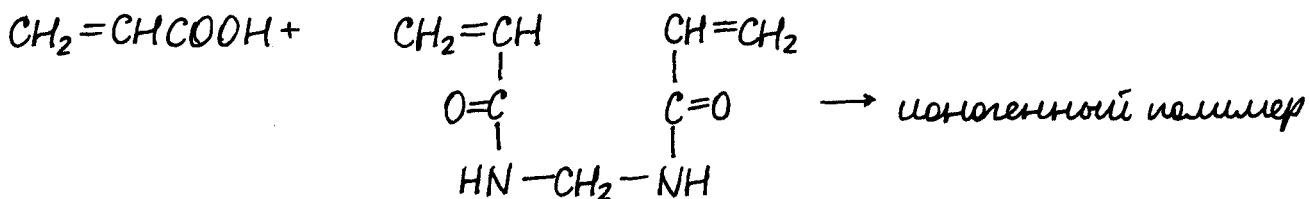
styrene

$\approx 1\%$ — хорошее набухание



сульфирование

сulfonated cation exchange resin



→ ионогенный полимер

Обменная емкость:

1) полная: содержит функциональные группы в ионите;

2) равновесная: способное к обмену группам.

Сильные группы: ПОЕ = РОЕ

Слабые группы: РОЕ зависит от рН.

VI. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ

На молекулярном уровне:

- 1) конфигурация
- 2) конформация
- 3) молекулярная упаковка — способ укладки макромолекул друг относительно друга в составе суп-рай и св-бами.

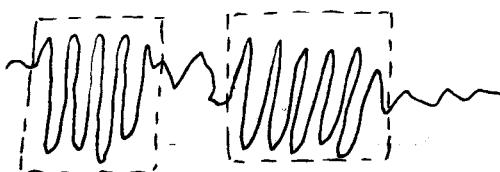
Варианты кристаллизации

Кристаллы с выпрямленными цепями (КВЦ):

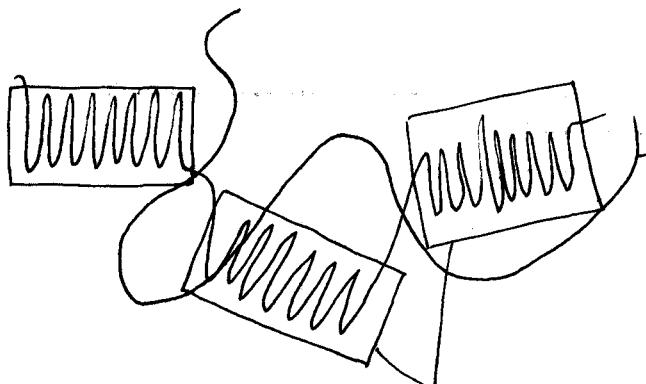


(для жесткоцепочных П.)

и кристаллы со складчатыми цепями (КСЧ)



упорядоченные участки



2-я молекула при кристаллизации подстраивается под первую.

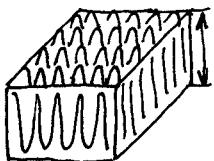
кристаллиты

В результате П. не кристаллический, а полукристаллический (для б-ва П.)

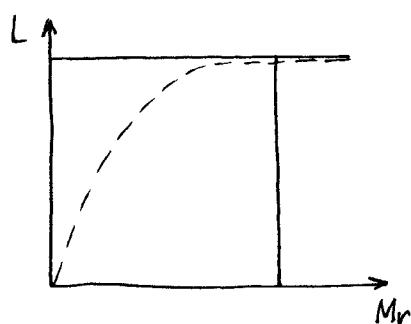
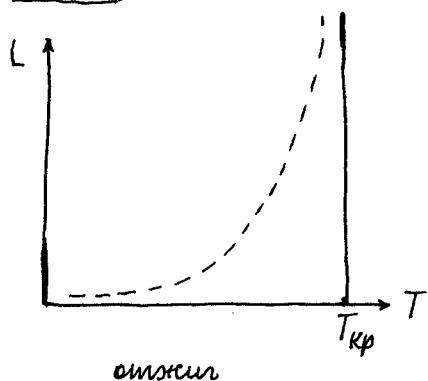
Можно получить монокристаллы ПЭ (без замесителей).

