

# ВМС.

## Лекция №1. Основные понятия ВМС.

7.09.2005г.

Макромол. - взаимное расп. ат. и ат. гр. в мол., соедин. св. в длинную гибкую цепную конструкцию.

Длина м/м на многие порядки больше толщины.

Толмеры - класс хим. соедин., состоящих из м/м, специфика св-в кот. опр-ся длиной гибк. цепн. констр. м/м.

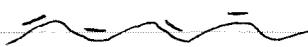
И/Е: когда человек столкнулся с полимером и начал их использовать.

Наука о ВМС сформир. около века назад. Фунд.- орган., коллоиды, физика.

### Специф. св-ва полимеров.

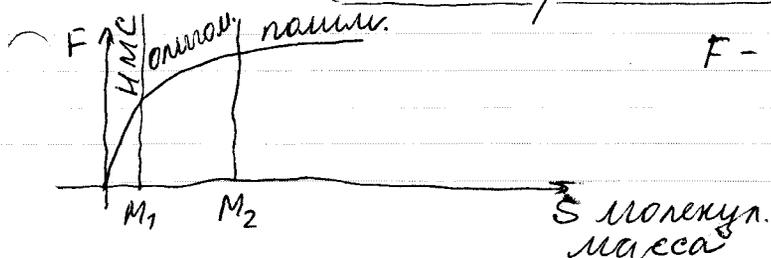
1. Невыполн. закона постоянн. состава для ВМС. в ходе синтеза или химических превращений.
2. Способность кодир., сохр. и передав. инф-цию. (ДНК, РНК).
3. Высокоэластическая деформация (сотни %)
4. Резкое изменение ф/х св-в при добавл. небольш. кол-в НМВ (пластик, смывание).
5. Образование очень вязких р-ров при низких концентр.
6. Способность к набуханию (сравн., неогранич. - р-р)
7. Способность к образованию анизотропн. стр-р (волокна, пленки).
8. Деструкция (деполимеризация).
9. Способность макромолекул превращать хим. энерги. в механич.

Карбокс. группы → карбоксилатные



(одном. заряды отталкивают и распр-яют молекулу)

### Зависим. нехот. св-в твердого тела (полимера) от его мол. массы.



F - T<sub>кин</sub>, T<sub>плав</sub>, T<sub>разрыв</sub>, Коэф. трения



### Классиф. полимеров

- 1) Происхождение:
- 2) Геометрия основной цепочки.
- 3) Типы мономерных звеньев
- 4) По типу атомов в молекуле
- 5) По типу атомов основной цепи
- 6) По функциональным группам в макромолекуле.

Конформация макромолекул - взаимное расп. ат. и ат. групп в мрм, которое может быть измерено за счет: 1) внутреннего вращ. вокруг один. св. основной полимерной цепочки  
2) небольших упругих деформаций валентн. углов и длин связей.

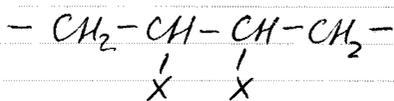
Конфигурация - взаимн. расп. ат. и ат. групп в мрм, которое формируется в процессе синтеза и не может быть измерено без разрыва ковалентных связей.

### Конфигурация мрм

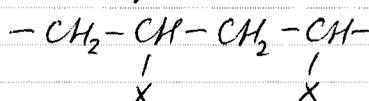
#### Изомерия

1. Геометрическая (цис-, транс-) для мрм с краткими связями C=C в основной цепи.

2. "Локальная" (на примере мрм винильного ряда)



"голова-голова"



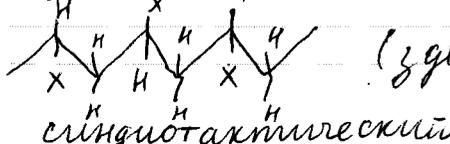
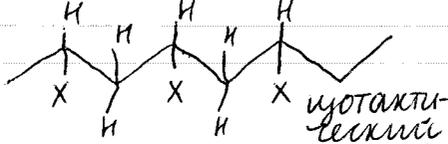
"голова-хвост"



"хвост-хвост"



3. Стереоизомерия для мрм, имеющих асимм. атом в основной полимерной цепи.



(здесь псевдоасимм. центра)

## Гибкость макромолекул

Способность м/м принимать свою конформацию.

Зависимость гибкости м/м от хим. строения.

-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- простой полимер

-CH<sub>2</sub>- $\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}$ -O-CH<sub>2</sub>- сложный полимер

-CH<sub>2</sub>-NH- $\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}$ -O-CH<sub>2</sub>- полиуретаны

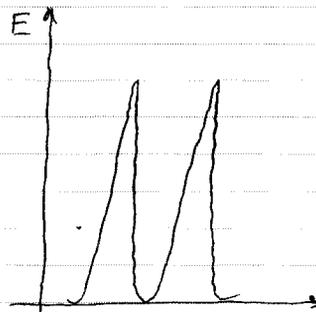
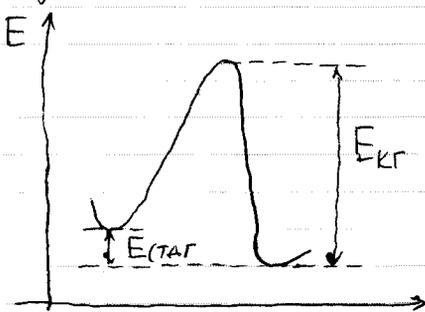
-CH<sub>2</sub>-NH- $\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}$ -CH<sub>2</sub>- полиамиды

-CH<sub>2</sub>-NH- $\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}$ -NH-CH<sub>2</sub>- полимочевины

↑  
нарастание жесткости

Термодинамическая гибкость (ТДГ) - характеризует потенц. возмощн. м/м принимать разные конформ. (E<sub>ТДГ</sub>)

Кинетич. гибк. (КГ) - скорость перехода одной конформ. в другую.



E<sub>ТДГ</sub> ≈ 0

E<sub>КГ</sub> >> 0

### Факторы:

- А. Наличие в основной цепи: 1) -C=C, C=N и т.п.  
2) жестк. фрагм. (аром. кольца, циклич. амидф. фраг.)  
3) объемн. зам.  
Б. Симметричность строения  
В. Конфигурация осн. цепи 4) ВМВ (внутренн. в-виз)

Свободно-соединенная цепь - модель конформ. превращ. м/м.

1. Цепь состоит из повторяющ. сегментов, имеющих скалярную величину и направление (вектор)
2. Этих сегментов много для того, чтобы можно было использовать законы статистики.

3. Сегменты соединены свободно (угол меняется от 0 до  $2\pi$ )

Критерий гибкости - расстояние между концами цепи



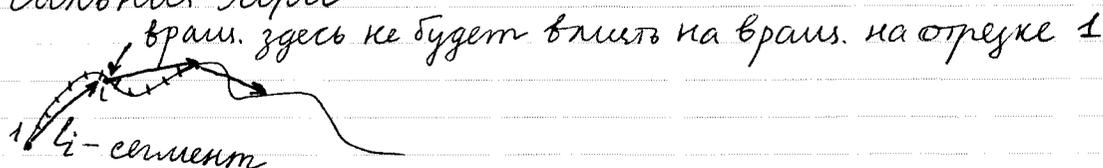
$$\bar{h} = \sum_i \bar{l}_i \quad \boxed{L = n\bar{l}} \text{ - контурная длина}$$

$$\boxed{\bar{h}^2 = n\bar{l}^2}$$

Степень свернутости:  $\boxed{A = \frac{L}{(\bar{h}^2)^{1/2}}$

Статист. сегмент (сегмент Куна) - модельн. условн. вектор, соедин. первое и  $i$  мономерн. звеньев реал. цепи. На  $i$ -м звене терзается коррел. валин. вмятия звеньев при вращен. вокруг связи основн. цепи.

Реальная цепь



Модель цепи цепи с фиксированными углами:

$$\boxed{\bar{h}^2 = n\bar{l}^2 \frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta}}$$

угол  $\theta$  - фиксир. к валентному.

Контурная длина:  $L = n\bar{l} \cos(\pi - \frac{\theta}{2}) = n\bar{l} \sin \frac{\theta}{2}$

Степень свернутости - аналогично.

Модель цепи с учетом внутр. вращения ( $\varphi$ )

$$\bar{h}^2 = n\bar{l}^2 \frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta} \cdot \frac{1+\cos\varphi}{1-\cos\varphi}, \quad \varphi \text{ - небольш. угол } \sim 5-10^\circ$$

Задача 1. Во сколько раз можно растянуть цепь  $6,8 \cdot 10^5$  ч.моль

$$M = 68 \text{ ч.моль}$$

$$A_c = \frac{L}{\bar{h}} = \frac{n\bar{l}}{\sqrt{n\bar{l}^2}} = \sqrt{n} \quad n = \frac{6,8 \cdot 10^5}{68} = 10^4, \quad \sqrt{n} = 100$$

То же с фикс. углами - аналогично.

Задача 2. Найти  $A$ , если  $\bar{h}^2 = 2,4 \cdot 10^6 \bar{l}^2$ ,  $M = 1,25 \cdot 10^7$  ч.моль (длин. сегм.)

$$N \cdot \bar{l} = Z \cdot A$$

реал. модель

$$N = \frac{M_{цепи}}{M_{звена}}$$

$$k^2 = Z A^2$$

$$\begin{cases} N \cdot l = Z \cdot A \\ \bar{k}^2 = Z \cdot A^2 \end{cases}$$

$$N \cdot l \cdot A = \bar{k}^2$$

$$A = \frac{\bar{k}^2}{N \cdot l} = \dots = 12 \cdot l$$

Ответ: 12l. Это шубкопной параметр.

### Молекулярно-массовые характеристики полимеров.

1. Полимолекуляр. (полидисперсность)  
Причина: статист. х-р р-ций обрыва и передачи цепи в ходе синтеза полимеров.
2. Невыполнение закона постоянства состава.

Средние молекулярные массы:

- среднечисловая молекулярная масса  
численные количества зв-в
- средневесовая молекулярная масса  
метод светорассеяния.

$$\text{ср. ч. м.} \quad \bar{M}_n = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i}, \quad n_i = \frac{N_i}{\sum N_i} \Rightarrow \bar{M}_n = \sum M_i n_i$$

$$\text{ср. в. м.} \quad \bar{M}_w = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i} = \frac{\sum M_i^2 n_i}{\sum M_i n_i} = \sum M_i w_i \quad w_i = \frac{M_i N_i}{\sum M_i N_i}$$

массовая доля фракции

$$\text{Z-ср. м.} \quad \bar{M}_z = \frac{\sum M_i^3 N_i}{\sum M_i^2 N_i} = \frac{\sum M_i^3 n_i}{\sum M_i^2 n_i} = \frac{\sum M_i^2 w_i}{\sum M_i w_i}$$

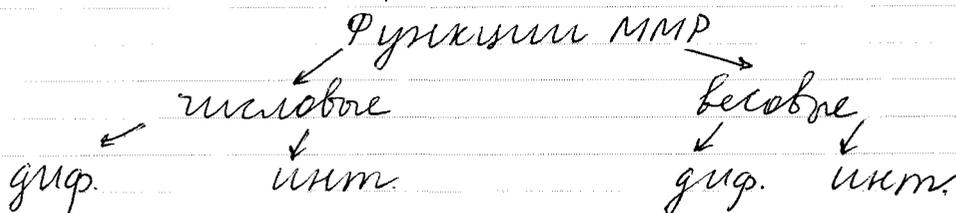
$$\bar{M}_n < \bar{M}_w < \bar{M}_z$$

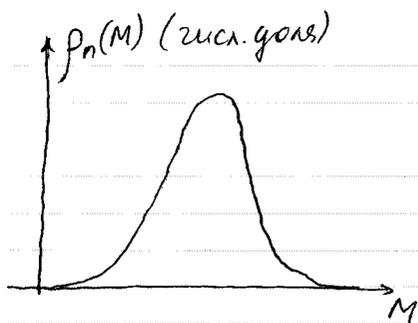
Для монодисперсного образца  $\bar{M}_n = \bar{M}_w = \bar{M}_z$

Задача 3 10 мол.  $10^5$ , 50  $10^4$ , 40  $10^3$   $M_w, M_n$ ?

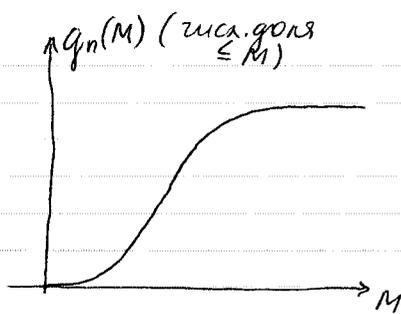
Что по формулам.

### Молекулярно-массовые распределения.

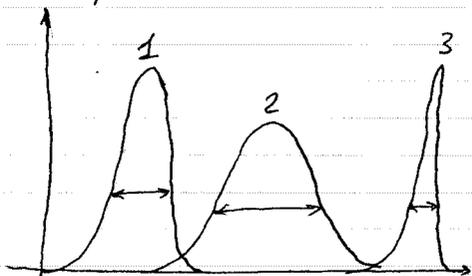




диф.



Ширина ММР ( $\Delta$ ):  $\frac{\Delta}{\bar{M}_n} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1$



$$\bar{M}_{n1} < \bar{M}_{n2} < \bar{M}_{n3}$$

$$\frac{\bar{M}_{w1}}{\bar{M}_{n1}} < \frac{\bar{M}_{w2}}{\bar{M}_{n2}} \Rightarrow \bar{M}_{w1} < \bar{M}_{w2}$$

полидисперсность

14.09.2005.

Лекция №2

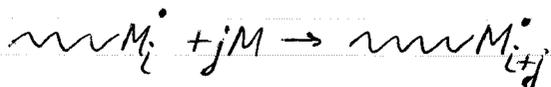
### Синтез полимеров

1. Существует активный центр, к которому присоединяются мономеры.
2. На концах макромолекул находятся функциональные группы и они соединяются между собой.

Поллимеризация - цепная реакция, в ходе которой молекулы мономера последовательно присоединяются к активному центру, находящемуся на конце растущей цепи.

Полликонденсация - образование ВМС в результате ступенчатого вз-взаим. функциональных групп.

### Поллимеризация



Мономер: 1) соединения с кратными связями  
2) циклические соединения

### Термодинамика поллимеризации

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \Delta G < 0$$

Для большинства мономеров  $\Delta H < 0, \Delta S < 0$  ( $C=C, C=O$ )

Т.е.  $\Delta G < 0$  если  $|\Delta H| > |T\Delta S|$

$$C=C, \Delta H = -10 + (-25) \text{ ккал/моль}$$

$$C=O, \Delta H = 0 + (-10) \text{ ккал/моль}$$

Для некоторых стерически ненапряженных циклов ( $S_8, Se_8$ )  
 $\Delta H > 0, \Delta S > 0$

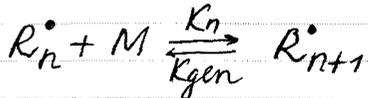
Только в этом случае полимеризация выгодна по энтропийному фактору.

### Зависимость от заместителя

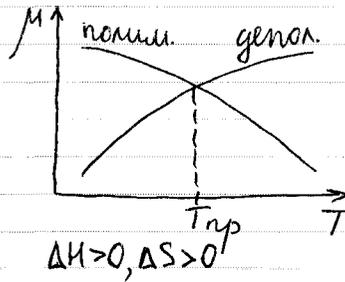
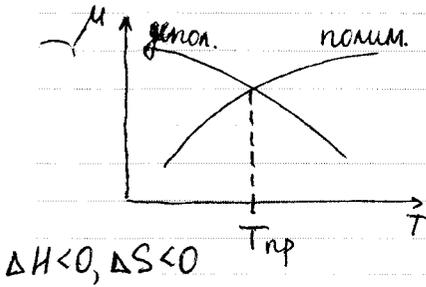
1. Резонансная стабилизация
2. Пространственное напряжение
3. Водородные связи и диполь-дипольное взаимодействие

При  $T_{np}$  полимеризация невозможна

Равновесие полимеризации-деполимеризации



$$\Delta G = G_n - G_M \quad \mu = \frac{\partial G}{\partial n} \quad \Delta \mu = \mu_n - \mu_M$$



$$K = k_p / k_{gen}$$

Допущения: 1) Степень полимеризации  $P_n \gg 1$   
 2) Активность  $R_n^\bullet$  не зависит от  $P_n$

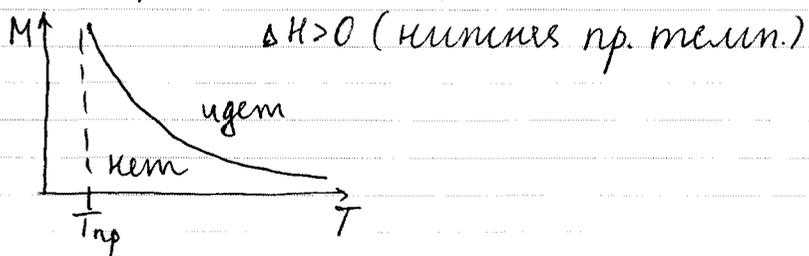
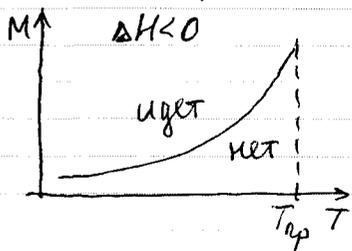
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

$$K = \frac{[R_{n+1}^\bullet]}{[R_n^\bullet][M]} \Rightarrow K = \frac{1}{[M]}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T_{np} \Delta S^\circ = + RT \ln [M]$$

$$[M]_{np} = \exp\left(\frac{\Delta H^\circ}{RT_{np}} - \frac{\Delta S^\circ}{R}\right) \quad T_{np} = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ + R \ln [M]}$$

Если  $\Delta H < 0$ , то существует верхняя предельная температура  $T_{np}$ , выше которой полимеризация невозможна

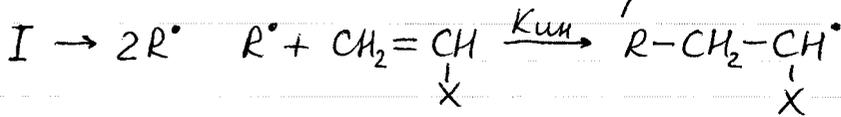


Для проведения полимеризации необходимо выбрать температуру в зависимости от знака  $\Delta H$  для термодинамической разрешимости процесса.

## Радикальная полимеризация.

Иницирование — Рост — Отрыв — Передача цепи.

### Иницирование



$$V_{ин} = 2f K_{ин} [I] = K_{ин}^{эфф} [I]$$

$V_{ин}$  — скорость иницирования

$K_{ин}$  — константа скорости иницирования

$f$  — эффективность иницирования

$[I]$  — концентрация инициатора.

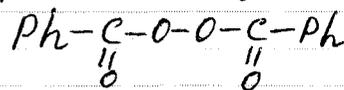
### Способы иницирования.

#### 1. Термораспад.

— азо-инициаторы: азо-бисцобутиронитрил



— перекиси: перекись бензоила:



#### 2. Фотохимическое иницирование:

— чистый мономер

— диссоциация инициаторов

— фотосенсибилизаторы

#### 3. Ионизирующее облучение

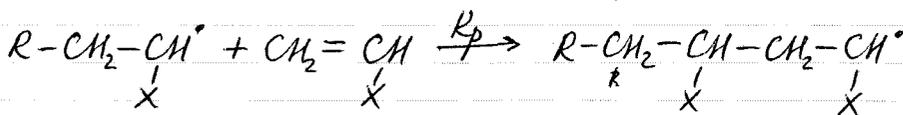
#### 4. Термическое иницирование

#### 5. Иницирование окислительно-восстановительными системами.



Хорошо, когда нужна повышенная температура, но эффективность низка.

### Рост цепи



$$V_p = K_p [M][R^{\cdot}]$$

Чем определяется  $K_p$ .

Идеальная реакционная способность мономеров:

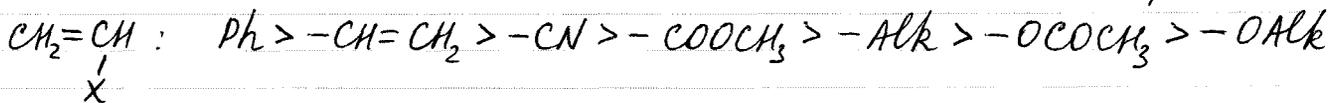
- 1) Энергия сопряжения =
- 2) Полярность =
- 3) Степень экранирования заместителем.

- Активные мономеры - мономеры с большой энергией сопряжения.

Неактивное мономера - энергия отсутствует или мала.

Правило антибатности: тем более активный мономер, тем менее активный из него получается радикал.

Реакционная способность виниловых мономеров:



Чем выше реакционная способность радикала, тем выше  $K_p$ . Реально на  $K_p$  влияют пространственные и полярные эффекты. Из-за стерического фактора не полимеризуются: стиролбен, малеиновый ангидрид.

### Обрыв цепи (гибель активного центра).

а) Квадратичной обрыв - реакция между двумя макрорадикалами. Рекомбинация или диспропорционирование.

$$V_0 = K_0 [R^\bullet]^2$$

б) Обрыв цепи на молекуле ингибитора.

- в-ва, образующие неактивные радикалы при взаимодействии с макромолекулами (хиноны).
- в-ва, образующие при в-вине неактивные молекулы.

$$V_0 = K_0 [R^\bullet][Z]$$

### Передача цепи.

Активный центр переходит к другой молекуле:

1) на растворитель  $\sim\text{CH}-\overset{\curvearrowright}{\underset{\substack{| \\ \text{X}}}{\text{C}}}-\text{C}\text{C}_2$   $V_{n,s} = K_{n,s} [R^\bullet][S]$

2) на мономер  $V_{n,m} = K_{n,m} [R^\bullet][M]$

3) на полимер  $V_{n,p} = K_{n,p} [R^\bullet][P]$

### Вывод уравнения скорости радикальной полимеризации.

- Допущения:
1.  $R_n \gg 1$
  2. Независимость реакционной способности макрорадикалов от  $R_n$  (принцип Флори)
  3. Условие квазиустановивчивости:  

$$-\frac{d[R^\bullet]}{dt} = 0$$
  4. Малые конверсии мономера (~10-15%), когда происходит кинетический контроль.

Скорость расхождения мономера:

$$-\frac{d[M]}{dt} = V_p = k_p [R^\bullet][M] + k_{t,m} [R^\bullet][M]$$

$$V_{ин} = V_0 \Rightarrow k_{ин} [I] = k_0 [R^\bullet]^2$$

$$[R^\bullet] = \frac{k_{ин}^{1/2} [I]^{1/2}}{k_0^{1/2}} \Rightarrow V_p = \frac{k_{ин}^{1/2} k_p}{k_0^{1/2}} [I]^{1/2} [M]$$

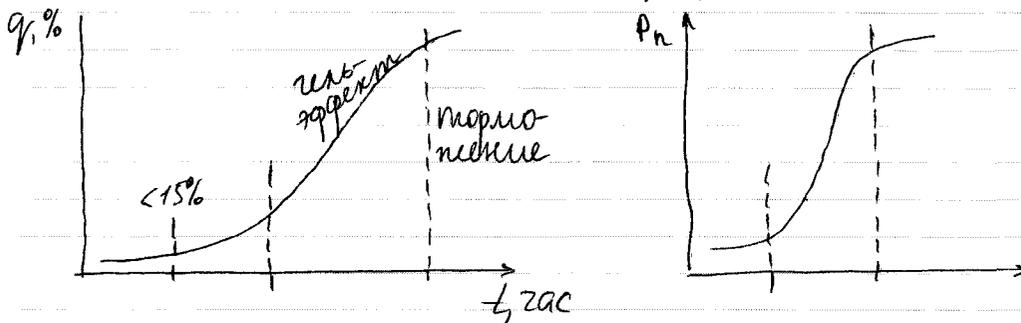
$$V_p \sim [I]^{1/2} \quad V_p \sim [M]$$

Для классической радикальной полимеризации виниловых мономеров.

$$E_a = E_p + \frac{1}{2} E_{ин} - \frac{1}{2} E_0 > 0$$

Тель-эффект (автоускорение реакции)

Увеличение вязкости системы при конверсиях больше 15% — уменьшение константы скорости квадратного обрыва цепи  $k_0$  на несколько порядков.



Полимеризация алиловых мономеров.

После роста цепи следует стадия передачи цепи на мономер, образуется неактивный алильный радикал, неспособный присоединить мономеров.

$$[R^\bullet] = \frac{k_{ин} [I]}{k_n [M]} \quad V_p = k_p \frac{k_{ин} [I]}{k_n}$$

Полимеризация при термическом инициировании.

$$k_{ин} [M]^2 = k_0 [R^\bullet]^2 \quad [R^\bullet] = [M] \left( \frac{k_{ин}}{k_0} \right)^{1/2}$$

$$V_p = k_p [M]^2 \left( \frac{k_{ин}}{k_0} \right)^{1/2} \quad \bar{P}_n = \frac{V_p}{V_0} = \frac{k_p}{(k_{ин} \cdot k_0)^{1/2}}$$

Полимеризация в присутствии ингибитора.

$$k_{ин} [I] = k_0 [R^\bullet][Z] \quad [R^\bullet] = \frac{k_{ин} [I]}{k_0 [Z]}$$

$$V_p = k_p [M] \frac{k_{ин} [I]}{k_0 [Z]} \quad \bar{P}_n = \frac{V_p}{V_0} = \frac{k_p [M]}{k_0 [Z]} \quad \text{P}$$

Материальная цепь - среднечисленная степень полимеризации.  $\bar{P}_n$  - число элементарных актов присоединения мономера на 1 акт гибели радикала  $R^\bullet$  при обрыве или передаче.

$$\bar{P}_n = \frac{\sum V_p}{\sum V_0 + \sum V_n}$$

Кинетическая цепь - число молекул мономера, приходящихся на один образовавшийся  $R^\bullet$  до его гибели при обрыве цепи.

$$V = \frac{\sum V_p}{\sum V_0}$$

$\alpha$  - доля обрыва цепей диспропорционированием.  
 $(1-\alpha)$  - доля обрыва рекомбинацией.

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1/2(1+\alpha)k_0^{1/2}k_{ин}^{1/2}[I]^{1/2}}{k_p[M]} + \frac{k_{tm}}{k_p} + \frac{k_{ts}[S]}{k_p[M]}$$

передача на мономер  $C_M$       передача на растворитель  $C_S$

$$\bar{P}_n \sim [M] \quad \bar{P}_n \sim \frac{1}{[I]^{1/2}} \quad \bar{P}_n \sim \frac{1}{C_M}$$

$$E_a = E_p - 1/2 E_{ин} - 1/2 E_0 < 0$$

$\bar{P}_n$  - уменьшается с увеличением температуры.

Для алиловых мономеров:  $\bar{P}_n = \frac{V_p}{V_n} = \frac{k_p}{k_n}$

### Сополимеризация.

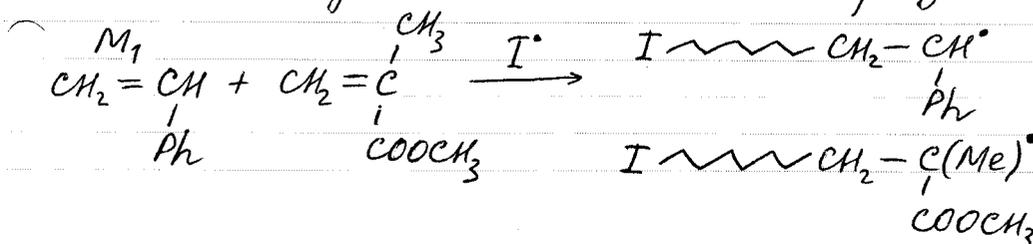
Сополимеризация - одновременно полимеризуется 2 или более мономеров.

Значение: - увеличение возможности получения полимерных продуктов со специфическими заданными св-вами.  
 - позволяет получить сведения о реакционной способности  $M, R$ , типов в полимеризации.

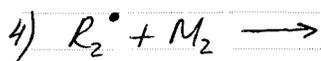
### Типы сополимеров.

1. Статистические. Случайным образом.
2. Чередующиеся.
3. Блок-сополимеры - линейные макромолекулы с длинными блоками одинаковых звеньев, разделенными длинными блоками других звеньев.
4. Гривитые. Разветвленные макромолекулы: основная цепь, к которой ковалентно присоединено другое.

### Радикальная сополимеризация.



Вместо одной реакции роста, мы получаем 4:



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

$$V_2 = -\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12} [R_1^\bullet] [M_2] + k_{22} [R_2^\bullet] [M_2]$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \dots$$

Допущения для вывода состава сополимера:

$$1) P_n \gg 1$$

2) Реакционная способность  $R_1^\bullet$  и  $R_2^\bullet$  не зависит от  $P_n$

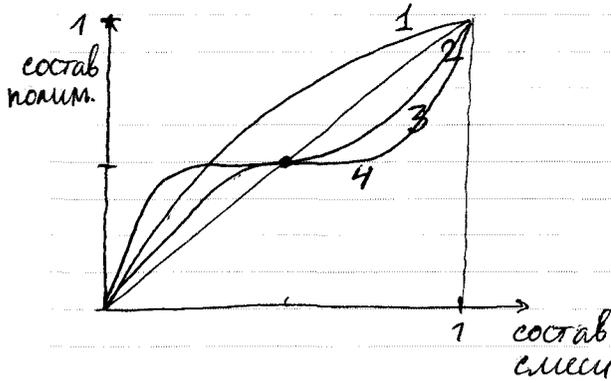
3) Малые конверсии

4) Условие квазиравновесия:  $[R_1^\bullet]$  и  $[R_2^\bullet]$  постоянны, если скорости их взаимного превращения одинаковы.

$$k_{12} [R_1^\bullet] [M_2] = k_{21} [R_2^\bullet] [M_1]$$

Уравнение Майо-Льюиса:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] + r_2 [M_1]}, \quad r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$



- 1 -  $r_1 > 1, r_2 < 1$
- 2 -  $r_1 = r_2 = 1$
- 3 -  $r_1 < 1, r_2 > 1$
- 4 -  $r_1, r_2 \rightarrow 0$

$M_1$	$M_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1 r_2$
акрилонитрил	метилакрилат	1,5	0,84	$\sim 1$
стирол	цисопрен	1,4	2,0	$> 1$

Схема Q-e.

Эмпирический путь установления количественных соотношений мономеров.

$$k_{11} = P_1 Q_1 \exp(-e_1^2) \quad k_{22} = P_2 Q_2 \exp(-e_2^2)$$

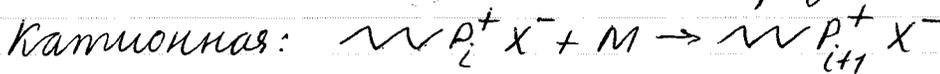
$Q, P$  - определяют резонансные эффекты в полимере и радикале.  
 $e_1, e_2$  - параметр полярности мономеров.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)]$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)]$$

Стирол - стандарт:  $Q=1, R=-0,8$

### Цепная полимеризация.



Анионная - аналогично

← Полимеризация →  
 Радикальная                      Ионная

- Круп мономеров широк
- Обычно скорость низкая
- Кинетика не чувствительна к примесям, растворителям, инициаторам
- Температура обычно высокая
- Широкое молекулярно-массовое распределение
- Нестереорегулярное строение
- Обрыв цепи характерен

- Ограничена природой заместителей
- Обычно высокая
- Очень чувствительна
- Обычно низкая (ниже комнатной)
- Возможность синтеза узкодисперсных ВМС
- Возможность стереорегулярное
- Обрыв цепи затруднен.

$$\tau_{R^{\cdot}} < \tau_{R^+} \tau_{A^-}$$

### Катионная полимеризация.

Мономеры:

а) Виниловые мономеры с  $\alpha, \beta$  заместителями

$$\begin{array}{c} \delta^- \quad \delta^+ \\ \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \uparrow \\ \text{X} \end{array}, \text{ роль X - стабилизатор катиона}$$

$X = \text{Alk}, \text{OAlk}, \text{Ar}$

б) Карбонильные соединения ( $C=O$ ):  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}, \text{C}_3\text{H}_7\text{CH}=\text{O}$  и т.п.

в) Циклические, с гетероатомическим раскрытием цикла.

Инициаторы:

а) Протонные кислоты:  $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HClO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4$

Ограничение: анион кислоты не должен быть сильным нуклеофилом.

б) Кислоты Льюиса в присутствии сокатализатора-донора протона либо иона-карбония, следовые количества.

в) Другие катализаторы:

- алкилгалогенид + кат. Фриделя - Крафта.
- $I_2 + I_2 \rightarrow I^+(I_3)^-$
- $\gamma$ -излучение.

### Иницирование.

а) В случае протонных кислот



б) В случае кислот Льюиса:

- 1) образование активного комплекса, его активность зависит от способности отдавать протон.
- 2) образование активного центра (карбокатиона), медленнее:  $V_{ин} = k_{ин} [H^+ (BF_3OH)^-][M]$

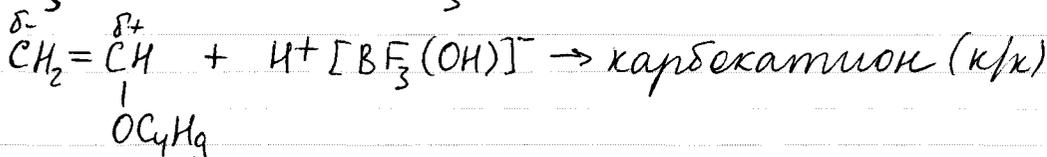
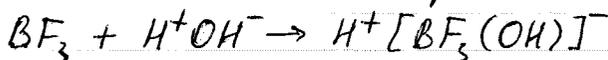
Увеличение кислотности сокатализатора приводит к увеличению скорости.

Удобны  $SnCl_4$  + сокатализатор:

Уменьшение скорости:  $C_2H_5COOH > C_2H_5NO_2 > H_2O$

Соотношение [к-та Льюиса]/[сокатализатор] влияет на скорость полимеризации.

### Возможные реакции с угастием карбокатиона.



- 1) Нуклеофильная атака противоиона на к/к с образованием ковалентной связи - здесь стерически невозможно.
- 2) Электрофильная атака к/к на противоион с отрывом  $F^-$  или  $OH^-$  - энергетически невыгодно.
- 3) Присоединение мономеров - рост цепи.

$$V_p = k_p [P_n^+ (BF_3OH)^-][M]$$

### Факторы, влияющие на рост цепи.

$\sim R-X$	$\sim R^+(X^-)$	$\sim R^+ \parallel (X^-)$	$\sim R^+ (X^-)$
ковалентная связь	контактная ИП	сольватно разделенная ИП	свободная ИП

Свободный ион растет быстрее ИП. Соотношение скоростей определяется энергией связи между  $R^+$  и  $X^-$ .

В полимеризации могут участвовать разные типы ИП.

## Влияние растворителя.

Увеличение  $\epsilon$  среды влияет на скорость и степень полимеризации.

$\epsilon < 10$  - растворитель сольватирует активный центр - взаимодействие мономера затруднено. Контактная и.п.

$\epsilon > 10$  - растворитель сольватирует противоион. сольватно-разделенная и.п.

## Влияние противоиона.

Чем больше размер и чем меньше заряд, тем легче происходит рост цепи.

## Обрыв и передача цепей.

Обрыв кинетической цепи - гибель активного центра.

① Образование ковалентной связи между растущим и покоящимся центрами с противоионом (последний должен быть нуклеофилом).

$$V_0 = k_0 [P_n^+ (OSOCF_3)^-]$$

В такой механизме к-та Льюиса выделяется обратно, но поскольку так не происходит, то она не катализатор, а инициатор.

② Обмен анионами с образованием неактивной макромолекулы и нового инициатора:

$$V_0 = k'_0 [P_n^+ (BF_3OH)^-] [C_2H_5Cl]$$

Если концентрация сокатализатора выше оптимальной, то часть его расходуется на реакцию обрыва, поэтому скорость уменьшается.

Отсутствие обрыва кинетической цепи.

① Передача на мономер - переход комплекса сокатализатор-катализатор к молекуле мономера, сопровождающийся образованием концевой неактивной группы в макромолекуле полимера.

$$V_{n,m} = k_{n,m} [P_n^+ (BF_3OH)^-] [M]$$

② Передача цепи на мономер - реакция отрыва гидриона от мономера растущей частью.

$$V_{n,m} = k_{n,m} [P_n^+ (BF_3OH)^-] [M]$$

③ Передача цепи на противоион - перестройка растущей ионной пары.

$$V_n = k_n [P_n^+ (BF_3OH)^-]$$

Обрывать кинетическую цепь при катионной полимеризации достаточно тяжело. Обычно нужно специальное средство.

### Кинетика:

Допущения аналогичны радикальной полимеризации. Кинетика существенно зависит от механизма отрыва.

1. Ограничение цепей происходит за счет мономолекулярного обрыва цепи в результате реакции ЦП и передачи цепи на мономер.

### Условие квазиравновесности.

$V_{ин} = V_0$  (здесь под большим вопросом)

$$[P_n^+(BF_3OH)^-] = \frac{K_{ин}}{K_0} [H^+(BF_3OH^-)][M]$$

$$V_p = \frac{K_p K_{ин} [H^+(BF_3OH^-)][M]^2}{K_0}$$

$$\bar{P}_n = \frac{V_p}{V_0 + V_n} = \frac{K_p [M]}{K_0 + K_p [M]}$$

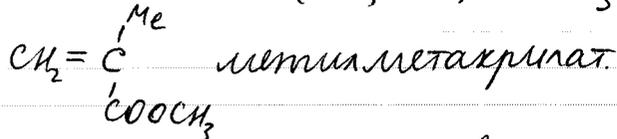
21.09.2005

### Лекция №3

### Анионная полим.

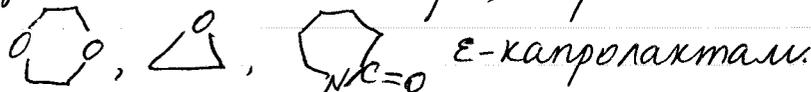
Мономеры с  $\pi$ -а замест.

- виниловые ( $-Ar$ ,  $-CN$ ,  $-COOCH_3$ ,  $CH_2=CH-$ )



$CH_2=CH-COOH$  акриловая кислота не полимериз. (по ак.)

- циклич. мономеры, карбонильные соединения



Инициаторы:

а) амиды, алкохолаты, алкилы, арилы, гидроксиды и цианиды ЦМ и ЦЗМ

б) перенос  $\bar{e}$  ( $Na$ ,  $Na$ -нафт.,  $Na$ -бифен.) - раст в две стороны

1. Алкилы

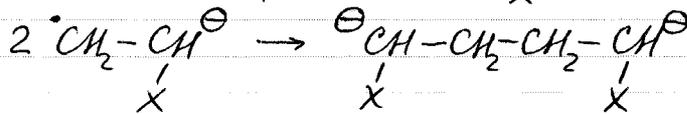


2. Аллилы

$$V_{ин} = \frac{K_{ин} K_p [M][NH_2^+]}{[K^+]}$$
 (м.в.т. NH<sub>3</sub>)

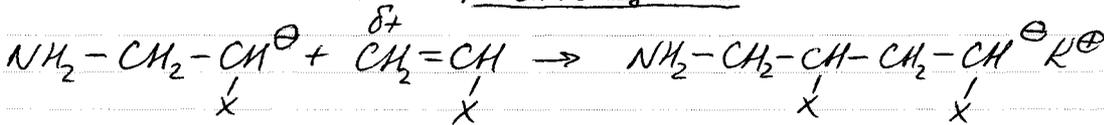
$$V_{ин} = K_{ин} [M] K_{кнн_2}^{\frac{1}{2}}$$
 (чистый аллил)

3. ЦМ



$$V_{ин} = K_{ин} [Na][M]$$

Рост цепи:



$V_p = K_p [P_n][M]$  - независимо - в одну или две стороны

Факторы:

Неполярной р-ль КИП.  $K_p$  не высока

Полярной р-ль СРИП.  $K_p$  велика

Стирол-Na-нафт.

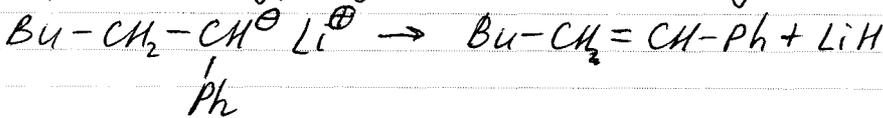
	K
PhH	2
diox	5
THF	550

1,2-диметоксетан 3800

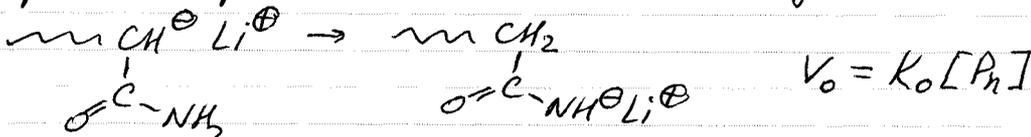
(CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - большое сольват. действие.

Обрыв и передача цепи:

1. Перенос ионизационного (невыгодно)



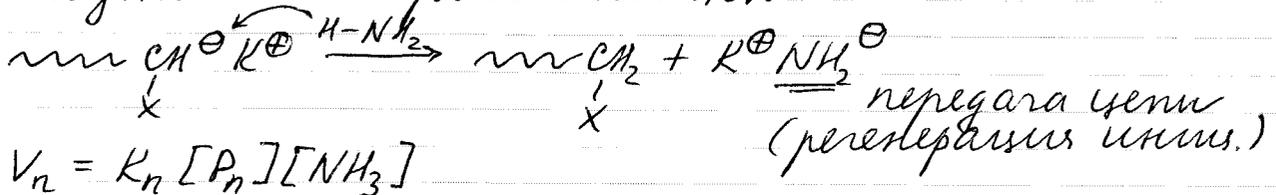
2. Перенос протона (тоже невыгодно)



### 3. Цюмеруашия.



Отсутствие обрыва кин. цепи



$$V_n = K_n [P_n] [\text{NH}_3]$$

Отсут. обрыва кин. и мат. цепи ("живая полимериз.")