Степень кристалличности:

$$\chi = \frac{m_{kp}}{m_{kp} + m_{am}} = \frac{V_k}{V_k + V_A}. \text{ Трансит. П.: } 30-70\%.$$

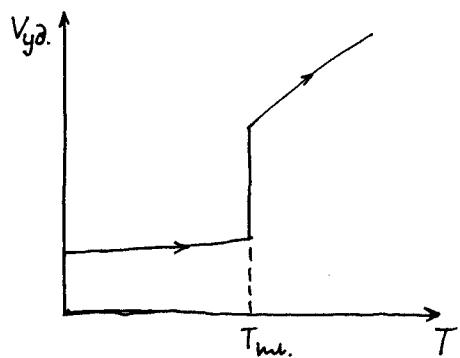


L — толщина пластинки (пластиничатая кристаллизация).

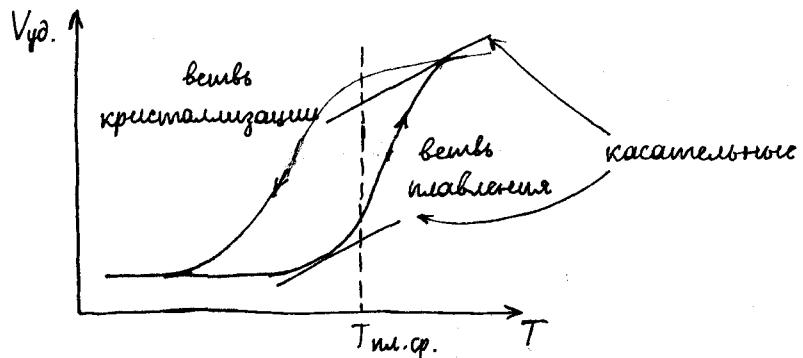


Динамикетрия: измерение объема образца. Классич. метод измер.

м.р. ф.н.



для крист. П.



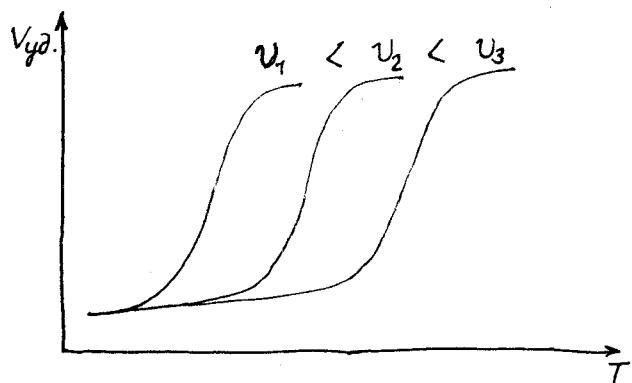
наукрист. П.

T_m — середина перехода

Методы исследования:

1. РСА
2. микроскопия
3. калориметрия
4. динамикетрия
5. ДЛТА

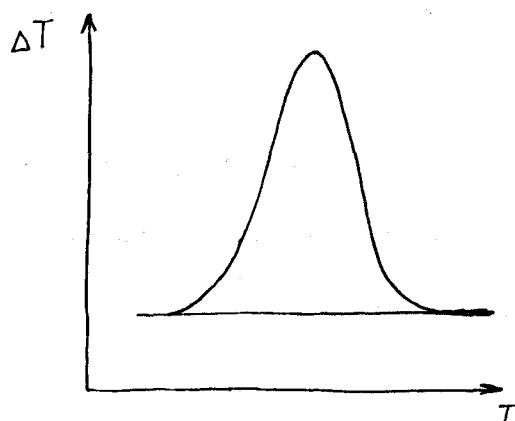
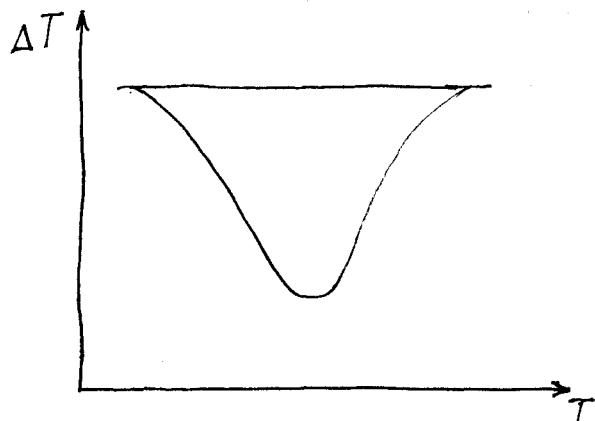
Ход кривых зависит от скорости нагрева:



Определение T_m зависит от v .

Калориметрия

$dT = f(T)$. Эталон и П. ДСК.