Рост макроиона до полного расходования мономера.

Добавка M в ин. атом. приведет к продолж. Удобно при синтезе блок-сополимеров.

P-ли: THF, diox, (CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

### Кинетика.

Иници.  $V_{ин} = K_{ин} [M] [K_p (K_{NH_2})]^{1/2}$  (те же допус.)

Рост  $V_p = K_p [P_n] [M]$

Обрыв  $V_o = K_o [P_n]$

Передача:  $V_{ns} = K_{ns} [P_n] [S]$

Условие квазистат.  $V_{ин} = V_o$

$$[P_n] = \frac{K_{ин} [M] (K_p [K_{NH_2}])^{1/2}}{K_o}$$

$$V_p = \frac{K_{ин} K_p [M]^2 (K_p [K_{NH_2}])^{1/2}}{K_o} \quad E_{V_p} = E_{ин} + E_p - E_o \sim 0 \text{ или } < 0$$

$$\bar{P}_n = \frac{V_p}{V_o + V_n} = \frac{K_p [M]}{K_o + K_{ns} [S]} \quad E_{P_n} = E_p - E_o - E_n < 0$$

"живые цепи":

$$V_p = K_p [P_n] [M] = K_p [M] [I]$$

$$\bar{P}_n = \frac{[M]_t}{[P_n]} = \frac{n \cdot q_f [M]_0}{[I]_0} \quad \begin{array}{l} n - \text{мерность роста (1 или 2)} \\ q_f - \text{степень конверсии.} \end{array}$$

В этих системах можно получить очень узкодист. ВМС.

- Для этого:
- 1)  $K_o \sim 0$
  - 2)  $K_n \sim 0$
  - 3)  $K_{ин} \gg K_p$

- $\text{H}_2\text{O}$  замест.
  - ионы-анионы
  - Обрыв цепи не выгоден
  - Передача на мономер или примесь (M-ближе к K)
- Противион и р-ль очень сильно влияют на состав сополимера.

Регулярное макромолекула.

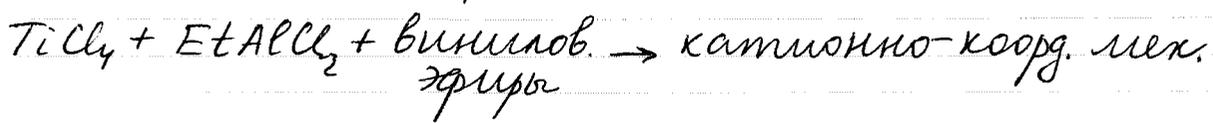
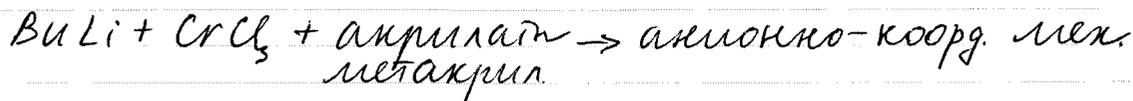
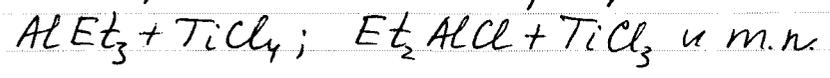
1. "Голова-хвост"
2. Цис-транс
3. Изотактик и синдиотактик (+ атактик.)

Радик. полимериз.

- Цис-транс не контролируемо.
- 1) Голова-хвост регулируется стерикой.
- 3) При низких темп. доля синдио возрастает (из-за маленькой  $E_a$ )

Ионная полимериз.

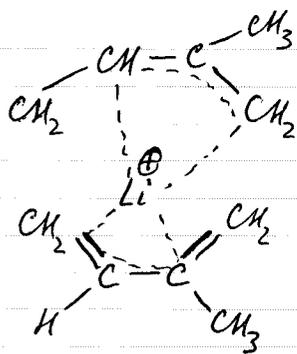
- 1) Голова-хвост - обычно жестко фиксир.
  - 2) Полимеризация неполярных алкенов по Циглеру-Натту
- Катализаторы  $\text{C}-\text{H}$  позволяют получать высокомолекулярные полипропилены и стереорегул.



Есть монометал. механизм (изо и синдио) и биметал. (изо). Обычно процесс гетерогенный.

3) Стереоспец. полим. диена-1,3

	Полим. цис-1,4			
	цис 1,4	т-1,4	1,2	3,4
$\text{BuLi} + \text{pent.}$	93	—		7
$\text{BuLi} + \text{THF}$		—	26	74
$\text{Li} + \text{pent.}$	94			6
$\text{Li} + \text{эфир}$	—	49	5	46

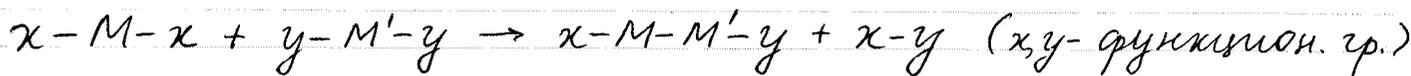


Сильная коорд. - нет вращ. C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> у ан. → чис-1,4

Слабая коорд. - возможно

Очень слабая - 3,4-присоедин.

### Поликонденсация



### Классификация

По топологии: • линейное (2 ф. группы)

• трехмерн. (>2)

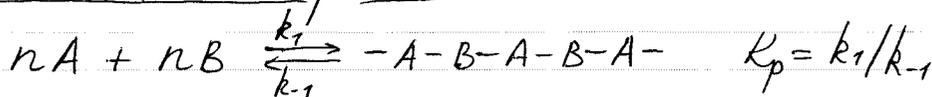
По типу М: • гомополик.  $\left\{ \begin{array}{l} HO-R-COOH \\ HO-R-COOH \end{array} \right\}$

• гетерополик.  $\left\{ \begin{array}{l} H_2N-R-NH_2 \\ HOOC-R-COOH \end{array} \right\}$

• сопаликонд.  $\left\{ \begin{array}{l} HO-R-COOH \\ HO-R'-COOH \end{array} \right\}$

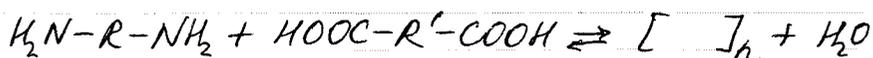
• интерполиконд.  $\left\{ \begin{array}{l} HOOC-R^*-COOH \\ HOOC-R'-COOH \\ H_2N-R''-NH_2 \end{array} \right\}$

### По константе равновесия



• Равновесная поликонденсация:

$$k_1 \sim 10^3 - 10^5; \quad K_p \sim 10 - 100, \quad E_a = 120 - 150 \text{ кДж/моль}$$

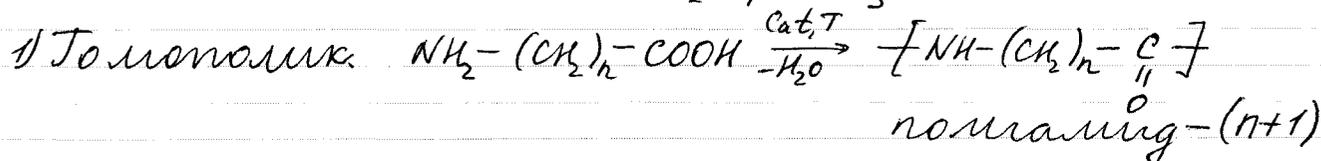


• Неравновесная:  $k_1 \sim 10^5 - 10^6 \text{ 1/с}, \quad K_p \gg 100, \quad E_a = 20 - 30 \text{ кДж/моль}$

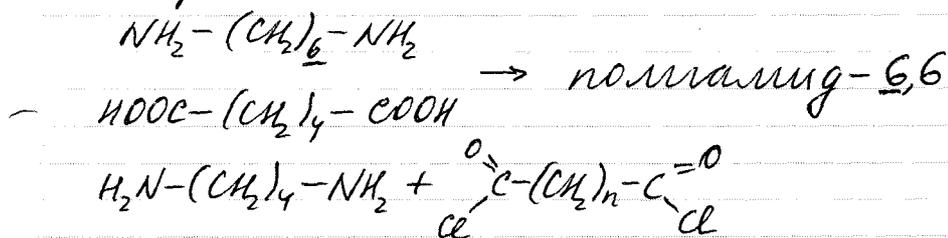
Выделение легколетучих низкомолекулярных соединений:  $H_2O, NH_3$ .

### Полиамиды

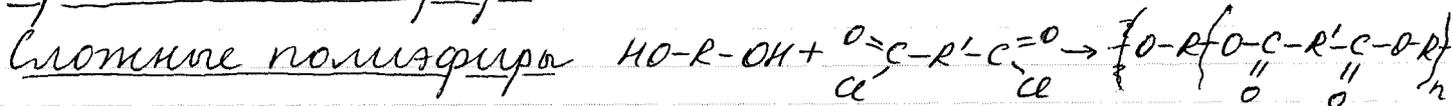
кат. - сильные кислоты  $H_2SO_4$ ;  $RSO_3H \quad T = 120 - 150^\circ C$



## 2) Тетраполамк.



Простые полиэфирь  $-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{R}-$



## Кинетика.

Допущения:

- 1) Реакц. способн. функц. групп не зависят от степени полимериз.
- 2) Независ. реакц. сп-ти от молекул. массы.
- 3) Вязкость системы не влияет на скорость реакции.  
(не принимается в соврем. теории).

Концентр. реак. в-в = конц. функц. групп  $(C_A)$

$$V = -\frac{d[C_A]}{dt} = k[\text{kat}][C_A][C_B] = k'[C_A][C_B]$$

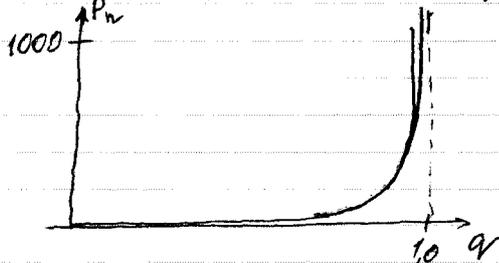
$$[C_A] = [C_B] \Rightarrow V = k'[M]^2$$

## Степень полимеризации.

1. Если  $[C_A] = [C_B] = x_0$

$$\bar{P}_n = \frac{x_0}{x_t} \quad \text{конверсия мономеров} \quad q = \frac{x_0 - x_t}{x_0} = 1 - \frac{x_t}{x_0} \Rightarrow \frac{x_0}{x_t} = \frac{1}{1-q}$$

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



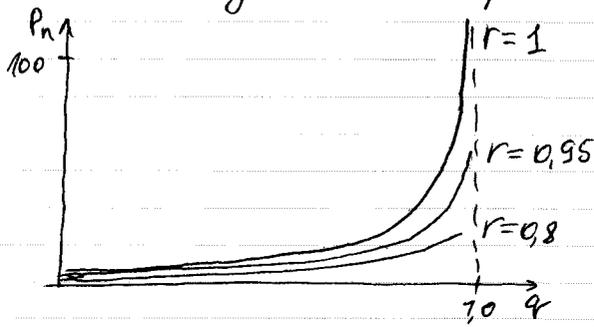
2. Если  $[C_A] \neq [C_B]$  - стехиометр. разбаланс.

$$r = \frac{[C_A]}{[C_B]} < 1$$

$$\bar{P}_n = \frac{1+r}{1+r-2rq}, \quad \text{при } q=1 \quad \bar{P}_n = \frac{1+r}{1-r}$$

числовая доля n-мера:  $V_n = q^{n-1}(1-q)$

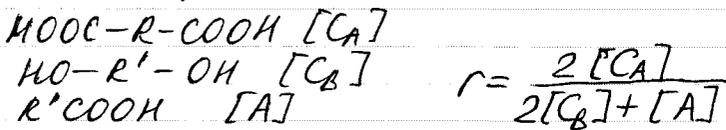
весовая доля n-мера:  $\omega_n = q^{n-1}(1-q)^2 \cdot n$



Коллозионная неравномерность - распределение мономеров. /неоднородность/

$[C_A] < [C_B]$ : избыток глицоля в слоткотр. р-ции дает неоднородность.

3. Если присутствуют монофункциона. примеси.

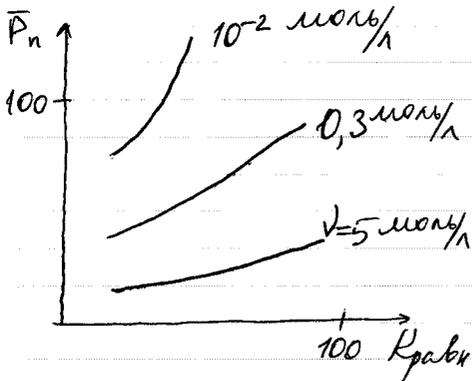


$$\bar{P}_n = \frac{1+r}{1+r-2rq}, \text{ при } q=1 \quad \bar{P}_n = \frac{1+r}{1-r}$$

Факторы (Pn)

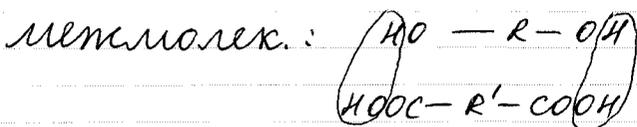
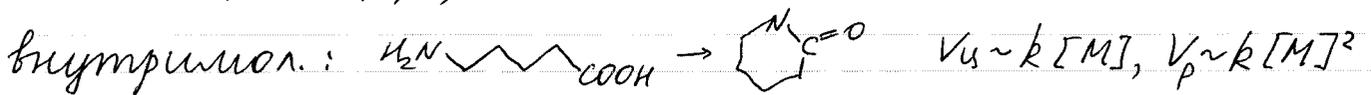
1. Конц. инициатора в-ва, выделяющегося в реакции (v)

$$\bar{P}_n = \sqrt{\frac{K_{равн}}{q \cdot v}}$$



2. Образование циклов.

устойчивые: 5, 6, 12, 20



Препятствуют образованию ВМС

### 3. Температура.

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

$\Delta S^\circ < 0 \Rightarrow$  с ростом  $T$  выход циклич. пр-тов увеличив.

4. Стехиометрия, соотношение мономеров

5. Наличие монофункционал. соед.

6. Побочные р-ции - деструкция, гидролиз и т.д.

### Полимеризация

- цепной процесс
- мономер + акт. центр
- НМС не выделят.
- ВМС при малых конв.
- Активные центры выделить нельзя

### Поликонденсация

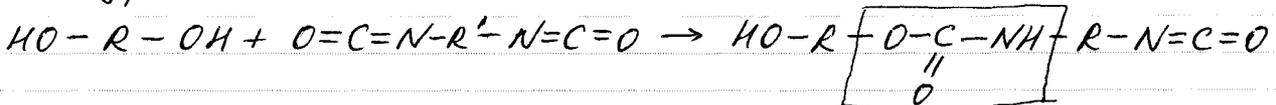
- ступенчатая реакция  $\varphi_1 + \varphi_2$
- НМС выделяют.
- ВМС только при  $\varphi \rightarrow 1$
- Промеж. соед. можно выделить с сохран. их реакц. сп-тн.

### Полиприсоединение.

#### Полимолевинол:



#### Полиуретанол:



### Лекция №4

28.09.2005.

### Химические реакции с участием макромолекул.

#### Химическая модификация

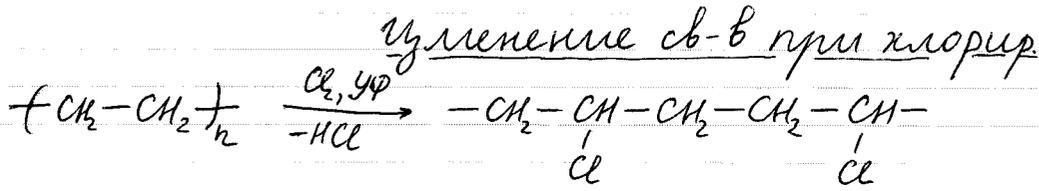
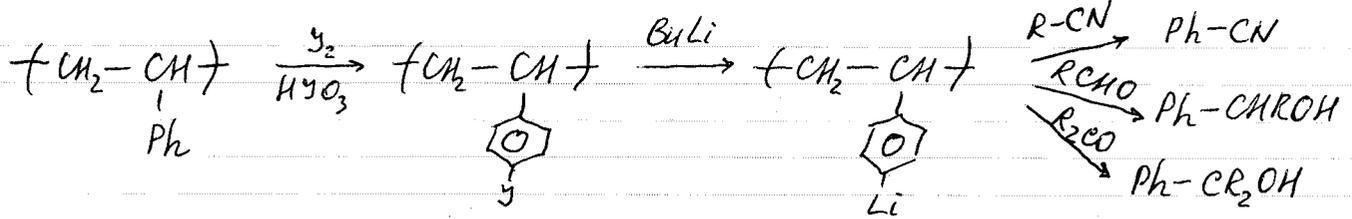
целенаправленная

- ✓ придание негорюч.
- ✓ потеря растворимости
- ✓ повышение смазываемости
- ✓ улучшение адгезии
- ✓ снижение ММ для облегч. обработки

старение (деструкция)

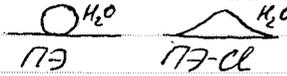
- ✓ потеря комплекса св-в
- ✓ снижение ММ

Адгезия - поверхн. св-во ("прилипание")



Появление хлора:

- ✓ повышение адгезии пленок
- ✓ уменьшает смачиваемость
- ✓ карушение регулярности макромолекулы (потеря способности кристаллизоваться)
- ✓ снижение прочности



- ✓ вулканизируется с помощью ZnO (бессерная вулканизация).

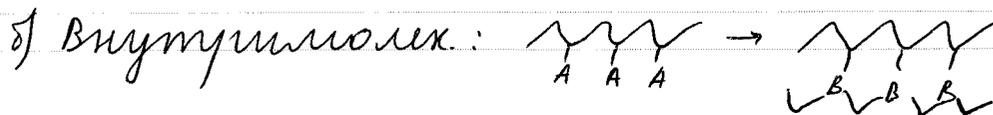
### Особенности химических реакций.

Обусловленна длинной гибкой цепной конструкцией

1. Эффект соседних звеньев (гидролиз эфиров акриловой к-ты, Cl ПЭ, гидролиз ПВА)
2. Конформационный эффект (ферменты, гидролиз ПВА)
3. Конфигурационный эффект (гидролиз ПМАК)
4. Электростатический эффект
5. Надмолекулярный эффект (в гетерофазе или конь. р-ре)
6. Концентрационный эффект (полистиролсульфок-та)

### Классификация.

1. Без изменения степени полимеризации.



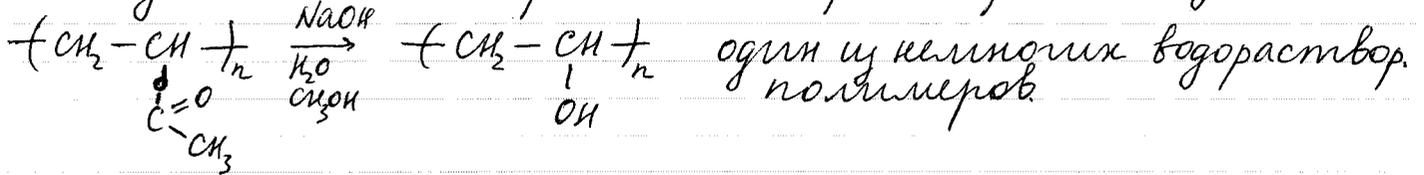
2. С уменьшением ст. полим. (деструкция)
3. С увеличением ст. полим.

### Полимераналогичные р-ции

1. В р-ции с ИМС участвуют только функц. группы мм.
2. Степень полимеризации не меняется.

#### Цели и задачи:

- придание новых свойств
- получение полимеров, мономеров которых не сущ.



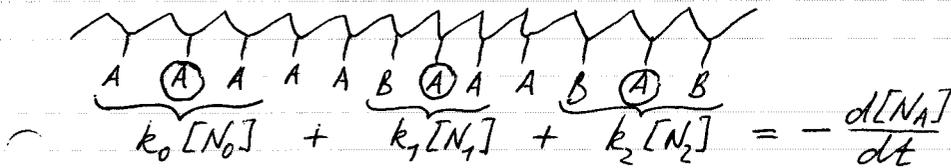
- Для медицинских целей ацет. число  $\sim 0.001\%$

#### Сложности:

- ✓ регулировка конверсии.
- ✓ невозможность разделения по ходу процесса.
- ✓ каталитическая неоднородность.

### Эффект соседних групп:

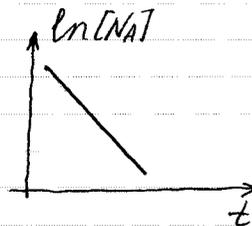
$$N_A = N_0 + N_1 + N_2$$



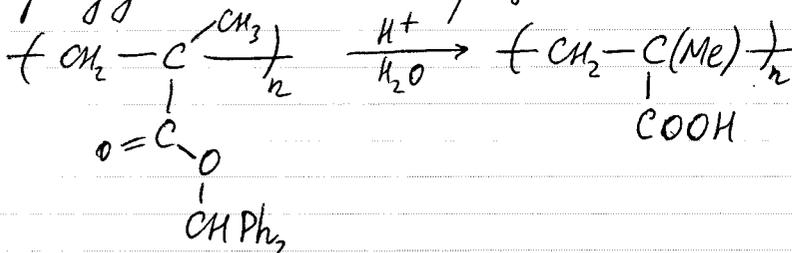
#### 1. Реакция без эффекта соседа:

$$k_0 = k_1 = k_2 \quad - \frac{d[N_A]}{dt} = k [N_A]$$

$$[N_A]_t = [N_A]_0 e^{-kt}$$



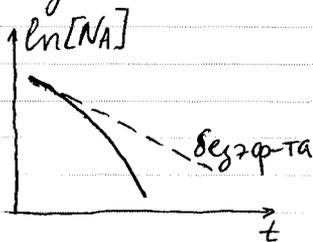
Результат - статистическое распределение групп в продукте. Таких р-ций очень мало.



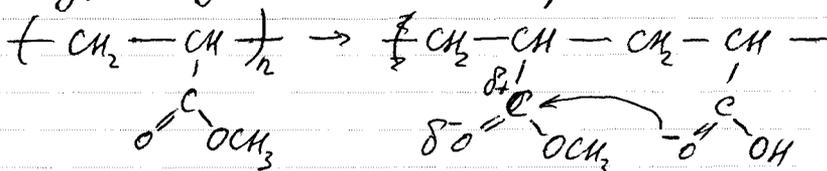
#### 2. Ускоряющий эффект соседа

$$k_0 < k_1 < k_2$$

Тенденция к блочному распределению групп.



а) ищраму полиметакрилата

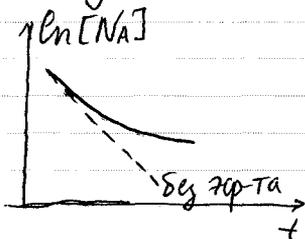


б) щелочной ищраму ПВА

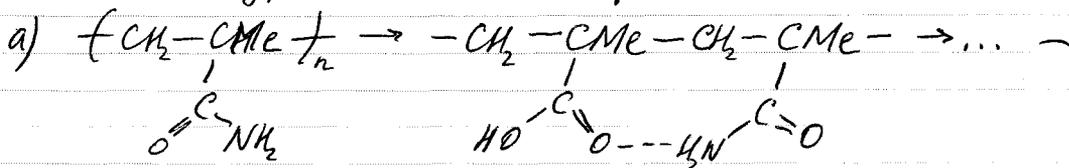
3. С замедляющим эффектом соседа.

$$k_0 > k_1 > k_2$$

Тенденция к чередованию.



щел. ищр. полиметакриламида:



б) хлорир. ПА

Конформальс. эффект.

Уменьшение доступности функц. групп для НМС за счет конформальс. взаимно влияющих даже удаленных групп.

Примеры:

1. щелочной ищраму ПВА. NaOH / H<sub>2</sub>O-ацетон
2. Ферментативной каталызу.

Конфигуральс. эффект.

Примеры

1. образование амидр. циклов - только для цис-такт.
2. щелочной ищраму полиметилметакрилата. (для цис).

Электростатич. эффект.

щелочной ищраму полиакрилата и полиметилакрилата.  
вероятен:

## Надмолекулярный эффект

Скорость во многом опред. морфологией (надмолекулярной структурой)

- Примеры:

1. Хлорирование ПА в твердой фазе. Скорость в аморфных участках выше.
2. Окисление полипропилена. Уменьши. при предварит. ориентации.
3. Модификация целлюлозы - от концентрации.

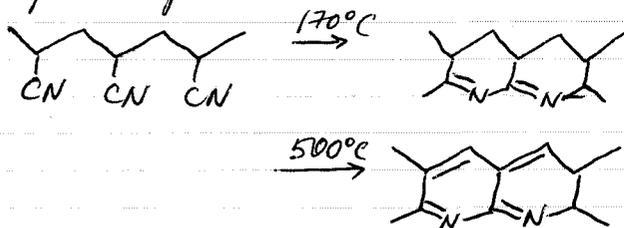
Результат эффекта - каталитическая неоднородность.

## Концентрационный эффект

Пример: кислотной гидролиз в присут. полистиролсульфоната. Более эффект за счет высокой локальной конц.

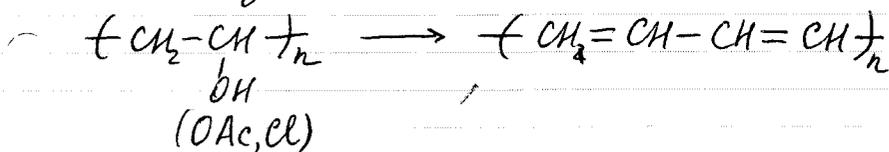
## Внутримолекулярный р-ция

1. Термообработка ПАИ:



При этом структура волокна сохраняется. Приобретается жесткость, окрашенность, проводим. (за счет сопряж.)

2. Синтез полиацетиленов



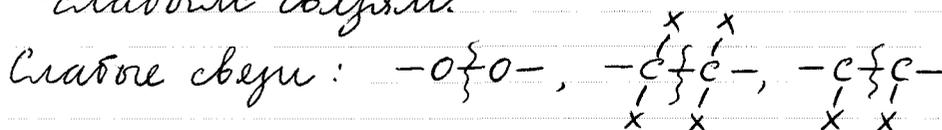
3. Ангиридизация ПАК:

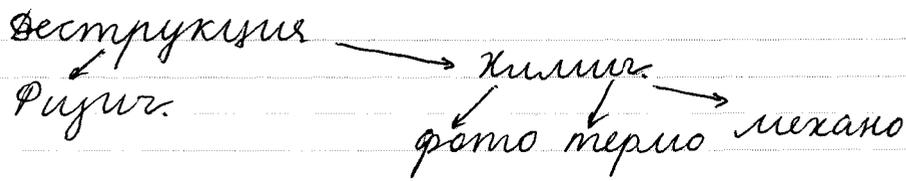


## Реакции с участием Рn

### Деструкция

Разрыв связей в основной цепи. Разрыв происходит по слабым связям.





1. Гидролиз полиамидов до аминок-т.
2. Гидролиз целлюлозы
3. Алкогольному полиэтилентерефталат.

### Физич. деструкция.

Цепной радикал. процесс.

1. Инициация - начало цепи.
2. Рост цепи - фрагмент. (часто с образов. мономеров)
3. Передача цепи.
4. Обрыв цепи - до линейного, разветвл. или сшитого.

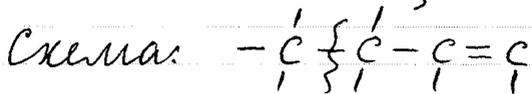
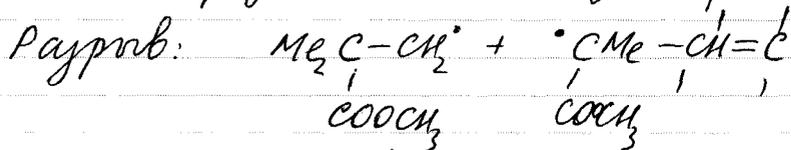
Поли-α-метилст. - мономер >90%  
 ПММА - " "  
 ПЭ - олигомеры

ПМА - олигомеры + моном. (~50%)  
 ПСт - моном. (90%) + олигомер.  
 ПВХ - ИСВ (>95%)

Диполимер: 1) низкая температура  
 2) наличие четв. ат. с.  
 3) слабые связи.

### Термич. деструкция.

ПММА: образов. слабых связей:  $\{ \overset{\cdot}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$



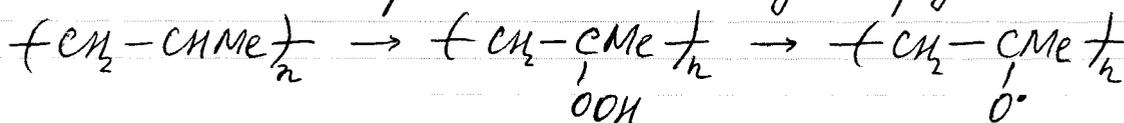
↓, затем деполим.

ПМА: слабые связи - "голова-голова"

Передача цепи на полимер - причина появления олигомеров.

Для ПС, где радикал стабильн. сопряж., передача не происх.

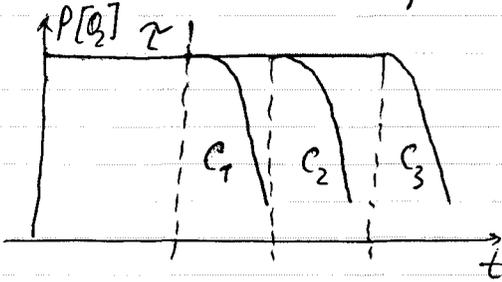
### Термоокислит. деструкция.



могут образовываться продукты сшивки и т.п.

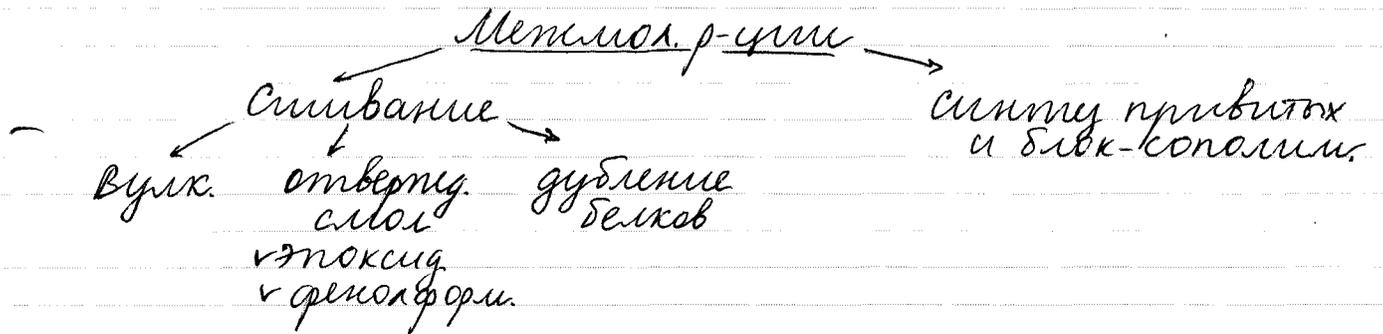
Стабилизация.

C-конс. стабил-ра

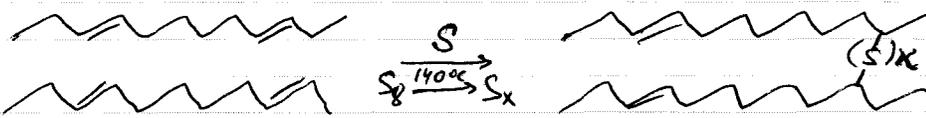


стабилизатор расходуется.

стаб.:  $Ph_2N\dot{H}$ ,  $PhR_1R_2R_3\dot{O}H$  - превр. в неакт. радикал.

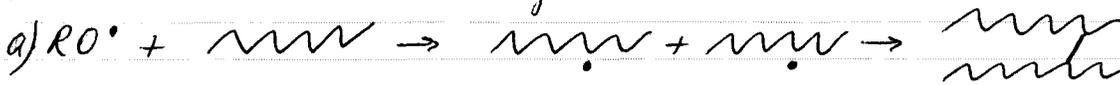


Вулканизация каучуков

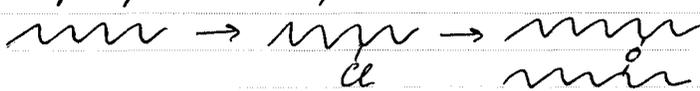


активат.:

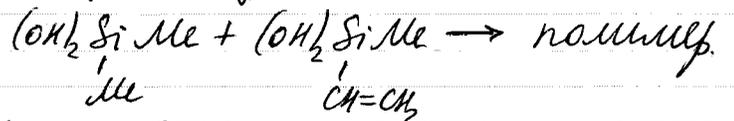
Сшивание полимеров:



б) хлориров. и обработка ZnO:



Сшив. полисилоксанов: 1) введение двойных связей



2) обраб. получ. полимера

Отверждение смол.



Сшивка бифункциональными агентами.

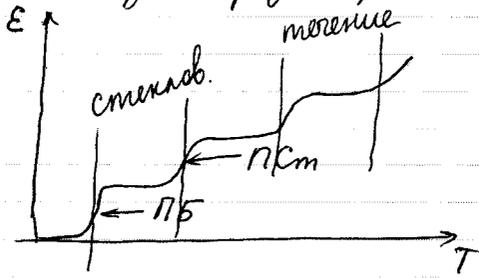


## Гривитое и блок-сополимеры.

Микрофазовое расщепление (сегрегация) / в твердом виде  $\frac{1}{2}$  и  $\frac{1}{2}$  и  $\frac{1}{2}$

Клубки гомополимеров стремятся изолироваться.

Каждая фаза проявляет свои св-ва.

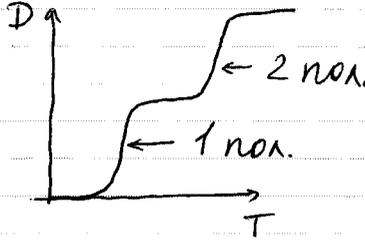
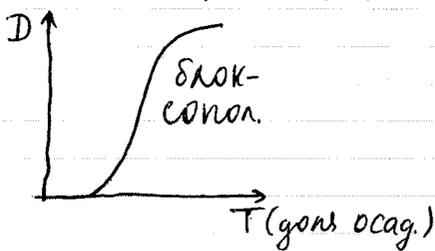


термодинам. кривая  
блок-сополимер: ПБ и ПММА.

ПБ + ПММА: + гексан - осад. ПММА: компактные блоки ПММА, разбавл. ПБ.  
+ ацетон - осад. ПБ: наоборот.

## Турбидиметрическое титрование:

Осад. из разб. р-ра: - измер. опт. плотности.



Задача 1: хлорир. сополимер АИ и Б  $\left\{ \text{CH}_2 - \underset{\text{C} \equiv \text{N}}{\text{CH}} - \underset{54}{\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2} \right\} + \text{Cl}_2$

сост. из 20% АИ и 80% Б

$M_{\text{исх}} = 200$   $M_{\text{хлор}} = 220$ . Какова конв.  $\text{C}=\text{C}$ ?

$$200 \cdot 0,8 = 160 \text{ Б-компл.}$$

$$\frac{160}{54} = 2,96 \text{ моль}$$

$$220 - 200 = 20 \text{ Cl}_2 \quad \begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ | \quad | \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$$

$$\frac{20}{71} = 0,28 \text{ моль} \Rightarrow 9,46\%$$

Задача 2 Гидролиз  $\left\{ \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{C}(\text{NH}_2)}{\text{CMe}} \right\} 50,42$

20% конв.  $W = 5 \cdot 10^{-3}$  0-моль/мл  
40% конв.  $W = ?$

$$\frac{50,4}{252} = 0,2 \text{ 0-моль}$$

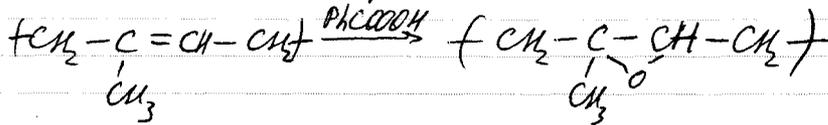
$$20\% \Rightarrow 0,04 \text{ моль}; \quad 0,2 - 0,04 = 0,16 \text{ моль}$$

$$V_{20\%} = k_{20} [M]_{20} \quad k_{20} = \frac{W}{[M]} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{0,16} = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ ду } \text{эф.} \text{ сос} \Rightarrow k_{20} = k_{40}$$

$$V_{40\%} = k_{40} [M]_{40}$$

Задача 3: До какой конв. этоксида 1,4-циклопентадиена

$$M_{\text{исх}} = 680 \text{ г} \quad M_{\text{привес}} = 80 \text{ г}$$



$$\frac{680}{68} = 10 \text{ моль} \quad \frac{80}{16} = 5 \text{ моль} \Rightarrow 50\%$$

### Лекция № 5. Растворы полимеров.

5.10.2005.

При получении лог. фактически с самого начала имеем р-р полимера в собственном мономере.

Р-ции полимеров - в р-ре.

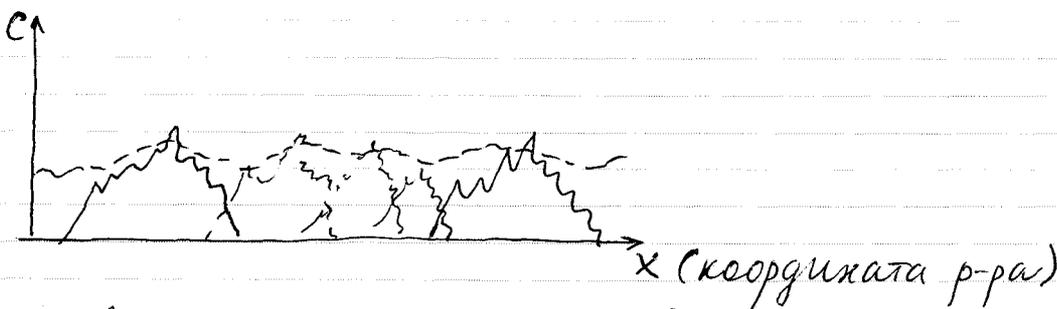
Физ. св-ва - зависят от выжимания.

Р-ры полимеров проявляют внешние св-ва коллоидных систем: конус Тендаля (рассеяние света); осмотическое давление в  $10^3$  раз меньше, чем у НМС той же вес. конц.

Р-ры полимеров - истинные р-ры: (критерии истинности).

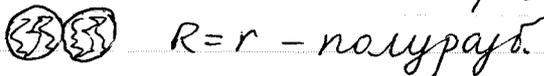
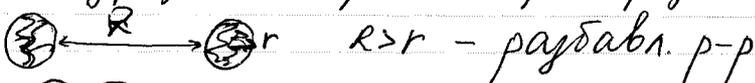
1. Самопроцв. образования
2. Термодин. стабильность.
3. Равновесность (обратимость) - не важен путь его получ.
4. Гомогенность (однородность).

Разбавл. р-ры полимеров неоднородны по концентрации.

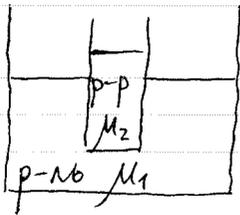


С увеличением C становится равномерной.

Даже при маленькой C набухшие молекулы заполняют весь р-р. Такой р-р полуразб. Переход от разб. к полуразб. - кроссовер (средняя  $C = C^*$  Звейгев)



# Термодинамика РП.



$$\mu_1 = \mu_2 \quad (\mu_2 - \text{потенц. р-ля в р-ре})$$

$$\mu_2 = \mu_0 + RT \ln x_1$$

$$x_1 < 1 \Rightarrow \mu_2 < \mu_1$$

Идеальный р-р (уравнение Вант-Гоффа):

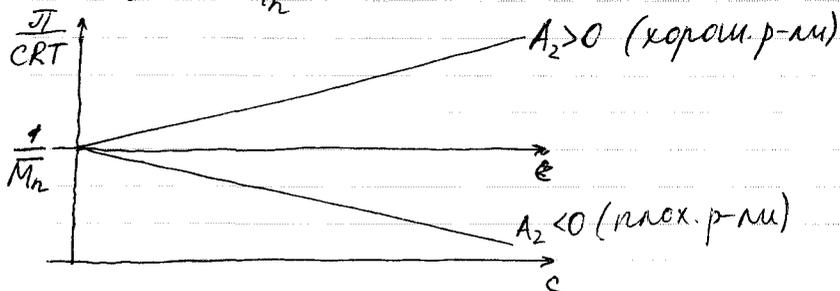
$$\pi = \frac{c}{M} RT, \quad c - \text{весов. конц.}$$

Для полимеров с  $M \sim 10^5 - 10^6$   $\pi$  очень мало  $\Rightarrow$  осмометрию применяют для  $M \leq 10^4$  (исп. среднего м. М)

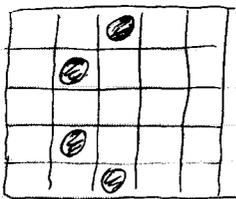
Реальной р-р:  $\frac{\pi}{RT} = A_0 + A_1 c + A_2 c^2, \quad A_0 = 0, \quad A_1 = \frac{1}{M_n}$

$A_2$  - второй вириальный коэффициент (двойные столкнов.)