таяние: $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$
(поглощение тепла)

П. бывают кристаллизующиеся и некристаллизующиеся. Это связано с молекулярной структурой:

- 1) регулярное строение макромолекул (конформационная изомерия: синди- и изотактический ПВХ кристаллизуется, а атактический - нет)
- 2) кристаллизуется П., у кот. разрешены нужные конформации
- 3) возможность образования плоской упаковки: характериз. - ся наличием "больших" функций групп.

$$KЦ \approx 0,65 \div 0,75 \quad \frac{V_m/\text{моль}}{V_{kp.}} \quad (\text{аджел!}) \quad ?$$

Периодическое условие кристаллизации: кристаллизация - ф.н. 1-го рода, самопроизв. процесс ($P = \text{Const}$):

$$\Delta S_{kp} < 0$$

$$\Delta H_{kp} = T_{ni} \cdot \Delta S_{kp}$$

$$\Delta H_{kp} < 0$$

$$\Delta G_{kp.} = T_{ni} \Delta S_{kp} - T_{kp} \Delta S_{kp} < 0, \text{ при } T_{kp} < T_{ni}, \text{ т.е. } T_{ni} - T_{kp} < 0, \Delta T > 0.$$

$$\Delta T = T_{ni} - T_{kp.} \text{ - степень переохлаждения.}$$

Увеличение ΔT приводит к образованию более совершенных кристаллов (низкая степень кристалличности), а при больших ΔT получаем аморфизованные П.

$$\Delta G \sim \frac{T_m^2}{(\Delta T)^2} . \quad \text{Уменьшение } \Delta T \text{ приводит к образованию более хороших кристаллов.}$$

Изобарно-изотермический потенциал реального крист. фазы:

$$G_{kp} = G_{kp}^{\infty} + \sigma s + \gamma$$

G_{kp}^{∞} — для идеального кристалла

σ — поверхностное напряжение

s — площадь поверхности

γ — объем кристалла.

Идеальный кристалл — бездефектный кристалл бесконечно большой величины.

При плавлении:

$$\Delta G_m = G_p - G_{kp} = \Delta G_m^{\infty} - \sigma s - \gamma$$

$$T_m = T_m^{\infty} \left(1 - \frac{\sigma s + \gamma}{\Delta H_m} \right)$$

T_m^{∞} зависит только от параметров макромолекул:

1. идексность макромолекул
2. наличие разветвлений
3. наличие конформационных нарушений в макромолекулах,
4. наличие полярных групп / возможность внутримол. взаимод.
5. наличие объемных заместителей.

T_m зависит от:

1. степени перехода
2. времени кристаллизации
3. скорости нагрева при плавлении
4. M_r , T_c и ММР
5. природа растворителя.

Влияние растворителя: влияет на морфологию; выполняет роль пластмасскатора и "кинетического" инцидатора кристаллизации; влияет на формирование кристал. решетки.

Кристаллизация — ф.н. 1-го рода.

1) зародышобразование

хомоличное

гетерогенное

2) Собственное кристаллизация (раст кристаллов).

E_d — своб. энергия переноса молекул вещества через границу раздела разн.

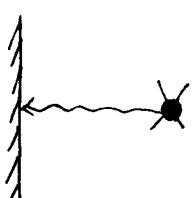
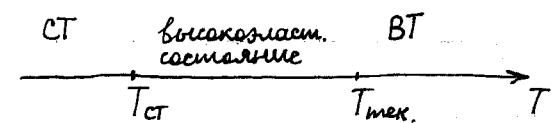
$$V_f = V_0 \exp \left\{ -\frac{E_d}{kT} - \frac{\Delta G}{kT} \right\}$$

Кинетика кристаллизации

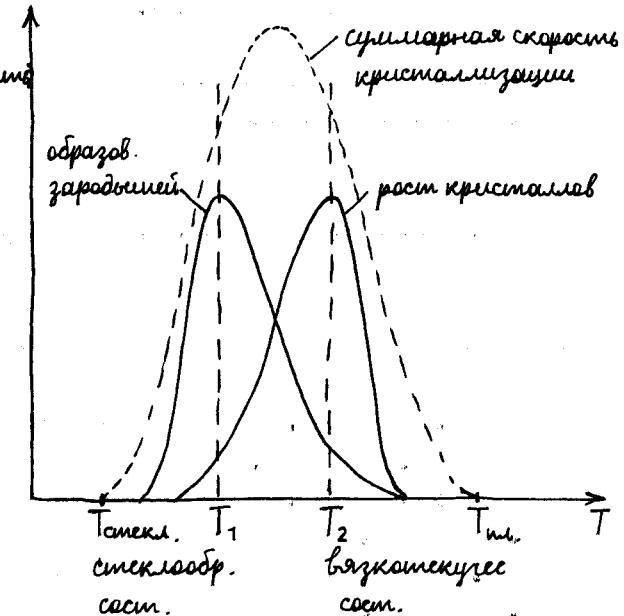
$T_{стекл.}$ — размягчение T_l .