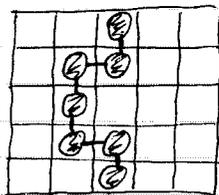
$$\frac{\pi}{CRT} = \frac{1}{M_n} + A_2 c$$



## Решеточная модель Флори.



р-р ИМС



р-р ВМС

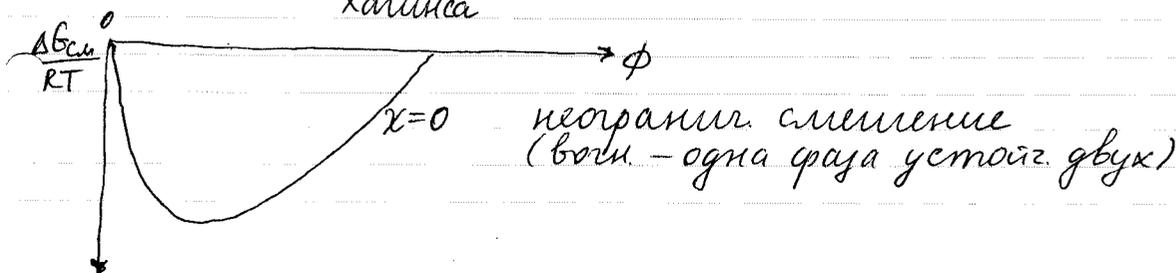
- 1) ячейка занята либо р-лем, либо звеном (сегментом) ММ
- 2) полост. звеньев НЕ независимо
- 3) доля ячеек - объемная доля  $\Phi$

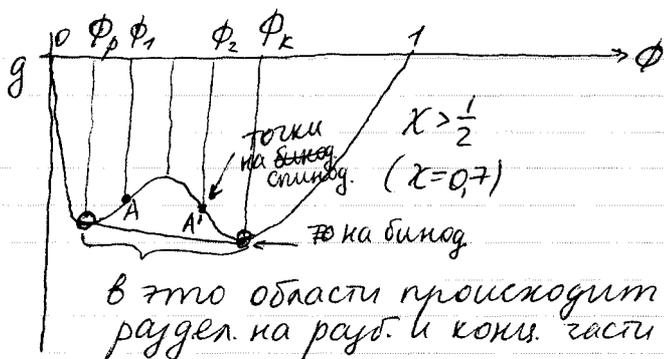
$$g = \frac{\Delta G_{\text{смеш}}}{RT} \Big|_{\text{узел}} = \frac{\Phi}{\chi} \ln \Phi + (1-\Phi) \ln(1-\Phi) + \chi \Phi(1-\Phi)$$

$\leftarrow$  своб. энергия смес. на 1 узел реш., норм. на RT  $-\frac{\Delta S_{\text{см.}}}{RT} < 0$  энергия в-виз полим-р-ль

$$\chi = \chi_{ms} - \frac{1}{2} (\chi_{mm} + \chi_{ss})$$

$\leftarrow$  котэф Халинса





В этой области происходит разделение на разб. и конн. фазы

до A и после A' - области метастабильных состояний

A-A' - полностью неустойчивая область

A и A' - точки абсолютно неустойчив. состоят.

Сплюсн. - абсолютно не стаб., бифурк. - составн. фаз.  
Между бифурк. и сплюсн. - метастаб.

Точки правилу фаз Гиббса - при данном chi варьируя темп. менеем только 1-ю фаз.

$\nabla_B$   
критич. точка

$B(\chi, \phi_c)$  - критич. точка p-решения

$$\frac{dg}{d\phi} = 0 \Rightarrow \dots$$

$$\frac{d^2g}{d\phi^2} = 0$$

Можно найти мин. сплюсн.

$$\phi_k = \frac{1}{1 + \sqrt{N}} \quad \chi_k = \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{N}} + \frac{1}{2N}$$

1.  $\phi_k$  уменьш. с ростом  $SP(N)$

2. При  $N \rightarrow \infty$   $\chi \rightarrow \frac{1}{2}$

3. При  $\chi = \frac{1}{2}$  и бескон. разбавлении  $\Rightarrow$  к ид. p-р-у.

Т/д качества p-ля  $\langle k^2 \rangle^{\frac{1}{2}} \propto N^{\nu}$

$\chi > \frac{1}{2}$  плохой p-ль  $\nu = \frac{1}{3}$  модула

$\chi = \frac{1}{2}$   $\Theta$ -p-ль  $\nu = \frac{1}{2}$  гауссов клубок (как мм в вакууме)

$\chi < \frac{1}{2}$  хорош. p-ль  $\frac{1}{2} < \nu < \frac{3}{5}$  набухший клубок

$\chi = 0$  аттермил. p-ль (самой хорошей)  $\nu = \frac{3}{5}$

Связь  $\chi$  и  $A_2$

$$\frac{\pi}{CRT} = \frac{1}{M_n} + A_2 C$$

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

↑ р-ль  
↓ номм.

∴ включ. тепловые и ориент. энт-та

$\psi$ -энтр. элен,  $\kappa$ -энтальп. элен

$$\frac{1}{2} - \chi = \psi - \kappa = \psi \left( 1 - \frac{\kappa}{\psi} \right) = \psi \left( 1 - \frac{\kappa}{\psi} \frac{T}{T} \right) = \psi \left( 1 - \frac{\Theta}{T} \right)$$

$$\Theta = \frac{\kappa T}{\psi} - \Theta\text{-темпл.}$$

$$\Theta = T \Rightarrow A_2 = 0 \Rightarrow \chi = \frac{1}{2} - \text{ид. р-р}$$

Ид. р-р:  $\Delta H_{см} = 0$   $\Delta V_{см} = 0$   $\Delta S_{см} = -R \sum N_i \ln x_i$  (для НМС)

Для ВМС это неверно. В Р-р ВМС может вести себя идеально за счет  $\Delta H_{см} = T \Delta S_{см}$ , при этом  $T = \Theta$ .

отклонения: 1)  $\Delta G_{см}^{уб.} < 0 \Rightarrow \Delta G_{см}^{реал.} < \Delta G_{см}^{ид.}$   
хороший р-ль  
отрицат. отклон.  
 $A_2 > 0$

2)  $\Delta G_{см}^{уб.} > 0 \Rightarrow$  плох. р-ль; полож. откл.,  $A_2 < 0$

3)  $\Delta G_{см}^{уб.} = 0 \Rightarrow A_2 = 0, \chi = \frac{1}{2}$

$\frac{\rho_0 - \rho_1}{\rho_0} < \chi_2$   
~~хорош.~~  
плох. р-ль

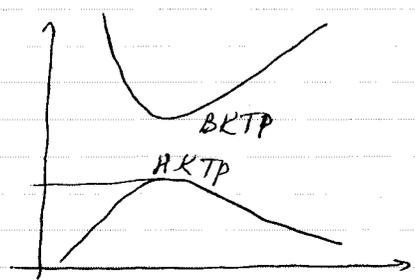
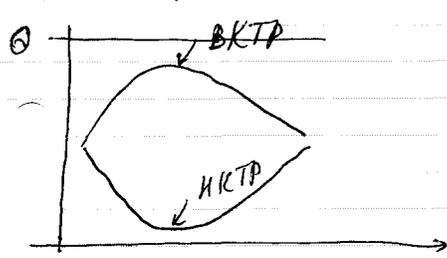
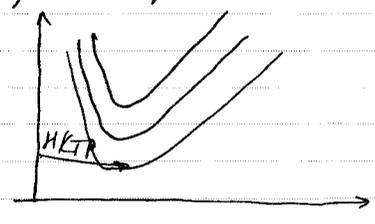
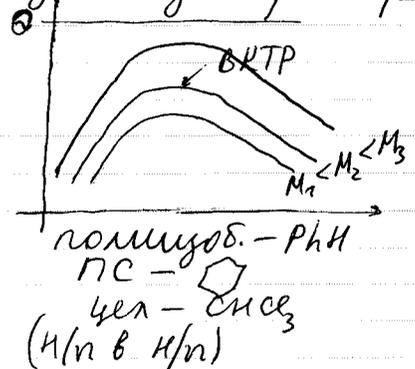
$\frac{\rho_0 - \rho_1}{\rho_0} = \chi_2$   
 $\Theta$ -р-ль  
закон Рауля

$\frac{\rho_0 - \rho_1}{\rho_0} > \chi_2$   
хор. р-ль

### Эксперименты

ФГ:  $\Phi + C = K + 1$

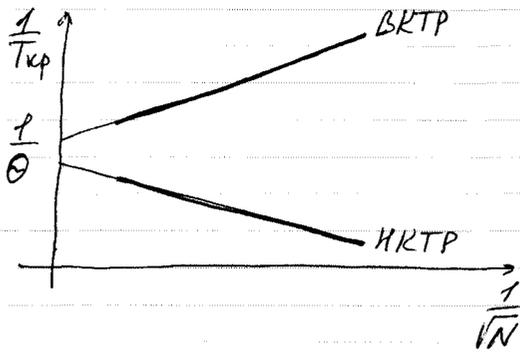
Фазовые диагр. - кривые растворимости.



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

↳ очень мал.

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



В теории Флори  $\chi > 0$  всегда, она адекватна только для систем с ВКТР - т.е. с преобладающ. В-д-В в-в-ий.

Варианты:

1.  $\Delta H_{сб} > 0, \Delta S^ч > 0$  - Флори. Только ВКТР
2.  $\Delta H_c^q < 0, \Delta S_c^q > 0$  - экзотерм.  $\Delta G < 0 \Rightarrow$  нет  $T_{кр}$
3.  $\Delta H_c < 0, \Delta S < 0$  - пол. полим в ползри р-н-е - есть НКТР (структурир. р-н-я вокруг ММ)
4.  $\Delta H_c > 0, \Delta S_c > 0 \Rightarrow |\Delta H_c| < |T \Delta S_c| \Rightarrow$  ВКТР
5.  $\Delta H_c = 0, \Delta S_c > 0$  - аттерм. р-р-ение.

В симметрии ВМС легко подобрать мембрану, но! трудно измерить.

Вискозиметрия.

Вискозиметр - для измерения вязкости.

Вискозиметр - капиллярный и ротационный, ротационный

Разбавленный р-р.



$$\tau = \eta \frac{dv}{dx} \quad (\text{з. Нютона})$$

Частица в градиенте скоростей  $\Rightarrow$  вращения  $\Rightarrow$  трение о р-н-ь  $\Rightarrow$  выдел. теплота

$\eta$  - вязкость (пуасу = 0,1 Па·с)

Ур-ние Пуазейля:

$$\eta = \left( \frac{\pi (r/2)^4 \Delta h g}{8 Q l} \right) \rho t$$

густоем.  
велич. для данного  
вискозиметра

$$\eta_{\text{относ.}} = \frac{\xi}{\xi_0(\text{р-ля})} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{\text{отн}} - 1$$

$\eta_{\text{отн}}$  и  $\eta_{\text{уд}}$  зависят от ММ ВМС, его природы, прир. р-ля, конв. р-ра, температуры

$$\eta_{\text{привед.}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{\xi} \text{ (дл./м}^2\text{)}$$

$$\eta_{\text{характерист.}} = \lim_{\xi \rightarrow 0} \eta_{\text{уд пр.}} \equiv [\eta] \text{ - мера величины уолпр. пош. клубка}$$

Непрониц. ступенчатые невзаим. сфер. гасит.

$$[\eta] = 2.5\phi/c = 2.5/\rho_2 \text{ - ср-ра Фанштейна}$$

X-но для разб. р-ров глобул. белков.

Клубки непрониц. для р-ля

1. Связь  $[\eta]$  с ради. ММ

$\bar{R}_g$  - средн. рад. инерции

$$\bar{R}_g^2 = \frac{\langle \bar{h}^2 \rangle_{\theta}}{6} \text{ в } \theta\text{-условиях}$$

$$[\eta]_{\theta} = \phi \frac{\langle \bar{h}^2 \rangle_{\theta}^{\frac{3}{2}}}{M} \text{ - ур-ние Флори-Фокса}$$

$\phi$  - конст. Флори

$$\text{коэф. набух.: } \alpha = \frac{\langle \bar{h}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}}{\langle \bar{h}^2 \rangle_{\theta}^{\frac{1}{2}}} = \left( \frac{[\eta]}{[\eta]_{\theta}} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Хорош. р-ль:

2. Связь с М ВМС.

$$\theta\text{-усл. } \langle \bar{h}^2 \rangle_{\theta} = AB^2 = \frac{MB^2}{M_c}$$

$M_c$  - масса септ.

$$[\eta]_{\theta} = \phi \frac{1}{M} \left( \frac{M}{M_c} B^2 \right)^{\frac{3}{2}} = K_{\theta} M^{\frac{1}{2}}$$

В любом р-ле  $[\eta] = KM^a$  - ур-ние Марка-Куна-Хаувинка

a - связан с конф. в р-ре

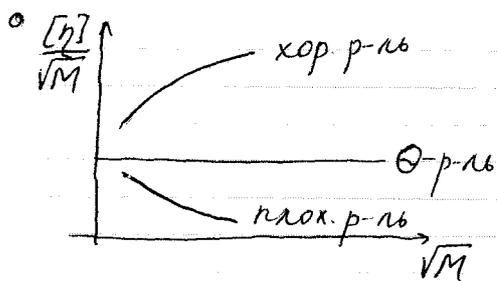
$a=0$ ,  $[\eta]$  не зав. от М - глобулы  $0 < a < \frac{1}{2}$  - плох. р-ли

$a = \frac{1}{2}$ ,  $\theta$ -условия

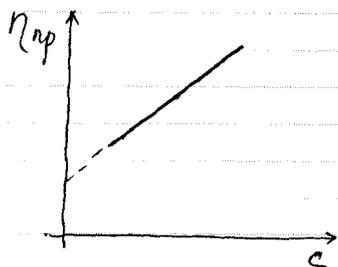
$a = 0.6 - 0.8$  - хор. р-ли, гибкая ММ

$a = 1.0 - 1.5$  - жесткая ММ, прониц. клубок

$a = 1.7 - 2.0$  - палочкообразная молекула

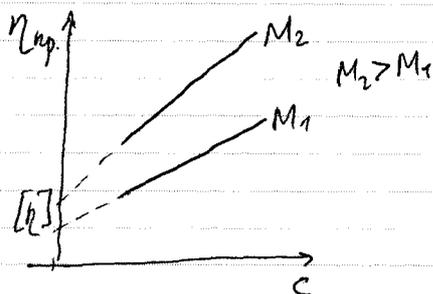
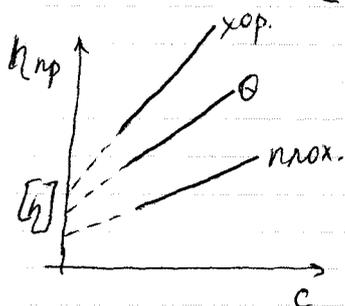


зависим. η от c.



$$\eta_{sp} = [\eta] + K'[\eta]^2 c - \text{ур-ние Халлинса}$$

↓  
конст. Халлинса



Полидиспер. полимер.

$$\eta_{sp} = \sum_i (\eta_{sp})_i = \sum_i K M_i^a c_i = K \bar{M}_z^a c$$

средневек. молек. масса

$$\bar{M}_z = \left( \frac{\sum_i c_i M_i^a}{a} \right)^{1/a} = \left( \sum_i w_i M_i^a \right)^{1/a} \quad \bar{M}_w = \sum_i w_i M_i$$

$$a < 1 \Rightarrow \bar{M}_z < \bar{M}_w$$

$$a = 1 \Rightarrow \bar{M}_z = \bar{M}_w \text{ (протек. клубок)}$$

$$a > 1 \Rightarrow \bar{M}_z > \bar{M}_w$$

Монодисп. пол.

$$[\eta]_x > [\eta]_n$$

$$\bar{M}_z^x = \bar{M}_z^n \text{ и хор. и плох.}$$

Полдисп. пол.

$$[\eta]_x > [\eta]_n$$

$$\bar{M}_z^x > \bar{M}_z^n$$

$\frac{\bar{M}_z^x}{\bar{M}_z^n}$  — мера полидисперсности

Вязкозим.: 1)  $M_z$  2)  $\langle \bar{r}^2 \rangle_0$  3)  $\alpha$  4) полидисп. 5) конформ.

Светорасеяние.

1. Абсолютный метод (не требует калибровки)

2. Напрямую опред.  $M_w$  и  $R_g$ . (не требует предполож. о форме ММ)

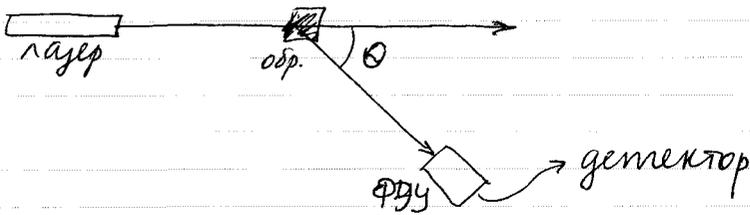
Рассеяние

Статист. (упругое)

Динамич. (квазиупр.)

$M_w$   $A_2$   $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$   
 (чем больше в моле  $E$ , тем больше рассеян.)

$D$  (коэф. транс. диф.)  
 $R_h$  (гидродин. радиус)

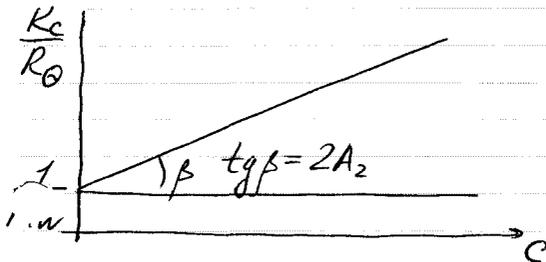


Статист. (мал. габариты -  $d < \lambda/10$ )

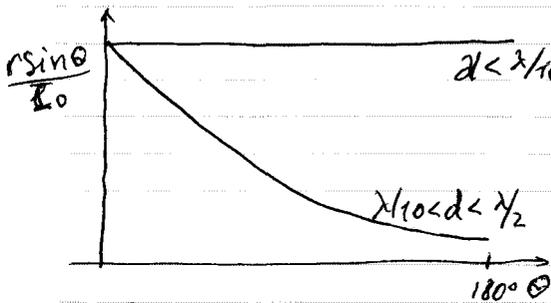
$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c \quad \text{— ур. Дебая} \quad R_\theta \text{ — отношение Рэлея}$$

$$R_\theta = \frac{I r^2 (\text{расст. до обр. от прием.})}{I_0 \Omega (\text{объем обр.})}$$

$K$  = оптич. пост. р-ра

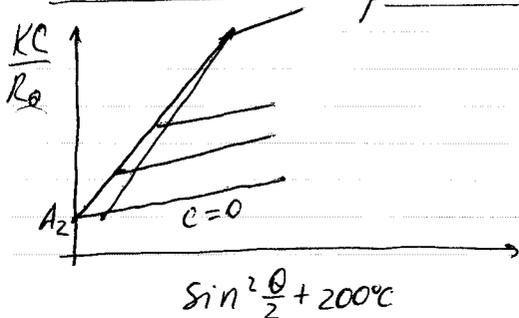


Большие габ. ( $d < \frac{1}{2}\lambda$ )



$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} \left( 1 + \frac{16\pi^2 n_0^2}{3\lambda_0^2} \bar{R}_g^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) + 2A_2c$$

Двойная экстремумная (диаграмма Зиллима)



# Динамика

Через 25 нс

Автокорреляцион. ф-ция:  $g(\tau) = A \int_0^{\infty} z(D) e^{-z^2/D\tau} dD$

концентрац. зав. D:  $D = D_0(1 + k_2 c)$

$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta R_h}$  - ур-ние Эйнштейна-Стокса

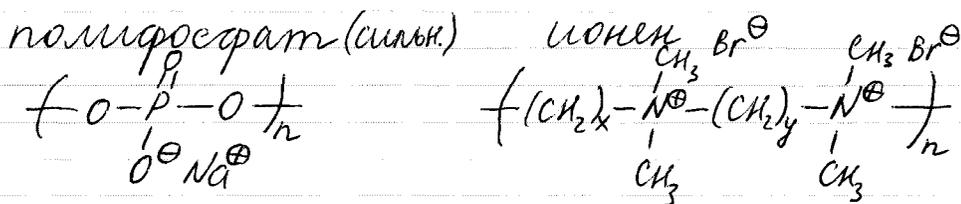
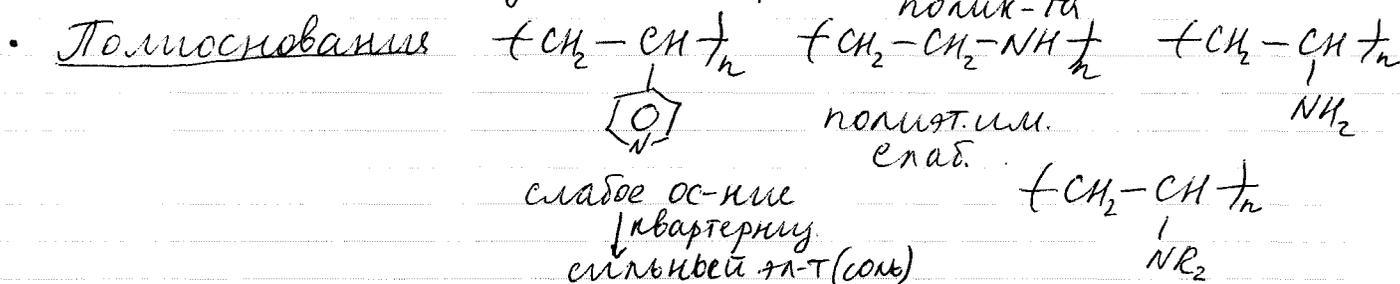
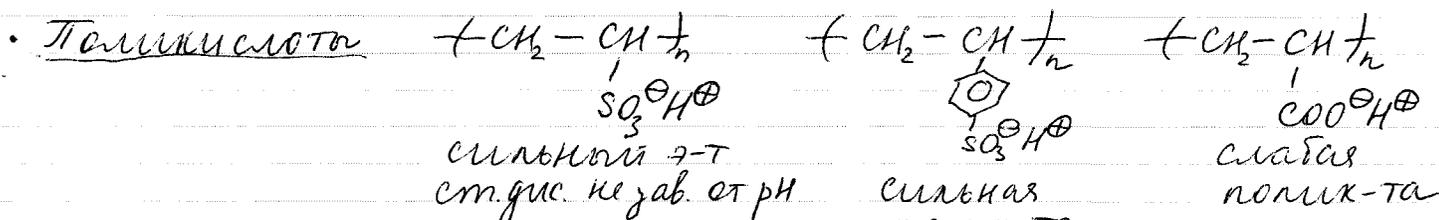
## Лекция №6 Полиэлектролиты

12.10.2005.

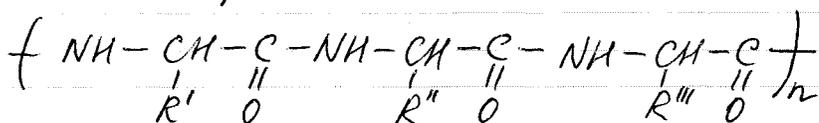
Содержат ионизированные группы, способные диссоц. в пол. р-лах.

По заряду: • поликатионы  
• полианионы

По кр. св-вам:



## Полиэлектролиты



Белки построены из  $\alpha$ -аминокислот.

## Тд растворов

В осмотической ячейке только аретивононы могут проходить через мембрану, макромонок - нет.

однако прохождение противоионов приведет к возникновению заряда, поэтому этого практически не происходит и противоионы тоже осмотически активны.

- 1. Р-р полнит-га - идеальной
- 2. Каждое звено имеет иониз. гр.

$$\pi_{ид} = RT(n_p + n_i) = RT\left(\frac{n_m}{\rho} + n_m \alpha\right) = RT n_m \left(\frac{1}{\rho} + \alpha\right) \stackrel{\rho \gg 1}{\approx} RT n_m \alpha$$

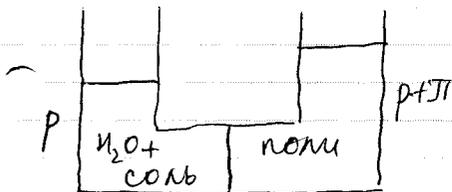
т.о.  $\pi$  почти полностью опред. противоионами.

Реальное давление всегда меньше:

$\pi / \pi_{ид} = \Phi < 1$ ,  $\Phi$  - осмотич. коэф. - доля свободных противоион.

$$\pi = \Phi RT n_m \alpha$$

Соевой р-р



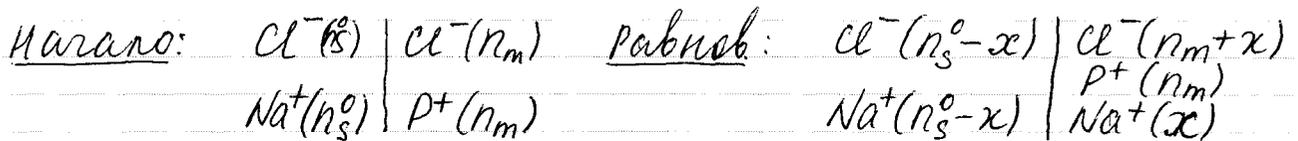
$$a_+ a_- = a_+ a_-$$

$$(y_{\pm})^2 n_+ n_- = (y_{\pm})^2 n_+ n_-$$

$$[n_+] = [n_-]$$

Равнов. Фенана ( $r_0$ ) - отнош. конц. солей по 2 ст. от мембр.

$$\frac{[n_s]^{H_2O}}{[n_s]^n}$$



$$[n_s^0 - x]^2 = [x][n_m + x] \quad r_0 = 1 + \frac{[n_m]}{[n_s^0]}$$

1. Если  $n_s^0 \gg n_m$ , то соль распр почти равн.

2. Если  $n_s^0 > n_m$ , полнит-т влм. соль

3.  $n_+ > n_-$   $E_m = \frac{RT}{M_0}$  //

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

$$A_1 = \frac{1}{M_2} \quad A_2 = \frac{Z^2}{4n_s M_2^2}$$

$$A_1 = -\frac{1}{\rho} \quad A_2 = \frac{\alpha^2 \Phi^2}{4n_s M_0^2}, \quad M_0 - \text{масса звена}$$

# Ионная равновесие.



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

При кон. значении ионной силы

$$pK = pK + \lg(\gamma_{A^-} / \gamma_{HA}) \approx pK$$

$$pK = 0,434 \Delta G_{\text{ион}}^{\circ} / RT$$

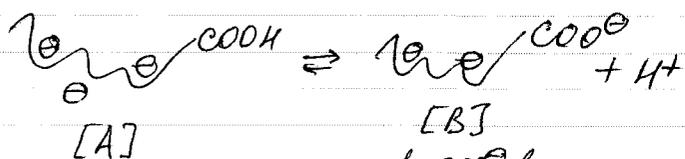
Для НМС ионной конст. pK независ. от с.

Слабая ПК с  $P \gg 1$ :

1.  $P \gg 1$

2. В к.зв. - ион. гр.

$$3. \alpha = \frac{z}{P}$$



[A]

[B]

кол-во  $\text{COO}^-$  в мол.

$$K = \frac{[B][H^+]}{[A]} = \frac{[H^+] \alpha P}{(1-\alpha)P} = \frac{[H^+] \alpha}{1-\alpha} \quad \alpha \neq 0, P \gg 1 \Rightarrow A \text{ и } B \text{ не различимы}$$

кол-во  $\text{COOH}$  в мм

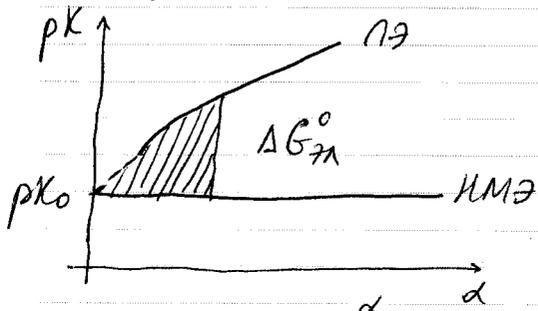
$$pK = pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad pK = pK_0 + \Delta pK(\alpha)$$

$$pK = 0,434 / RT \cdot (\Delta G_{\text{ион}}^{\circ} + \Delta G_{\text{эл}}^{\circ})$$

при уд.  
1-го протона

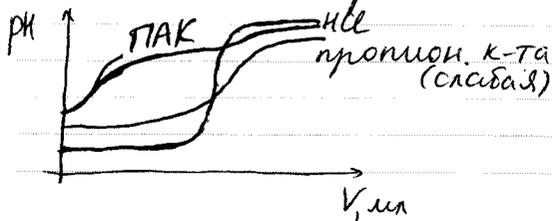
электростат. составл.

K - зав. от ионной силы р-ра, конфи., конформ., но не зав. от P.



$$\Delta G_{\text{эл}}^{\circ} = 2,3 RT \int_0^{\alpha} \Delta pK d\alpha$$

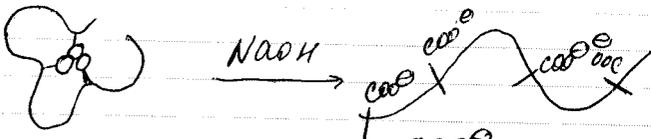
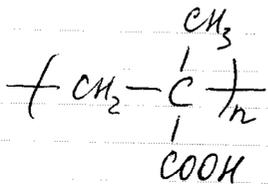
Потенциометрия.



ПАК слабее своего ИМ-аналога (пропорц. к-тов)

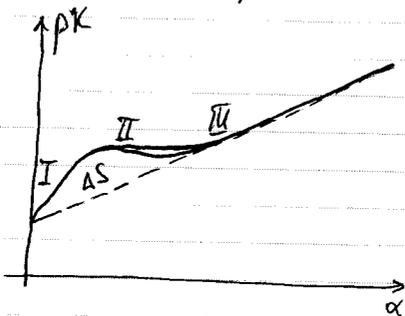
Вторичная структура - распол. звеньев.

- Хар-на д-ль: 1) белков  
2) ДНК, РНК  
3) ПМАК



струк. гидрог. в-в или Ме-гp.

COO<sup>-</sup> - отталкив. и распрямляют молекулу.



I - иониз. структурированной ПМАК

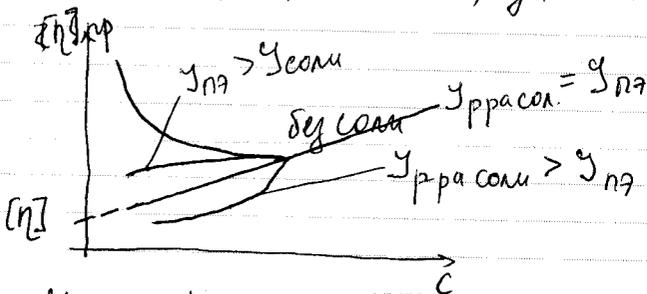
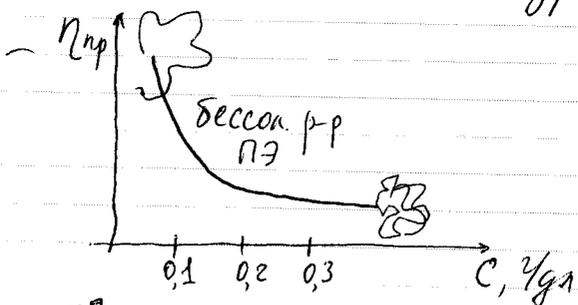
II - конформ. переход - не мен. объемная плотность заряда поевл. заряда компенсир. равбор.

III - как у ПАК

ΔS

Гидродинамика.

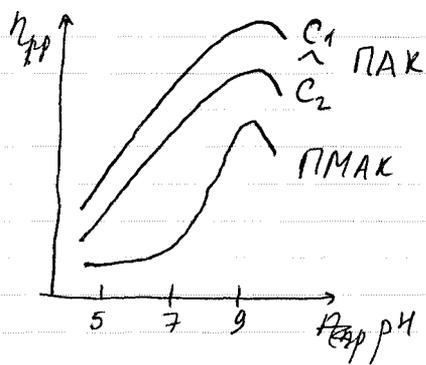
это т.н. ПЭ - набухание.



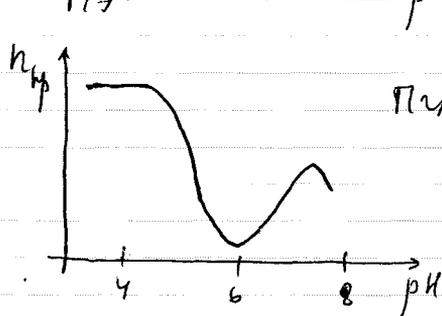
$$\eta_{р-ра} = \eta_{ПЭ} + \eta_{ИМЭ}$$

$$\eta_{ПЭ} = n_m \alpha \varphi \quad (\varphi - \text{доля свобод. противоионов})$$

$$\eta_{ПЭ} = \eta_{ИМЭ} \quad n_s = n_m \alpha \varphi$$



1. с NaOH ↑ ⇒ увел. сила отталки.
2. ММ разворачив. ⇒ η<sub>сп.</sub> ↑
3. после α = 0,5-0,8 γ ↑ ⇒ ↑ экранир. ⇒ η<sub>сп.</sub> ↓
4. С<sub>пэ</sub> ↑ ⇒ γ ↑ ⇒ экранир. ↑ ⇒ η<sub>сп.</sub> ↓



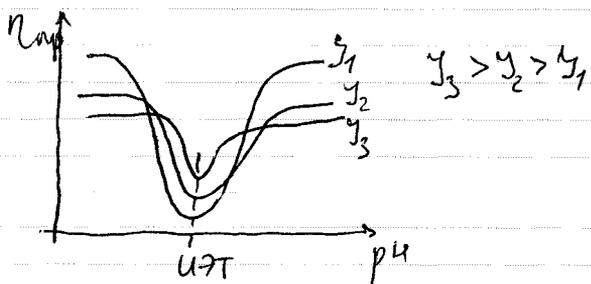
Плутамк  $(CH_2)_2COOH$   
 $(NH-CH_2-CH_2)_n$

В кислой среде - палка

Затем клубок, затем как в пред. случаях.

### Полиамфоты

ИЭТ - изот. точка - зн-ние pH р-ра ПА, при кот. средний сумм. заряд ММ = 0. ИЭТ не завис. от конц. и опред. только ~~сво~~ природой.



ИИТ - изоток. точка - зн-ние pH водного р-ра ПА (в отсутств. посторон. ионов), которое опред. только диссоц. срьств. ионн. группн. (завис. от с и ион. силы)

В ИИ р-р  $n_p z \neq [H^+] = [OH^-]$

при  $z=0$   $[H^+] = [OH^-] \Rightarrow$  при  $pH=7$  ИИТ = ИЭТ

$C_{иир} \downarrow \Rightarrow$  эр. заряд ММ растет и pH мен. (в кисл. обл. растет, в щелочной - падает)

ИИТ кисл. - кислот. гр. больше.

ИИТ и ИЭТ очень чувств. к солям.

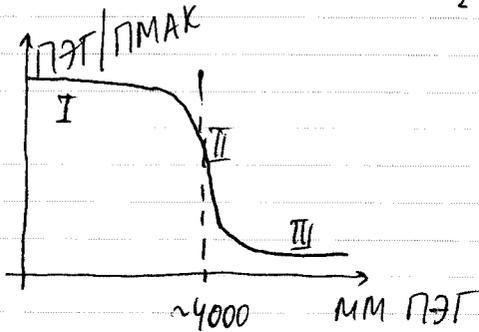
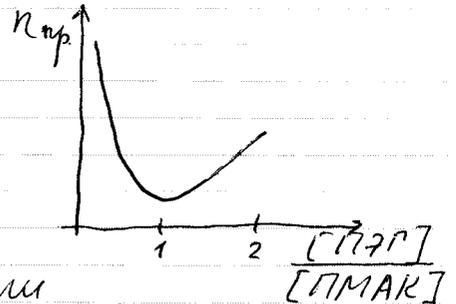
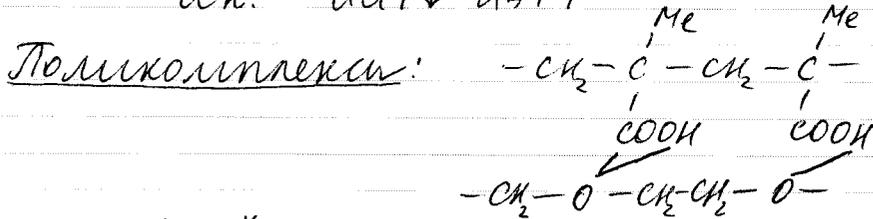
Специф. электр. ионы:



- ИЭТ: 1) на ММ неслонп. "—"   
 2) при  $Z=0$  необх. подишл.   
 3) ИЭТ  $\rightarrow$  клсл.

- ИЦТ: 1) часть  $\text{OH}^-$  вртесн. в р-р   
 2) надо дообавить  $\text{OH}^-$    
 3) ИЦТ  $\rightarrow$   $\ominus$  ислонп.

Сведов. кат. ИЦТ  $\uparrow$  ИЭТ  $\downarrow$    
 ак. ИЦТ  $\downarrow$  ИЭТ  $\uparrow$



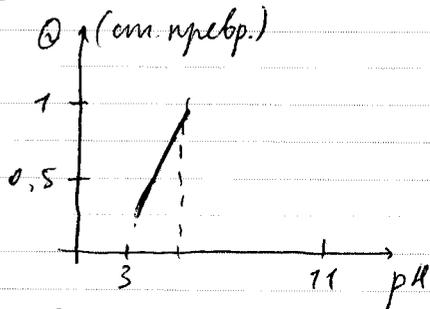
I - возмр в жерши не компенс. проиур в жтроши

II - компенсаля

III - компенсаля, а длна ПЭТ уже не важна.

$t^\circ \uparrow$  об прои. комп. повли. и он сильнее компактизуется.

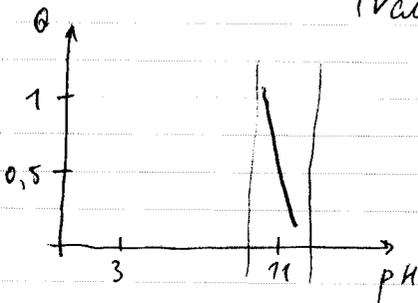
Комплекса ПЭ ПАА + ПАК



$$\theta = \frac{[\text{C}]_{\text{сол}} - \text{конс. сол. св.}}{[\text{C}_0]} - \text{конс. ПЭ (осново-моле/л)}$$

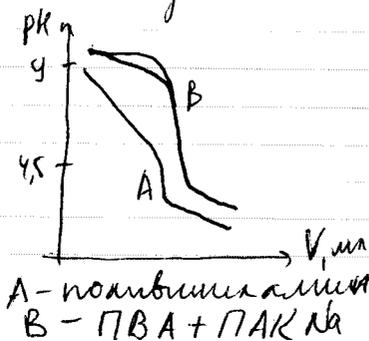
ПАК - слаб. к-та и в кислой среде компл. не сум.

$$[\text{C}]_{\text{сол}} = \theta [\text{C}_0] = \frac{q_{\text{наOH}}}{V_0} + \frac{[\text{H}^+]}{2-\text{ион/л}} - [\text{H}^+] \rightarrow \sqrt{K_{\text{дисПК}} \cdot \text{C}_0}$$

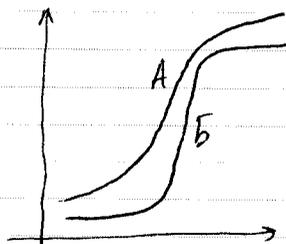


$$[\text{C}]_{\text{сол}} = \theta [\text{C}_0] = \frac{q_{\text{на}}}{V_0} + \frac{[\text{OH}^-]}{\sqrt{\frac{K_w \text{C}_0}{K_{\text{дисПЭ}}}}} - [\text{OH}^-]$$

Если один комп. сильная к-та, то компл. стаб. в кисл. среде.



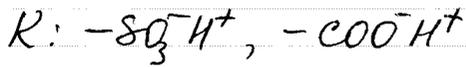
A - поливиниламин   
 B - ПВА + ПАК на



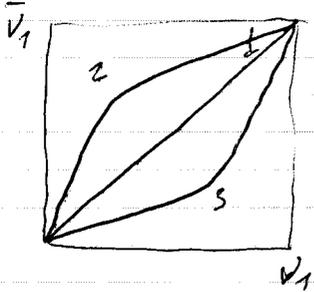
A - ПАК, B - ПАК, ПВА, ИА

# Ионообменные смолы

увлеч. из воды заряды част. → катиониты  
→ аниониты

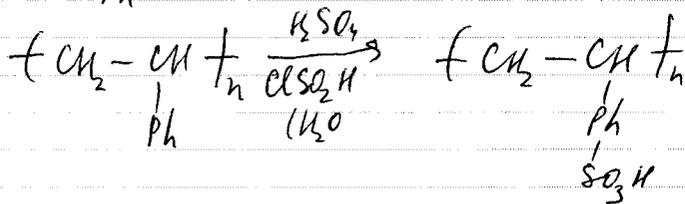
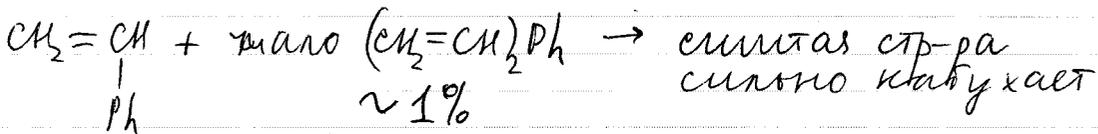


$$\frac{1}{z_1} RM_1 + \frac{1}{z_2} M_2 \rightleftharpoons \frac{1}{z_1} RM_2 + \frac{1}{z_2} M_1$$

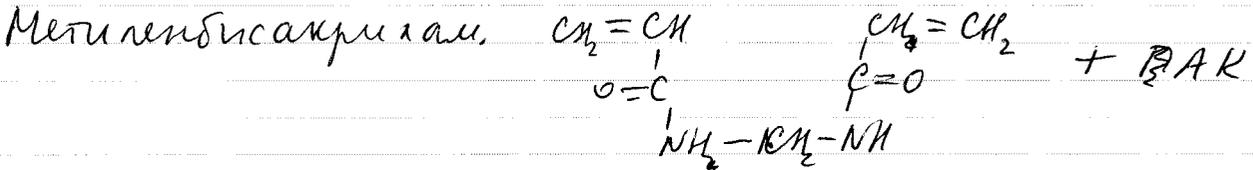


1 - реально не набл.

2,3 - предпост. одному из ионов.



Можно стивать ути иономен. полим.