Ниже $T_{стекл.}$ кинетич. единицах

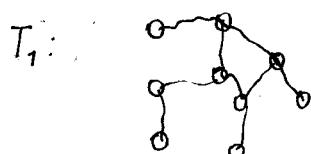
заторможены (не могут осуществлять поступат. перемещение). Вонше $T_{стекл.}$ — могут перемещаться.



$T_2:$



— получим крупнокристал. образец (жесткий, упругий)



— зародышем много, а растут они медленно (мягкий, эластичный образец).

При $T_1: V_{зар.} > V_{раст.}$, при $T_2 V_{зар.} < V_{раст.}$

Есть изотермическая кристаллизация — охлаждение до T_2 и удерживание при T_2 .

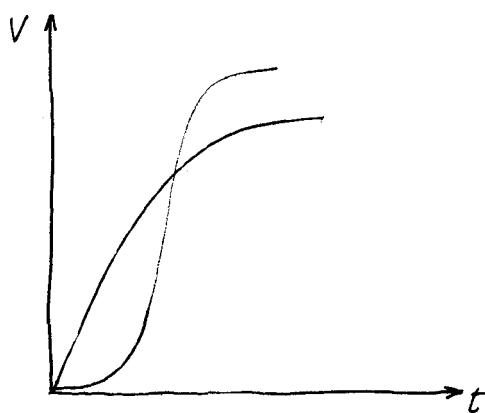
Изотермия кристаллизации ($T=\text{Const}$):

$$Q_t = Q_\infty (1 - e^{-kt^n}) \quad (\text{уравнение Абрамова-Комогорова})$$

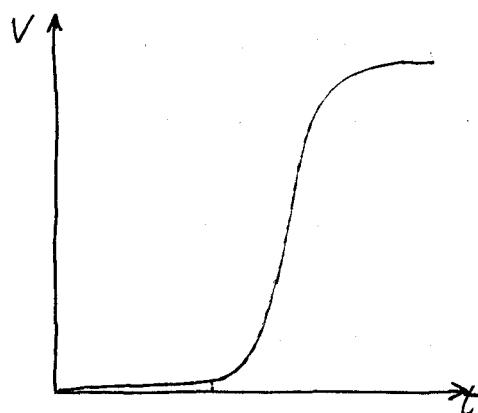
Q_t — степень кристалличности Π .

Q_∞ — равновесная степень кристаллизации

n — мерность кристаллизации.



гетерогенный механизм —
при внесении примеси

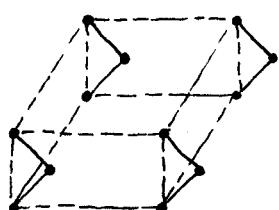


гомогенный механизм —
если есть образование кристалла
без примеси

Фиксированный образец — $V_{\text{одн}} \rightarrow \infty$ (быстрое переохлаждение).

Для ПЭ:

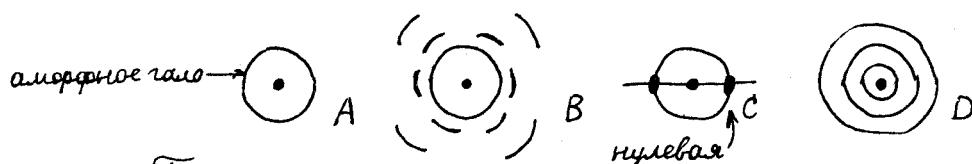
$$n\lambda = 2d \sin \theta$$



В зависимости от угла падения можно измерять разн. параметры крист. решетки.

$$\text{Если } \theta \text{-малой угол } (2-5^\circ): d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$$

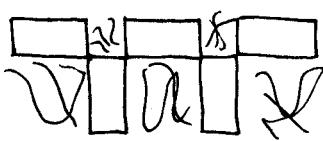
Если θ — большой ($\sim 30^\circ$)



A — аморфное стекло.

B — изотропный полукристаллический Π .

D — изотропный кристаллический Π .



исоукристаллический ГЛ.

$$V_{\text{расм}} = \text{Const}, \quad \varepsilon = \frac{l_K - l_0}{l_0}$$

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad [\frac{\text{кн}}{\text{мм}^2}]$$