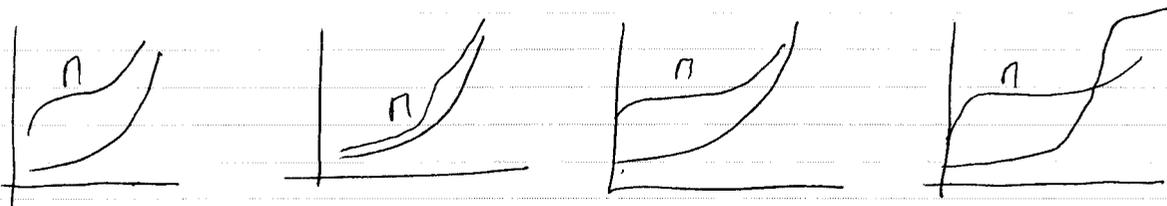
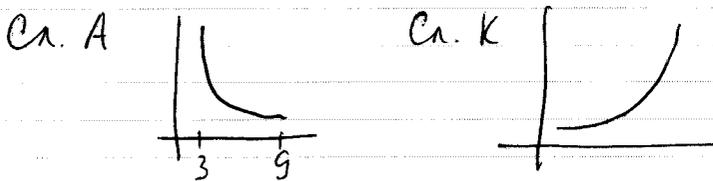


Обл. смк. - кол-во способн. к обл. ионов к 1 г сухого или 1 мл кабукишего

Полная ОЕ - кол-во групп. Соист

Равнов. ОЕ - зависит от усл. (t, pH, c, стр-ра)

Для сильнокк K и A ~~не~~ ПОЕ = РОЕ



равн. объема

Структура и механика полимеров

Фаза - совокупность гомогенных частей гетерогенной сист. с одн. св-вами ( $m/d$ ) и одн. составом, не завис. от массы

ПС  $\rightarrow$  кристаллич.

$\searrow$  аморфные  $\rightarrow$  стеклообр.  
 $\rightarrow$  воскожст.  
 $\rightarrow$  вязкотекучие

Такого состояния у ПС нет.

ММ:

- 1) Анизодиметризм (длина  $\gg$  толщ.)
- 2) Анизотропия внутри ( $\sim 60$  ккал) и межмол. ( $\sim 0,2$ ) см.
- 3) Гибкость - жесткость
- 4) Регулярность, нерегулярность, концевые группы.
- 5) Полидисперсность.

Стр-ра на мол. уровне:

- 1) Конформация
- 2) Конформация
- 3) Молекулярная упаковка - укладка в конденс. сост.

Надмолекулярный уровень (морфология)

Аморфный полимер - нет дальнего порядка, как фаза не фиксируется. Фаз изучены - косвенные методы.

Модель "молекулярного войлока" - первая модель.

В совр. виде: в стр-ре существуют домены (уплотнения), между которыми менее плотная матрица.

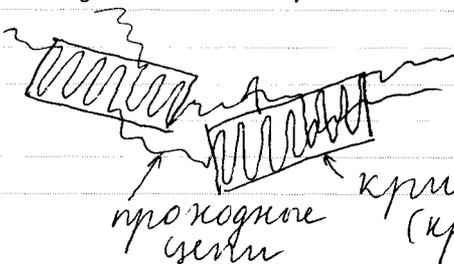
Кристалл полимера - дальний порядок, фиксируется как фаза. Характеризуется элементарной ячейкой. Только 6 симметрий.

Кристалл может быть образован глобулами.

Кристаллы с вогнутыми цепями (КВС), хар-ны для жестких молекул. Можно получить при кристаллизации с применением одноосного мехак. напр.

Кристаллы со складчатыми цепями (КСЦ)

Оплавление из расплава:



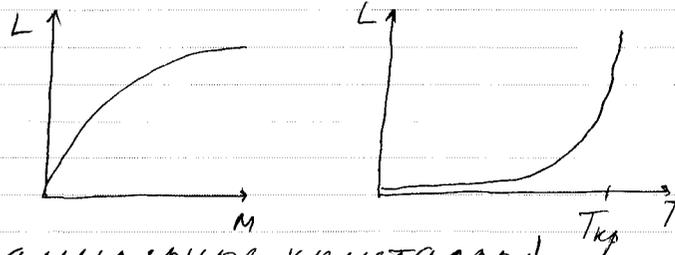
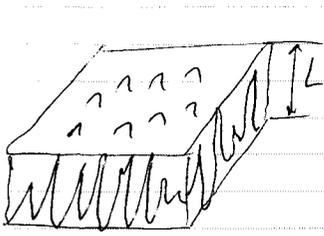
это т.к. полукристаллич. состояние.

кристаллические участки (кристаллиты)

Полимер может быть получен в виде монокристалла, если заместителями невелики (ПЭ, ПВХ, ПФЭ).

Степень кристалличности (Q)

$$X = \frac{m_{кр}}{m_{кр} + m_{ам}} = \frac{V_k}{V_k + V_{ам}} \quad (\text{процент полимера } X \sim 30-70\%)$$

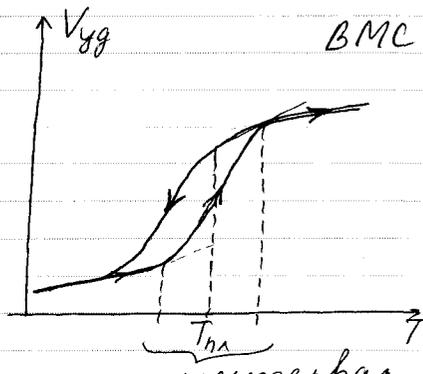
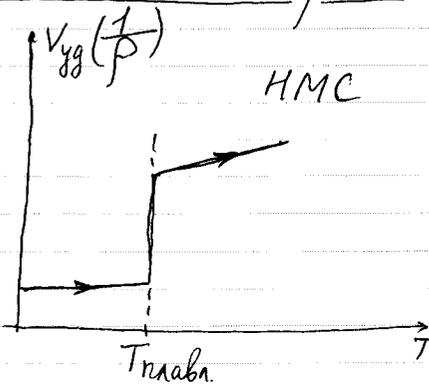


Сильно зависит от ММР

пластинчатые (ламеллярные кристаллы)

РСА, микроскопия, калориметрия, дилатометрия, ДТА.

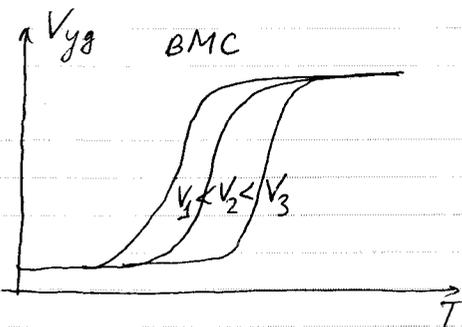
Дилатометрия:



интервал температур плавления

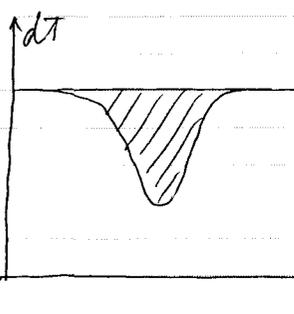
Сначала плавятся маленькие и дефектные кристаллиты.

Нагрев осуществляется с некой скоростью. Для HMC это неважно, но важно для BMC:

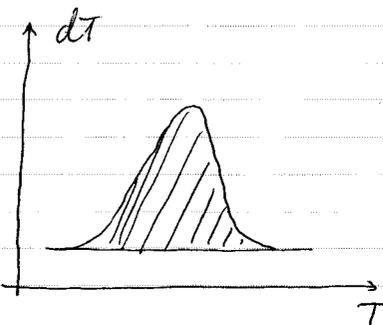


Калориметрия: dT = f(T)

(эталон и полимер! ДСК)



плавление  $\Delta H > 0, \Delta S > 0$



крист.  $\Delta H < 0, \Delta S < 0$

Полимеры → кристаллизующиеся  
→ некрист.

Необх. условия крист.:

- 1)  $\Delta G_{кр} < 0$
- 2) Регулярность строения м.м. Атактиог. - не крист.
- 3) Вероятность образования плотной упаковки.  
 $KY \approx 0,65 - 0,75 \frac{V_{линол}}{V_{кр}}$  (объемов!)
- 4) Кинетическая подвижность м.м. (влияние  $t$  и  $T$ )

### Термодинамика

$$\Delta G_{кр} < 0 \quad \Delta G_{кр} = \Delta H_{кр} - T \Delta S_{кр} < 0$$

$\Delta S_{кр} < 0$  - упорядочивание;  $\Delta H_{кр} < 0$  - выделение тепла.

В точке плавления:  $\Delta G_{кр} = \Delta G_{пл} = 0 \quad \Delta H_{кр} = T_{пл} \Delta S_{кр} \Rightarrow T_{пл} > T_{кр}$ , т.е.  $\Delta T > 0$

$\Delta T = T_{пл} - T_{кр}$  - степень переохлаждения. Чем меньше  $\Delta T$ , тем лучше кристаллы.

$$\Delta G \sim \frac{T_{пл}^2}{(\Delta T)^2} \quad T_{кр} - \text{выбор экспериментатора}$$

Удобно-потери потенциал:

$$G_{кр} = G_{кр}^{\infty} + \sigma S + \gamma, \quad \sigma - \text{пов. натяж.}; S - \text{пов.-ть}; \gamma - \text{дефект};$$

$G_{кр}^{\infty}$  - для ид. кристалла (бесконечного) - расчет

$$T_{пл} = T_{пл}^{\infty} \left( 1 - \frac{\sigma S + \gamma}{\Delta H_{пл}^{\infty}} \right)$$

Полимеры характеризуются идеальными и реальными  $T_{пл}$  и  $Q$ .

$T_{пл}^{\infty}$  зависит:

- 1) гибкость м.м.
- 2) наличие разветвл.
- 3) конфигурац. нарушения
- 4) полярные группы
- 5) объемные заместители.

$Q^t$  и  $T_{пл}$  зависят:

- 1)  $\Delta T$
- 2) времени крист.
- 3) скорости нагрева при плав.
- 4) molec. мас. и ММР
- 5) природы растворителя.

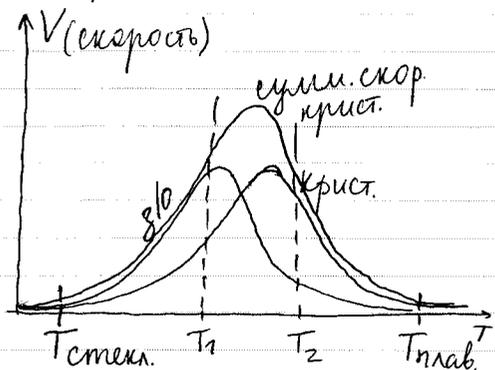
Влияние р-ля:

- 1) на морфологию - включается в ламели
- 2) роль пластиф. и кинетич. ингибитора
- 3) на формирование крист. решеток.

# Кинетика

1. Зарождение образования  $\Rightarrow$  гомогенное  
 $\Rightarrow$  гетерогенное

2. Кристаллизация



$T_{стекл.}$  - температура стеклования (или размягчения). Ниже  $T_{стекл.}$  - стеклообразное состояние, выше - вязко-текучее. (для ИМС). Для ВМС:

с/о высоко-эласт. вязко-тек.



Кристаллизация - диффузионно-контролируемый процесс. Ниже  $T_{стекл.}$  происходит имобилиз. молекул и крист. становится невозможной.

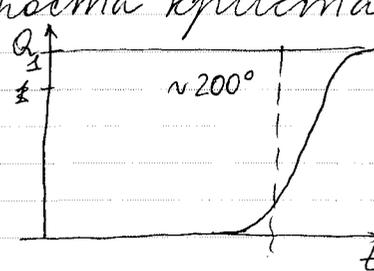
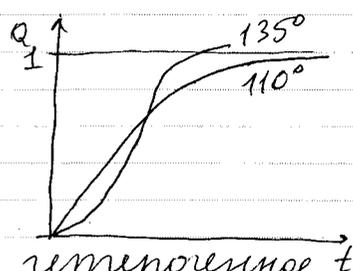
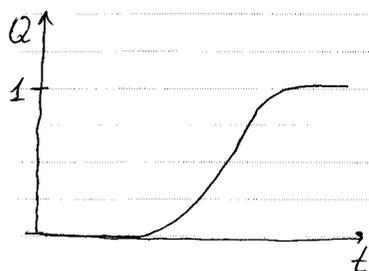
При  $T_1$   $V_{зар} > V_{р.к.}$  - кристаллы меньших размеров.

При  $T_2$   $V_{зар} < V_{р.к.}$  - кристаллы больших размеров.

Используя временной фактор можно добиться одинаковой степ. кристал., но с/ва при этом будут различаться.

Уотерли кристаллизации.

ур-ние Авраами-Каммогорова  $Q_t = Q_{\infty} (1 - e^{-kt^n})$ ,  
 $n = 1-3$  параметр мерности роста кристаллов



гетерогенное  
 зарождение  
 (с введ. зародков)

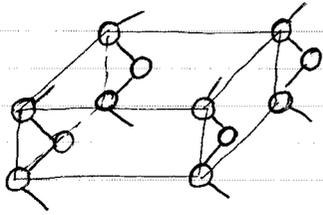
Размер и дефектность кристаллов при не уотерли кристал. зависят от времени нахождения образца между  $T_{плав.}$  и  $T_{стекл.}$

Если охладить очень быстро (т.е. кинетически запретить кристаллизацию), то получится т.н. аморфизованный образец.

# Рентгенография.

ЭЗ ПЭ

Если угол  $\theta$  мал ( $\sim 2-5^\circ$ ), то мы определяем большие параметры и наоборот.



## Рентгенограммы:

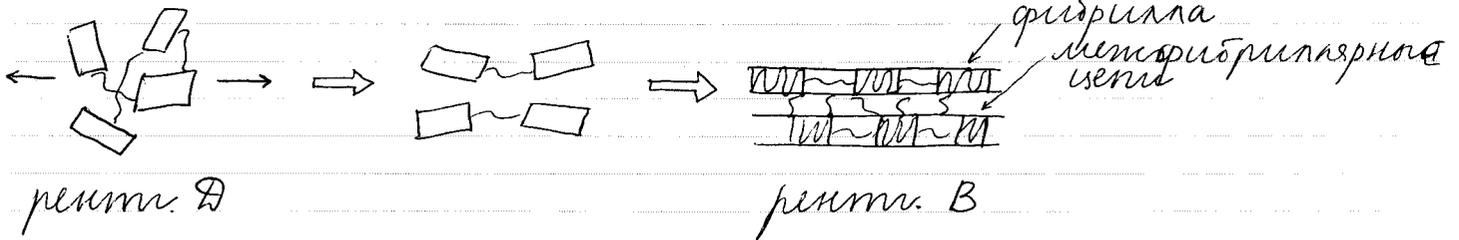
A алморфное тело

B полукристал. изотропный полимер (полное разупор. кристаллитов).

C ориентир алморфный образец упорядочен в пл.  $\perp$  оси ориент.

D полукристал. изотропный полимер (полное разупор. кристаллитов).

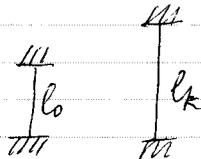
полукр. ~~а~~ изотр. полим.:



## Растяжение образца:

$$V_p = \text{const} \quad \epsilon = \frac{l_k - l_0}{l_0}$$

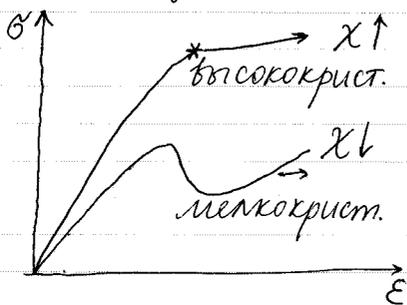
деформ.



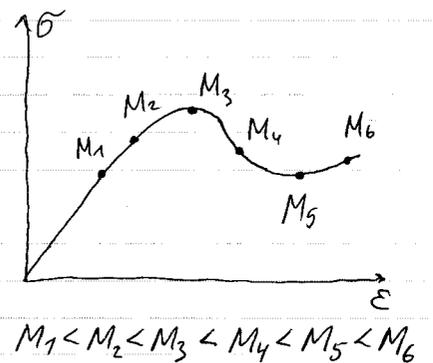
$$\sigma = \frac{F(\text{сила})}{S_{\text{обр.}}(\text{поп. сеч.})} \left[ \frac{\text{кг}}{\text{мм}^2} \right]$$

напряж.

$\sigma - \epsilon$  динамометрическая кривая:



на флук. влият  
молек. масса:

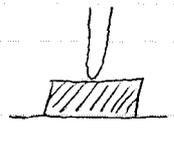


26.10.2005г.

# Лекция №8.

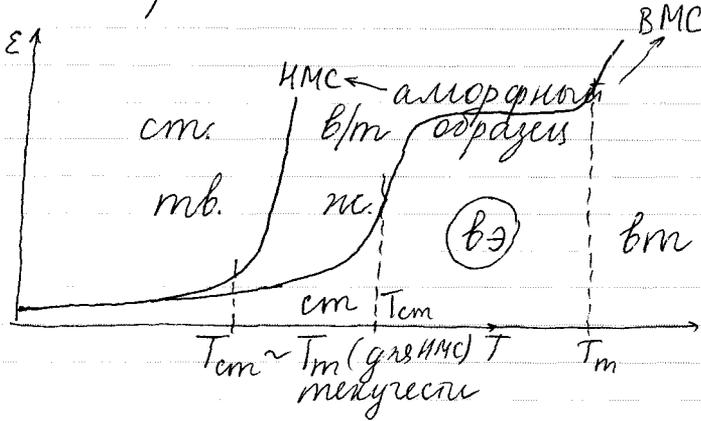
## Физико-механические св-ва полимеров

### Термомеханический метод исследования


 фиксируют  $T, F, t$   
 Условие: строго обратимое воздействие.

Измеряют глубину проникновения: (d) блунтера.

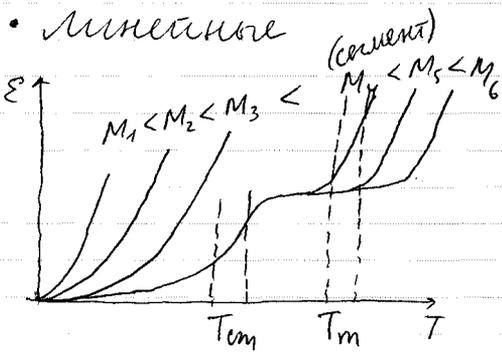
ТМ-кривая:



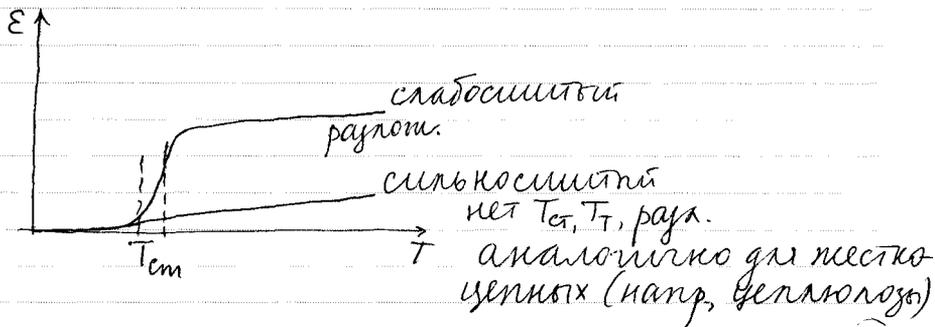
ВЭ - высокоэластичное состояние. Визитная карточка ВМС

### Аморфные полимеры

• линейные



• сшитые



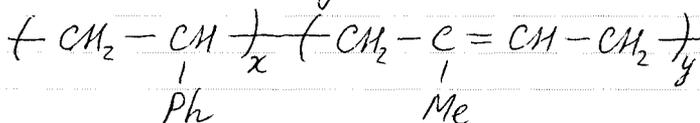
$T_{ст}$  - характеризуется поступательное движение сегментов.

• С увеличением гибкости  $T_{ст}$  растет


 этот переход возможен только при наличии свободного объема.

$T_{ст}$  ПММА > ПЭМА > ПБМА > 1,4-ПН

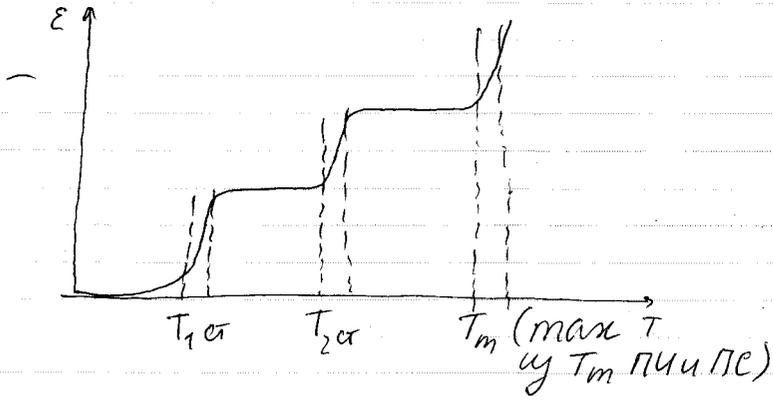
Чем больше звено, тем менее плотная упаковка, тем больше свободной объем.



У статполимеров  $T_{ст}$  между  $T_{ст}$  сополимеров.

Чем больше доля стирола, тем выше  $T_{ст}$ .

Блок-сополимер: ПИ+ПС

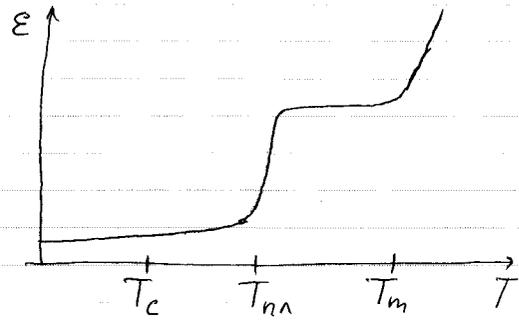
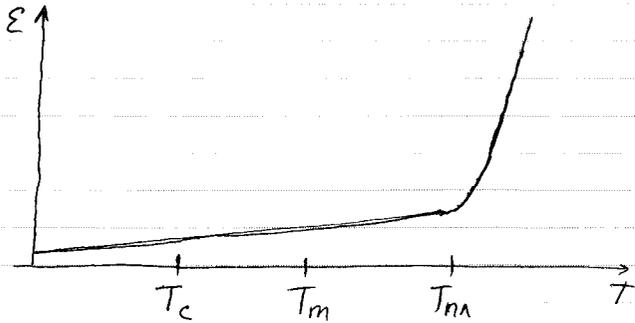


Полукрист. полимер:   
 → аморф. фаза  $\Rightarrow T_{cm}, T_m$    
 → крист. фаза  $\Rightarrow T_{cl}$

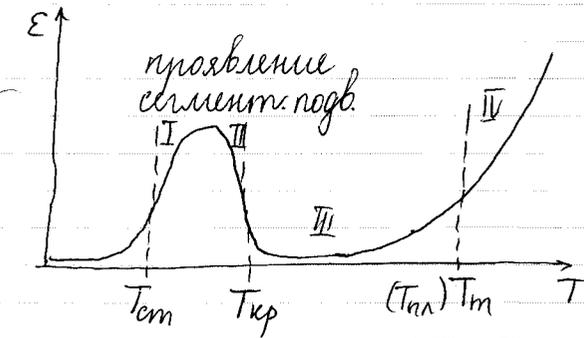
$T_{cm} < T_{cl}$

Для низких  $M$ :  $T_m < T_{cl}$

С увеличением  $M$ :  $T_m > T_{cl}$

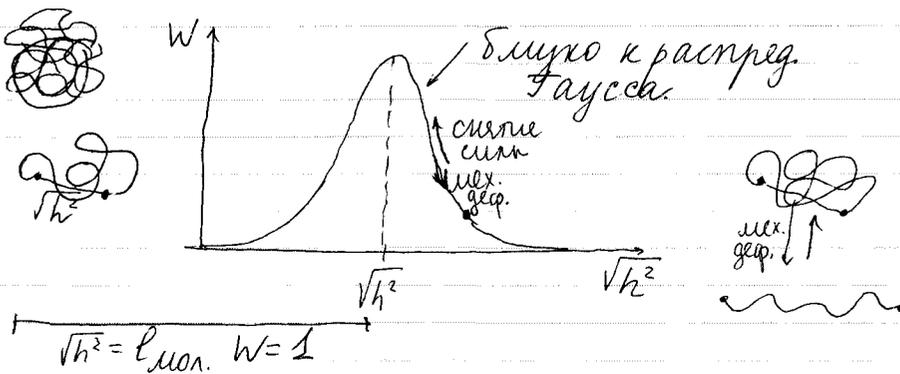


Аморфизованные полимеры:



- I - у ст в вэ
- II - кр
- III - деп. кр. пол.
- IV - плавл.

Высокоэластическое состояние.



Термодинамика:

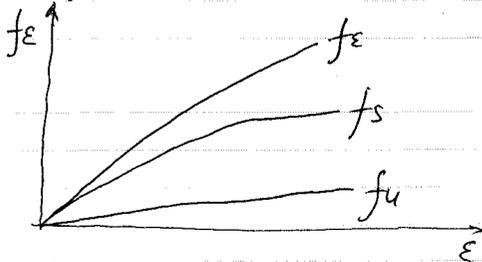
$$f_{\text{сила}} = \left( \frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} - T \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial F}{\partial l} \right)_{T,V}$$

Для кристаллов тоже возможна обратимая (эковская) деформация (но это доли процента). Для идеального кристалла природа процесса преимущественно энтропийская, а не энтропийная.

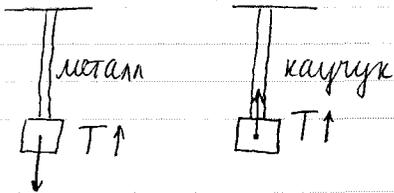
В случае с газами - кинетический фактор. (энтроп. природа)

Для каучука и т.п. - газоподобная деформация.

Ид. каучук  $f = -T \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V}$     Ид. тв. тело  $f = \left( \frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V}$



Эластомеры (каучуки) - полимер в ВТС при r.t.

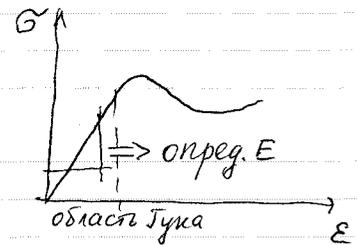


Модуль упругости (Юнга)

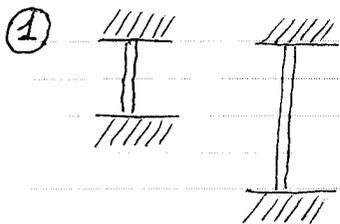
$$E \sim kT$$

$$E = \frac{\sigma(\text{напр.})}{\epsilon(\text{деф.})}$$

закон Гука

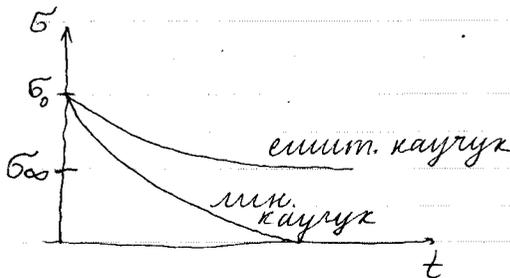


Методы измерения



$\epsilon = \text{const} \Rightarrow \sigma = f(t)$  метод релаксации напряжения

$$\epsilon = \frac{l_1 - l_0}{l_0}$$



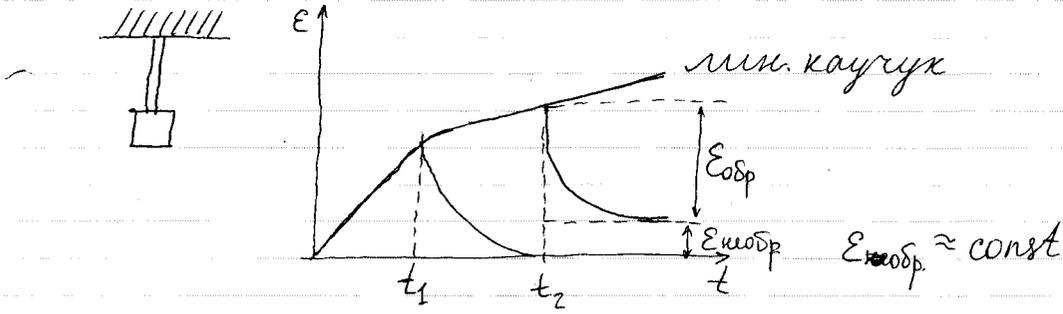
Для мн. каучука релаксация сначала за счет сегментов, потом клубков.

В элмнт. клубки зафиксированы относительно друг друга  $\Rightarrow \sigma_{\infty}$

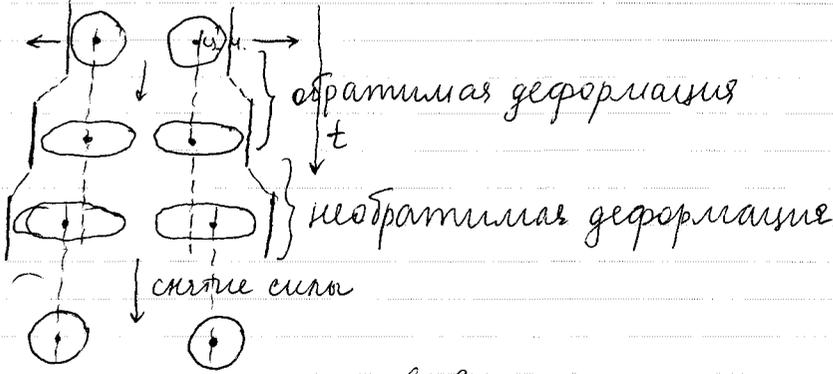
В случае монэкспоненц. зависимости:

$$\sigma_t = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \tau - \text{время релаксации}$$

②  $\sigma = \text{const} \Rightarrow \epsilon = f(t)$  метод ползучести (CREEP)



ВЭС обеспечено сегментальной подвижностью.



Такое сосуществование деформаций носит название вязкоупругости.

Время наблюдения или воздействия очень важно

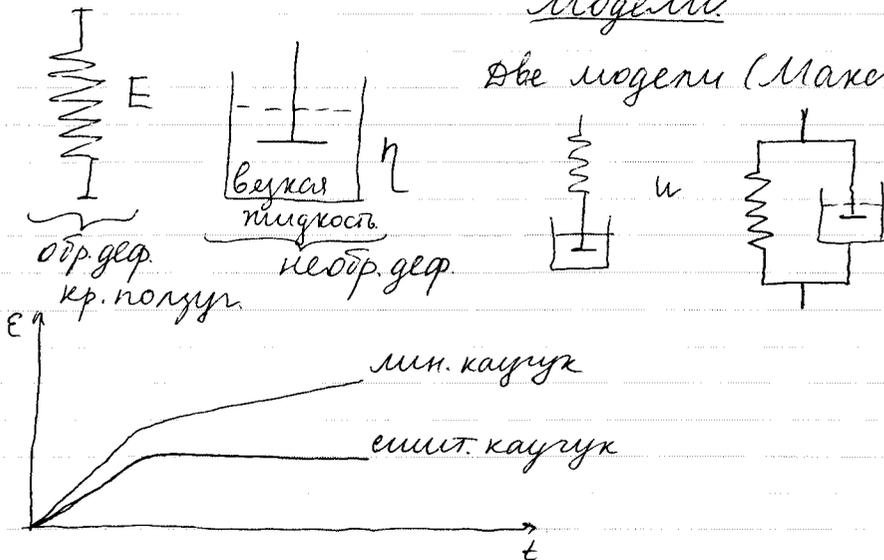
Если  $t_{\text{набл.}} \ll \tau_{\text{рел.}} \Rightarrow$  твердое и упругое



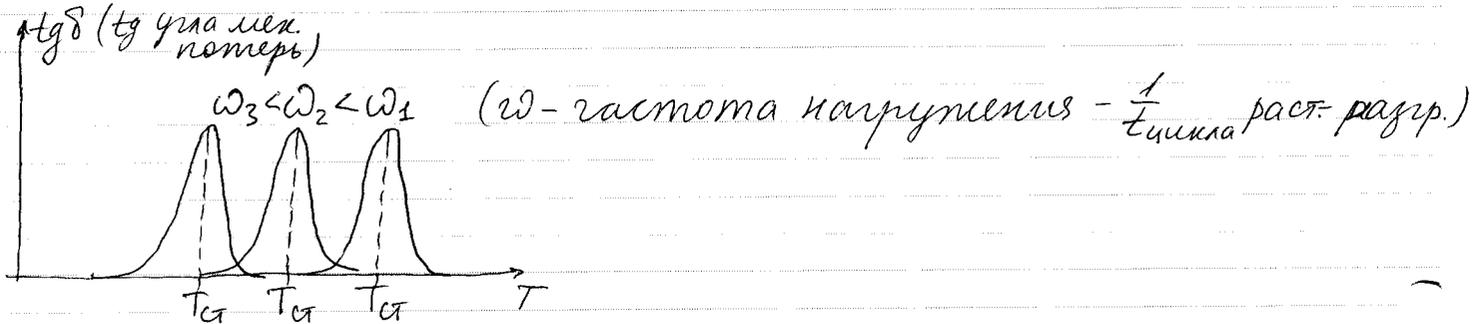
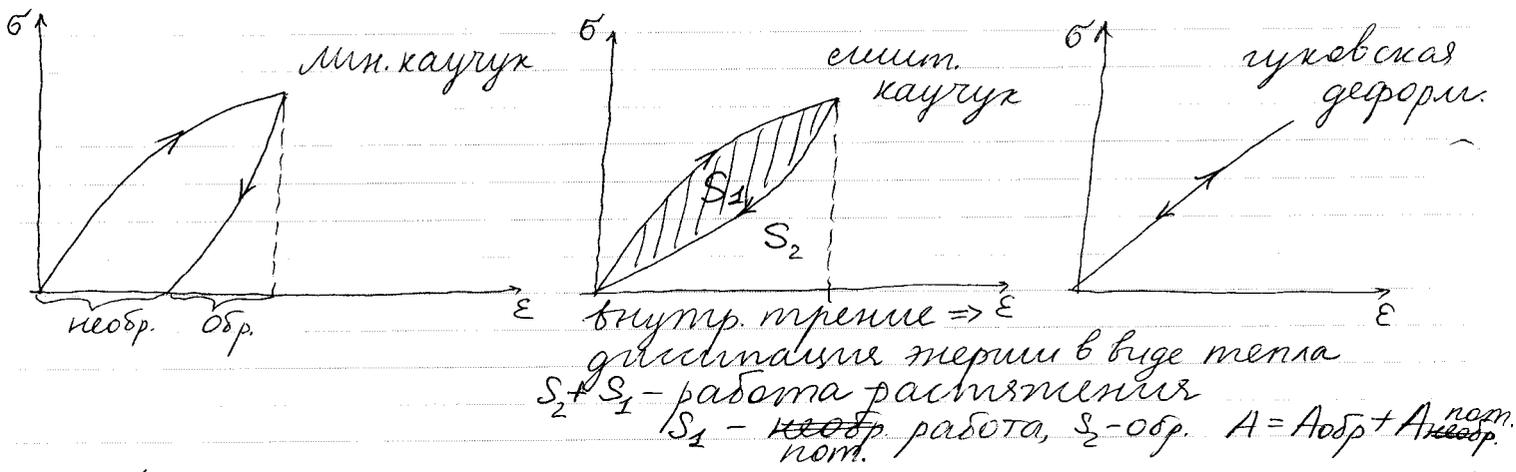
$$\tau_{\text{сегм.}} < t_1 < \tau_{\text{МК}} \quad t_2 > \tau_{\text{МК}} > \tau_{\text{сегм.}}$$

### Модели

Две модели (Максвелла и Кельвина):



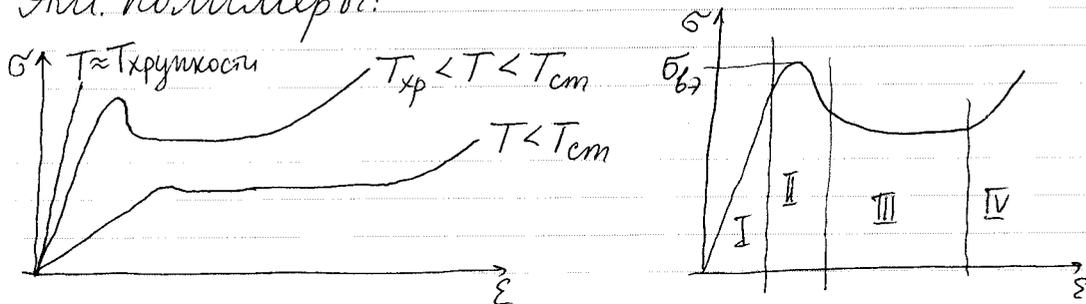
Приложение напряжения:



При м.  $\omega_1$  и б. T - полн. рел. - потери малы.

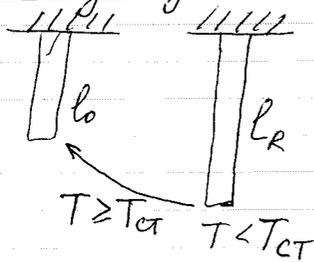
### Полимерное стекло.

Ам. полимеров:



- I - цик. деп. (обр.) (доли %)
- II -  $\sigma_{бг}$  - предел вынужд. эласт.
- III - ориентация (300-400%), образование шлейки (ММТ, длина  $\uparrow$ )
- IV - деформация ориент. образца

### Вынужденная эластичность:

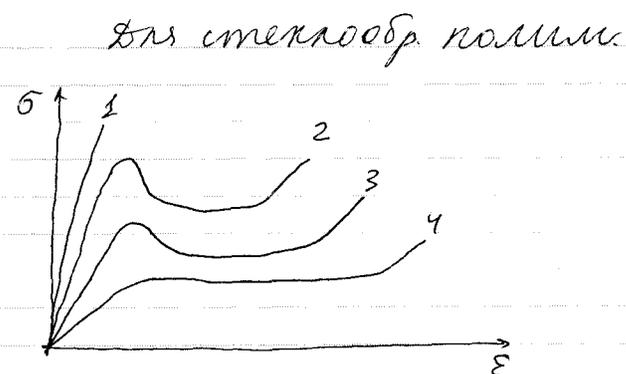
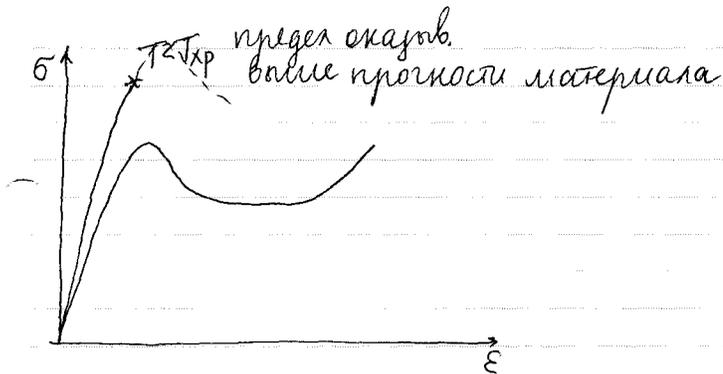


И прямой, и обратный процесс обусловлены сегментальной подвижностью

$$\tau = \tau_0 e^{+\frac{E_a}{RT}}$$

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_a - \sigma \gamma}{T}}, \quad \gamma - \text{коэф.}, \quad \sigma - \text{внешн. напр.}$$

Благодаря приложению механического поля, считается  $E_{акт}^{эф}$ . Механизм аналогичен ~~на~~ высокоэласт. деформ.



$T_1 < T_2 < T_3 < T_4$   
 $V_1 > V_2 > V_3 > V_4$  (скорость <sup>раст.</sup> деф.)  
 прикинут температурно-врем. суперпозиции.

### Пластификаторы

Высококип. малолет. п.: фталата (морозост. ↑, дилат. ↑)

Пластиф.:  $T_{ст} ↓$ ,  $T_m ↓$ , илт. эласт. ↑  
 $\sigma_{вз} ↓$ , прогиб ↓, разрывн. удлин. ↑, удар. вязк. ↑

Для полярн. полим. и пласт.  $\Delta T_{ст} = k \cdot n$ ,  $n$  - мольная доля пласт.  
 для неполярн.  $\Delta T_{ст} = k \cdot \varphi$ ,  $\varphi$  - об. доля

Хорошо совмест. пласт. непрер. с млт.  $T_{ст}$ , плохо совмест. - сжимают немного, затем она не млевется.

### Вязкоупругость

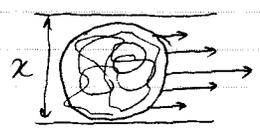
$t$  от приложения поля до разрушения или потери свойств

$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_0 - a\sigma}{RT}}$ ,  $\tau$  - вр. релакс.;  $\tau_0$  - период колеб. сегм.;  $E_0$  - актив. барьер;  
 $a$  -  $V$  тепл. вращ. сегмента;  $\sigma$  - напряж. внешн. поля

Разрушение с течением времени происходит за счет флуктуации термического поля.

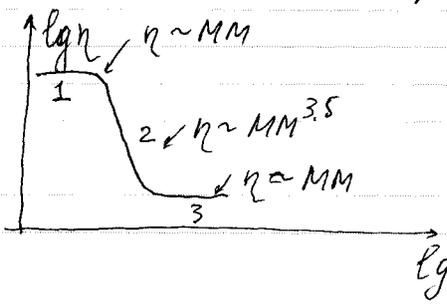
Все закономерности аморфных стекол распространяются на полукристаллические полимеры.

### Вязко-текущее состояние



$\eta$  (вязк.) - сопротивл. полимера сдвиговой деформ.  
 Закон Ньютона  $\tau = \eta \dot{\gamma}$   $\tau$  - напряж. сдвига  
 $\dot{\gamma}$  - скорость вязкого тег.

### Расплавы полимеров:



- 1 - наибольш. Нютонов. вязк.
- 2 - аномалия вязкости
- 3 - наименьш. Н. В.

$\eta$  зависит:

1. Врем. мер.
2.  $\rho$  расн.
3. Ква-во расн.
4.  $R$  капля